

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

**KATIA CRISTIANE GANDOLPHO CANDIOTO**

***Solidificação rápida e avaliação de estabilidade de  
fases de ligas Ti-Si-B.***

Lorena – SP  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**KATIA CRISTIANE GANDOLPHO CANDIOTO**

***Solidificação rápida e avaliação de estabilidade de  
fases de ligas Ti-Si-B.***

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Lorena – SP  
2009

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

**Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais  
USP/EEL

Candioto, Katia Cristiane Gandolpho

Solidificação rápida e avaliação de estabilidade de fases de ligas Ti-Si-B. / Katia Cristiane Gandolpho Candioto ; orientador Carlos Ângelo Nunes. - Lorena, 2009.

111 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Diagrama de fases 2. Solidificação rápida 3. Ligas de Ti 4. Sistema Ti-Si-B 5. Amorfo 6. Splat cooling I. Título.

CDU 669.018

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese a Deus pela oportunidade e a meu esposo Fernando Zanutto Candioto pelo incentivo e apoio que foi a motivação deste trabalho.

Aos meus filhos Vinicius e Tiago Gandolpho Candioto pela grande compreensão e participação.

Aos meus pais, Jesuel e Luzia, irmãos, Henry e Fábio e amigos que sempre estiveram presentes e acreditaram na minha capacidade.



## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta ou indireta de muitas pessoas. Manifestamos nossa gratidão a todas elas e de forma particular:

A Deus, por ter me dado a oportunidade, saúde e sabedoria para realizar este trabalho. Aos meus familiares, que direta e indiretamente me deram forças para acreditar e concluir mais esta etapa e, à minha família (esposo e filhos) que nos momentos mais difíceis me estenderam a mão para seguir em frente.

Em especial aos meus filhos Vinicius Gandolpho Candioto que sempre esteve participando e colaborando durante todos os meus trabalhos e viagens e Tiago Gandolpho Candioto pela colaboração e companheirismo durante sua formação em meu ventre e após nascimento.

Às minhas vizinhas Francisca e Mariângela e secretária Márcia pelos cuidados com meus filhos durante minhas ausências no lar.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia de Materiais e, em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes – pelos grandes ensinamentos, orientação, oportunidade, esperança e por ter acreditado em meu potencial sempre me incentivando.

À minha amiga Dra. Danieli Aparecida Pereira Reis, pelas vezes que dedicou tempo em conversas me ensinando a superar esta etapa de vida.

Aos Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e Dr. Paulo Atsushi Suzuki – pelas oportunidades de estágio, auxílio, apoio, incentivo, companheirismo e grandes ensinamentos passados durante este trabalho.

Aos funcionários da oficina e técnicos de laboratório – pela assistência em diversos trabalhos práticos que executamos juntos.

Aos colegas Conrado Ramos Moreira Afonso (LNLS), Luis César Rodríguez Aliaga (UFSCar), Rubens Caram (UNICAMP) e Thomaz Augusto Guizard Restivo (Setaram) pelo auxílio nas análises de HRTEM, DTA e DSC dos materiais e nas discussões dos resultados obtidos.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro viabilizando a realização deste trabalho.

“O mais importante não é aquilo que sabemos da vida,  
mas o que fazemos com aquilo que descobrimos.”

“Conhecimento sem transformação não é Sabedoria”  
(Paulo Coelho)



## RESUMO

CANDIOTO, K. C. G. **Solidificação e avaliação de estabilidade de ligas do sistema Ti-Si-B.** 2009. 111f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Materiais com fases intermetálicas têm sido avaliados para aplicações estruturais em altas temperaturas devido à baixa massa específica e interessantes propriedades de resistência mecânica e resistência à oxidação de vários compostos. As ligas de Ti são reconhecidas pela sua excelente combinação de alta-resistência, baixa massa específica e alta resistência à corrosão. Tendo em vista a importância de estudos em temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C para futuras aplicações, avaliou-se neste trabalho as relações de fases do sistema Ti-Si-B na região rica em Ti nesta faixa de temperatura. Sabendo-se que a utilização de técnicas de solidificação rápida permite a obtenção de ligas com maior homogeneidade química e microestruturas finas, utilizou-se a técnica “splat-cooling” de solidificação rápida para produção das amostras, no sentido de obter microestruturas de equilíbrio em tempos e temperaturas menores nos tratamentos térmicos. As técnicas de microscopia, difração de raios X, análise térmica e dureza foram utilizadas para caracterização dos materiais. O processo de solidificação rápida (“splat cooling”) promoveu refinamento de microestrutura e formação de fase amorfa em diversas composições de liga com temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ ) na faixa de 524 a 641°C. Foram confirmadas a estabilidade das fases  $\alpha$ Ti,  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_3Si$  a 700°C e 1000°C. Os valores de dureza dos discos solidificados rapidamente ficaram na faixa de 434 HV a 1207 HV.

Palavras-chave: Diagrama de fases. Solidificação rápida. Ligas de Ti. Sistema Ti-Si-B. Amorfo. Splat cooling.

## ABSTRACT

CANDIOTO, K. C. G. **Rapidly solidification and stability evaluation of Ti-Si-B system alloys.** 2009. 111 f. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Materials with intermetallic phases have been evaluated for structural applications at high temperatures due to low specific mass and attractive mechanical properties as high-strength and oxidation resistance of various compounds. Ti alloys are recognized for their excellent combination of high-strength, low specific mass and high oxidation resistance. About future applications, studies at temperatures ranging from 700 to 1000 °C are important, we evaluated in this work the phase relationships of the system Ti-Si-B in the Ti-rich region in this temperature range. Knowing that the use of rapid solidification techniques results in alloys with higher chemical homogeneity and fine microstructure, the "splat-cooling" technique was used to produce the samples, in order to obtain stable microstructures in lower times and temperatures at the heat treatment. Microscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and hardness measurement techniques were used for the materials characterization. The rapid solidification - splat cooling promoted the refinement of microstructure and even the formation of amorphous phase in the microstructure of materials with initial temperatures of crystallization ( $T_x$ ) in the range from 524 to 641°C. We confirmed the stability of the phases  $\alpha$ Ti,  $Ti_6Si_2B$  and  $Ti_3Si$  at 700°C and 1000°C. The hardness of the rapidly solidified discs were in the range of 434 HV to 1207 HV.

Keywords: Phase diagrams. Rapid solidification. Ti alloys. Ti-Si-B system. Amorphous. Splat cooling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Curva de DSC da liga Zr-Al-Ti-Ni-Cu (INOUE, 2000).....	28
Figura 2. 2 - Características dos componentes para redução de instabilidade do líquido super-resfriado e tendência a formação de amorfo (INOUE, 2002).....	30
Figura 2. 3 – Esquema funcionamento e imagem do equipamento “splat cooling”, EEL/USP.....	36
Figura 2. 4 - Diagrama de fases do sistema B-Si (MASSALSKI, 1990a). ....	43
Figura 2. 5 – Diagrama de fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990b).....	45
Figura 2. 6 – Diagrama de fases do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990c). ....	48
Figura 2. 7 - Seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C (RAMOS, 2001) .....	50
Figura 2. 8 – Projção liquidus do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2004) .....	51
Figura 3. 1 – Imagem de um dos discos SR produzidos por solidificação rápida num equipamento de solidificação rápida “Splat-Cooler”.....	54
Figura 4. 1 – Seção isotérmica a 1250°C e projção liquidus (linhas vermelhas) superpostas do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001) com a indicação das composições de ligas produzidas neste trabalho.....	61
Figura 4. 2 - Difractogramas de raios X dos lingotes e esferas das ligas (6)Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub> e (7)Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub> . ....	63
Figura 4. 3 – Micrografia da liga (18)Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub> no estado bruto de fusão. (a) lingote; (b) esfera.....	63
Figura 4. 4 - Micrografia da liga (21)Ti <sub>68</sub> Si <sub>26</sub> B <sub>6</sub> no estado bruto de fusão. (a) lingote; (b) esfera. ....	64
Figura 4. 5 - Micrografia da liga (18)Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub> (seção da esfera) .....	64
Figura 4. 6 - Micrografias das esferas. a- (1)Ti <sub>66,6</sub> Si <sub>22,2</sub> B <sub>11,2</sub> ; b- (7)Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub> ; c- (8)Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub> ; d- (12)Ti <sub>88,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>6,5</sub> ; e- (13)Ti <sub>73,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>11,5</sub> ; f- (15)Ti <sub>85</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>10</sub> . ....	66
Figura 4. 7 - Micrografias das esferas. a- (17)Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub> ; b- (18)Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub> ; c- (20)Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub> ; d- (21)Ti <sub>68</sub> Si <sub>26</sub> B <sub>6</sub> ; e- (25)Ti <sub>60</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>20</sub> ; f- (27)Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub> . ....	67
Figura 4. 8 – Difractogramas de raios X do lingote e disco SR da liga (20)Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub> . ....	70
Figura 4. 9 – Difractogramas de DRX dos discos SR (3 e 5) da liga (11) Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub> . ....	71
Figura 4. 10 - Micrografias da seção do disco SR da liga (20)Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub> . (a) seção transversal completa a 2500X; (b) 5000X. ....	71
Figura 4. 11 - Difractogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (5)Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub> . ....	73

Figura 4. 12 - Difrátogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (7)Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub> .....	73
Figura 4. 13 - Difrátogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (9)Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub> .....	74
Figura 4. 14 - Difrátogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (11)Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub> .....	74
Figura 4. 15 - Difrátogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (14)Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub> .....	75
Figura 4. 16 - Difrátogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (16)Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub> .....	75
Figura 4. 17 - Micrografias de MET (alta-resolução ou campo claro) dos discos SR. a- (5) Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub> ; b- (6) Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub> ; c- (7)Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub> ; d- (8) Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub> ; e- (9) Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub> (alta resolução); f- (9)Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub> (campo claro).....	76
Figura 4. 18 - Micrografias de MET (alta-resolução ou campo claro) dos discos SR. a- (11) Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub> ; b- (14) Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub> ; c- (16)Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub> ; d- (17) Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub> ; e- (26) Ti <sub>75</sub> Si <sub>15</sub> ; f- (27)Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub> .....	77
Figura 4. 19 - Seção isotérmica a 1250°C e projeção liquidus (linhas vermelhas) superpostas do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001) com indicação das microestruturas obtidas após solidificação rápida e regiões de amorfização e nanocristais com matriz amorfa.....	79
Figura 4. 20 - Termograma de DTA obtidos com taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min nos discos SR. (a) (7)Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub> ; (b) (9)Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub> .....	79
Figura 4. 21 - Termograma de DSC do disco SR da liga (19)Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub> .....	80
Figura 4. 22 - Termogramas de DSC do disco SR da liga (19)Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub> . (a) experimento 1: aquecimento até 525°C-10min e 750°C; (b) experimento 2: duas corridas de aquecimento até 500°C e 750°C.....	81
Figura 4. 23 - Difrátogramas de raios X do disco SR da liga (19) Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub> (a) disco SR; (b) após primeira corrida de DSC (T <sub>máx</sub> = 500°C); (c) após segunda corrida de DSC (T <sub>máx</sub> = 750°C).....	81
Figura 4. 24 - Valores de temperatura de início de cristalização (Tx) dos discos SR obtidos através de DTA e projeção liquidus (linhas verdes) superposta do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001). ....	83
Figura 4. 25 - Termogramas de DTA de discos SR das ligas do sistema Ti-Si-B.....	84
Figura 4. 26 - Termogramas de DTA de discos SR das ligas binárias Ti-Si.....	85
Figura 4. 27 - Temperatura de início de cristalização (Tx) em função da % de Ti, Si e B na composição das ligas.....	86
Figura 4. 28 - Difrátogramas de DRXS das ligas do sistema Ti-Si-B.....	87
Figura 4. 29 - Difrátogramas de DRXS das ligas do sistema Ti-Si-B.....	88
Figura 4. 30 - DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (7)Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h.....	91
Figura 4. 31 - DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (9)Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h.....	91

Figura 4. 32 - DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (11)Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h. ....	92
Figura 4. 33 - DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (16)Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h. ....	92
Figura 4. 34 - DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (19)Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h. ....	93
Figura 4. 35 - DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (20)Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h. ....	93
Figura 4. 36 - Difratoograma de DRX da liga (27) Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub> após TT 700°C/120h. ....	95
Figura 4. 37 - Proposta de seção isotérmica a 700°C e 1000°C para o sistema Ti-Si-B. ....	96
Figura 4. 38 - Valores de dureza (HV) dos discos SR na projeção liquidus do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001). ....	99
Figura 4. 39 - Valores de dureza (HV) dos discos TT a 700°C/20h na projeção liquidus do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001). ....	99
Figura 4. 40 - Valores de dureza (HV) dos discos TT a 1000°C/20h na projeção liquidus do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001). ....	100
Figura 4. 41 - Dureza das esferas e discos SR em função da %Ti, %Si e %B na composição das ligas. ....	100



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Limites de solubilidade de alguns elementos no titânio (SURYANARAYANA, 1991).....	39
Tabela 2. 2 – Ligas de titânio solidificadas rapidamente por “laser surface melting”, “eletron-beam melting”, “splat quenching” e “atomização”. (SASTRY, 1983).....	40
Tabela 2. 3 – Dados das reações invariantes do sistema B-Si (MASSALSKI, 1990a).....	43
Tabela 2. 4 – Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema B-Si (MASSALSKI, 1990a).....	44
Tabela 2. 5 – Dados das reações invariantes do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990b).....	45
Tabela 2. 6 – Dados de estruturas cristalinas das fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990b).....	46
Tabela 2. 7 – Dados das reações invariantes do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990c).....	48
Tabela 2. 8 –Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990c).....	49
Tabela 4. 1 – Composições das ligas (% at) produzidas neste trabalho. ....	62
Tabela 4. 2 – Fases presente nas composições de liga com base nos resultados de DRX e MEV das esferas.....	65
Tabela 4. 3 – Microestruturas e fases presentes nas composições de ligas com base nos resultados de DRX, MEV e MET dos discos SR.....	69
Tabela 4. 4 – Temperaturas de cristalização (Tx) inicial e final dos discos SR e as fases obtidas após experimentos de DTA e DSC. ....	82
Tabela 4. 5 – Valores da primeira temperatura de medida onde observou-se picos referente à material cristalino, de acordo com as medidas via DRXS, temperatura de cristalização (Tx) inicial e final dos discos SR das análises de DTA, fases presentes após as medidas de DRXS. ....	89
Tabela 4. 6 – Fases presentes nas composições de ligas com base nos resultados de DRX e MEV dos discos TT a 700°C/120h e 1000°C/20h. ....	90
Tabela 4. 7 – Valores de dureza Vickers das esferas, discos SR, TT 700°C/120h e TT 1000°C/20h. ....	97



## LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

$\alpha$  - alfa

$\beta$  - beta

$\gamma$  - gama

$\theta$  - teta

% - porcentagem

Å – Angstrom

at – atômico

atm – atmosfera

cm – centímetro

g – grama

gf – gramaforça

° – grau

°C – grau Celsius

h – hora

K – Kelvin

keV – kiloeletron-volt

kgf – kilograma-força

L – litro

mA – miliampere

mbar – milibar

mg – miligrama

min – minuto

mL – mililitro

$\mu\text{m}$  – micrometro

mm – milímetro

s – segundo

V – Volts

$\Delta H$  – Entalpia

$\Delta H_f$  – Entalpia de fusão

$\Delta H_{\text{mix}}$  – Entalpia de mistura

ASTM – American Standard for Testing of Materials

DRC – Diagramas de Resfriamento Contínuo

DRX – Difractometria de Raios X

DRXS – Difractometria de Raios X Síncroton

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Análise térmica diferencial

EBSQ – Electron-Beam Surface Quenching

ERE – Elétrons retroespalhados

FDR – Função de Distribuição Radial

GDFTC – Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional

HV – Dureza Vickers

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Rc – Taxa de resfriamento crítica

SR – Solidificação rápida

T – Temperatura absoluta

TFA – Tendência à formação de amorfo

Tg – Temperatura de transição vítrea

TI – Temperatura liquidus

Tm – Temperatura de fusão

Trg – Temperatura vítrea reduzida

TT – Tratados Termicamente

TTT – Transformação Tempo Temperatura

Tx – Temperatura de início da cristalização

$\Delta T_x$  – Diferença entre temperatura de cristalização ( $T_x$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
2.1. Solidificação.....	25
2.1.1. Formação e caracterização de “material amorfo”.....	26
2.2. Tendência para formação de estrutura amorfa (TFA) (ALIAGA, 2007).....	30
2.2.1. Fatores que facilitam a formação de estrutura amorfa.....	32
2.2.1.1. Entalpia de mistura negativa.....	32
2.2.1.2. Diferenças nos raios atômicos.....	32
2.2.1.3. Composições eutéticas.....	33
2.2.1.4. Ligas multicomponentes (“Princípio da confusão”).....	33
2.2.2. Processamento de materiais amorfos e nanocristalinos.....	34
2.2.3. Técnica – “Splat cooling”.....	35
2.3. Algumas aplicações de metais e ligas solidificadas rapidamente (CASTRO, 2006).....	37
2.4. Ligas de Ti por solidificação rápida.....	38
2.5. Relações de equilíbrio.....	42
2.5.1. Sistema B-Si.....	42
2.5.2. Sistema Ti-Si.....	44
2.5.3. Sistema Ti-B.....	46
2.5.4. Sistema Ti-Si-B.....	49
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>53</b>
3.1. – Produção das ligas Ti-Si-B via fusão a arco (lingotes).....	53
3.2. – Produção dos discos via solidificação rápida.....	53
3.3. – Tratamento térmico dos discos.....	55
3.4. – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
3.5. – Difratomia de raios X (DRX).....	55
3.6. – Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	56
3.7. – Análise térmica diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DTA / DSC).....	57
3.8. – Difratomia de raios X Síncrotron (DRXS) em função da temperatura.....	58
3.9. – Dureza Vickers.....	59
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
4.1. – Ligas Ti-Si-B via fusão a arco.....	61

4.2. – Ligas Ti-Si-B via solidificação rápida. ....	68
4.3. – Análise térmica diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DTA / DSC). ....	79
4.3.1.– Temperatura de cristalização (Tx). ....	82
4.4. – Difractometria de raios X Síncrotron (DRXS) em função da temperatura. ....	86
4.5. – Tratamento Térmico dos discos.....	90
4.6. – Dureza Vickers. ....	96
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>

## 1. INTRODUÇÃO.

Materiais com base em fases intermetálicas têm sido avaliados para aplicações estruturais em altas temperaturas devido à baixa massa específica e interessantes propriedades de resistência mecânica e resistência à oxidação de vários compostos. Para as aplicações até 1000°C os principais sistemas estudados envolvem os aluminetos de Ni, Ti, e Fe (FLEISCHER, 1985; McKAMEY, 1995; SASTRY, 1983; WARD-CLOSE, 1996). As ligas de Ti são reconhecidas pela sua excelente combinação de alta-resistência, baixa massa específica e alta resistência à corrosão (DESTEFANI, 1990; McKAMEY, 1995; WHANG, 1986).

Estudos de solidificação rápida de ligas de titânio precederam as investigações com as ligas de alumínio.  $Ti_3Al$  e  $TiAl$  têm sido estudados por solidificação rápida no sentido de: reduzir a segregação, refinar microestruturas e melhorar ductilidade e resistência mecânica (KOCH, 1988; McKAMEY, 1995; SASTRY, 1983). A solidificação rápida de titânio e/ou suas ligas vem sendo considerada e utilizada para solução de alguns problemas de aspecto tecnológico no processamento desses materiais pelas técnicas convencionais, como por exemplo: i) inclusões causadas principalmente por contaminação; ii) estrutura de grãos grosseiros gerados em lingotes de diâmetros maiores, onde o refinamento desta microestrutura requereria outros processos de alto custo; iii) baixas taxas de solidificação dos métodos convencionais, em grandes volumes de liga, que produzem segregação localizada, precipitados, fases intermetálicas grosseiras e outros defeitos. As ligas de titânio com potencial para utilização de solidificação rápida incluem as convencionais (Ti-Al-V, Ti-Al-V-Fe e outras); aquelas contendo terras-raras (incluindo o Y) e aquelas contendo metalóides (B, Si), as quais também exibem normalmente baixa solubilidade; as ligas  $\beta$ ; os aluminetos de titânio e vários outros sistemas (SURYANARAYANA, 1989).

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para produzir as maiores taxas de resfriamento e as mais comuns são as técnicas de atomização e “melt-spinning”. O

resfriamento rápido através da técnica “splat cooling” para ligas de Ti-Si-B é recente e tem poucos estudos realizados até o momento (COSTA, 2009; FUTTERER, 1983; LIMA, 2008; SCHRYVERS, 1999).

Os estudos relativos ao sistema Ti-Si-B tiveram início no Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional (GDFTC) no trabalho de doutoramento realizado por Ramos (2001) e que resultou na determinação da projeção liquidus e de uma seção isotérmica a 1250°C na região compreendida por 100%Ti-80%Si-80%B. Nestes estudos, uma dificuldade importante é aquela relativa à obtenção de microestruturas de equilíbrio a partir de microestruturas “grosseiras” das ligas produzidas via fusão a arco, que é a técnica que temos utilizado até o momento. Tendo em vista a importância de estudos em temperaturas na faixa de 700 a 1000°C para futuras aplicações, um de nossos objetivos foi complementar os estudos já realizados para o sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001) avaliando as relações de fases na região rica em Ti na faixa de temperatura de 700°C a 1000°C e especialmente verificar se a fase  $Ti_6Si_2B$  é estável abaixo de 1250°C. Utilizar a técnica “splat-cooling” para produção das amostras do sistema Ti-Si-B no sentido de produzir ligas com microestrutura fina, de forma a obter microestruturas de equilíbrio em tempos e temperaturas menores. Nosso outro objetivo foi realizar um estudo de caracterização detalhado de ligas de Ti-Si-B produzidos via solidificação rápida. Alguns autores (COSTA, 2009; NAGARAJAN, 1994a, 1994b; POLK, 1978; SURYANARAYANA, 1980) relatam a possibilidade de formação de microestruturas metaestáveis cristalinas e quase-cristalinas, como também de microestruturas amorfas em diversas ligas de titânio, mas não se reportam sobre ligas Ti-Si-B.

Os lingotes e esferas utilizados para a produção das amostras solidificadas rapidamente foram preparados através do processo via fusão a arco, partindo de pedaços puros de Ti, Si e B. Para a produção das amostras solidificadas rapidamente utilizamos o processo “splat cooling”. As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, difratometria de raios X Síncrotron, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial e dureza Vickers foram utilizadas neste trabalho no intuito de caracterizar estes materiais.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.**

### **2.1. Solidificação (GARCIA, 2001).**

De modo geral, as substâncias podem assumir três estados físicos de agregação atômica: gasoso, líquido e sólido. Do estado sólido, por aquecimento, passa-se para o estado líquido, mudança conhecida como fusão, que ocorre em uma única temperatura para componentes puros e geralmente em um intervalo de temperaturas para uma liga. O caminho contrário ao da fusão por resfriamento é conhecido por solidificação e pode ser entendido como sendo a mudança do estado líquido para o estado sólido de uma substância. Essa mudança tem início com o aparecimento de pequenas partículas de fase sólida, que crescem até que a transformação se complete. O aparecimento e o crescimento posterior dessas partículas sólidas definem a morfologia da microestrutura em metais e ligas metálicas de tal modo que aspectos cinéticos, térmicos, químicos e termodinâmicos estão fortemente relacionados.

Na temperatura em que o metal encontra-se no estado líquido, não existe uma ordenação atômica regular (estrutura amorfa), pois os átomos possuem um alto nível de energia cinética. No instante em que ocorrer extração forçada de calor ou uma dissipação natural em função da geometria e do material do recipiente que acomoda o metal líquido, desencadeia-se o processo de solidificação que tenderá a arranjar os átomos com uma determinada simetria espacial regular.

A evolução da solidificação só é possível devido à ocorrência do processo de nucleação e crescimento dos núcleos formados, originando os grãos cristalinos. A nucleação só ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal líquido atinge valores suficientemente baixos, permitindo que eles ocupem posições de equilíbrio na rede cristalina. Daí em diante o núcleo continua crescendo à medida que a extração de calor evolui, desde que a variação total de energia livre dê

condições para a continuidade do crescimento, caso contrário o embrião sólido volta a se dissolver no líquido.

Qualquer processo baseado na solidificação de um metal com o objetivo de produzir uma peça sólida devem atender certas exigências, que dependem de sua aplicação futura, e que decorrem de aspectos estruturais e geométricos. Sabe-se que as propriedades finais do material obtido por fundição dependerão da estrutura solidificada, por consequência dos diversos fatores de processo que a controlam, como a taxa de transferência de calor, propriedades químicas e termo-físicas do metal em estudo, condições de vazamento, etc.

### **2.1.1. Formação e caracterização de “material amorfo”.**

Em 1960, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), Pol Duwez e co-autores (1960) relatam, pela primeira vez, a formação de material amorfo a partir do resfriamento rápido de um líquido. Descobriram que se uma liga metálica líquida (especificamente, a liga binária  $Au_{75}Si_{25}$ ) fosse super-resfriada uniforme e rapidamente, por exemplo a  $10^6 K/s$ , os diferentes átomos não teriam tempo suficiente para se rearranjarem na formação de um cristal. Isto porque o líquido atinge a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e se solidifica como um vidro metálico (estrutura amorfa). A descoberta de ligas metálicas amorfas a partir do líquido incentivou o estudo em diferentes ligas, mas somente a partir de 1967, quando Duwez obteve relevantes propriedades ferromagnéticas em uma liga amorfa de composição  $Fe_{75}P_{15}C_{10}$  é que a importância tecnológica dos materiais amorfos pode ser finalmente comprovada (DUWEZ, 1967; GÜNTHERODT, 1981). Entretanto, a utilização comercial das ligas amorfas somente iniciou-se, em 1969, com a fabricação das fitas amorfas de ligas ferromagnéticas contínuas obtidas pelo processo “melt-spinning”. A elevada taxa de resfriamento necessária, entre  $10^5 - 10^6 K/s$ , e a geometria das fitas, com espessura máxima de  $50\mu m$  e alguns centímetros de largura, limitavam a aplicação das ligas amorfas (INOUE, 1988; WANG, 2004).

Normalmente quando um metal líquido é resfriado a certa temperatura - abaixo da temperatura de fusão ( $T_m$ ), para o caso de metais puros, ou abaixo da temperatura liquidus ( $T_l$ ), para o caso de ligas, ocorre o processo de nucleação e crescimento e o metal solidifica na forma cristalina. Entretanto, caso a taxa de resfriamento seja suficientemente alta para impedir que os átomos do metal formem núcleos ou que os núcleos formados cresçam, e uma vez ultrapassada a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o metal solidifica apresentando estrutura desordenada, similar ao estado líquido (PREDEL, 1990).

A  $T_g$  é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material é a responsável pela caracterização da  $T_g$ . Abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir “movimento” dos átomos, sendo que na transição vítrea o que acontece é um “movimento coletivo” dos átomos, mas sem dar origem a uma fase cristalina. Portanto, quanto maior a tendência à cristalinidade do material, menor será a representatividade da transição vítrea. Em termos estruturais, pode-se afirmar que acima da  $T_g$  ocorrem rearranjos dos átomos enquanto que abaixo dela isto não é mais possível e a contração remanescente é causada pela redução das vibrações térmicas com a diminuição da temperatura (ALIAGA, 2007).

A  $T_g$  não é considerada uma grandeza termodinâmica como as temperaturas de fusão e ebulição. Quanto mais lento for o resfriamento mais baixa será a temperatura de transição vítrea. Sendo assim a  $T_g$  se torna uma característica importante de um sólido amorfo ou de uma fase amorfa dentro de um material parcialmente cristalino, mas não é uma constante e varia numa faixa. Em geral a  $T_g$  apresenta valores próximos de  $2T_m / 3$  (DEBENEDETTI, 2001).

Valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , são determinados experimentalmente durante o aquecimento do metal com estrutura amorfa. Devido ao fato da transição vítrea ser uma transição de segunda ordem, seu sinal é identificado apenas como uma quebra de linha de base e sendo assim, recomenda-se através da norma ASTM D-3418-82 que a taxa de aquecimento para determinação de  $T_g$  seja alta,  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . (LEMOS, 2003). Ela ocorre em uma faixa de temperatura e depende do histórico térmico do sistema durante a medida. Os

valores de  $T_g$  são diretamente proporcionais à taxa de aquecimento, ou seja, quanto menor a taxa de aquecimento, menor é o valor da temperatura de transição. Esta proporcionalidade é um indicativo de que a transição vítrea é denominada por fatores cinéticos e dinâmicos (JONES, 2003).

Como já foi discutido anteriormente, um material quando é processado com elevadas taxas de resfriamento pode formar estruturas denominadas metaestáveis, tais como: amorfa, nanocristalina, quase-cristalina, entre algumas outras. No caso da estrutura amorfa nós temos dois casos possíveis: amorfa (sem evidência de transição vítrea,  $T_g$ ) e vítrea (com uma clara evidência de transição vítrea,  $T_g$ ). Muitas vezes não é possível determinar um valor de  $T_g$  para um material amorfo (caso dos materiais com baixa capacidade de amorfização). Entretanto, todos estes materiais possuem uma temperatura de cristalização,  $T_x$ , que corresponde a uma transição de primeira ordem, evidenciada por uma grande liberação de energia térmica na temperatura onde ocorre cristalização (ALIAGA, 2007; LEMOS, 2003). A Figura 2.1 mostra uma representação da curva esquemática de DSC de um vidro metálico Zr-Al-Ti-Ni-Cu (INOUE, 2000) que apresenta  $T_g$  e  $T_x$ .

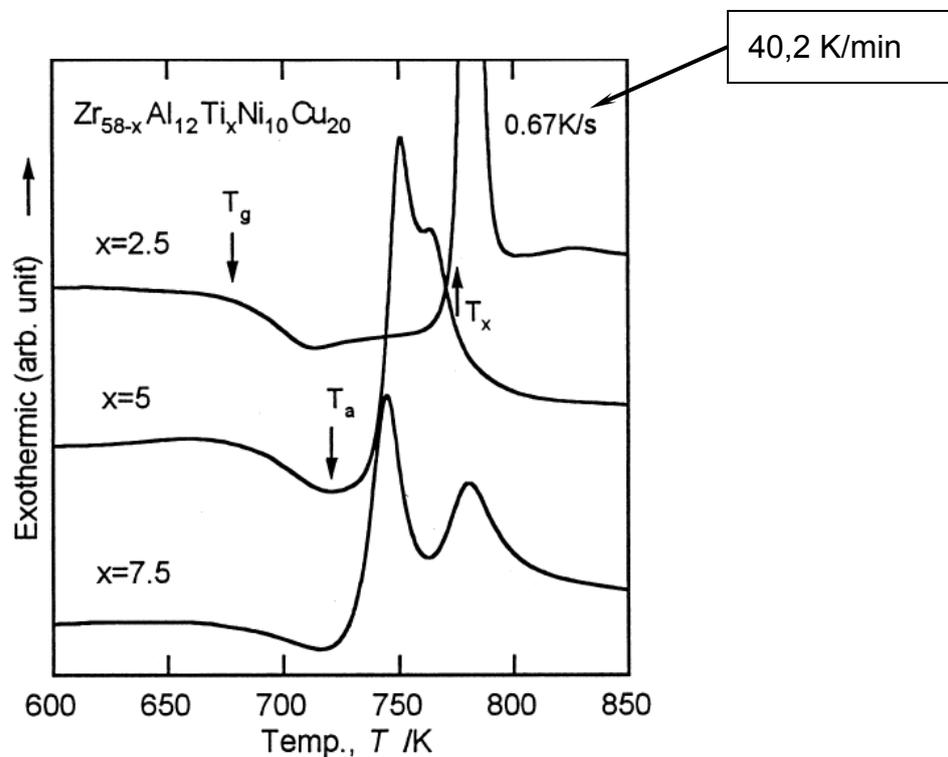


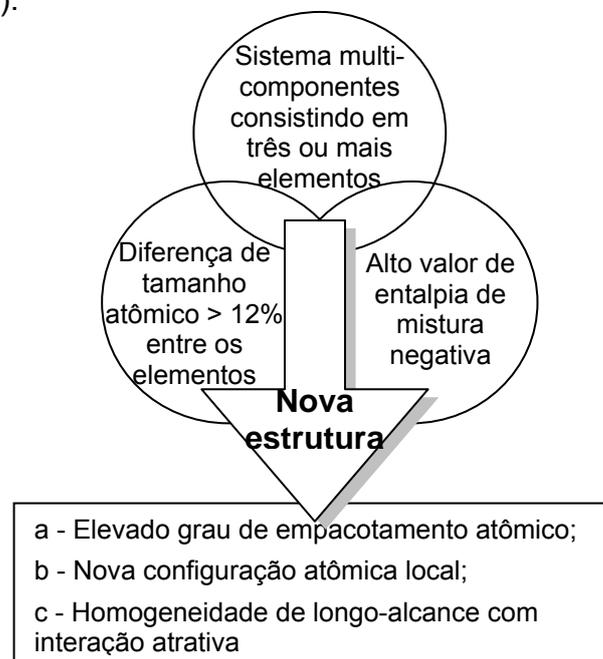
Figura 2. 1 – Curva de DSC da liga Zr-Al-Ti-Ni-Cu (INOUE, 2000).

Num metal com estrutura amorfa, certas características térmicas são importantes de serem determinadas: a temperatura de transição vítrea reduzida (LU, 2000; TURNBULL, 1969),  $T_{rg}$ , definida como a razão entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão ( $T_g / T_m$ ); o intervalo de líquido super-resfriado (CHEN, 1980),  $\Delta T_x$ , definida como a diferença entre a temperatura de cristalização ( $T_x$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ou seja,  $\Delta T_x = T_x - T_g$ . Outro critério importante e que vem sendo amplamente explorado, é o critério  $\lambda$ . O modelo é atualmente utilizado, não somente para delimitar as faixas de composições formadoras de amorfos, mas também para prever o tipo de cristalização de ligas, onde  $\lambda = T_x / (T_g + T_l)$  (ALIAGA, 2007; LU, 2002). Essas temperaturas somente podem ser determinadas, mediante medidas de análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e dependem do material apresentar valores de  $T_g$ , o que nem sempre é possível.

No caso dos amorfos simples (sem  $T_g$ ) não é possível se obter uma análise térmica com os parâmetros tradicionais, como região de temperaturas de líquido super-resfriado  $\Delta T_x$  e  $T_{rg}$ , devido à falta de  $T_g$ . Estes amorfos simples são considerados como de baixa tendência à formação de amorfo não sendo possível se obter amostras espessas, também conhecidos como “bulk metallic glasses”. No caso dos vítreos, podemos fazer a análise térmica completa com os parâmetros  $\Delta T_x$  e  $T_{rg}$  e estes são possíveis formadores de amorfos da ordem de mm (“bulk metallic glasses”).

É importante destacar que, durante muitos anos e, ainda hoje, os valores de  $T_{rg}$  e  $\Delta T_x$  têm sido consideradas indicadores da tendência de formação de amorfos (TFA). Esses parâmetros fornecem informações úteis para efeito de formulação de novos sistemas de ligas amorfas, apesar da ocorrência de inconsistências em alguns casos. Por outro lado, existe um parâmetro muito importante que mede a TFA, relacionado diretamente a vitrificação do líquido e conhecido como taxa de resfriamento crítica  $R_c$ , que é a mínima taxa de resfriamento necessária para levar o metal líquido a amorfização completa. Quanto menor é  $R_c$ , maior a TFA de uma liga; porém, esse parâmetro é difícil de ser medido experimentalmente para taxas maiores que  $10^\circ\text{C/s}$  e, teoricamente, se fazem algumas estimativas tendo em conta a questão cinética envolvida na transformação de fase do sistema (ALIAGA, 2007).

Outros fatores que facilitam a formação de um material amorfo são: (1) sistema multi-componentes consistindo em três ou mais elementos; (2) diferença de tamanho atômico >12% entre os três elementos constituintes; (3) a alto valor da entalpia de mistura negativa ( $\Delta H_{mix}$ ), que corresponde a força de ligação entre os pares atômicos na liga metálica. Quanto mais negativo for o  $\Delta H_{mix}$  para um dado par atômico, maior será a dificuldade de quebra desta ligação durante o resfriamento rápido (INOUE, 2002; SURYANARAYANA, 2009). Esses fatores serão melhor discutidos no item 2.2.1. A Figura 2.2 mostra características dos componentes para redução de instabilidade do líquido super-resfriado e tendência à formação de amorfo (INOUE, 2002).



**Figura 2. 2 - Características dos componentes para redução de instabilidade do líquido super-resfriado e tendência a formação de amorfo (INOUE, 2002).**

## **2.2. Tendência para formação de estrutura amorfa (TFA) (ALIAGA, 2007).**

A questão por que certos sistemas metálicos formam estrutura amorfa com maior facilidade, isto é apresentam maiores TFAs que outros, é de considerável importância científica e tecnológica. Isso permanece como um dos maiores desafios na ciência e engenharia de materiais, embora algumas regras empíricas tenham sido formuladas e se mostrem razoavelmente usada para prever a TFA. Tal

questão vem sendo abordada sob diferentes enfoques: termodinâmico, cinético e estrutural.

Sob o enfoque termodinâmico, uma alta TFA está relacionada à pequena força motriz para cristalização do líquido super-resfriado. Através do enfoque cinético, é a taxa crítica de resfriamento,  $R_c$ , necessária para solidificar um metal líquido com estrutura amorfa através da supressão do processo de cristalização. De maneira complementar à pequena força motriz termodinâmica, a formação da estrutura amorfa é favorecida por fatores cinéticos que influenciam de forma negativa, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas durante o processamento das ligas. A fim de entender as limitações cinéticas, é necessário conhecer alguns parâmetros como frequência de nucleação e a taxa de crescimento de cristais para estabelecer diagramas de transformação tempo temperatura (TTT) e, a partir destes, obter diagramas de resfriamento contínuo (DRC) para, deste modo, determinar a  $R_c$  requerida para a formação de vidros.

O problema de determinar a estrutura de um cristal consiste basicamente em identificar as coordenadas de todos os átomos em uma célula unitária e com isto descrever, com certa precisão, as diferentes propriedades. Para um metal amorfo, no entanto, a estrutura pode somente ser descrita em uma base estatística; não há célula unitária e os ambientes são diferentes para átomos quimicamente idênticos (CAHN, 1996). A maior parte da análise da estrutura dos vidros tem sido baseada na função de distribuição radial (FDR), a mesma que pode ser determinada a partir de experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo. As FDR fornecem uma medida da probabilidade de encontrar um átomo centrado em uma distância  $r$  de um átomo central referencial; elas são freqüentemente dadas em uma forma reduzida como:

$$g(r) = 4\pi \cdot r(\rho(r) - \rho_0) \quad (2.1)$$

em que  $\rho(r)$  é o número de átomos por unidade de volume em uma distância  $r$ ,  $\rho_0$  é o número de átomos por unidade de volume na amostra toda.

A determinação de estruturas amorfas está baseada na comparação de medidas experimentais de FDR com aquelas calculadas a partir de modelos estruturais teóricos.

### **2.2.1. Fatores que facilitam a formação de estrutura amorfa.**

Três fatores nos componentes das ligas facilitam a formação de amorfo, por exemplo, entalpia de mistura negativa, significativa razão de tamanho atômico, próxima de 12%, composições eutéticas e sistemas multicomponentes (HAASEN, 1985; INOUE, 2002; SOMMER, 1982; SURYANARAYANA, 1989; ZIELINSKI, 1976).

#### **2.2.1.1. Entalpia de mistura negativa.**

Para grandes valores negativos de entalpia ( $\Delta H$ ), menores são as temperaturas eutéticas em comparação com os valores esperados para uma solução ideal. Este comportamento causa um incremento em  $T_{rg}$ . Por outro lado, um valor de entalpia de mistura ( $\Delta H_{mix}$ ) altamente negativa produz um ordenamento atômico de curto alcance que resulta em um aumento na viscosidade (INOUE, 2002; SOMMER, 1982; ZIELINSKI, 1976).

#### **2.2.1.2. Diferenças nos raios atômicos.**

Muitas experiências têm mostrado que certas razões de tamanho atômico entre os principais elementos de liga favorecem a formação de vidros. Este é o caso se o raio atômico do elemento metálico base é 10%, ou mais, superior aos dos átomos dos outros elementos de liga. Nesses casos, só uma pequena tendência à formação de solução sólida existe (HAASEN, 1985). Por outro lado, a maior diferença de raios atômicos causa valores negativos de entalpia ou, em casos extremos, somente pequenos valores positivos de entalpia no estado sólido, prevenindo a extensiva formação de solução sólida. A diferença de raios também retarda a cinética, limitando a difusão nas ligas líquidas.

### **2.2.1.3. Composições eutéticas.**

Baixas temperaturas liquidus em relação à temperatura de fusão dos componentes da liga ou as temperaturas de fusão dos compostos intermetálicos são características dos eutéticos profundos. Fisicamente, os eutéticos profundos apresentam maior facilidade para formar ligas amorfas, do ponto de vista termodinâmico, devido à pequena diferença de energia livre entre o sólido e líquido, ou seja, a força motriz para nucleação das fases cristalinas em equilíbrio é pequena. Deste modo, nas composições eutéticas o estado líquido é favorecido energeticamente.

Analisando do ponto de vista cinético, um sistema multicomponente, em composições próximas ao ponto eutético, há pelo menos duas fases competindo mutuamente para nuclearem, e a cristalização do líquido requer rearranjos simultâneos de diferentes espécies de átomos. Isso limitaria a cinética do processo de cristalização e favoreceria a formação de vidros.

### **2.2.1.4. Ligas multicomponentes (“Princípio da confusão”).**

Existem possíveis explicações para o fato de ligas multicomponentes serem consideradas responsáveis por levar um sistema à formação de vidros: os elementos de liga possuem estruturas cristalinas diferentes e elementos precursores polivalentes com grande variação no número de coordenação (raios atômicos diferentes). De acordo com esses enunciados que conduzem o “princípio da confusão”, as estruturas amorfas são favorecidas pelo fato de a liga ter uma menor probabilidade de nuclear uma estrutura cristalina.

### 2.2.2. Processamento de materiais amorfos e nanocristalinos.

Numerosos materiais de engenharia não apresentam estrutura cristalina, ou seja, são amorfos. Em princípio, existem duas possibilidades para se obter um sólido no “estado amorfo”. Uma das possibilidades é destruir, geralmente por meios mecânicos, a cristalinidade do material tornando-o amorfo. A outra e também mais utilizada é evitar a sua cristalização durante a solidificação. É importante observar que os possíveis efeitos na estrutura obtida com altas taxas de resfriamento podem se revertidos (GARCIA, 2001).

A solidificação rápida, definida por taxa de resfriamento a partir do líquido igual ou superior a  $10^4\text{K/s}$ , pode produzir efeitos como: i) diminuição do tamanho de grão (formação de uma microestrutura fina); ii) extensão do limite de solubilidade; iii) retenção de fases de alta temperatura; iv) Formação de fases metaestáveis; e v) formação de vidro (KOCH, 1988; PREDECKI, 1965; SURYANARAYANA, 1989). Para os primeiros quatro efeitos, o estado cristalino é estabelecido após a solidificação do material, reduzindo-se somente a extensão de ordenamento, ou seja, produzindo um ordenamento cristalino de curto alcance. Porém, todos esses efeitos não estão associados somente à imposição de elevadas taxas de resfriamento, mas também dependem fortemente da composição química da liga.

A solidificação ultra-rápida de numerosos sistemas metálicos produz sólidos amorfos, também denominados vidros metálicos (quando apresentam  $T_g$  definida). A maioria dos vidros metálicos contém átomos não metálicos como silício, boro ou carbono. Estes átomos menores que os metálicos, estabilizam as lacunas atômicas da estrutura amorfa ou vítrea. Alguns sistemas metálicos não apresentam fase amorfa, mesmo quando solidificados ultra-rapidamente. Nestes casos, os metais puros e ligas apresentam grãos com dimensões de poucos micrometros (materiais nanocristalinos) (GARCIA, 2001).

Várias técnicas estão disponíveis para a produção de pós, discos, fitas e filamentos solidificados rapidamente, podendo-se citar:

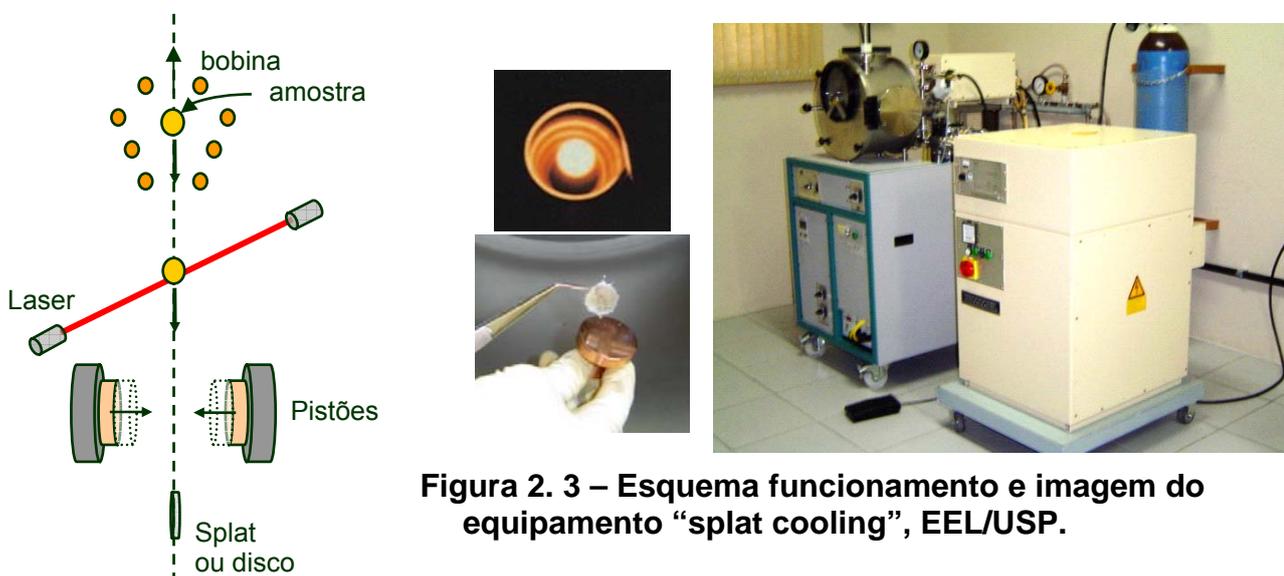
- fundição em coquilha de cobre, onde o metal líquido é resfriado em molde de coquilha de cobre atingindo taxas de resfriamento da ordem de  $10^3\text{K/s}$ ;
- atomização a gás, atomização centrífuga e “spark erosion”, o metal líquido é atomizado pela ação de um gás inerte com alta velocidade, que transforma o metal líquido em gotículas. As partículas assim formadas caem através de uma torre de resfriamento, e solidificam e produzem pós;
- “melt-spinning process” (ou “free jet melt spinning”), “planar flow casting” o metal líquido é resfriado em uma roda resfriada internamente, usualmente com água ou nitrogênio líquido sob rotação. As taxas de resfriamento são da ordem de  $10^4\text{--}10^7\text{K/s}$  e produz fitas e filamentos;
- “splat cooling”, o metal líquido é aquecido e levitado através forças eletromagnéticas e seu resfriamento é realizado através da compactação por dois pistões de Cu, formando discos. As taxas de resfriamento são da ordem de  $10^6\text{K/s}$  (FUTTERER, 1983; SURYANARAYANA, 1989; OPERATIONS INSTRUCTIONS, 2003) e;
- “self-substrate surface melting”, que produz as maiores taxas de resfriamento, de aproximadamente  $10^{12}\text{K/s}$ , através de pequenos pulsos de energia usados para fundir uma fina ( $\leq 100\text{nm}$ ) camada próxima da superfície, fazendo deste um dos métodos mais rápido de resfriamento disponível (KOCH, 1988).

### 2.2.3. Técnica – “Splat cooling”.

O resfriamento rápido exige que pelo menos uma das dimensões do produto apresente tipicamente tamanho  $< 100\mu\text{m}$ . Consequentemente os produtos em geral são pós, folhas, fios ou fitas. Um grande número de métodos tem sido desenvolvido para produzir as maiores taxas de solidificação e as mais comuns são as técnicas de atomização e “melt-spinning”. A desvantagem da técnica de atomização é que sua

taxa de solidificação atinge tipicamente  $10^3$  K/s, enquanto o “melt-spinning” exibe taxas de solidificação de duas a três vezes maiores, mas possui o limitante para ligas de ponto de fusão superior a  $1800^\circ\text{C}$  (SURYANARAYANA, 1989).

O resfriamento rápido através da técnica “splat cooling” para ligas de Ti é recente e tem poucos estudos realizados até o momento (COSTA, 2009; FUTTERER, 1983; LIMA, 2008; SCHRYVERS, 1999). O experimento consiste inicialmente em levitar uma amostra ( $\sim 100\text{mg}$ ) de uma liga previamente produzida via fusão a arco, no interior de uma bobina de indução sob atmosfera de argônio. Após a fusão da amostra interrompe-se a corrente para a bobina, o que provoca a queda da gota de líquido. Quando a gota passa por certa posição, um laser detecta sua passagem a partir da radiação emitida pela mesma e o circuito eletrônico envia um sinal para a descarga de capacitores, provocando a aceleração de dois discos de cobre, um contra o outro. A gota de líquido acaba sendo prensada entre os dois discos sofrendo taxas de resfriamento de  $10^5$  a  $10^8$  K/s. A amostra obtida após solidificação rápida apresenta-se normalmente na forma de um disco de até  $120\mu\text{m}$  de espessura. Algumas características do equipamento incluem: fusão por levitação sem contato com cadinho; sistema de dois pistões de alta velocidade, dirigidos por solenóides; sincronização da queda da liga fundida e dos pistões por meio de fotocélula; sistema de alto vácuo com instrumentações; gerador de radio-frequência para levitação de ligas líquidas até  $2500^\circ\text{C}$  com massas na faixa de 80-200mg (3kVA/1.8 MHz). A Figura 2.3 mostra o esquema de funcionamento e imagem do equipamento “splat cooling”.



**Figura 2. 3 – Esquema funcionamento e imagem do equipamento “splat cooling”, EEL/USP.**

### **2.3. Algumas aplicações de metais e ligas solidificadas rapidamente (CASTRO, 2006).**

O desenvolvimento de materiais exóticos possui grande força de motivação no progresso da ciência e tecnologia. Conseqüentemente, grandes avanços foram realizados nos últimos anos no intuito de prever e controlar os processos de cristalização dos vidros metálicos devido a suas diversas propriedades atrativas.

Alguns produtos de metais e ligas solidificado rapidamente estão já no mercado sendo comercializado e aplicado frequentemente, sem que o usuário tenha conhecimento disso, e numerosos outros estão sendo desenvolvidos e transferidos para a indústria para exploração comercial. Seguem algumas das suas aplicações.

- Aplicações elétricas e magnéticas: Os materiais propensos a estas aplicações consistem basicamente pelos metais vítreos magnéticos moles, que podem se agrupar em três categorias: i) à base de ferro: aplicações eletrônicas, transformadores de distribuição, transformadores para aeronaves, transformadores para instrumentos, fontes chaveadas, transdutores, blindagem magnética e máquinas elétricas; ii) à base de ferro-níquel: transdutores, blindagem magnética, linhas de atraso e alarme antifurto; iii) à base de cobalto: amplificadores magnéticos, filtros ativos, transformadores ressonantes, moduladores magnéticos, aceleradores lineares, transdutores, sensores, magnetômetros, além de cabeçotes de gravação e reprodução de áudio e vídeo.
- Aplicações aeroespaciais: ligas à base de Al-Zn-Mg, com adição de Co foram aplicadas em engrenagens nos trens de aterrissagem do Boeing 757. Ligas à base de Al-Li possui aplicação em jatos supersônicos.
- Aplicações em materiais para ferramentas: devido às dificuldades de processá-los via rota convencional, utilizam a de atomização em gás inerte ou nitrogênio, com subsequente compactação. Embora tenha qualidade superior, o alto custo do processo de compactação ainda dificulta a sua comercialização.

- Aplicações em materiais resistentes à corrosão: A alta resistência à corrosão dos metais vítreos contendo cromo e fósforo possibilita uma variedade de aplicações marítimas, químicas e biomédicas. Podem ser usados como cabos de navios, tubos de torpedos, filtros químicos, vasos reatores, eletrodos, lâmina de barbear e instrumentos cirúrgicos.

#### **2.4. Ligas de Ti por solidificação rápida.**

Titânio e ligas de titânio constituem importantes materiais para aplicações estruturais (DESTEFANI, 1990; McKAMEY, 1995; WHANG, 1986). As ligas de Ti são reconhecidas pela sua excelente combinação de alta-resistência, baixa massa específica e alta resistência à corrosão. Estudos em ligas de Ti-Si-B preparadas através de laminação a quente indicam boa plasticidade em temperaturas entre 500 e 900°C. O processo proporciona significativo refinamento microestrutural, o qual fornece melhora nas propriedades mecânicas das ligas (ZHU, 2003).

A solidificação rápida de titânio e/ou suas ligas vem sendo considerada e utilizada para solução de alguns problemas de aspecto tecnológico no processamento desses materiais pelas técnicas convencionais, como por exemplo: (i) inclusões causadas principalmente por contaminação; ii) estrutura de grãos grosseiros gerados em lingotes de diâmetros maiores, onde o refinamento desta microestrutura requereria outros processos de alto custo; iii) baixas taxas de solidificação dos métodos convencionais, em altos volumes de liga, que produzem segregação localizada, precipitados, fases intermetálicas grosseiras e outros defeitos. Tudo isto limita a possibilidade de produção de ligas reforçadas por dispersão (Ti-Er, Nd, Y, Gd, etc.), ligas com elementos formadores de compostos (Ti-B, Ti-C) e formadores de eutetóides (Ti-Ni, Ti-Si, Ti-Fe) (ANOSHKIN, 1998).

As ligas de titânio de solidificação rápida com potencial para utilização incluem as convencionais (Ti-Al-V, Ti-Al-V-Fe e outras); aquelas contendo terras-raras (incluindo o Y) e aquelas contendo metalóides (B, Si), as quais também

exibem normalmente baixa solubilidade; as ligas  $\beta$ ; os aluminetos de titânio e vários outros sistemas (SURYANARAYANA, 1989).

Estudos de solidificação rápida de ligas de titânio precederam as investigações com as ligas de alumínio. Entretanto, o processamento e o desenvolvimento destas ligas foram restringidos devido à extrema reatividade do titânio em altas temperaturas (FROES, 1986). Aluminetos de titânio têm grande potencial de aplicação estrutural em altas temperaturas e turbinas (McKAMEY, 1995; SASTRY, 1983).  $Ti_3Al$  e  $TiAl$  têm sido estudados por solidificação rápida no sentido de: reduzir a segregação, refinar microestruturas e melhorar ductilidade e resistência mecânica (KOCH, 1988; McKAMEY, 1995; SASTRY, 1983).

A Tabela 2.1 mostra os limites de solubilidade de alguns elementos no titânio com o uso de solidificação rápida. Os limites de solubilidade foram determinados como sendo o maior teor para o qual a matriz não apresenta partículas de segunda fase. Note que no caso de B e C o limite de solubilidade é significativamente estendido nas ligas solidificadas rapidamente.

**Tabela 2. 1 – Limites de solubilidade de alguns elementos no titânio (SURYANARAYANA, 1991).**

Elemento	Liga	Solubilidade em $\alpha$ , %at		Solubilidade em $\beta$ , %at		Técnica
		Equilíbrio	Estendida	Equilíbrio	Estendida	
B	Binária	0,2	----	0,5	10,0	Splat
C	Binária	1,6	----	0,6	10,0	Splat
Si	- 10 % at Zr	0,5	6,0	3,5	----	Melt Spin.
Ge	- 5 Al, - 2,5 Sn	2,9	----	8,9	>0,3	EBSQ
Y	- 8 Al	<0,1	----	0,5	>2,0	Laser
Gd	Binária	0,6	----	2,0	>0,5	EBSQ
La	- 5 Al, - 2,5 Sn	~1,0	0,3	3	----	Splat
Ce	Binária	1,2	0,6	----	----	Splat
Er	- 5 Al	----	----	----	1,5	Splat
Dy	Binária	----	----	----	>0,6	EBSQ

Sastry (1983) verificou que a solidificação rápida das ligas Ti-1,0B e Ti-1,0C produziu uma grande fração volumétrica de dispersóides finos o que causa um aumento no limite de resistência ao escoamento. A Tabela 2.2 mostra um resumo dos efeitos da solidificação rápida observados por Sastry (1983).

**Tabela 2. 2 – Ligas de titânio solidificadas rapidamente por “laser surface melting”, “eletron-beam melting”, “splat quenching” e “atomização”. (SASTRY, 1983)**

Tipo de liga	Sistema / composição	Técnica convencional	Solidificação rápida	
			Microestrutura	Propriedades
De reforço por solução sólida	Ti-TR (TR= Er, Y, Gd, Nd, Sc, La, Dy)	Partículas grossas.	Extensão do limite de solubilidade.	Aumento de resist. à alta temperatura e resist. ao deslizamento em alta temperatura.
Formadoras de compostos	Ti-B e Ti-C	Solução sólida limitada, dispersóides grosseiros.	Refinamento de grãos dos dispersóides.	Baixa massa específica, alta resistência e módulo de Young.
Formadoras de eutetóides	Ti-Ni, Ti-Si e Ti-Fe	Segregação, grãos e precipitados grosseiros.	Controle dos produtos de decomposição eutetóide.	Alta resistência.
Precipitados e dispersóides combinadas.	Ti-Al-TR, Ti-Al-Ni, Ti-Al-B, C	Dispersóides grosseiros.	Precipitados ordenados, coerentes e dispersóides incoerentes.	Baixa massa específica, potencial de aplicação em temperatura.
De titânio convencionais	Ti-6Al-4V, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Grãos alongados e grosseiros.	Martensita fina, grãos finos equiaxial $\alpha + \beta$ , tratado na região $\alpha + \beta$ .	Prop. mecânicas superiores na temperatura ambiente e melhor formabilidade em alta temperatura.
Amorfas	Ti-M-B ou Ti-M-Si	Não realizado.	Estruturas amorfas e microcristalina.	Aumento na resistência e ductilidade.
Compostos intermetálicos	Ti <sub>3</sub> Al TiAl	Grãos grosseiros.	Grãos ,dispersóides finos e incoerentes, possível diminuição do ordenamento a longo alcance.	Aumento na ductilidade e resist. a alta temperatura.

Koch (1988) estudou o composto Ti<sub>3</sub>Al com adição de 0,4 %at. de Er, solidificada rapidamente pela técnica “laser surface melting”, e observou a formação de uma estrutura hexagonal desordenada com nenhuma evidência de segunda fase. Somente surgiram pequenas partículas de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após tratamento térmico. O composto de Ti<sub>3</sub>Al com adição de 0,6 %at. Er, solidificada rapidamente pela técnica “melt spinning” apresentou uma estrutura hexagonal ordenada com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finos dispersos nas fitas.

Em condições de equilíbrio no estado sólido a solubilidade de boro em  $\alpha$  e  $\beta$ -Ti é menor que 1% atômico. Através da solidificação rápida a solubilidade pode ser estendida para além 10%atômico (FAN, 1994; WHANG, 1986).

Compósitos metal-matriz (MMCs) combinam os atributos do metal base (matriz) com os da fase de reforço. No caso de ligas de titânio combinam-se as propriedades de baixa massa específica com a elevada resistência à alta temperatura e dureza (DESTEFANI, 1990). Fan (1994), estudando novas técnicas de processamento de compósitos metal-matriz (“MMCs”), produziu, por “melt-spinning”, compósitos de Ti/TiB *in situ* como reforço para Ti-6Al-4V (matriz). Observou um reforço por segunda fase, grãos mais finos e uma distribuição uniforme na matriz. No compósito com 10%vol. de TiB, foi observado um aumento do módulo de Young de 116,7 para 140GPa para a liga matriz.

Alguns autores (NAGARAJAN, 1994a, 1994b; POLK, 1978; SURYANARAYANA, 1991) relatam a possibilidade de formação de microestruturas metaestáveis cristalinas e quase-cristalinas, como também de microestruturas amorfas em diversas ligas de titânio, mas não se reporta sobre ligas Ti-Si-B. Relata-se no caso do sistema Ti-Si (SURYANARAYANA, 1980) a obtenção de microestrutura amorfa após processamento via solidificação rápida de duas ligas,  $Ti_{85}Si_{15}$  e  $Ti_{80}Si_{20}$ . Para ambas as ligas, observou-se que a cristalização ocorria em dois estágios. No primeiro envolvia a precipitação da fase metaestável bcc  $\beta$ -Ti solução sólida. O segundo estágio apresentava a precipitação da fase  $Ti_5Si_3$ . O autor reporta a formação de fases em equilíbrio ( $\alpha$ Ti e  $Ti_5Si_3$ ) após tratamento térmico a 700°C por 24h. Os valores de dureza das ligas amorfas produzidas foram próximos de 500kgf/mm<sup>2</sup> e de tensão de ruptura próximos de 1900MPa. Em um estudo realizado por Polk *et al.* (1978) os autores identificam a formação de duas ligas cristalinas ( $Ti_{85}Si_{15}$  e  $Ti_{75}Si_{25}$ ) e uma amorfa ( $Ti_{80}Si_{20}$ ) após resfriamento rápido a partir de líquido. Neste estudo os autores relatam que a temperatura de cristalização obtida para a liga  $Ti_{80}Si_{20}$  foi de 594°C e uma dureza de 631kgf / mm<sup>2</sup>. Já através de um trabalho desenvolvido por Costa *et al.* (2009), os autores apresentam resultados da produção de ligas  $Ti_{85}Si_{15}$ ,  $Ti_{83}Si_{17}$  e  $Ti_{80}Si_{20}$  resfriadas rapidamente (“splat cooling”), mas que apenas as duas últimas composições apresentaram formação de microestrutura amorfa / nanocristalina.

Com relação ao sistema Ti-B, Masaaki *et al.* (1994) mostra que alguns materiais foram obtidos no estado amorfo, mas via processo de “sputtering”. Os autores apresentam um estudo de estabilidade de fases para ligas de Ti-B contendo de 8,61 a 51,6%at. B. Os resultados mostram separação da fase inicial amorfa para duas fases amorfas antes da cristalização. Para a liga Ti-13,6%at. B observou-se precipitação de  $\alpha$ Ti no primeiro estágio e  $\alpha$ Ti + TiB no segundo estágio. Já a liga Ti-51,6%at. B apresentou precipitação de TiB no primeiro estágio e  $Ti_3B_4$  no segundo estágio. Para estes materiais as temperaturas de cristalização obtidas foram de 320 a 780°C. Já através de um estudo realizado por Lima *et al.* (2008), os autores reportam resultados relativos à produção de uma liga Ti-8%at. B via solidificação rápida (“splat cooling”), mas não há relato de formação de material amorfo para esta composição.

## 2.5. Relações de equilíbrio.

### 2.5.1. Sistema B-Si.

O diagrama de fases do sistema B-Si atualmente aceito (MASSALSKI, 1990a), mostrado na Figura 2.4, é baseado nos resultados de Samsonov e Sleptsov (1963), Hesse (1968), Viala e Bouix (1980), Armas *et al.* (1981) e Male e Salanoubat (1981). As seguintes fases estáveis são observadas neste sistema binário: (1) soluções sólidas terminais:  $\beta_{B_{ss}}$  e  $Si_{ss}$ ; (2) três compostos intermediários, o  $SiB_n$ , onde n é aproximadamente igual a 23 (possui uma faixa de homogeneidade de 93,3 até aproximadamente 97 %at. B), o  $SiB_6$  (estequiométrico) e a fase  $SiB_3$  (possui uma faixa de homogeneidade de 74,3 a 78,5 %at. B). A Tabela 2.3 (MASSALSKI, 1990a) mostra os dados da composição das fases e das temperaturas das reações invariantes, enquanto que a Tabela 2.4 (MASSALSKI, 1990a) fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases. Estas informações são baseadas nos resultados obtidos por Male e Salanoubat (1981) a partir de análise térmica diferencial, microanálises via WDS e medidas de microdureza relatadas. Com

relação à fase  $\text{SiB}_3$ , é mencionado que ela é apenas estável abaixo de aproximadamente  $1270^\circ\text{C}$  (MAGNUSSON, 1962; ETTMAYER, 1970).

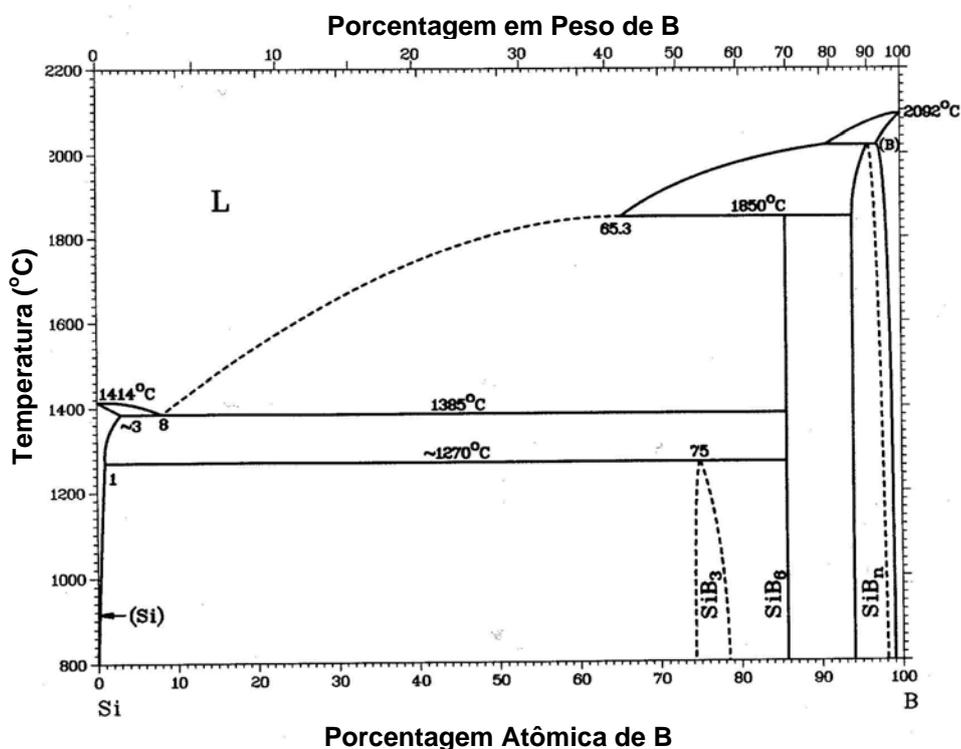


Figura 2. 4 - Diagrama de fases do sistema B-Si (MASSALSKI, 1990a).

Tabela 2. 3 – Dados das reações invariantes do sistema B-Si (MASSALSKI, 1990a).

Reação	Composição	Temperatura	Tipo de Reação
$\text{L} \Leftrightarrow \text{Si}$	0	1414	Fusão elemento
$(\text{Si}) + \text{SiB}_6 \Leftrightarrow \text{SiB}_3$	1    85,7    75,0	~1270	Peritetóide
$\text{L} \Leftrightarrow (\text{Si}) + \text{SiB}_6$	8    3    85,7	1385	Eutética
$\text{L} + \text{SiB}_n \Leftrightarrow \text{SiB}_6$	65,3    94    85,7	1850	Peritética
$\text{L} + (\beta \text{ B}) \Leftrightarrow \text{SiB}_n$	90,7    97,0    96,0 95,9±0,4	2020	Peritética
$\text{L} \Leftrightarrow \beta \text{ B}$	100	2092	Fusão elemento

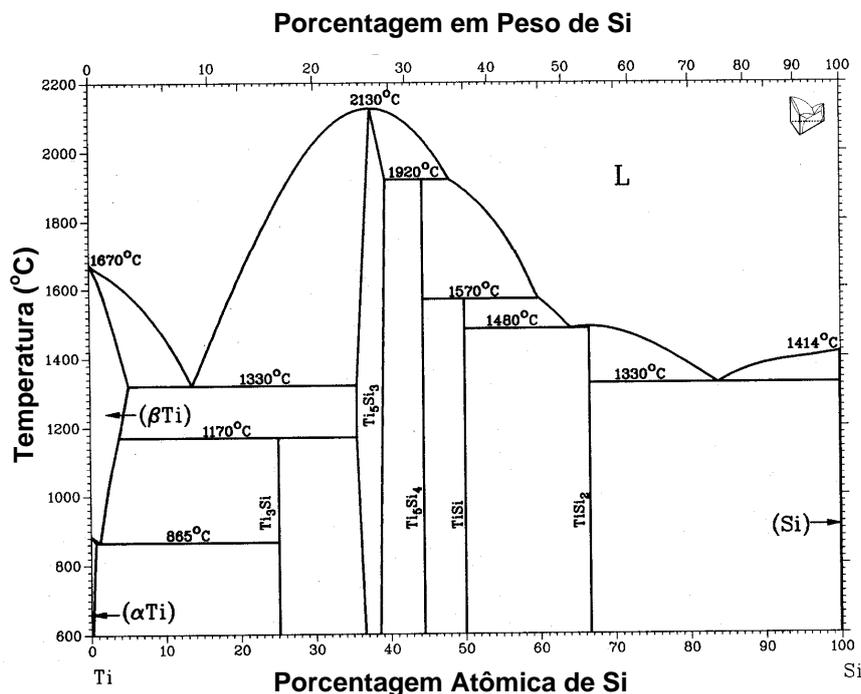
**Tabela 2. 4 - Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema B-Si (MASSALSKI, 1990a).**

Fase	Composição %at.B	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Designação Strukturbericht	Protótipo
( $\alpha$ Si)	0,1 a 3,0	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	A4	C (diamante)
( $\beta$ Si)	0	<i>tI4</i>	<i>I41/amd</i>	A5	$\beta$ Sn
SiB <sub>3</sub>	74,3 a 78,5	<i>hR15</i>	<i>R3m</i>	D1g	B <sub>4</sub> C
SiB <sub>6</sub>	85,7	<i>oP280</i>	<i>Pnmm</i>	---	SiB <sub>6</sub>
SiBn	93,3 a 97	<i>hR12</i>	<i>R3m</i>	---	B
(B)	~97 a ~100	<i>hR12</i>	<i>R3m</i>	---	B
( $\beta$ B) <sup>a</sup>	100	<i>hR105</i>	<i>R3m</i>	---	$\beta$ B

<sup>a</sup> é considerada ser somente a fase estável de B puro.

### 2.5.2. Sistema Ti-Si.

O diagrama de fases do sistema Ti-Si aceito atualmente (MASSALSKI, 1990b) está mostrado na Figura 2.5 e é baseado principalmente nos resultados obtidos por Hansen *et al* (1952) e Svechnikov *et al* (1970). As fases sólidas estáveis deste sistema são: (1) soluções sólidas terminais:  $\alpha$ Ti-hc,  $\beta$ Ti-ccc e Si-cúbica diamante; (2) Ti<sub>3</sub>Si (estequiométrica); (3) Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, possui uma faixa de homogeneidade de aproximadamente 4%at.; (4) Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> (estequiométrica); (5) TiSi (estequiométrica); (6) TiSi<sub>2</sub> (estequiométrica). A Tabela 2.5 (MASSALSKI, 1990b) mostra dados das reações invariantes, enquanto que a Tabela 2.6 (MASSALSKI, 1990b) fornece informações sobre as estruturas cristalinas das fases deste sistema. De uma forma geral, existe um consenso entre diversos autores ( $\pm 15$  °C) com relação às posições das reações eutéticas, aos pontos de fusão congruente e a transformação Ti- $\alpha$  / Ti- $\beta$ . Com relação à existência das fases Ti<sub>3</sub>Si e Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, não existe um consenso entre Hansen (1952) e Svechnikov (1970). Hansen (1952) não mostra a existência destas fases. Os resultados de Svechnikov (1970) são adotados devido: (i) à provável pureza das ligas, (ii) ao fato das fases de composições de 25 e 45% Si também serem comprovadas por Schissel *et al* (1962) e Rossteutscher & Schubert (1965).



**Figura 2. 5 – Diagrama de fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990b).**

**Tabela 2. 5 – Dados das reações invariantes do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990b).**

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

**Tabela 2. 6 – Dados de estruturas cristalinas das fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990b).**

Fases	Composição (%at. B)	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Designação <i>Strukturbericht</i>	Protótipo
( $\alpha$ Ti)	0 – 0,5	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	A3	Mg
( $\beta$ Ti)	0 – 3,5	<i>cl2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W
Ti <sub>3</sub> Si	25	<i>tP32</i>	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	...	PTi <sub>3</sub>
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	35,5 – 39,5	<i>hP16</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	D8 <sub>8</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	44,4	<i>tP36</i>	<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	...	Si <sub>4</sub> Zr <sub>5</sub>
TiSi	50	<i>oP8</i>	<i>Pmm2</i>	...	SiTi
TiSi <sub>2</sub>	66,7	<i>oF24</i>	<i>Fddd</i>	C54	TiSi <sub>2</sub>
(Si)	100	<i>cF8</i>	<i>Fd3m</i>	A4	C

Experimentos com ligas deste sistema (COSTA, 2009; RAMOS, 2001) confirmaram as relações de fases como mostradas na Figura 2.5 e através da investigação de solidificação rápida de ligas binárias Ti-Si ricas em Ti foi possível observar a formação de material amorfo / nanocristalino, formação de fases metaestáveis e produção da fase Ti<sub>3</sub>Si diretamente a partir do líquido.

### 2.5.3. Sistema Ti-B.

O diagrama de fases do sistema Ti-B atualmente aceito (MASSALSKI, 1990c) está mostrado na Figura 2.6, e é baseado nos resultados de Rudy *et al* (1966) e Fenish (1964). As fases sólidas estáveis do sistema Ti-B são: (1) soluções sólidas terminais:  $\beta$ Ti - ccc (alta temperatura),  $\alpha$ Ti - hc (baixa temperatura) e  $\beta$ B-romboédrico; (2) dois compostos intermediários, o TiB e o TiB<sub>2</sub> apresentando uma faixa de homogeneidade de 1 e 1,2%at. B, respectivamente e (3) a fase Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (estequiométrica). Os dados de composição das fases e das temperaturas das reações invariantes são indicados na Tabela 2.7 (MASSALSKI, 1990c) e as informações sobre as estruturas cristalinas das fases na Tabela 2.8 (MASSALSKI, 1990c). As seguintes considerações são feitas: (i) o diagrama de fases é baseado

em observações microestruturais; (ii) as linhas *liquidus* foram calculadas a partir de dados termodinâmicos; (iii) uma solubilidade do boro no titânio inferior a 1 %at., a 1540°C, o que foi relatada por Rudy *et al* (1966); (iv) não existe um consenso da composição eutética  $Ti_{ss}+TiB$ , Fenish (1964) sugere que a composição referente ao líquido desta reação está próxima de 1%at. B e Rudy *et al* (1966) sugere  $7 \pm 1$  %at. B. Assim, é considerada a composição sugerida por Rudy e Windisch (1966), visto que a composição sugerida por Fenish (1964) representa uma diminuição da temperatura de 200°C para menos de 1%at. B, o que é termodinamicamente improvável; (v) com relação à formação da fase TiB, Rudy *et al* (1966) sugerem que esta se forma a partir do líquido segundo a reação peritética  $L + TiB_2 \Leftrightarrow TiB$  a  $2190 \pm 20^\circ C$ , enquanto que Fenish (1964) sugere a formação através da reação peritética  $L + Ti_3B_4 \Leftrightarrow TiB$  a  $2000^\circ C$ . No diagrama de fases Ti-B (MASSALSKI, 1990c), as duas reações peritéticas  $L + TiB_2 \Leftrightarrow Ti_3B_4$  e  $L + Ti_3B_4 \Leftrightarrow TiB$  são mostradas conforme os resultados de Fenish (1964) e, respectivamente, posicionadas a 2200 e  $2180^\circ C$ , de acordo com os resultados de Rudy (1966). É admitida a faixa de composição de 49 a 50%at. B para a fase TiB; (vi) no que se refere à fase  $Ti_3B_4$ , estudos realizados por Fenish (1964, 1966) indicam que esta fase se forma a partir do líquido através da reação peritética  $L + TiB_2 \Leftrightarrow Ti_3B_4$  a  $2020^\circ C$ ,  $20^\circ C$  acima da temperatura de formação da fase TiB; (vii) com relação à fase  $TiB_2$ , é adotado o valor de  $3225 \pm 25^\circ C$  encontrado por Rudy *et al* (1966), referente à temperatura de fusão da fase. É admitida a faixa de composição de 65,5 a 66,7%at. B para a fase  $TiB_2$ .

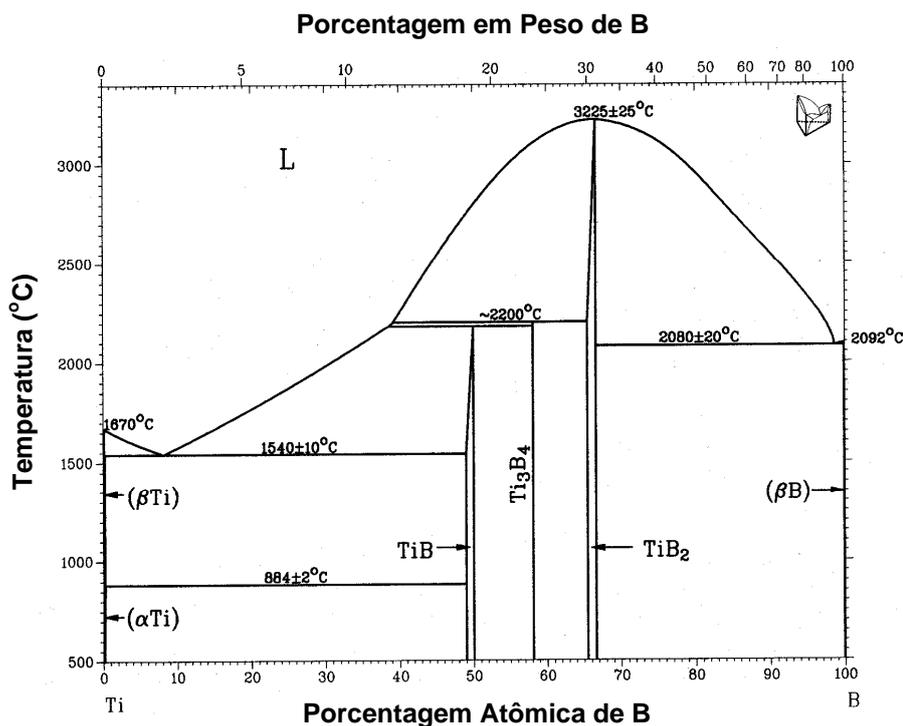


Figura 2. 6 – Diagrama de fases do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990c).

Tabela 2. 7 – Dados das reações invariantes do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990c).

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

**Tabela 2. 8 - Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990c).**

Fases	Composição (%at. B)	Símbolo <i>Pearson</i>	Grupo Espacial	Designação <i>Strukturbericht</i>	Protótipo
( $\alpha$ Ti)	~0,2	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub> / mmc</i>	A3	Mg
( $\beta$ Ti)	~0,2	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W
TiB	49 - 50	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	B27	FEB
Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	56,1	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	D7 <sub>b</sub>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
TiB <sub>2</sub>	65,5 - 66,7	<i>hP3</i>	<i>P6 / mmm</i>	C32	AlB <sub>2</sub>
( $\beta$ B)	~100	<i>hR108</i>	<i>R3m</i>	.....	$\beta$ B

Com relação a este binário, faz-se necessário reavaliar a região de precipitação primária de Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, no sentido de confirmar ou não sua extensão como mostrado na Figura 2.6, mas com relação as demais fases foi possível confirmar suas relações de fases (RAMOS, 2001). Já através da investigação de solidificação rápida (LIMA, 2008) não foi possível observar a formação de material amorfo / nanocristalino e nem formação de fases metaestáveis a partir do líquido.

#### 2.5.4. Sistema Ti-Si-B.

Os estudos relativos ao sistema Ti-Si-B tiveram início no Grupo Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional (GDFTC) no trabalho de doutoramento realizado por Ramos (2001) e que resultou na determinação da projeção liquidus e de uma seção isotérmica a 1250°C na região compreendida por 100%Ti-80%Si-80%B. Um fato especial desta investigação foi a descoberta (RAMOS, 2001, 2004) de uma nova fase ternária de estequiometria Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, a qual ainda não havia sido relatada na literatura.

Yang *et al* (2005) apresenta um modelo termodinâmico e investigação experimental de ligas do sistema Ti-Si-B na região rica em Ti onde comprova a existência da fase ternária Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e também a projeção *liquidus* proposta pelo trabalho realizado por Ramos (2004).

A Figura 2.7 mostra a seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C como determinado por Ramos (2001). Foi observado que a solubilidade de Si nos boretos e de B nos silicetos é praticamente desprezível. Nota-se nesta figura a existência da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  a qual se equilibra com  $Ti_{ss}$ ,  $TiB$  e  $Ti_5Si_3$  através de estreitos campos bifásicos.

A projeção *liquidus* parcial do sistema Ti-Si-B também foi determinada por Ramos (2001). As seguintes fases primárias foram observadas:  $Ti_{ss}$ ,  $Ti_6BSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $TiB$ . A fase  $Ti_6Si_2B$  não se forma congruentemente, tendo em vista que a fase  $TiB_2$  é primária para uma liga com composição global  $Ti_6Si_2B$ . A Figura 2.7 mostra a projeção liquidus do sistema Ti-Si-B como determinado por Ramos (2001).

Anteriormente ao trabalho desenvolvido por Ramos (2001), as únicas informações encontradas na literatura relativas ao sistema Ti-Si-B eram aquelas relatadas por Maex *et al* (1989) e Meschter (1989) que apresentam seções isotérmicas a 727°C e 1600°C, respectivamente. Estas seções não foram propostas a partir de dados experimentais, mas sim calculadas com base nos dados termodinâmicos das fases existentes nos sistemas binários. Em ambas as seções, nenhuma fase ternária é relatada e são consideradas as fases como estequiométricas.

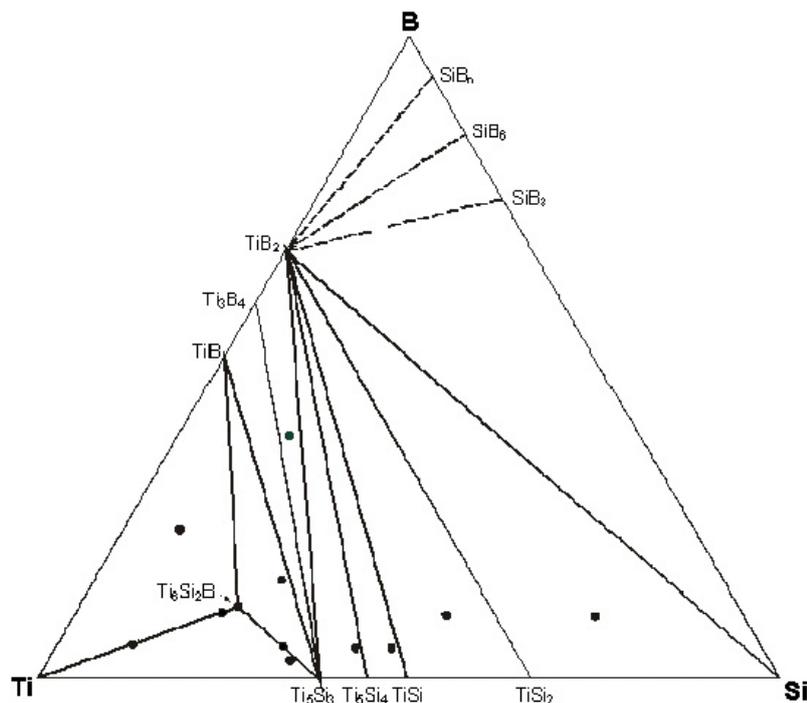


Figura 2. 7 - Seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250 °C (RAMOS, 2001)

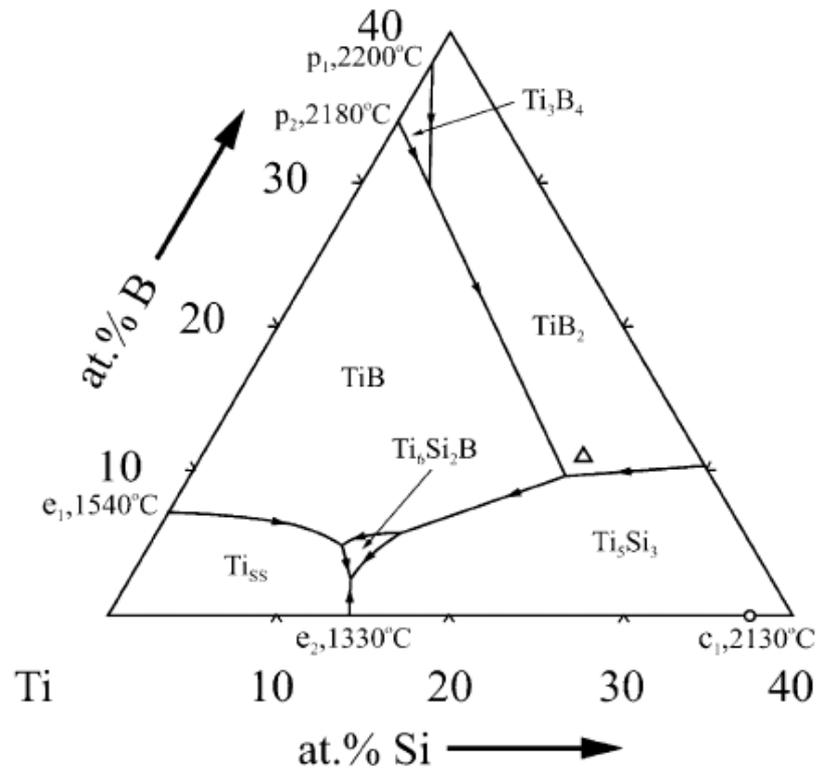


Figura 2. 8 – Projeção liquidus do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2004)



### **3. MATERIAIS E MÉTODOS.**

#### **3.1. – Produção das ligas Ti-Si-B via fusão a arco (lingotes).**

Os lingotes (~5g) foram preparados a partir da pesagem em balança analítica dos pedaços de Ti (min. 99,8%-p), Si (min. 99,998%-p) e B (min. 99,5%-p). O Ti utilizado foi previamente decapado em solução de 4HNO<sub>3</sub>:1HF e os demais materiais (Si e B) utilizados na forma como recebidos (Alfa Aesar). As composições das ligas produzidas neste trabalho foram Ti<sub>(100-x-y)</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>y</sub> (5≤x≤28 e 0≤y≤20), totalizando 27 composições. Os lingotes foram preparados via fusão a arco em um cadinho de cobre refrigerado a água, sob atmosfera de argônio (mín. 99,995%; 1 atm). Antes de cada etapa de fusão foram realizadas duas purgas com argônio e a fusão de um “getter” de Ti (~5g). Os lingotes foram fundidos cinco vezes, no sentido de produzir ligas quimicamente homogêneas. As massas dos lingotes foram medidas para avaliar as possíveis variações de massa decorrentes das fusões.

#### **3.2. – Produção dos discos via solidificação rápida.**

Foi utilizado um equipamento de solidificação rápida de marca Edmund Bühler para estes experimentos. Pedaços de formato irregular dos lingotes obtidos via fusão a arco (item 3.1) foram pesados compondo uma massa de aproximadamente 100mg e re-fundidos para produzir amostras com formato próximo de uma esfera via fusão a arco, seguindo o procedimento já descrito no item 3.1, mas com apenas uma fusão. A partir destas esferas foram produzidos os discos via solidificação rápida.

Foi feito inicialmente vácuo de aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  mbar na câmara do equipamento e depois pelo menos 2 purgas com argônio. Em seguida, de forma a minimizar efeito de evaporação, injetou-se gás argônio até aproximadamente 400 mbar para a realização dos experimentos. A esfera foi levitada e fundida no interior de uma bobina de cobre em potência inicial de 6,5 (sem unidade, potenciômetro do equipamento) e diminuída até seu limite de levitação (valores próximos de 4,7). Aguardou-se pelo menos 60 segundos antes de permitir sua queda (item 2.2.3). Através de um sistema de detecção por laser, dois pistões de cobre, previamente polidos, foram automaticamente acionados com a passagem da esfera em queda, comprimindo a gota de líquido com uma taxa de resfriamento da ordem de  $10^6$  K/s, produzindo discos com dimensões aproximadas de 25 mm de diâmetro e 50  $\mu$ m de espessura. Ao longo deste trabalho os discos obtidos via solidificação rápida serão referidos como discos SR. Para melhor caracterização de reprodutibilidade nos resultados, foram produzidos no mínimo 4 discos SR para cada composição de liga. A Figura 3.1 mostra um dos discos SR produzidos.



**Figura 3. 1 – Imagem de um dos discos SR produzidos por solidificação rápida num equipamento de solidificação rápida “Splat-Cooler”.**

### **3.3.– Tratamento térmico dos discos.**

Algumas amostras dos discos SR foram encapsuladas separadamente em tubos de quartzo juntamente com “getter” de Ti na forma de filetes, onde se fez vácuo (bomba mecânica) e injetou-se argônio. Os tratamentos foram realizados a 700°C por 120h e 1000°C por 20h em um forno de marca Lindberg / Blue M, modelo Tube Furnace, com resistências de MoSi<sub>2</sub>. Ao final de cada tratamento as cápsulas foram retiradas do forno e deixadas ao ar até a temperatura ambiente. Ao longo deste trabalho os discos que passaram por tratamento térmico serão referidos como discos TT.

### **3.4.– Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**

Para as análises via microscopia eletrônica de varredura, amostras das ligas no estado bruto de fusão (lingote e esferas) foram embutidas a quente. Os discos obtidos após a solidificação rápida e os discos tratados termicamente foram embutidos a frio. A preparação metalográfica das amostras seguiu o procedimento de lixamento com lixas de SiC de grama 220 a 1000 e polimento com suspensão de sílica coloidal (OP-S). As amostras embutidas a frio foram recobertas com Au (40mA, 30s). As análises via MEV foram realizadas com tensão de aceleração de 20kV no modo de elétrons retro-espalhados (ERE) em um microscópio eletrônico de marca LEO modelo 1450VP.

### **3.5.– Difratomia de raios X (DRX).**

Para as análises de difratometria de raios X (DRX), amostras dos lingotes, esferas, discos TT e daquelas após experimentos de DTA / DSC (item 3.7) foram

caracterizadas na forma de pó. Os pós dos lingotes e esferas foram produzidos através da moagem em pilão de aço-carbono seguido da remoção de possíveis resíduos de metal do pilão com imã. Para a obtenção dos demais pós utilizou-se um almofariz de ágata. No caso dos discos SR os experimentos foram realizados com incidência do feixe de raios X sobre uma das faces.

Foi utilizado um difratômetro de marca Shimadzu modelo XRD6000 na temperatura ambiente, sob radiação  $\text{CuK}\alpha$  e monocromador de grafite. As seguintes condições foram adotadas para os experimentos: ângulo ( $2\theta$ ) variando de 20 a 90°, passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 2 segundos. As fases cristalinas foram identificadas através da comparação dos difratogramas obtidos com as simulações realizadas no programa PowderCell (KRAUS, 1996), a partir de dados cristalográficos catalogados (VILLARS, 1991).

### **3.6.– Microscopia eletrônica de transmissão (MET).**

Amostras dos discos SR que apresentaram nos difratogramas de raios X a formação de um pico de baixa intensidade e largo indicativo de microestrutura amorfa e/ou nanocristalina foram preparadas para análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foram retiradas amostras de 3 mm de diâmetro destes discos através de um punção (“Punch”). Foi então realizado afinamento das regiões centrais das amostras através de um “Dimple grinder” (Gatan - modelo 656). Inicialmente o afinamento final até a formação do furo próximo à região central foi executado através de bombardeamento de íons de Argônio sob refrigeração de Nitrogênio - “Duo Mill” (Gatan - modelo 600), mas por ter levado longo tempo de preparo (~40h) utilizou-se o polimento eletrolítico (“twin jet eletropolishing”) em solução de 5% ácido perclórico, 35%butanol e 60%metanol sob tensão de 30V, corrente de 100mA e temperatura de -20°C. As amostras foram submersas em solução 0,1M HCl e na seqüência em água destilada para remoção dos resíduos provenientes do eletropolimento. Para uma maior limpeza, foi realizado um

polimento de 30min a 2,5kV e ângulo de canhão 6° em um equipamento de polimento “Precision ion polishing system” (Gatan - modelo 691).

As análises via MET foram realizadas com tensão de aceleração de 300 kV em um microscópio de transmissão de marca JEOL modelo HRTEM – JEM 3010 URP. O porta amostra utilizado foi do tipo inclinação biaxial (“double-tilt holders”). As imagens foram obtidas nos modos campo claro / campo escuro e baixa tensão do feixe / alta-resolução. As difrações de elétrons foram obtidas com tempos de exposição em negativo mínimos de 0,7 segundos, reveladas e digitalizadas para posterior análise e indexação.

### **3.7.– Análise térmica diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DTA / DSC).**

Os discos SR que apresentaram microestruturas amorfas (parcial ou completa) foram analisados utilizando um equipamento de Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DTA / DSC) marca SETARAM, modelo Setsys 1600 para a determinação da temperatura de cristalização (Tx). A massa das amostras (pedaços) variou de 8 a 30mg. Os experimentos foram realizados sob fluxo de argônio (mín. 99,5%, 1,5 L / min) com cadinho de alumina para a amostra e referência (vazio). Os cadinhos se encontravam destampados nos experimentos de DTA e tampados para os de DSC.

As taxas de aquecimento nos experimentos iniciais de DTA foram estudadas para 5 e 10°C/min. Para os experimentos realizados na taxa de aquecimento menor (5°C/min) foi possível observar que as temperaturas Tx se encontravam mais baixas e com sinais pouco intensos. Desta forma utilizamos a taxa de aquecimento de 10°C/min para a realização dos experimentos de DTA. Já para os experimentos de DSC realizamos em duas taxas de aquecimento sendo de 10 e 20°C/min.

Para todos os experimentos de DTA e DSC realizamos as medições com aquecimento constante da temperatura ambiente até a temperatura máxima de 750°C. Todos os experimentos foram realizados com um patamar de 10min na temperatura máxima antes do resfriamento. Os resfriamentos seguiram as mesmas taxas utilizadas no aquecimento até uma temperatura a partir da qual o resfriamento segue o natural do forno ( ~350°C).

### **3.8. – Difractometria de raios X Síncrotron (DRXS) em função da temperatura.**

Experimentos de difratometria de raios X Síncrotron permitem identificar melhor picos de baixa intensidade, pois a radiação é de maior intensidade, o tempo de captação é menor, além de permitir a escolha da energia do feixe (melhor energia em função dos elementos a serem caracterizados). A radiação Síncrotron também fornece comprimento de onda bem definido devido a ausência de  $K\alpha_2$  e pelo fato do feixes de raios X ser paralelo. Esta técnica foi utilizada para determinar a temperatura de transição de amorfo para cristalino nas nossas ligas.

Os experimentos foram realizados utilizando a linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. Utilizou-se um forno de aquecimento resistivo para aquecimento das amostras sob fluxo de argônio (5.0 analítico, 30mL/min). A energia escolhida foi de 8keV ( $\lambda=1,5497\text{Å}$ ). Os difratogramas cobriram a faixa de 10 a 120° (em  $2\theta$ ), com a utilização de uma placa de imagem. As amostras dos discos foram cortadas e colocadas sobre o suporte de uma haste de aço inoxidável o qual foi mantido com inclinação de 10° sob rotação. A abertura do feixe foi de 0,3mm com 3,0mm de largura, fornecendo um feixe na amostra selecionado de 2,88 x 3,00mm. Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente e em diversas temperaturas, variando em intervalos de 20°C a partir de 450°C, sendo a temperatura máxima de 690°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de aquisição de 10min dos difratogramas pela placa de imagem na temperatura programada.

### 3.9. – Dureza Vickers

As medidas de dureza das amostras das esferas, discos SR e discos TT foram determinadas utilizando um microdurômetro de marca Buehler modelo 1600-4988 com indentador de diamante. As indentações foram realizadas nas amostras preparadas metalograficamente conforme descrito no item 3.4 na temperatura ambiente. As amostras dos discos SR e discos TT que se encontravam recobertas com Au, tiveram sua cobertura removida antes das indentações. Foram realizadas dez medições em cada amostra para a obtenção dos valores de dureza através do cálculo de mediana e seu desvio. Para a análise foi utilizada carga de 100gf com tempo de impressão de 30 segundos. A dureza Vickers (HV) foi determinada utilizando a equação:

$$HV = \frac{1854,4 \cdot Q}{a^2} (\text{kgf} / \text{mm}^2) \quad (3.1)$$

sendo, Q a carga em grama-força, e a o comprimento das diagonais em  $\mu\text{m}$ .



#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

##### 4.1. – Ligas Ti-Si-B via fusão a arco.

As ligas produzidas neste trabalho compreendem a faixa de composição de  $Ti_{(100-x-y)}Si_xB_y$  ( $5 \leq x \leq 28$  e  $0 \leq y \leq 20$ ). A Figura 4.1 apresenta a seção isotérmica a  $1250^\circ\text{C}$  e a projeção liquidus (RAMOS, 2001) superpostas e a indicação das composições das ligas produzidas neste trabalho.

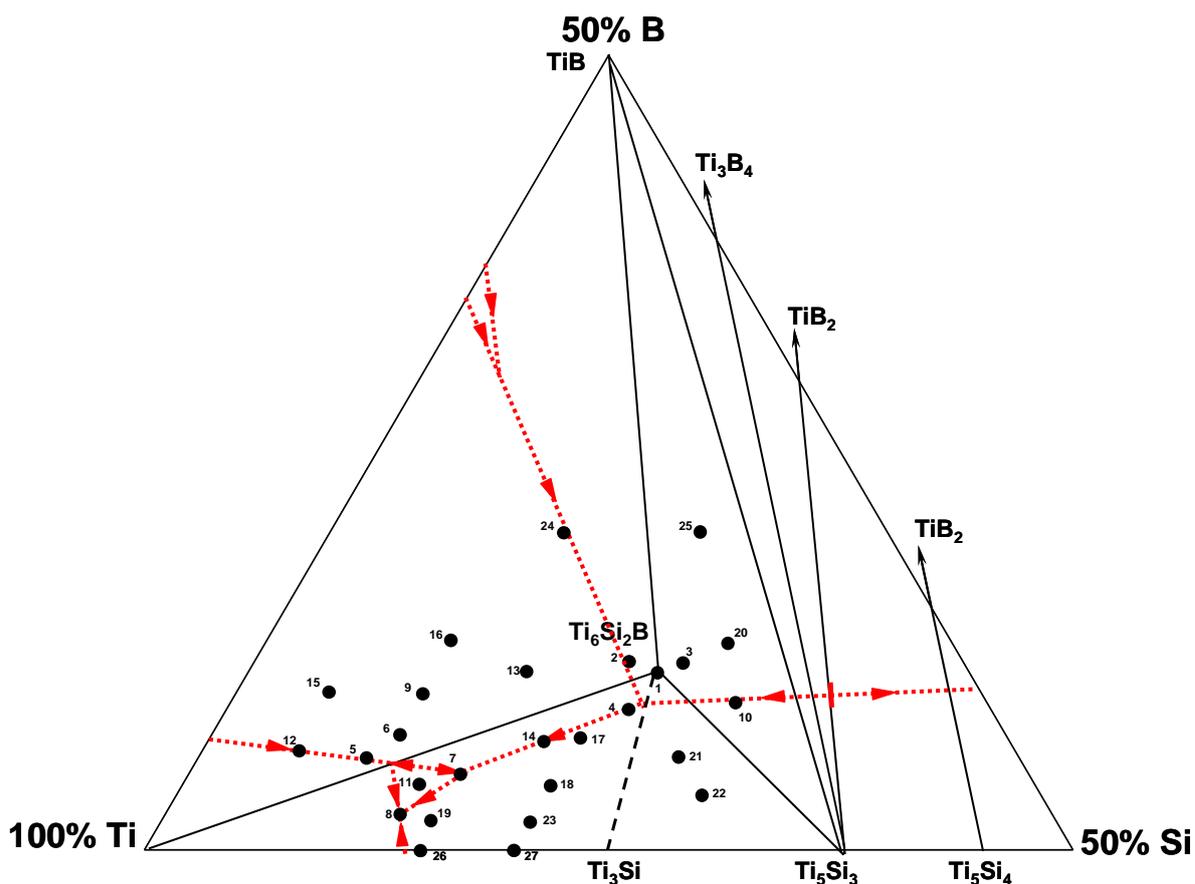


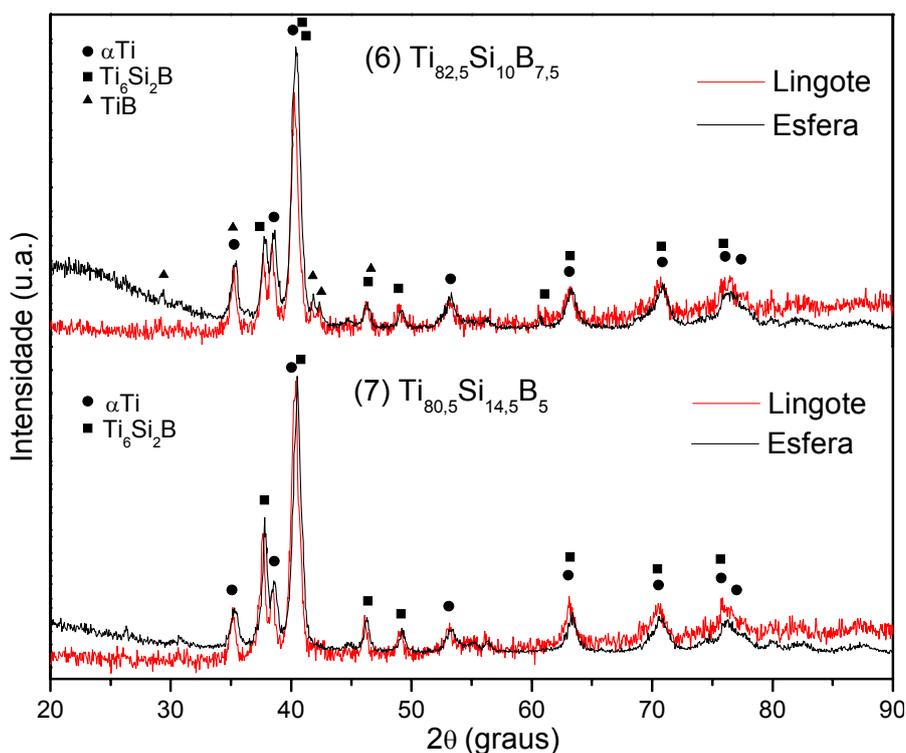
Figura 4. 1 – Seção isotérmica a  $1250^\circ\text{C}$  e projeção liquidus (linhas vermelhas) superpostas do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001) com a indicação das composições de ligas produzidas neste trabalho.

A Tabela 4.1 apresenta as composições das ligas produzidas neste trabalho.

**Tabela 4. 1 – Composições das ligas (% at) produzidas neste trabalho.**

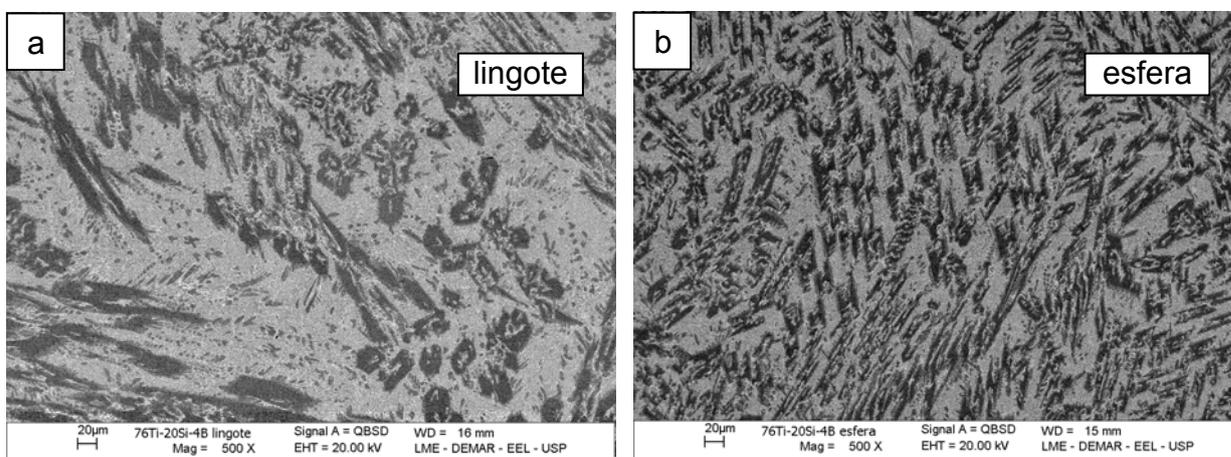
Número	Composição (% at)	Número	Composição (% at)
1	Ti <sub>66,6</sub> Si <sub>22,2</sub> B <sub>11,2</sub>	15	Ti <sub>85</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>10</sub>
2	Ti <sub>68</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>12</sub>	16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>
3	Ti <sub>65</sub> Si <sub>23</sub> B <sub>12</sub>	17	Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub>
4	Ti <sub>69,5</sub> Si <sub>21,5</sub> B <sub>9</sub>	18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>
5	Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub>	19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>
6	Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub>	20	Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub>
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	21	Ti <sub>68</sub> Si <sub>26</sub> B <sub>6</sub>
8	Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub>	22	Ti <sub>69</sub> Si <sub>28</sub> B <sub>3</sub>
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	23	Ti <sub>78</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>2</sub>
10	Ti <sub>63,5</sub> Si <sub>27</sub> B <sub>9,5</sub>	24	Ti <sub>67,5</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>20</sub>
11	Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub>	25	Ti <sub>60</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>20</sub>
12	Ti <sub>88,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>6,5</sub>	26	Ti <sub>85</sub> Si <sub>15</sub>
13	Ti <sub>73,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>11,5</sub>	27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>
14	Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>		

De forma geral, as perdas de massa na produção dos lingotes não excederam 1,0% em peso, de forma que consideraremos as composições nominais das ligas. Não foram observadas diferenças significativas entre os difratogramas dos lingotes e das esferas. Isto sugere que o caminho de solidificação das esferas é similar àqueles dos lingotes, o que levou à presença das mesmas fases em ambos materiais. Isto é exemplificado através da Figura 4.2 que apresenta os difratogramas de raios X dos lingotes e esferas das ligas (6)Ti<sub>82,5</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>7,5</sub> e (7)Ti<sub>80,5</sub>Si<sub>14,5</sub>B<sub>5</sub>.

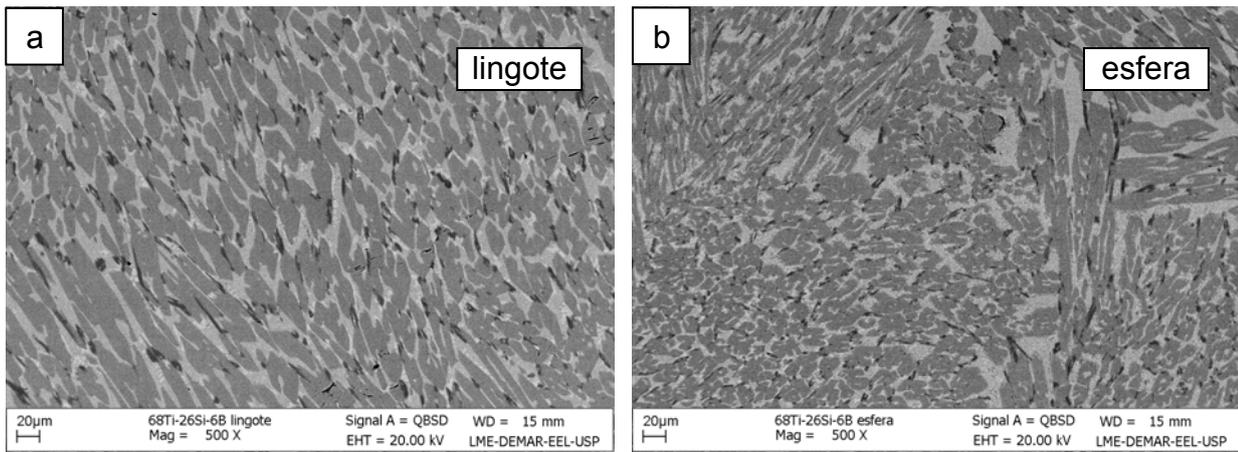


**Figura 4. 2 - Difratogramas de raios X dos lingotes e esferas das ligas (6) $\text{Ti}_{82,5}\text{Si}_{10}\text{B}_{7,5}$  e (7) $\text{Ti}_{80,5}\text{Si}_{14,5}\text{B}_5$ .**

Confirmando o exposto anteriormente, apresentamos nas Figuras 4.3 e 4.4 micrografias de lingotes e esferas das ligas (18) $\text{Ti}_{76}\text{Si}_{20}\text{B}_4$  e (21) $\text{Ti}_{68}\text{Si}_{26}\text{B}_6$ , respectivamente. Foi possível observar a presença das mesmas fases em uma dada liga, notando-se apenas um refinamento da microestrutura para o caso das esferas, por possuírem menores massas, o que levou a maiores taxas de resfriamento durante a solidificação. De uma forma geral isto também refletiu numa maior homogeneidade microestrutural nas esferas.

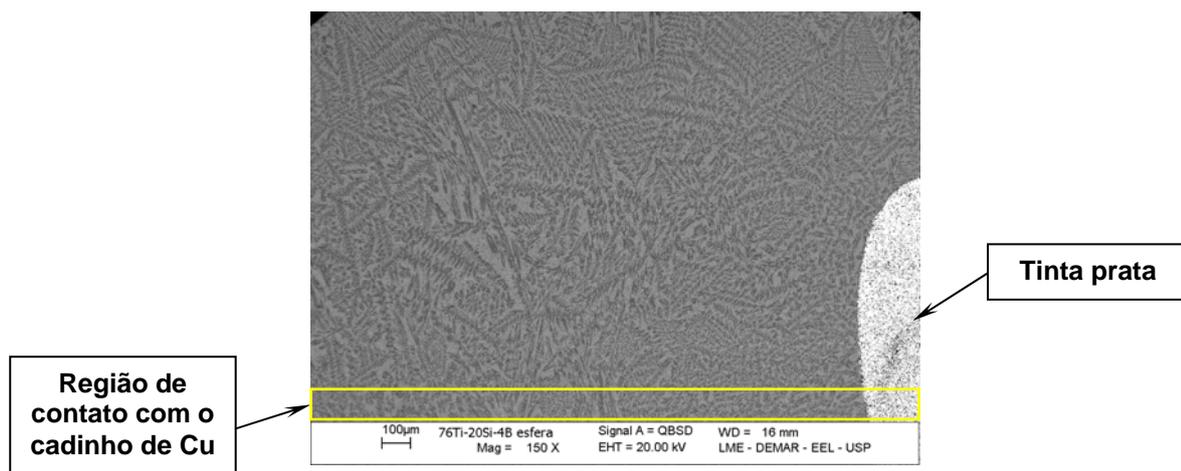


**Figura 4. 3 – Micrografia da liga (18) $\text{Ti}_{76}\text{Si}_{20}\text{B}_4$  no estado bruto de fusão. (a) lingote; (b) esfera.**



**Figura 4. 4 - Micrografia da liga (21)Ti<sub>68</sub>Si<sub>26</sub>B<sub>6</sub> no estado bruto de fusão. (a) lingote; (b) esfera.**

A Figura 4.5 mostra a micrografia de uma seção completa da esfera da liga (18)Ti<sub>76</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>4</sub> indicando boa homogeneidade, não mostrando variação microestrutural entre a região de contato com o cadinho de Cu refrigerado e as demais regiões do material. Isto foi observado em todas as micrografias das esferas. Observou-se no caso das esferas que as dimensões das fases presentes nas microestruturas foram menores que 20µm.



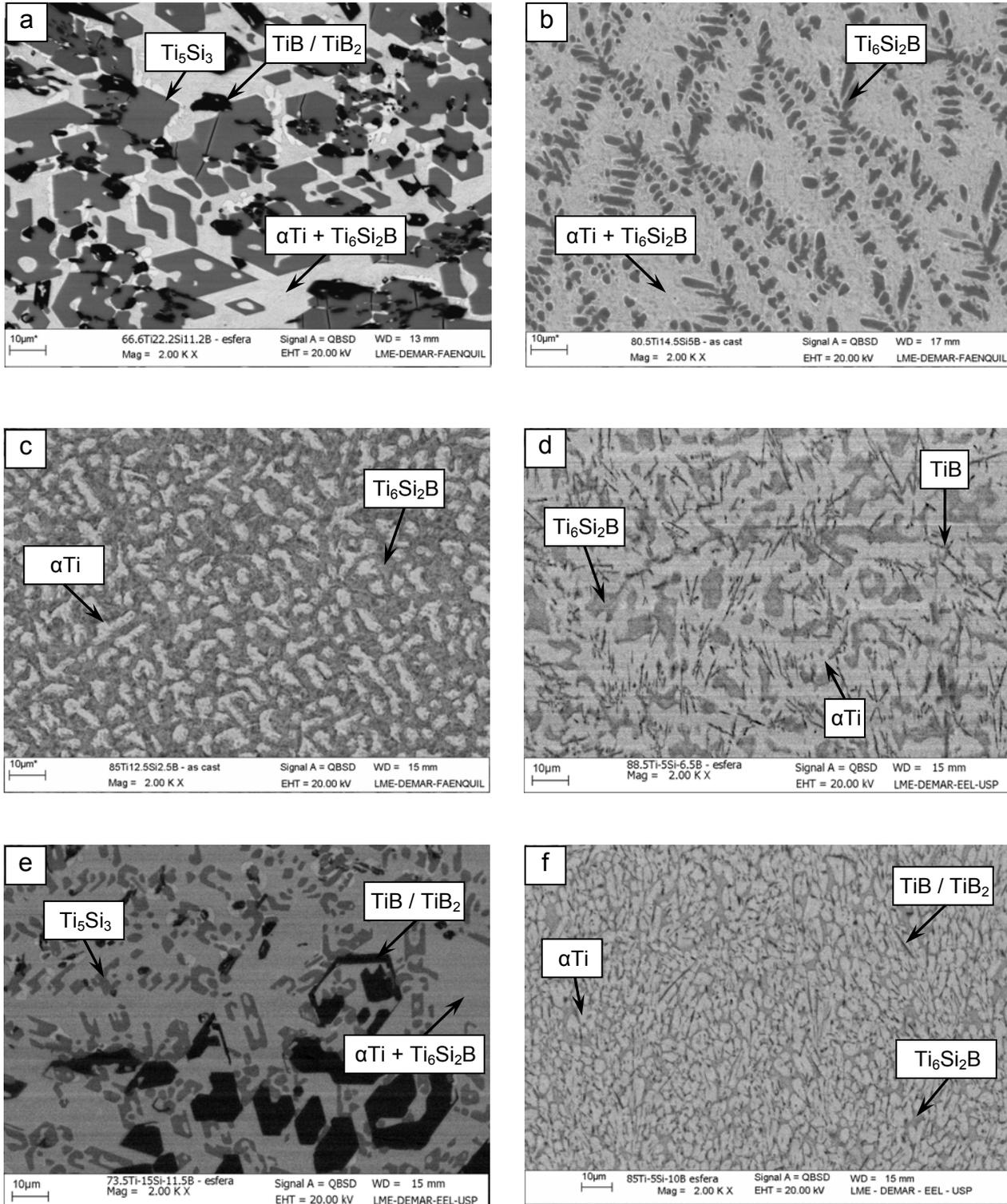
**Figura 4. 5 - Micrografia da liga (18)Ti<sub>76</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>4</sub> (seção da esfera)**

Para as ligas (esferas) que se encontravam em um mesmo campo, com relação à seção isotérmica a 1250 ° C (Figura 4.1), suas composições dentro do mesmo campo são próximas. Sendo assim estas apresentaram as mesmas fases nas microestruturas, resultando apenas em diferentes quantidades e tamanho destas fases. A Tabela 4.2 mostra as fases presentes nas diferentes ligas (esferas) com base nos resultados de DRX e MEV.

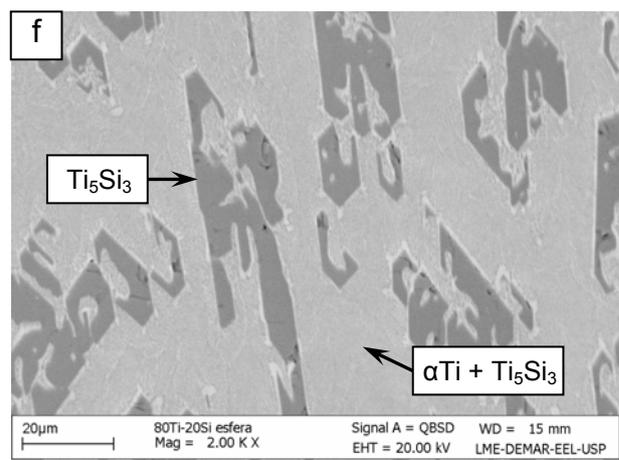
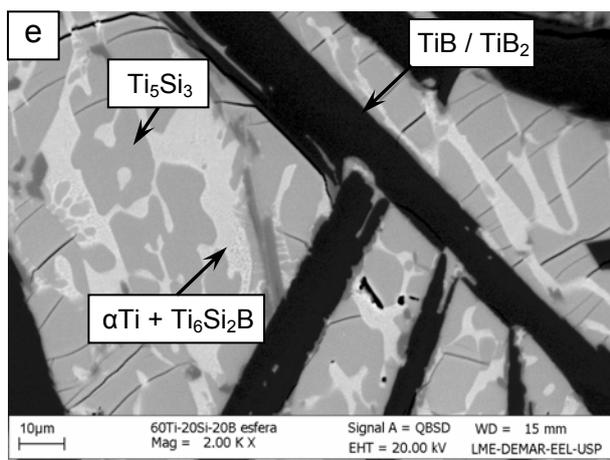
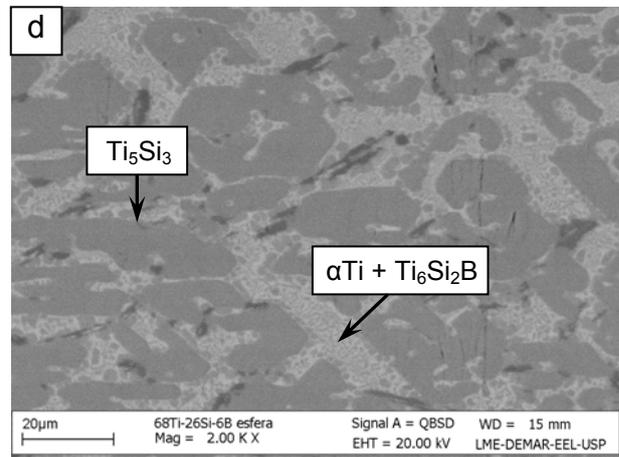
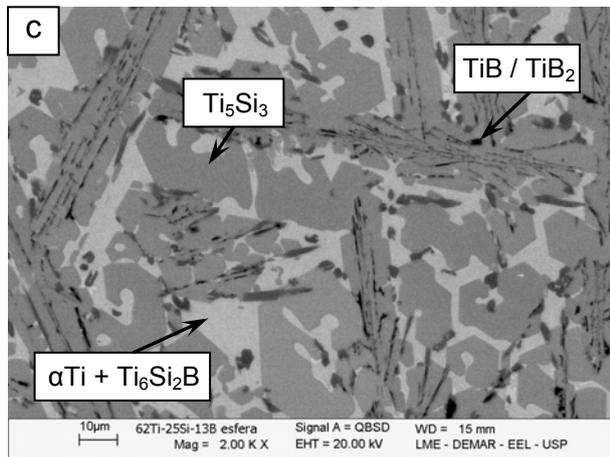
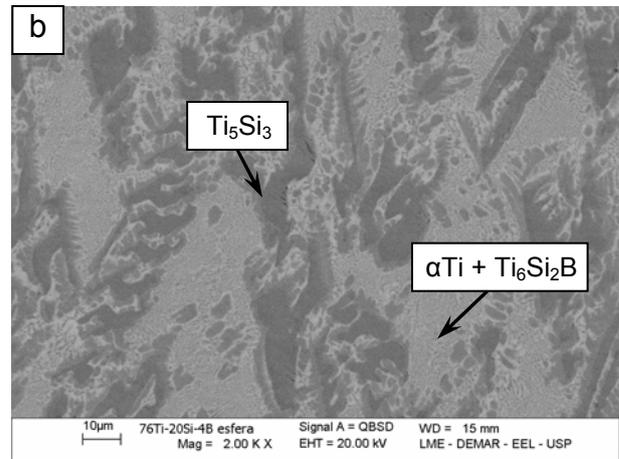
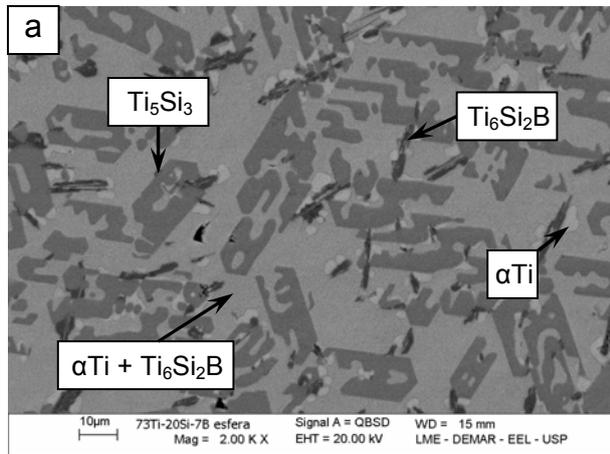
**Tabela 4. 2 – Fases presente nas composições de liga com base nos resultados de DRX e MEV das esferas.**

Nº	Composição (% at)	Fases	Nº	Composição (% at)	Fases
1	Ti <sub>66,6</sub> Si <sub>22,2</sub> B <sub>11,2</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	15	Ti <sub>85</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>10</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
2	Ti <sub>68</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>12</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
3	Ti <sub>65</sub> Si <sub>23</sub> B <sub>12</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	17	Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
4	Ti <sub>69,5</sub> Si <sub>21,5</sub> B <sub>9</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
5	Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
6	Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	20	Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	21	Ti <sub>68</sub> Si <sub>26</sub> B <sub>6</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
8	Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	22	Ti <sub>69</sub> Si <sub>28</sub> B <sub>3</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	23	Ti <sub>78</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>2</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
10	Ti <sub>63,5</sub> Si <sub>27</sub> B <sub>9,5</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	24	Ti <sub>67,5</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>20</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
11	Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	25	Ti <sub>60</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>20</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
12	Ti <sub>88,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>6,5</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	26	Ti <sub>85</sub> Si <sub>15</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
13	Ti <sub>73,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>11,5</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
14	Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B			

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam micrografias de esferas para diversas composições.



**Figura 4. 6 - Micrografias das esferas. a- (1) $\text{Ti}_{66,6}\text{Si}_{22,2}\text{B}_{11,2}$ ; b- (7) $\text{Ti}_{80,5}\text{Si}_{14,5}\text{B}_5$ ; c- (8) $\text{Ti}_{85}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{2,5}$ ; d- (12) $\text{Ti}_{88,5}\text{Si}_5\text{B}_{6,5}$ ; e- (13) $\text{Ti}_{73,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{11,5}$ ; f- (15) $\text{Ti}_{85}\text{Si}_5\text{B}_{10}$ .**



**Figura 4. 7 - Micrografias das esferas. a- (17)Ti<sub>73</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>7</sub>; b- (18)Ti<sub>76</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>4</sub>; c- (20)Ti<sub>62</sub>Si<sub>25</sub>B<sub>13</sub>; d- (21)Ti<sub>68</sub>Si<sub>26</sub>B<sub>6</sub>; e- (25)Ti<sub>60</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>20</sub>; f- (27)Ti<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>.**

De uma forma geral, as fases presentes nas diversas ligas (esferas) estão de acordo com a proposta de Ramos *et al.* (2001) para projeção liquidus do sistema Ti-Si-B, onde as ligas (lingotes,  $m \approx 10g$ ) também foram produzidas via fusão a arco.

#### **4.2. – Ligas Ti-Si-B via solidificação rápida.**

Experimentos iniciais foram realizados no intuito de definir os parâmetros ideais para produção dos discos SR variando tempo de permanência no interior da bobina (aquecimento e levitação). Os tempos foram com intervalos de 10 a 60s e os discos SR foram caracterizados via DRX e MEV. Mas para todos os experimentos relacionados com o tempo, os melhores resultados foram obtidos no tempo de 60s, onde observou-se formação de microestruturas mais refinadas. Por estes motivos adotamos o tempo de permanência no interior da bobina de 60s para confecção dos discos SR e serão estes os que utilizaremos de referência para apresentação de nossos resultados.

Os discos SR apresentaram aproximadamente 20mm de diâmetro e 50 $\mu$ m de espessura. Não observou-se aderência das ligas nos discos de Cu e para todas as composições foi possível a confecção dos discos SR com sucesso.

Três tipos de microestruturas foram observadas nos discos SR, sendo uma do tipo cristalina, outra amorfa e a terceira com nanocristais dispersos em matriz amorfa. Os critérios de caracterização de microestrutura amorfa foram definidos em função dos resultados de difração de elétrons onde os discos SR apresentavam apenas a formação de um halo sem presença de difração de cristais e dos resultados de DRX com formação de uma única reflexão larga e de baixa intensidade. Para os critérios de nanocristais dispersos em matriz amorfa considerou-se microestruturas que apresentaram tamanhos de cristais inferiores a 200nm observados via MET, um halo com presença de difração de cristais dispersos no padrão de difração de elétrons e a formação de uma reflexão larga, de baixa intensidade, com sinais de reflexões ao longo desta reflexão através do DRX. A

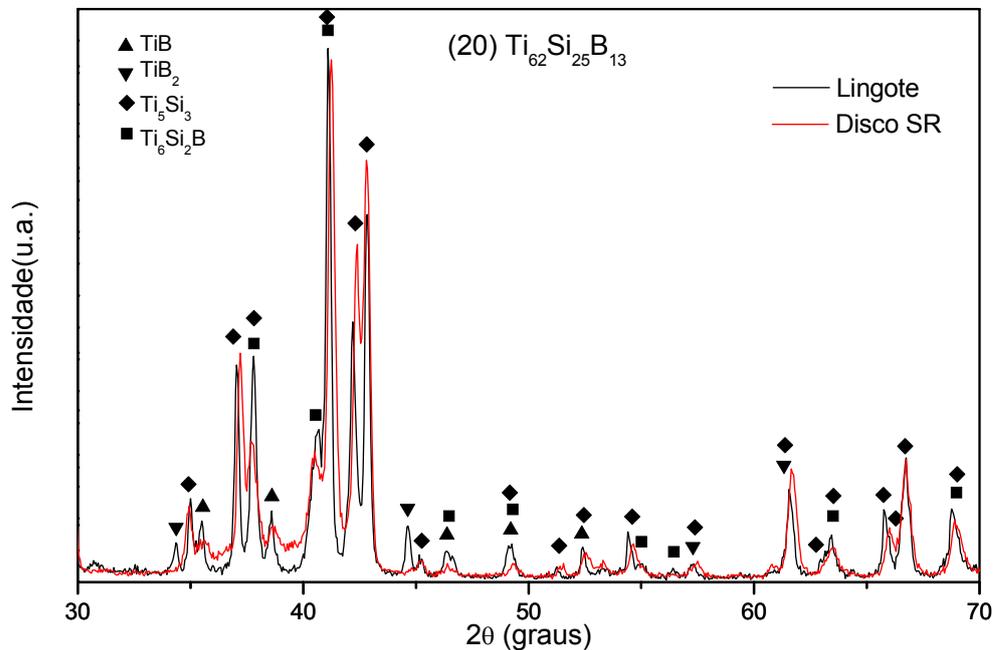
Tabela 4.3 apresenta as microestruturas e fases presentes nas diferentes ligas com base nos resultados de DRX, MEV e MET dos discos SR.

**Tabela 4. 3 - Microestruturas e fases presentes nas composições de ligas com base nos resultados de DRX, MEV e MET dos discos SR.**

Nº	Composição (% at)	Microestrutura	Fases	Nº	Composição (% at)	Microestrutura	Fases
1	Ti <sub>66,6</sub> Si <sub>22,2</sub> B <sub>11,2</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	15	Ti <sub>85</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>10</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti
2	Ti <sub>68</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>12</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada
3	Ti <sub>65</sub> Si <sub>23</sub> B <sub>12</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	17	Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada
4	Ti <sub>69,5</sub> Si <sub>21,5</sub> B <sub>9</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada
5	Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada
6	Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada	20	Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub>	Cristalina	TiB+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	Amorfa	Indeterminada	21	Ti <sub>68</sub> Si <sub>26</sub> B <sub>6</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
8	Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	22	Ti <sub>69</sub> Si <sub>28</sub> B <sub>3</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada	23	Ti <sub>78</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>2</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
10	Ti <sub>63,5</sub> Si <sub>27</sub> B <sub>9,5</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+TiB+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	24	Ti <sub>67,5</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>20</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
11	Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub>	Cristalina	$\beta$ Ti <sub>(ss)</sub> + $\alpha$ Ti+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	25	Ti <sub>60</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>20</sub>	Cristalina	TiB+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
12	Ti <sub>88,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>6,5</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti	26	Ti <sub>85</sub> Si <sub>15</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada
13	Ti <sub>73,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>11,5</sub>	Cristalina	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	Nanocristalina com matriz amorfa	Indeterminada
14	Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	Amorfa	Indeterminada				

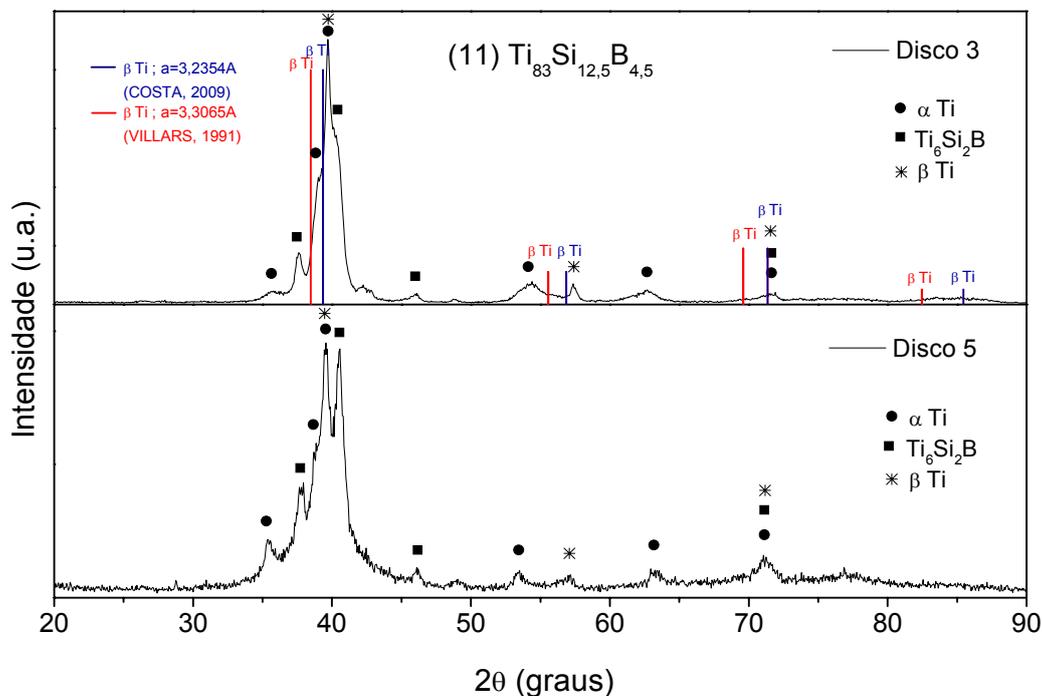
Para todas as composições de liga foi possível observar um refinamento nas microestruturas dos discos SR comparado às microestruturas das esferas, como era esperado (item 1 e item 2.2.2). Para os discos SR que se apresentaram cristalinos, as reflexões das suas fases nos difratogramas de DRX mostraram um pequeno deslocamento  $2\theta$  de aproximadamente + 0,15 graus (KRAUS, 1996; VILLARS, 1991) com aumento da largura a meia altura das reflexões comparada às reflexões do material das esferas, indicando ter ocorrido o refinamento da microestrutura. A

Figura 4.8 mostra difratogramas de raios X do lingote e disco SR da liga  $(20)\text{Ti}_{62}\text{Si}_{25}\text{B}_{13}$ .



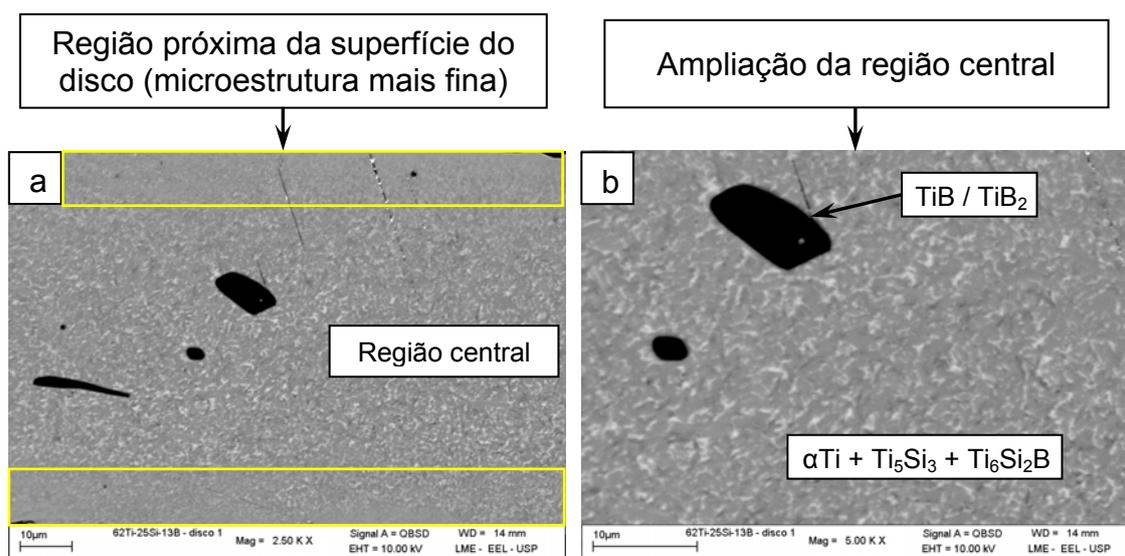
**Figura 4. 8 – Difratogramas de raios X do lingote e disco SR da liga  $(20)\text{Ti}_{62}\text{Si}_{25}\text{B}_{13}$ .**

A liga (11)  $\text{Ti}_{83}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{4,5}$ , em particular, apresentou em todos os discos SR as fases  $\beta\text{Ti}_{ss} + \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ , mas para a fase  $\beta\text{Ti}_{ss}$ , o deslocamento  $2\theta$  foi de aproximadamente + 1,5 graus. Segundo Costa *et al.* (2009) para uma composição de liga  $\text{Ti}_{87}\text{Si}_{13}$  produzida via splat cooling os mesmos observaram a formação das fases  $\beta\text{Ti}_{ss} + \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$  onde para a fase  $\beta\text{Ti}_{ss}$  (metaestável) os resultados de DRX indicaram redução de 2,15% em seu parâmetro de rede ( $a \approx 3,2354\text{Å}$ ), o que mostra concordância na ocorrência nos resultados de deslocamento dos picos  $2\theta$  para este disco SR. A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de DRX de dois discos SR (3 e 5) da liga (11)  $\text{Ti}_{83}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{4,5}$  juntamente com a indexação de padrões de difração da fase  $\beta\text{Ti}_{ss}$  (KRAUS, 1996; VILLARS, 1991).



**Figura 4. 9 – Difratomogramas de DRX dos discos SR (3 e 5) da liga (11)  $Ti_{83}Si_{12,5}B_{4,5}$ .**

Também é possível observarmos nas seções dos discos SR regiões de microestrutura mais fina próximas das superfícies e uma outra região distinta na região central. Isto deve estar relacionado ao fato que as regiões próximas das superfícies sofrem maiores taxas de resfriamento. A Figura 4.10 mostra micrografias da seção do disco SR da liga (20)  $Ti_{62}Si_{25}B_{13}$ .



**Figura 4. 10 - Micrografias da seção do disco SR da liga (20)  $Ti_{62}Si_{25}B_{13}$ . (a) seção transversal completa a 2500X; (b) 5000X.**

É possível verificar que após a solidificação rápida, algumas ligas apresentaram as mesmas fases presentes nas esferas. Entretanto, para algumas ligas observou-se a supressão dos boretos  $TiB$  /  $TiB_2$  e das fases  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_6Si_2B$ . Nenhuma composição apresentou aumento da quantidade ou nova fase, mas apenas supressão.

Tendo em vista que em algumas ligas não foi possível a identificação de difrações características de materiais cristalinos através de DRX, sugerindo possível amorfização ou um material nanocristalino, realizamos análises por difração de elétrons e imagens de alta-resolução (MET), de forma a determinar sua microestrutura em termos de cristalinidade.

As Figuras 4.11 a 4.16 mostram difratogramas de raios X de algumas esferas e respectivos discos SR das ligas que apresentaram possível presença de microestrutura amorfa / nanocristalina com matriz amorfa. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram as micrografias de MET (alta-resolução ou campo claro) de discos SR com suas respectivas difrações de elétrons.

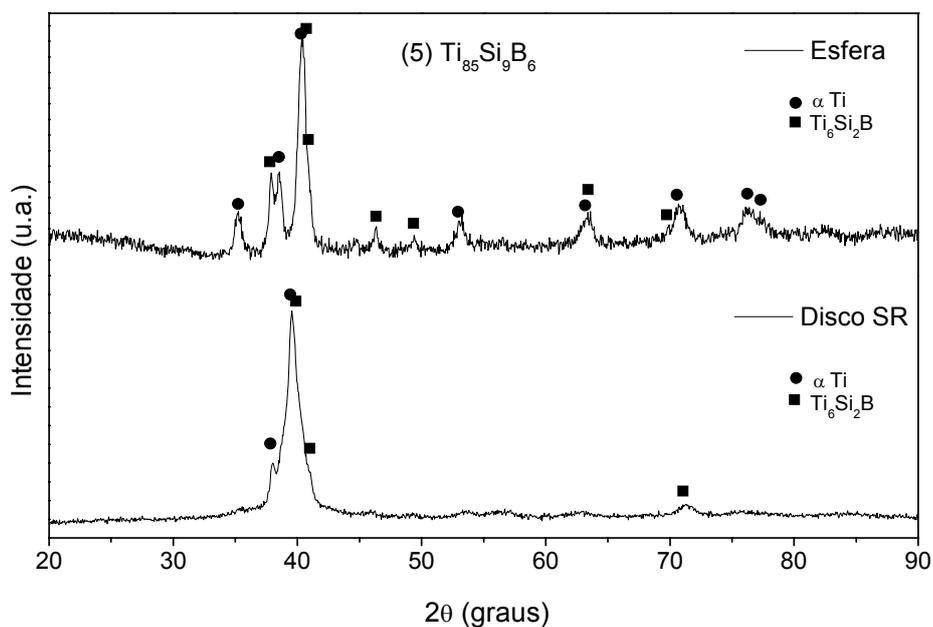


Figura 4. 11 - Difratoigramas de raios X da esfera e disco SR da liga  $(5)\text{Ti}_{85}\text{Si}_9\text{B}_6$ .

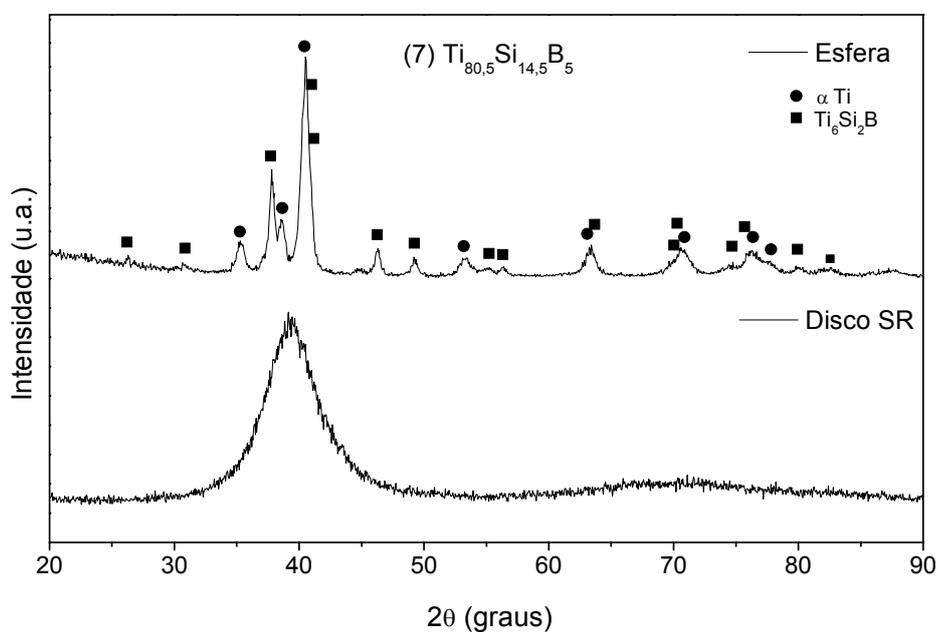


Figura 4. 12 - Difratoigramas de raios X da esfera e disco SR da liga  $(7)\text{Ti}_{80,5}\text{Si}_{14,5}\text{B}_5$ .

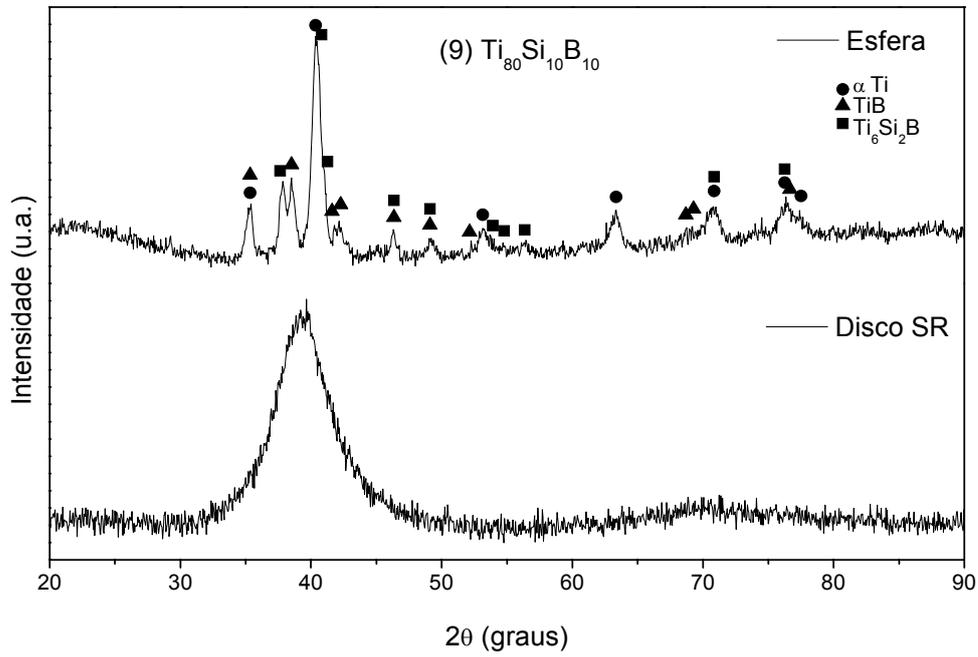


Figura 4. 13 - Difratoogramas de raios X da esfera e disco SR da liga  $(9)\text{Ti}_{80}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ .

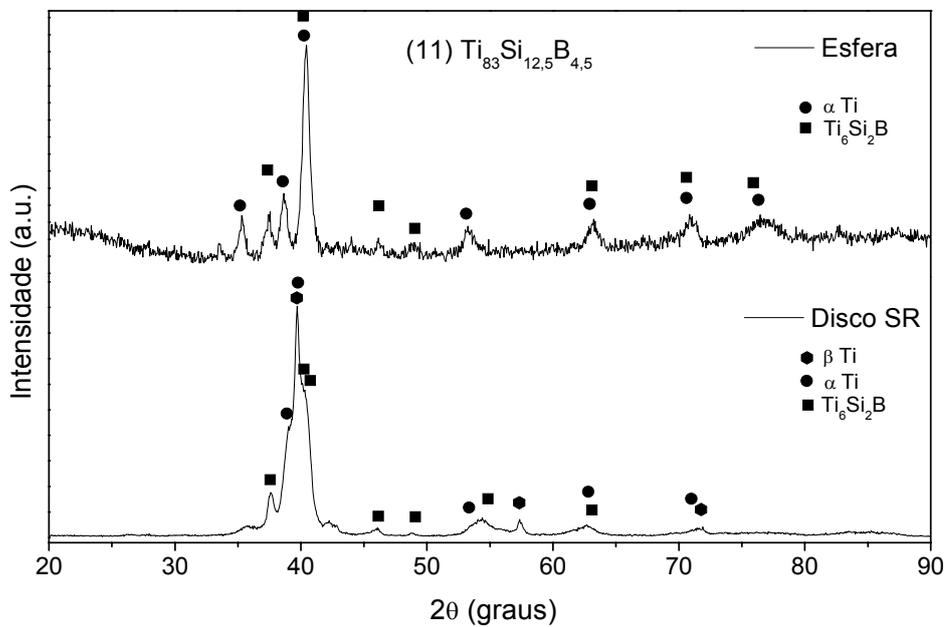


Figura 4. 14 - Difratoogramas de raios X da esfera e disco SR da liga  $(11)\text{Ti}_{83}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{4,5}$ .

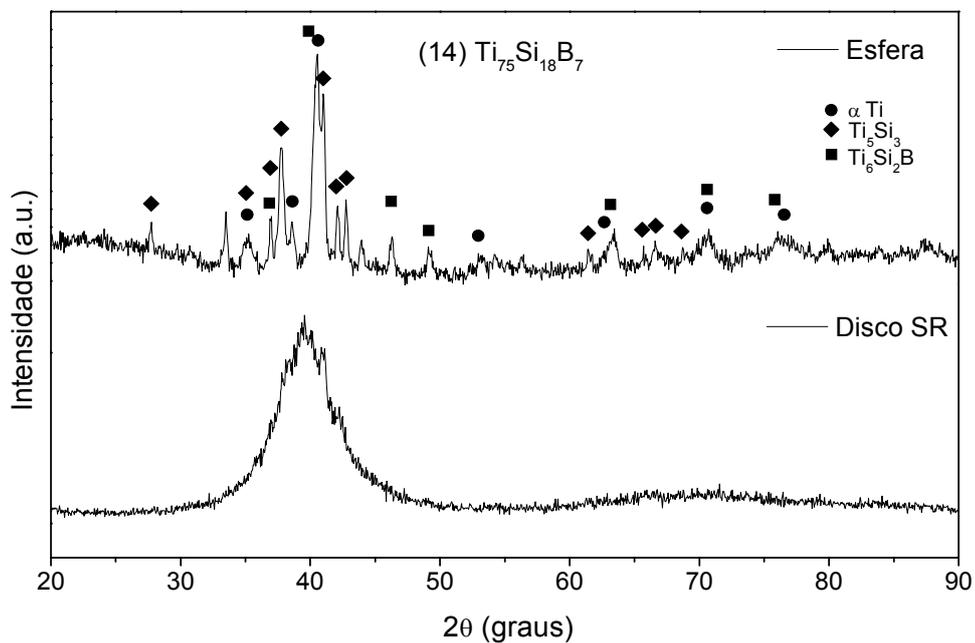


Figura 4. 15 - Difratomogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (14) $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{18}\text{B}_7$ .

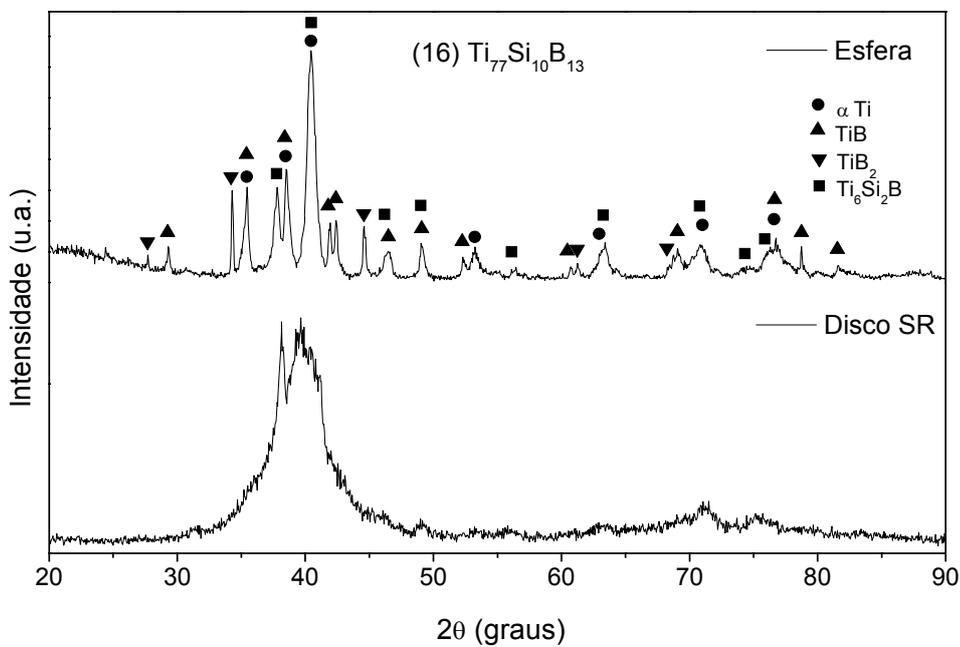
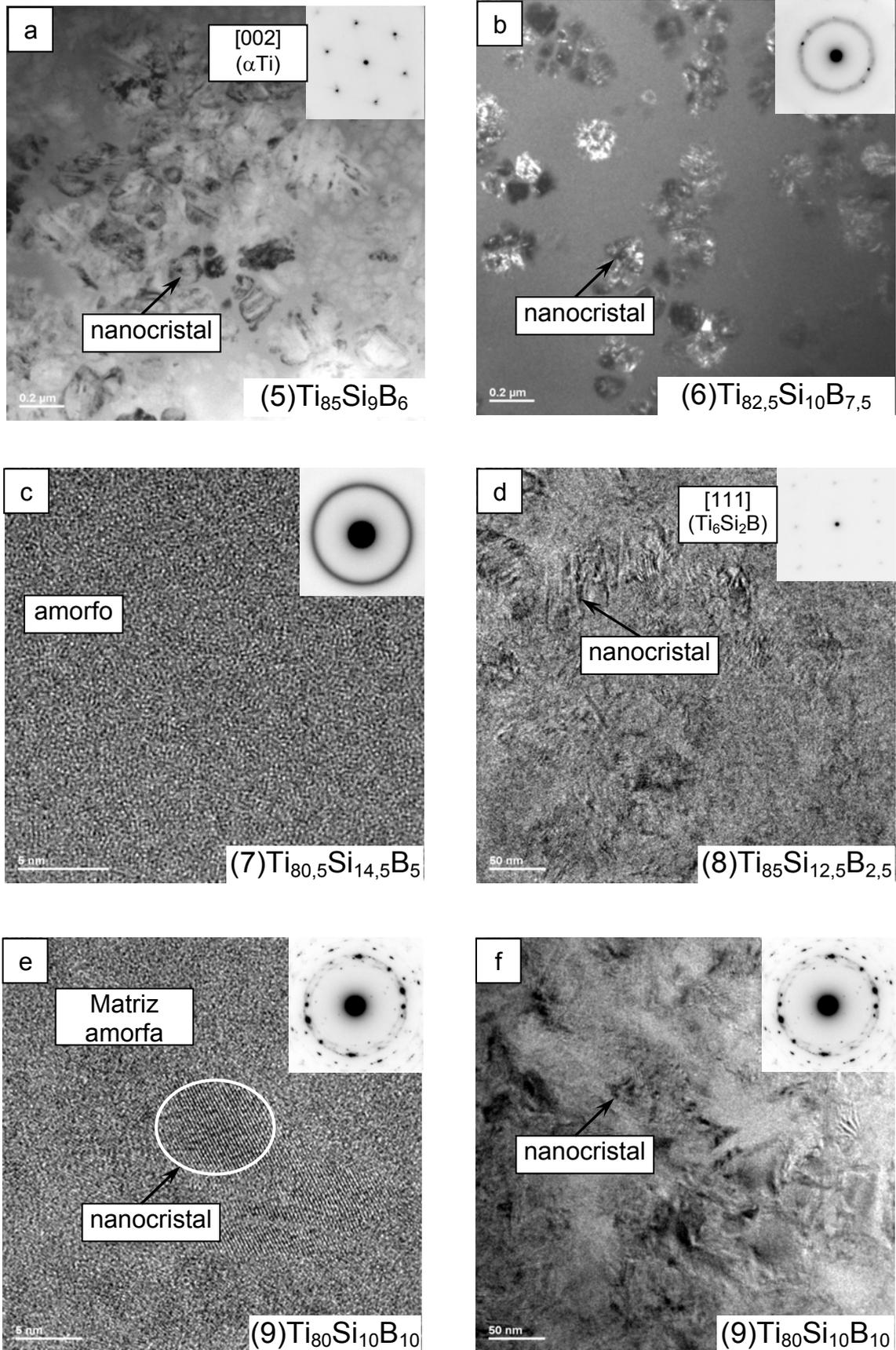
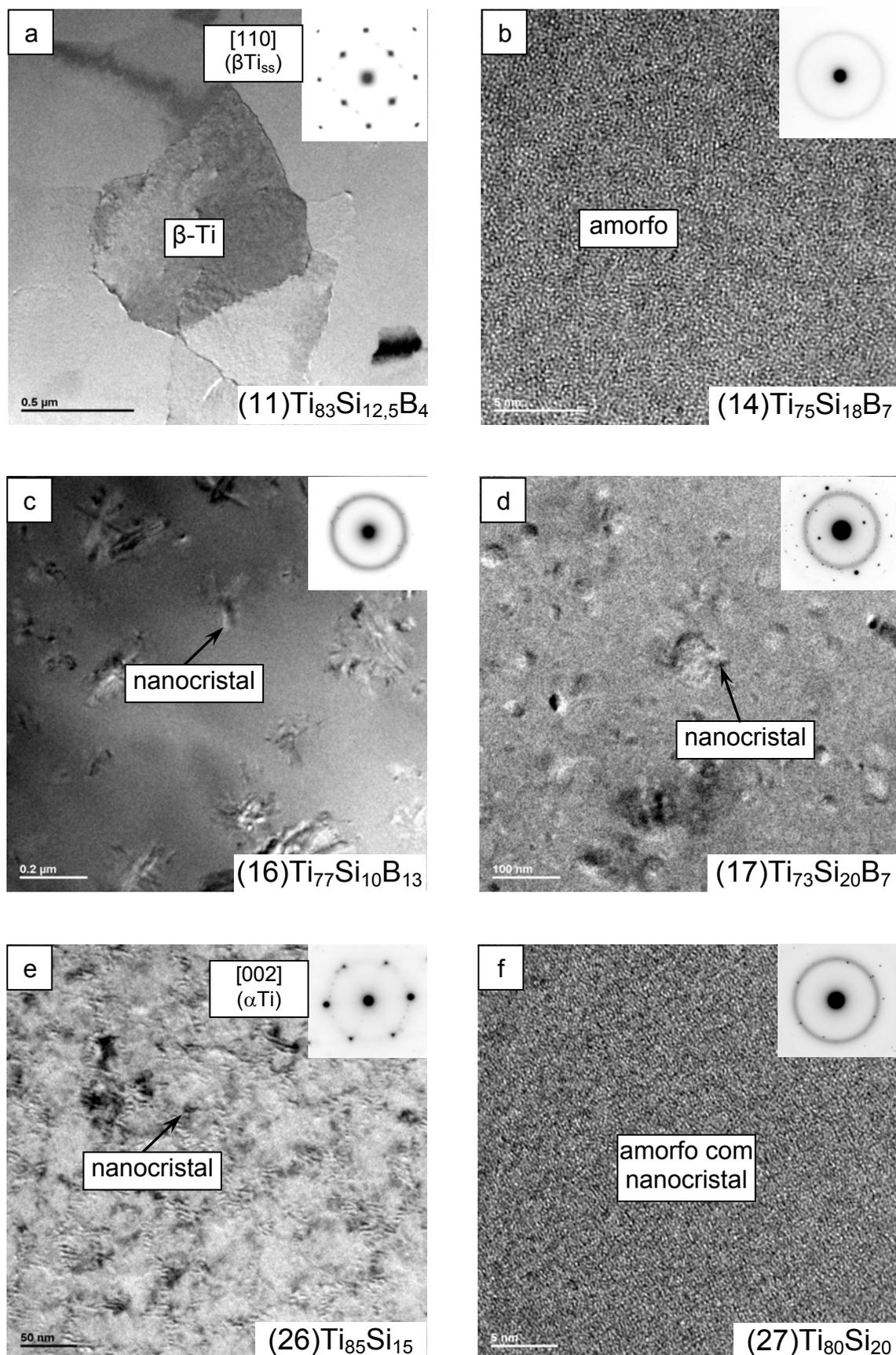


Figura 4. 16 - Difratomogramas de raios X da esfera e disco SR da liga (16) $\text{Ti}_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ .



**Figura 4. 17 - Micrografias de MET (alta-resolução ou campo claro) dos discos SR. a-  $(5) \text{Ti}_{85}\text{Si}_9\text{B}_6$ ; b-  $(6) \text{Ti}_{82,5}\text{Si}_{10}\text{B}_{7,5}$ ; c-  $(7) \text{Ti}_{80,5}\text{Si}_{14,5}\text{B}_5$ ; d-  $(8) \text{Ti}_{85}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{2,5}$ ; e-  $(9) \text{Ti}_{80}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$  (alta resolução); f-  $(9) \text{Ti}_{80}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$  (campo claro).**



**Figura 4. 18 - Micrografias de MET (alta-resolução ou campo claro) dos discos SR. a- (11)  $\text{Ti}_{83}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{4,5}$ ; b- (14)  $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{18}\text{B}_7$ ; c- (16)  $\text{Ti}_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ ; d- (17)  $\text{Ti}_{73}\text{Si}_{20}\text{B}_7$ ; e- (26)  $\text{Ti}_{85}\text{Si}_{15}$ ; f- (27)  $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$ .**

Para algumas composições de liga foi possível observar um difratograma de DRX característico de material amorfo sendo o mesmo confirmado pela difração de elétrons via MET (ligas 7 e 14). Para o caso da liga (9)  $Ti_{80}Si_{10}B_{10}$  os resultados de DRX nos mostram forte tendência de material amorfo, mas que através da difração de elétrons via MET nos mostra formação de microestrutura nanocristalina com matriz amorfa. Isto é observado através da comparação entre as Figura 4.12 (liga 7), Figura 4.13 (liga 9), Figura 4.17c (liga 7), Figura 4.17e e Figura 4.17f (liga 9).

Através de nossos estudos as composições de ligas  $Ti_{85}Si_{15}$  e  $Ti_{80}Si_{20}$  após solidificação rápida (“splat cooling”) apresentaram formação de material nanocristalino com matriz amorfa (Figuras 4.18e e 4.18f). Nossos resultados não conferem com os relatos de alguns autores (COSTA, 2009; POLK, 1978; SURYANARAYANA, 1980) cujos resultados indicam formação de materiais com microestruturas do tipo amorfa e cristalina.

A Figura 4.19 é uma proposta de possíveis regiões de amorfização e nanocristais com matriz amorfa na projeção liquidus para ligas do sistema Ti-Si-B.

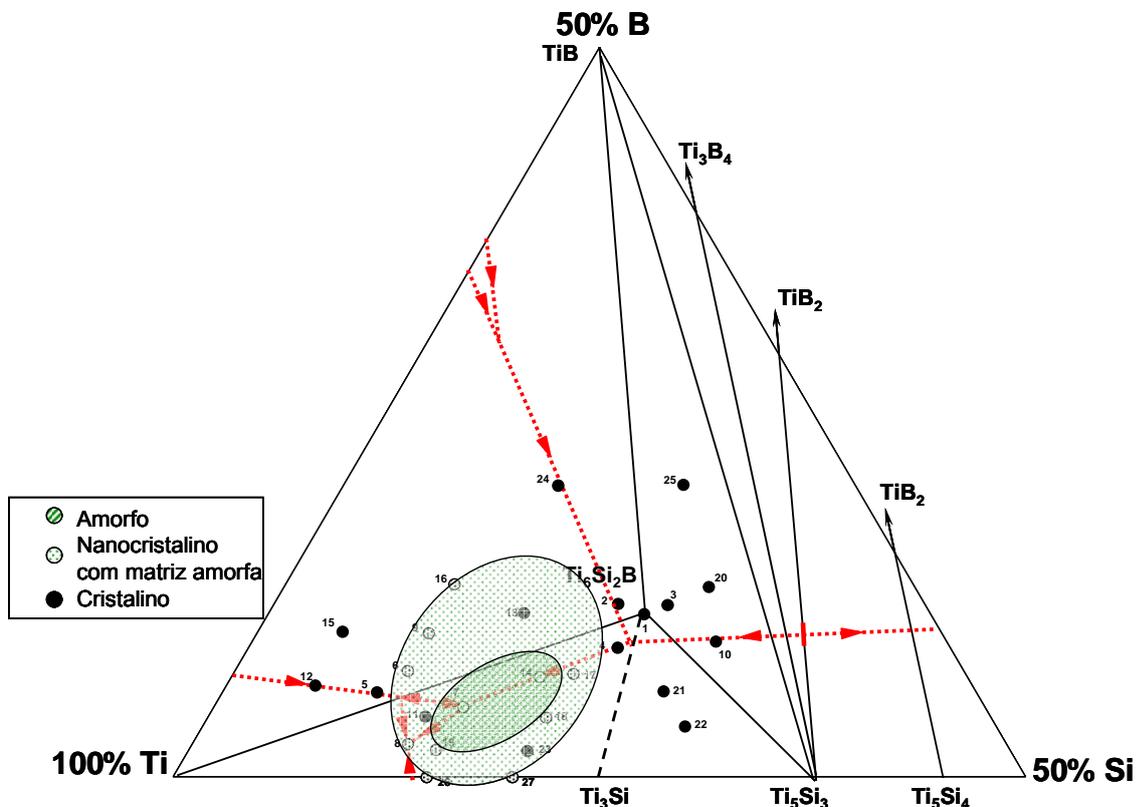
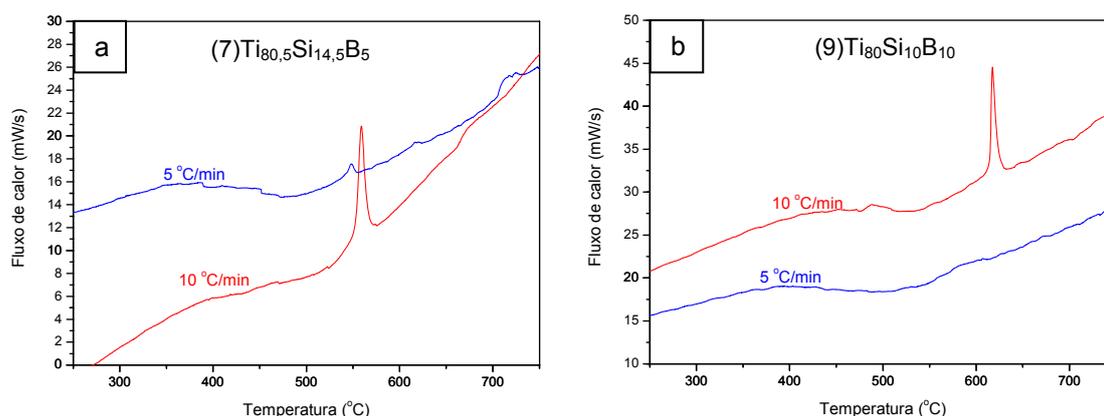


Figura 4. 19 – Seção isotérmica a 1250°C e projeção liquidus (linhas vermelhas) superpostas do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001) com indicação das microestruturas obtidas após solidificação rápida e regiões de amorfização e nanocristais com matriz amorfa.

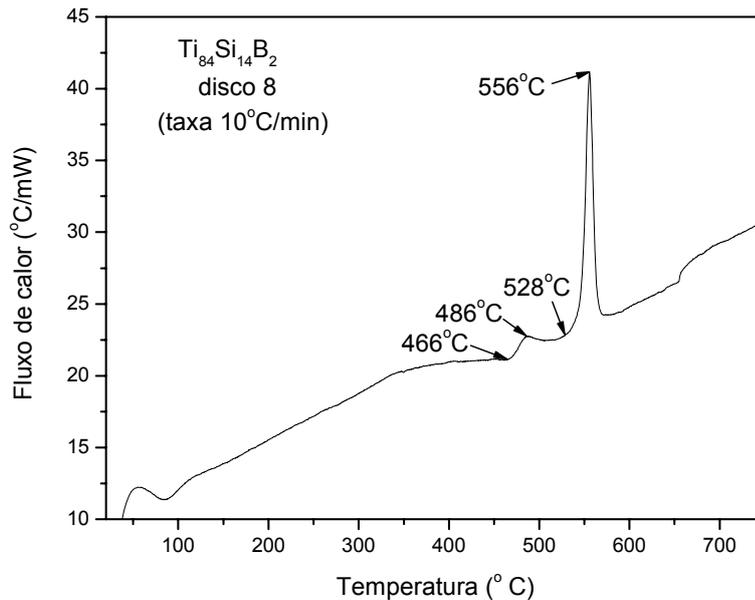
### 4.3.– Análise térmica diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (DTA / DSC).

A Figura 4.19 apresenta os termogramas de DTA dos discos SR nas taxas de 5 e 10°C/min que permitiram a definição da taxa de aquecimento de 10°C/min para a realização dos demais experimentos de DTA e DSC. Para os experimentos realizados na taxa de aquecimento menor (5°C/min) foi possível observar que as temperaturas Tx se encontravam mais baixas e com sinais pouco intensos. A diferença entre as temperaturas relatadas para as diferentes taxas de aquecimento está associada à influência da velocidade no tempo, onde para menores taxas de aquecimento, existe mais tempo de transformações (SPEYER, 1994). Por este motivo adotamos a taxa de 10°C/min para realização dos experimentos e serão estas as que utilizaremos de referência para apresentação de nossos resultados.



**Figura 4. 20 – Termograma de DTA obtidos com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min nos discos SR. (a) (7)Ti<sub>80,5</sub>Si<sub>14,5</sub>B<sub>5</sub> ; (b) (9)Ti<sub>80</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub>.**

Para todas as composições de liga, encontramos apenas um pico de reação exotérmica no intervalo da temperatura ambiente até 750°C. Os nossos resultados de DTA e DSC não nos permitem afirmar se o processo de cristalização ocorreu em mais de um estágio. Com exceção da liga (19) Ti<sub>84</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>2</sub> a qual apresentou um pequeno pico (leve desvio na linha base), mas que deve estar associado a possível presença de núcleos de nanocristais super-resfriados, promovendo um processo de nucleação/crescimento destes nanocristais. A Figura 4.20 apresenta o termograma de DSC do disco SR da liga (19) Ti<sub>84</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>2</sub>.

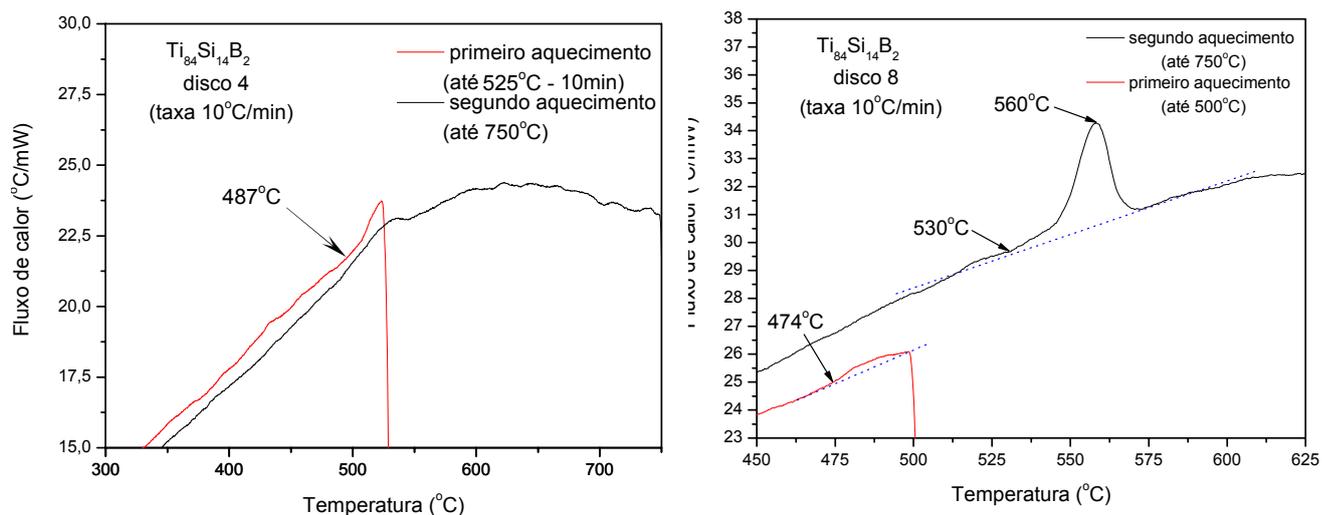


**Figura 4. 21 - Termograma de DSC do disco SR da liga (19)Ti<sub>84</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>2</sub>.**

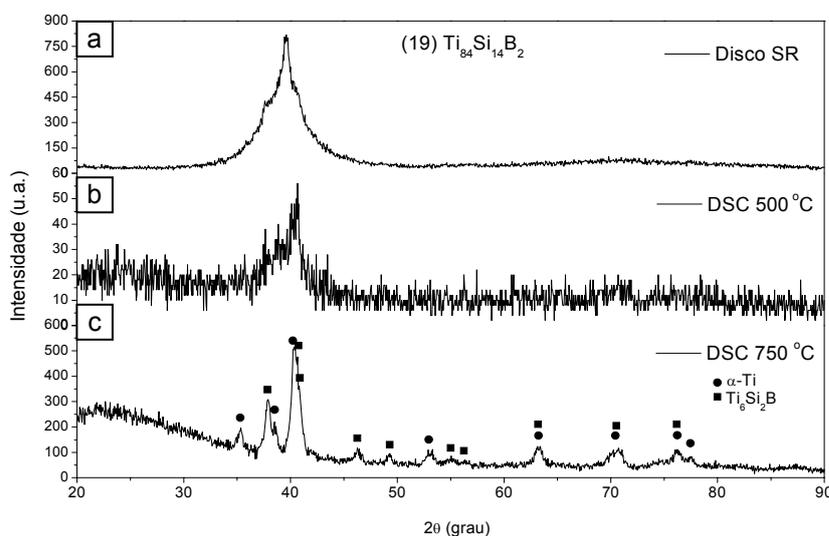
Experimentos adicionais foram realizados com este material de forma a entendermos o significado deste sinal (desvio). Isto consistiu na realização de dois experimentos:

- Experimento 1: realizou-se o primeiro aquecimento até a temperatura entre o final do primeiro pico e início do segundo pico (525°C) onde permaneceu por 10min, sendo resfriado até a temperatura ambiente a 20°C/min. Sem retirar a amostra, realizou-se o aquecimento até a temperatura de 750°C seguido de um resfriamento final a 20 °C/min até a temperatura ambiente.
- Experimento 2: realizou-se a primeira corrida até a temperatura entre o final do primeiro pico e início do segundo pico (500°C) seguido de um resfriamento natural no interior do equipamento (forno desligado ao atingir 500°C) até temperatura ambiente. A amostra foi retirada e caracterizada via DRX. Para a segunda corrida tomou-se a amostra da primeira corrida e realizou-se um novo experimento até a temperatura de 750°C.

As Figuras 4.21a e 4.21b apresentam os termogramas de DSC dos dois experimentos. A Figura 4.22 apresenta os difratogramas de DRX do disco SR da liga (19)Ti<sub>84</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>2</sub> e dos materiais após cada corrida de DSC do segundo experimento descrito anteriormente.



**Figura 4. 22 - Termogramas de DSC do disco SR da liga (19)Ti<sub>84</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>2</sub>.  
 (a) experimento 1: aquecimento até 525°C-10min e 750°C;  
 (b) experimento 2: duas corridas de aquecimento até 500°C e 750°C.**



**Figura 4. 23 - Difratomogramas de raios X do disco SR da liga (19) Ti<sub>84</sub>Si<sub>14</sub>B<sub>2</sub>  
 (a) disco SR; (b) após primeira corrida de DSC ( $T_{\text{máx}} = 500^{\circ}\text{C}$ ); (c) após segunda  
 corrida de DSC ( $T_{\text{máx}} = 750^{\circ}\text{C}$ ).**

Verificamos através do experimento 1, o qual possui um patamar de 10min na temperatura de  $525^{\circ}\text{C}$ , que o material sofreu cristalização, pois após o segundo aquecimento não foi observado qualquer tipo de reação exotérmica e os resultados de DRX após o experimento confirmaram microestrutura cristalina. Já para o experimento 2, verificamos que para a primeira corrida, o resultado de DSC (Figura 4.21) mostra a presença do pico (desvio) com temperatura inicial de  $474^{\circ}\text{C}$ . Já o resultado do difratograma de DRX do material resultante da primeira corrida (Figura 4.22b) mostra as mesmas reflexões características de material amorfo do disco SR (Figura 4.22a), sugerindo não ter ocorrido mudanças microestruturais significativas até aquela temperatura. Para a segunda corrida pudemos observar através do

termograma de DSC (Figura 4.21) a presença do pico de cristalização sem a presença primeiro pico (desvio), mantendo bom sinal de intensidade e em praticamente mesma temperatura Tx apresentada em experimento de apenas uma corrida (Figura 4.20). O resultado de DRX (Figura 4.22c) do material resultante após a segunda corrida confirma sua cristalização com a formação das fases  $\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ . Assim, assumimos que este pico (desvio) foi reflexo de um processo de nucleação/crescimento de nanocristais e que as cristalizações para todas as composições tenha ocorrido num único valor de temperatura (Tx).

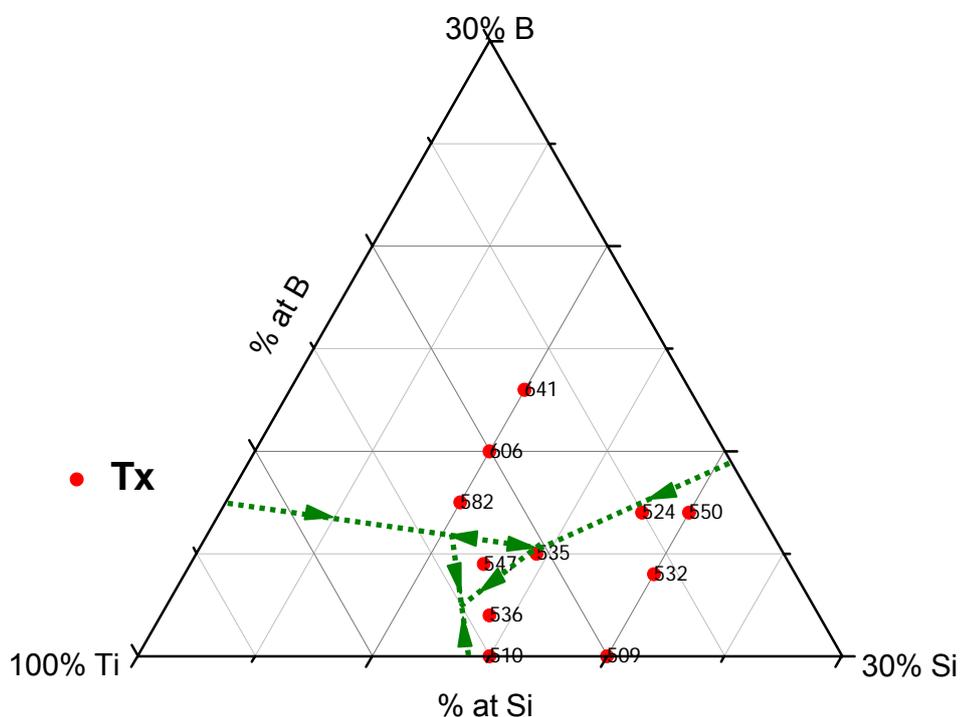
#### 4.3.1. – Temperatura de cristalização (Tx).

A Tabela 4.4 mostra os valores de Tx inicial e final dos discos SR e as fases presentes após cristalização nos experimentos de DTA e DSC.

**Tabela 4. 4 - Temperaturas de cristalização (Tx) inicial e final dos discos SR e as fases obtidas após experimentos de DTA e DSC.**

Nº	Composição (% at.)	Tx (DTA)	Tx (DSC)	Fases após cristalização
6	Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub>	582 ~ 612	----	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	535 ~ 560	535 ~ 560	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	606 ~ 616	579 ~ 611	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
11	Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub>	547 ~ 567	----	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
14	Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	524 ~ 570	533 ~ 565	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	641 ~ 647	----	$\alpha\text{Ti} + \text{TiB} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
17	Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub>	550 ~ 608	----	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>	532 ~ 567	536 ~ 566	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	536 ~ 558	546 ~ 560	$\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$
26	Ti <sub>85</sub> Si <sub>15</sub>	510 ~ 557	----	$\alpha\text{Ti} + \text{T}_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$
27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	509 ~ 551	----	$\alpha\text{Ti} + \text{T}_3\text{Si} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$

A Figura 4.23 mostra os valores de temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) obtidos para os discos SR na projeção liquidus do sistema Ti-Si-B.



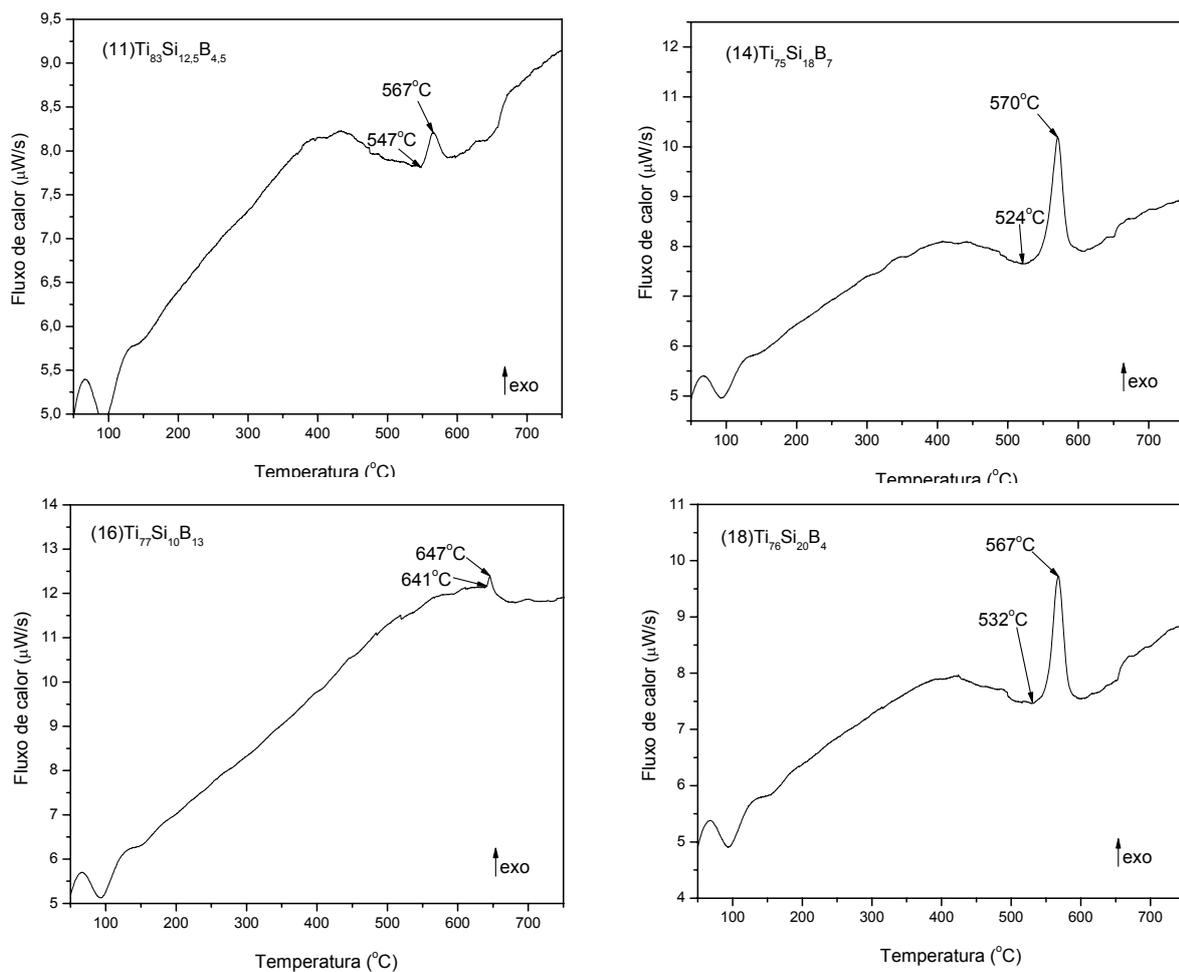
**Figura 4. 24 - Valores de temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) dos discos SR obtidos através de DTA e projeção liquidus (linhas verdes) superposta do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001).**

As temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ ) dos discos SR de composição binária  $Ti_{85}Si_{15}$  e  $Ti_{80}Si_{20}$  foram de 510 e 509°C respectivamente. Para ambos os discos após cristalização foi observada a presença das fases  $\alpha Ti$ ,  $Ti_5Si_3$  e  $Ti_3Si$ .

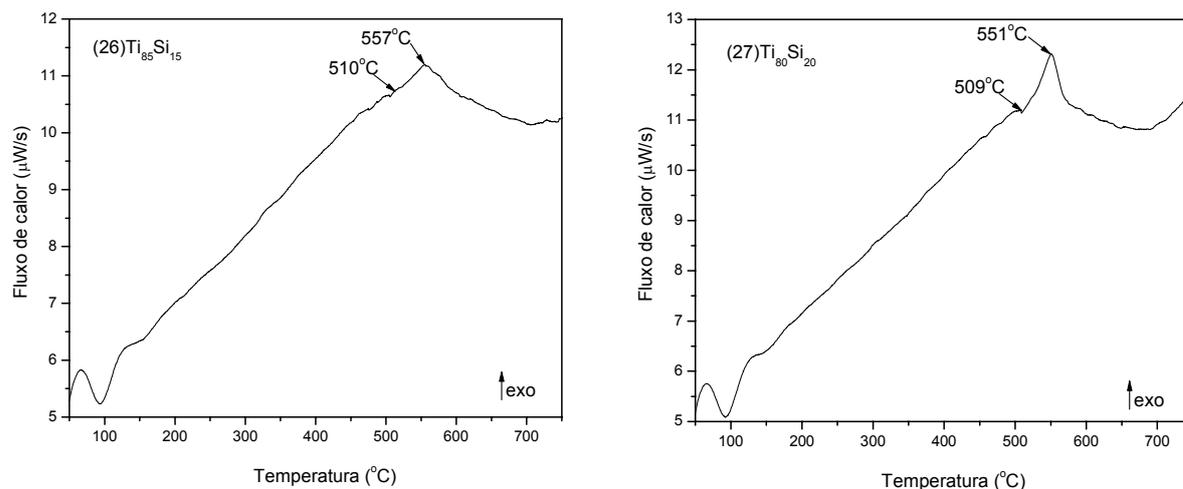
Segundo um estudo realizado por Suryanarayana *et al.*(1980) os autores apresentam resultados de cristalização (taxa de aquecimento 5K/min) em dois estágios com temperaturas de cristalização ( $T_x$ ) de 429 e 537°C para a liga de composição  $Ti_{85}Si_{15}$  e 429 e 544°C para a liga  $Ti_{80}Si_{20}$ . No primeiro estágio envolvia a precipitação da fase metaestável bcc  $\beta Ti_{ss}$  e no segundo estágio apresentava a precipitação da fase  $Ti_5Si_3$ , mas não reporta a presença da fase  $Ti_3Si$  como apresentado em nossos resultados. Já Polk *et al.* (1978) apresenta formação de microestrutura cristalina para a liga de composição  $Ti_{85}Si_{15}$  e microestrutura amorfa para a liga de composição  $Ti_{80}Si_{20}$  com temperatura de cristalização ( $T_x$ ) de 594°C (taxa de aquecimento 80 K/min), mas não é informado quais fases foram formadas após cristalização. Conforme já mencionado anteriormente (item 4.3), os nossos

resultados de DTA e DSC não nos permitem afirmar se o processo de cristalização ocorreu em mais de um estágio.

A Figura 4.24 apresenta alguns termogramas de DTA obtidos para os discos SR de composição ternária e a Figura 4.25 dos discos SR de composição binária do sistema em estudo.



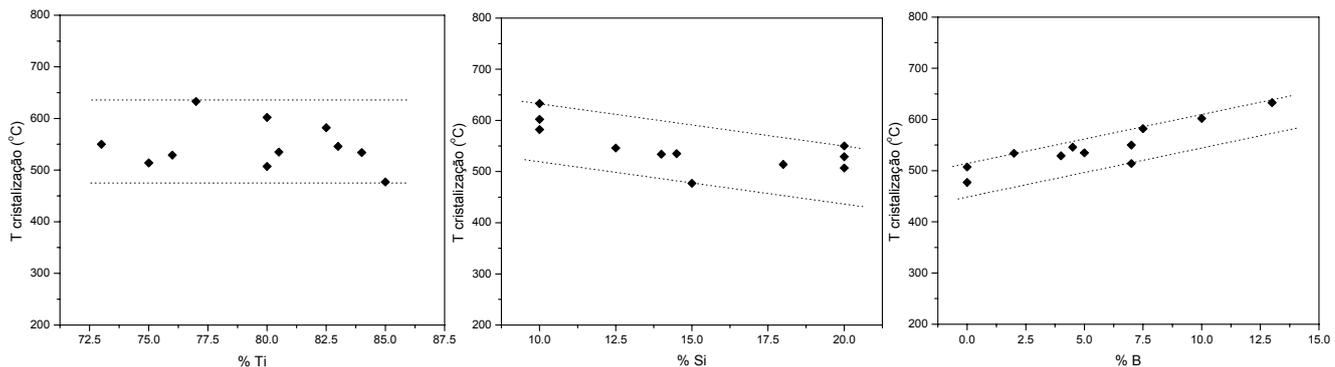
**Figura 4. 25 – Termogramas de DTA de discos SR das ligas do sistema Ti-Si-B.**



**Figura 4. 26 – Termogramas de DTA de discos SR das ligas binárias Ti-Si.**

Para as ligas de composição ternária (Ti-Si-B) os valores de temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) determinados ficaram na faixa de 524 a 641 °C. Após DTA / DSC as ligas apresentaram-se cristalinas e basicamente formadas por 2 ou 3 fases dentre as seguintes:  $\alpha$ Ti; Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B; Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; Ti<sub>3</sub>Si e TiB.

Segundo um estudo realizado por Inoue *et al.* (1978) ligas X-Si-B (X: Fe, Ni, Co) foram obtidas com microestruturas amorfas em faixas composicionais de 20 a 30% de metalóide (Si+B), tendo observado as mais baixas temperaturas de cristalização para esta faixa de composição. Já para as ligas Ti-Si-B desenvolvidas neste trabalho, os resultados de microestrutura amorfa compreendem uma faixa composicional de metalóides (Si+B) entre 16 e 25%. Para estas ligas, verificamos proximidade nos valores de  $T_x$ , mas não foram exatamente as que apresentaram os menores valores de  $T_x$ . Observamos que existe uma tendência no aumento de  $T_x$  em função do aumento da concentração atômica de Boro e uma diminuição de  $T_x$  em função do aumento da concentração de Si na composição dos discos SR, de forma que o mesmo não foi observado com relação à fração de Ti. A Figura 4.26 mostra os gráficos de temperatura de cristalização em função da fração dos elementos químicos presente na composição dos discos SR.



**Figura 4. 27 – Temperatura de início de cristalização (Tx) em função da % de Ti, Si e B na composição das ligas.**

Naka *et al.* (1979) discute o efeito do tipo e quantidade de elementos metalóides como aditivos ternários em ligas binárias amorfas a base de Fe. Eles observaram que o aumento no teor de B, C, Si e Ge nas ligas promoveu aumento nos valores de Tx das ligas. Já através de um estudo realizado por Funakoshi *et al.* (1976) relativo à dependência composicional da temperatura de cristalização em ligas amorfas de Co-Si-B os resultados indicam que a quantidade de metalóides na composição da liga também promove um aumento de Tx das ligas. Em nosso trabalho verificamos apenas aumento de Tx com o aumento de B na composição da liga, mas quando aumentamos Si e B não verificamos variação significativa nos valores de Tx (Figura 4.26 - %Ti) , mostrando não estar de acordo com os demais estudos citados anteriormente em outras composições de liga.

#### **4.4. – Difratomia de raios X Síncrotron (DRXS) em função da temperatura.**

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam alguns espectros de DRXS de discos de composição ternária Ti-Si-B.

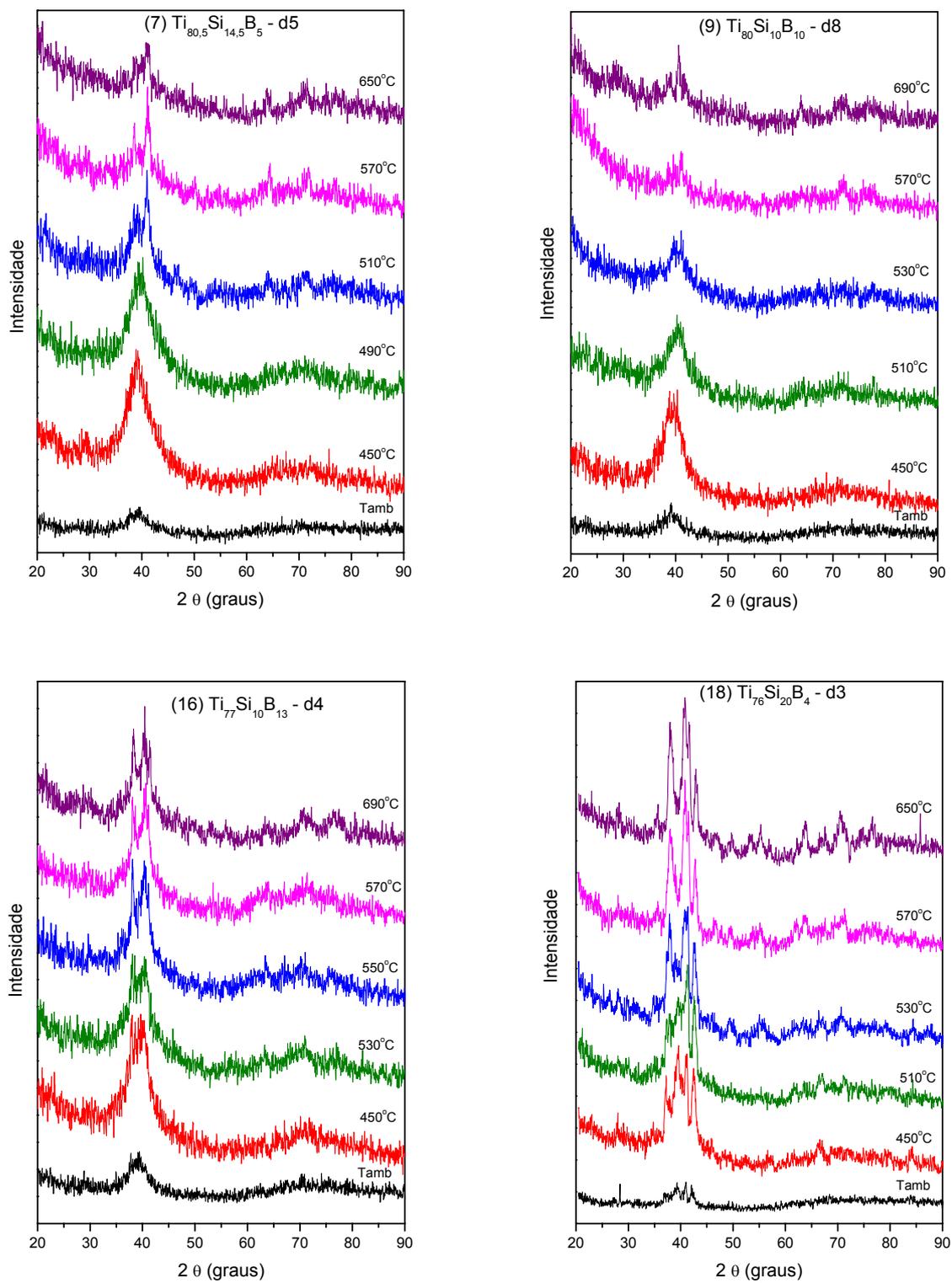
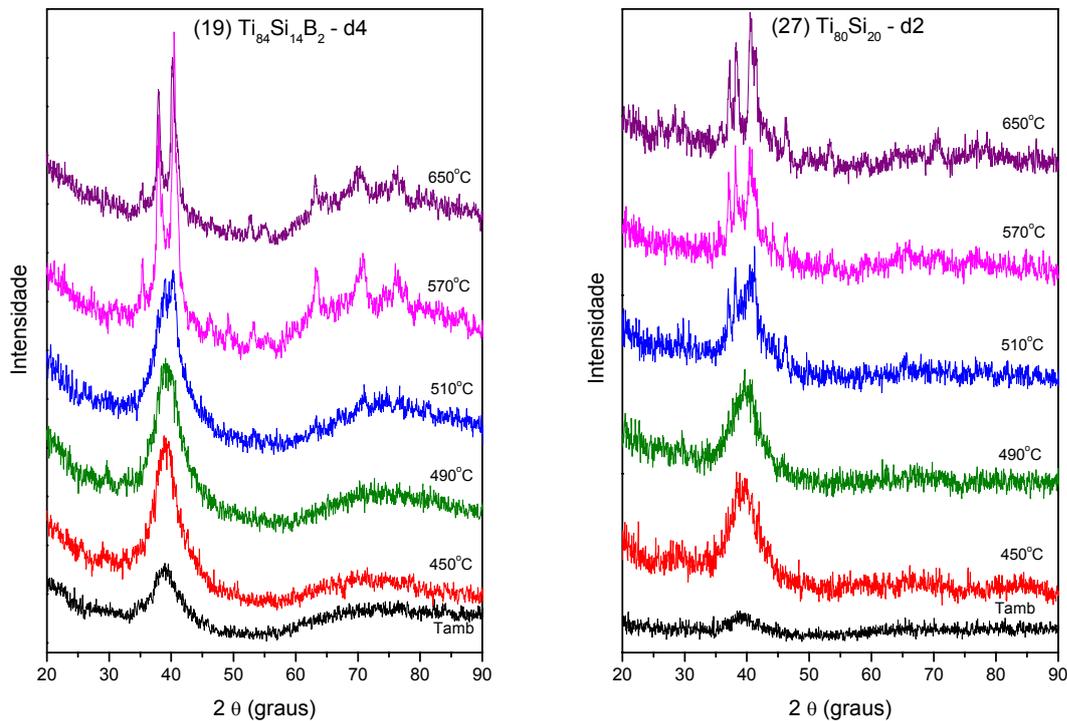


Figura 4. 28 – Difratoqramas de DRXS das ligas do sistema Ti-Si-B.



**Figura 4. 29 - Difratoformas de DRXS das ligas do sistema Ti-Si-B.**

Mesmo com a utilização de DRXS, os difratogramas mostraram-se ruidosos, mas nos permitiram determinar a temperatura de cristalização dos materiais analisados.

A Tabela 4.5 mostra os valores da primeira temperatura de medida onde observou-se picos referente à material cristalino de acordo com as medidas via DRXS. Apresenta também a temperatura de cristalização (Tx) inicial e final dos discos SR das análises de DTA e as fases presentes após as medidas de DRXS.

**Tabela 4. 5 – Valores da primeira temperatura de medida onde observou-se picos referente à material cristalino, de acordo com as medidas via DRXS, temperatura de cristalização (Tx) inicial e final dos discos SR das análises de DTA, fases presentes após as medidas de DRXS.**

Nº	Composição (% at)	Tx (DTA)	Tx (DRXS)	Fases após DRXS
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	535 ~ 560	510	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	606 ~ 616	530	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
14	Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	524 ~ 570	530	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	641 ~ 647	550	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>	532 ~ 567	530	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	536 ~ 558	510	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	509 ~ 551	510	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si+ Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>

De forma análoga aos resultados de DTA / DSC, as ligas após experimentos de DRXS apresentaram-se cristalinas e basicamente formadas por 2 ou 3 fases dentre as seguintes:  $\alpha$ Ti; Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B; Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; Ti<sub>3</sub>Si e TiB.

Foi possível observar que em todas as ligas, as temperaturas indicativas de cristalização obtidas via DRXS se encontraram bem próximas às de DTA / DSC. Em alguns casos verificamos valores de temperatura inferiores para os experimentos de DRXS o que pode ter ocorrido pelo fato de ter sido realizadas isotermas nas temperaturas de medida dos raios X vindo a proporcionar uma antecipação da temperatura de cristalização. Considerando que as análises de DTA foram realizadas nas condições sem isoterma e em aquecimento constante é razoável considerar que os valores de temperatura de cristalização das ligas sejam as respectivas aos experimentos de DTA / DSC.

#### 4.5.– Tratamento Térmico dos discos.

Com base nos resultados obtidos de DTA e sendo o maior valor de Tx para as ligas de Ti-Si-B estudadas de 641°C, foram escolhidas as temperaturas de 700°C e 1000°C para avaliação de estabilidade das fases nestas ligas.

As caracterizações dos discos TT mostraram materiais totalmente cristalizados como era de se esperar com base nos resultados obtidos pelo DTA / DSC onde todas as ligas apresentaram Tx inferiores às temperaturas dos tratamentos térmicos. A Tabela 4.6 apresenta as fases presentes nas diferentes ligas com base nos resultados de DRX e MEV dos discos TT a 700°C/120h e 1000°C/20h.

**Tabela 4. 6 - Fases presentes nas composições de ligas com base nos resultados de DRX e MEV dos discos TT a 700°C/120h e 1000°C/20h.**

Nº	Composição (% at)	TT 700 ° C 120h	TT 1000 ° C 20h	Nº	Composição (% at)	TT 700 ° C 120h	TT 1000 ° C 20h
1	Ti <sub>66,6</sub> Si <sub>22,2</sub> B <sub>11,2</sub>	----	$\alpha$ Ti+TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	12	Ti <sub>88,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>6,5</sub>	----	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
5	Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub>	----	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	15	Ti <sub>85</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>10</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
6	Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
8	Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub>	----	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	20	Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +TiB <sub>2</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B
10	Ti <sub>63,5</sub> Si <sub>27</sub> B <sub>9,5</sub>	----	$\alpha$ Ti+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	24	Ti <sub>67,5</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>20</sub>	$\alpha$ Ti+TiB+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	----
11	Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si+ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	$\alpha$ Ti+Ti <sub>3</sub> Si	----

As Figuras 4.29 a 4.34 apresentam os difratogramas de raios X e suas respectivas micrografias da seção dos discos de ligas Ti-Si-B após tratamentos térmicos a 700°C/120h e 1000°C/20h.

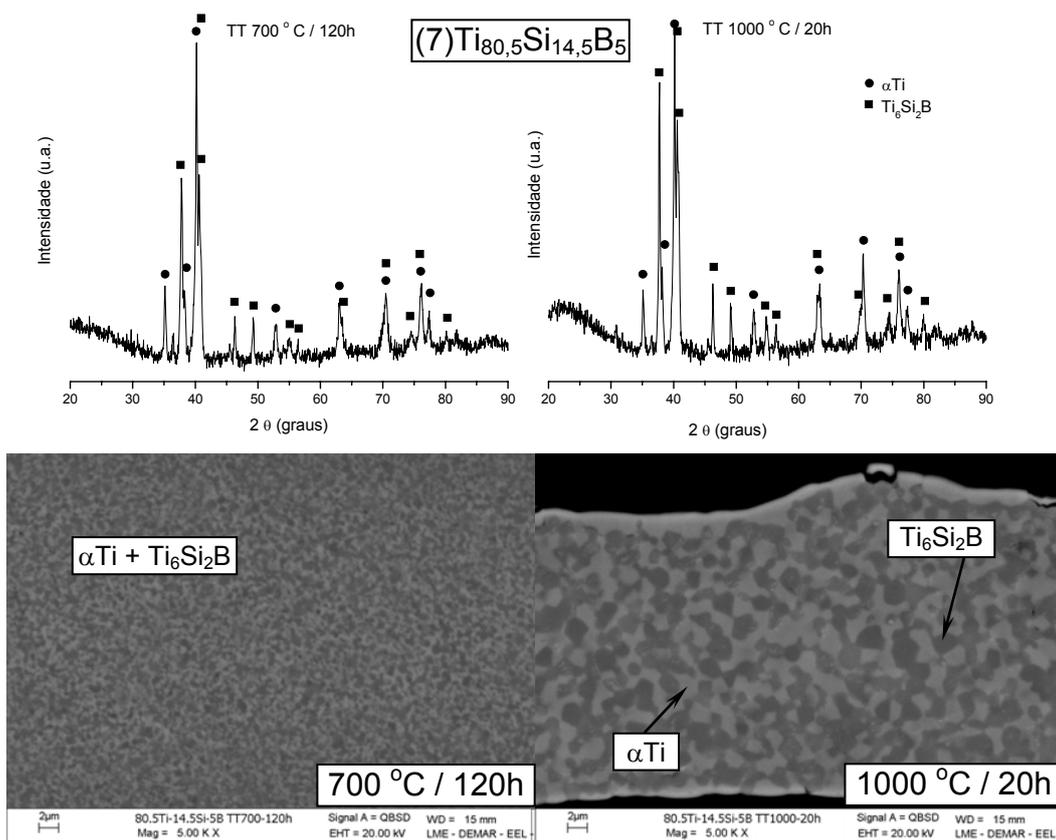


Figura 4. 30 – DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga  $(7)\text{Ti}_{80,5}\text{Si}_{14,5}\text{B}_5$  após TT a  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$ .

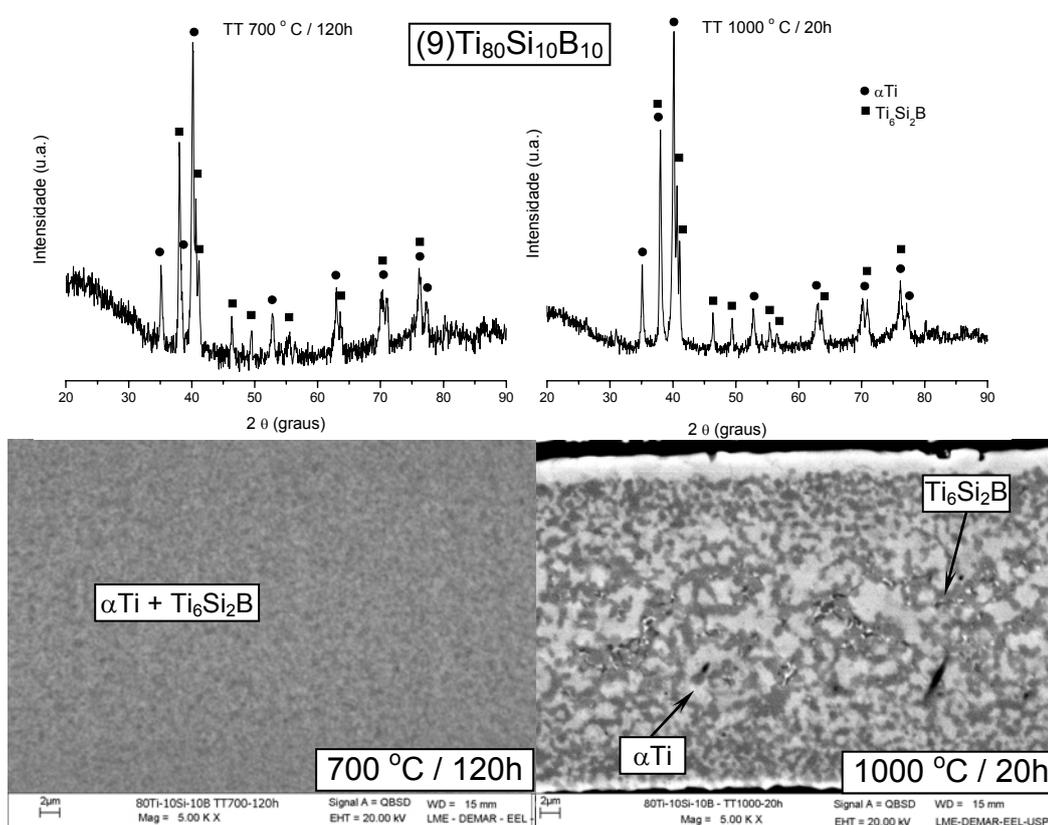


Figura 4. 31 – DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga  $(9)\text{Ti}_{80}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$  após TT a  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$ .

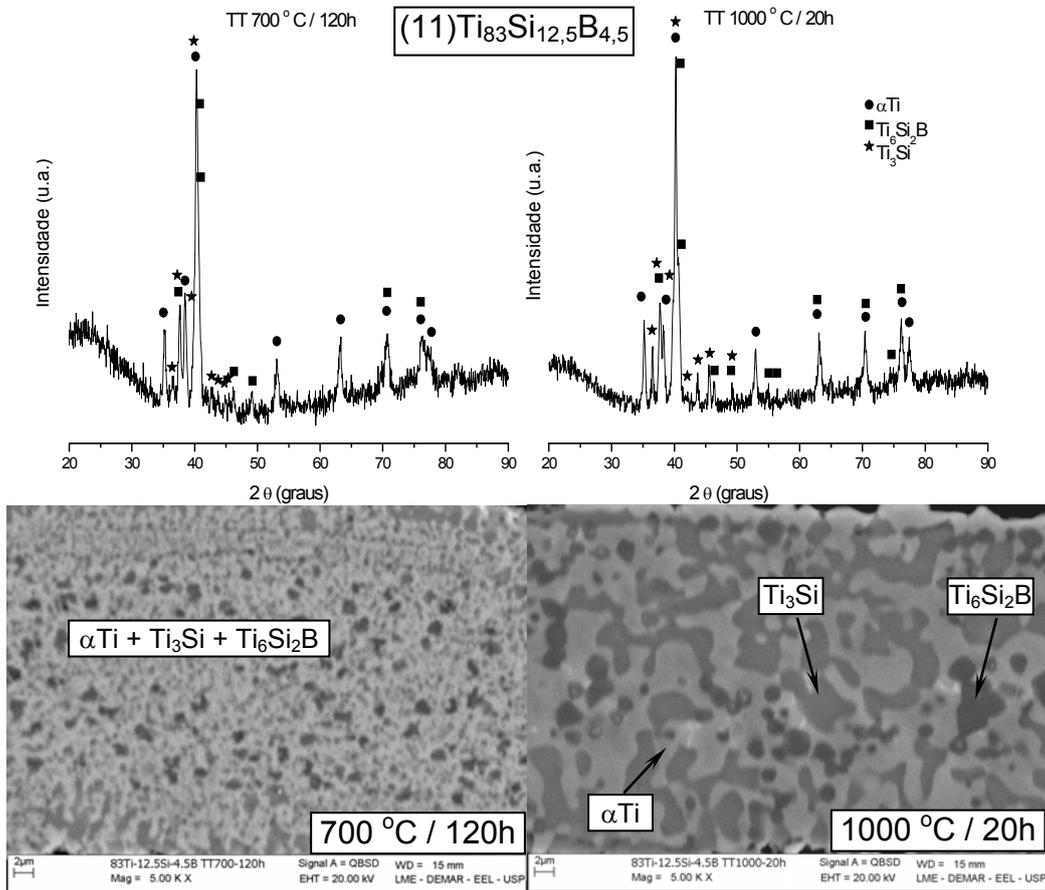


Figura 4. 32 – DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (11)Ti<sub>83</sub>Si<sub>12,5</sub>B<sub>4,5</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h.

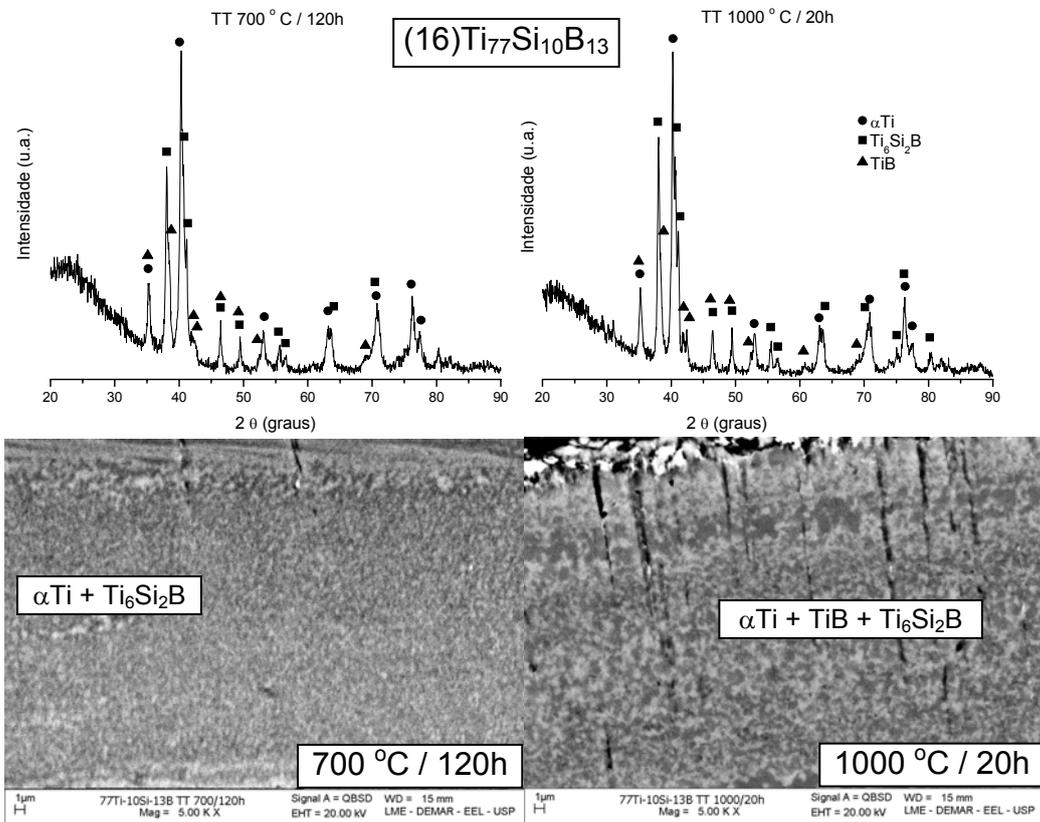


Figura 4. 33 – DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga (16)Ti<sub>77</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>13</sub> após TT a 700°C/120h e 1000°C/20h.

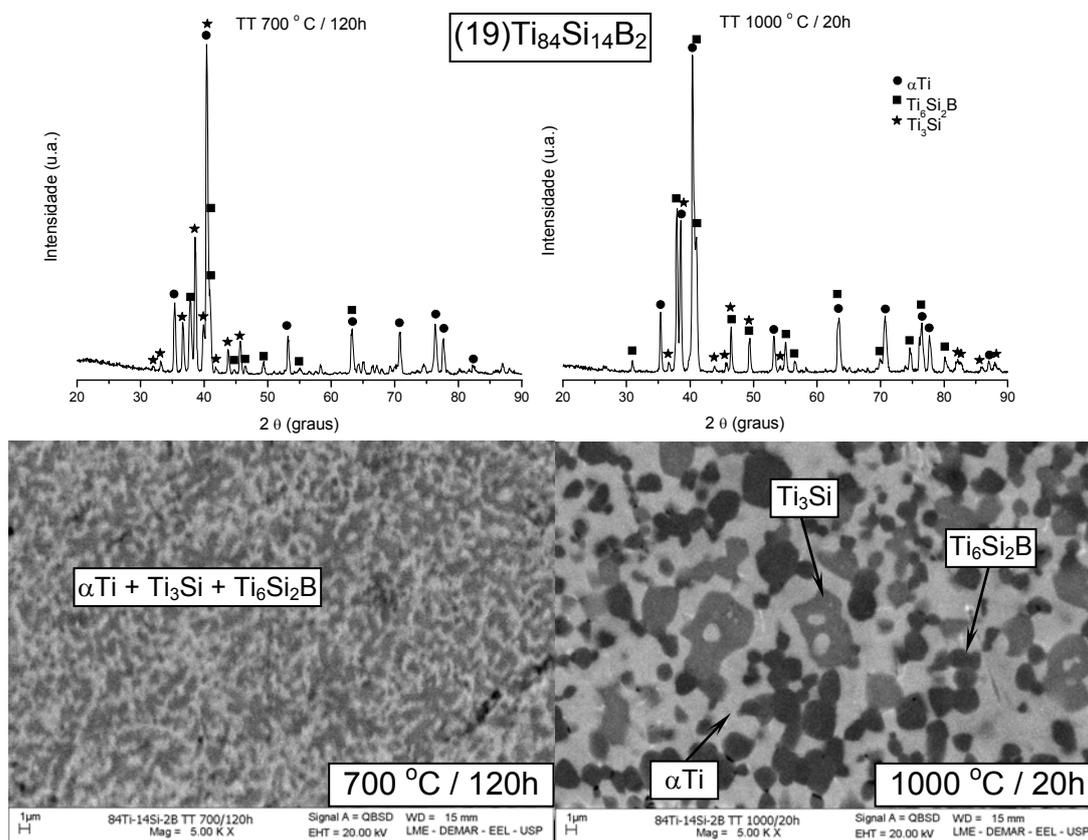


Figura 4. 34 – DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga  $(19)\text{Ti}_{84}\text{Si}_{14}\text{B}_2$  após TT a  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$ .

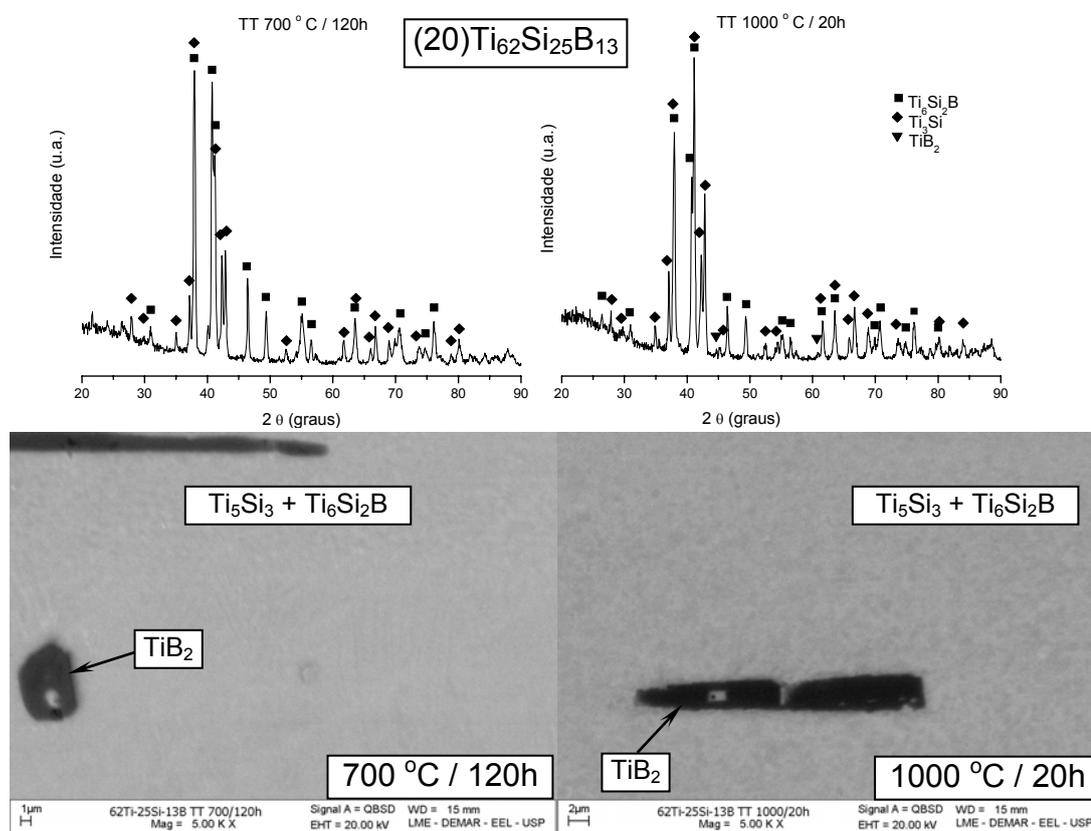


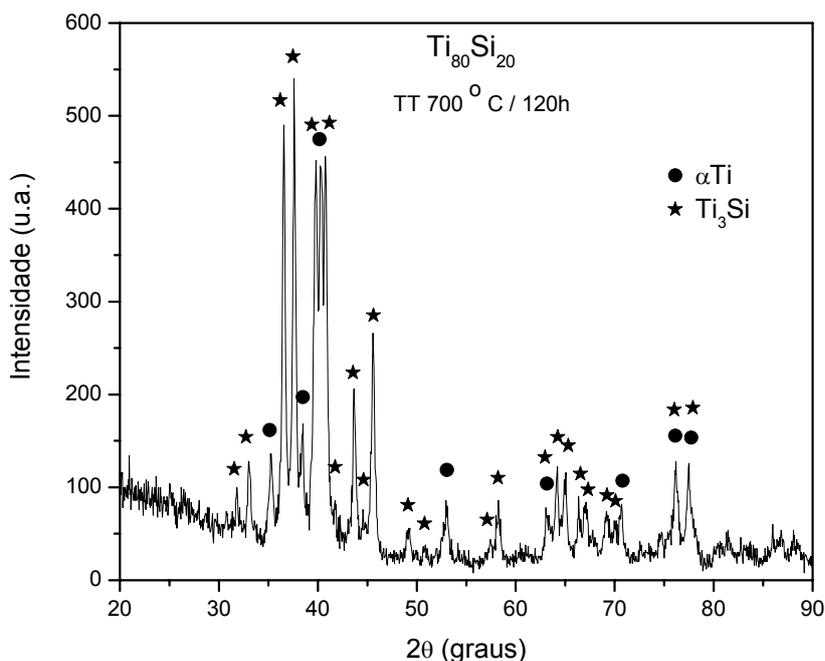
Figura 4. 35 – DRX e micrografias de MEV da seção dos discos TT da liga  $(20)\text{Ti}_{62}\text{Si}_{25}\text{B}_{13}$  após TT a  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$ .

Observou-se que, após tratamento térmico, as microestruturas eram homogêneas e que a maior dimensão das fases presentes foi em torno de  $1\mu\text{m}$ , exceto para o caso da liga (20)  $\text{Ti}_{62}\text{Si}_{25}\text{B}_{13}$  (Figura 4.34) onde encontramos presença de partículas que sugerem ser de  $\text{TiB}_2$  com formato alongado e de dimensões variadas. É possível concluir que partindo de microestrutura fina pudemos obter resultados de equilíbrio em temperaturas inferiores e tempos menores comparados aos resultados apresentados por Ramos (2001). Como era de se esperar, observou-se microestruturas mais grossas nas ligas tratadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 20h que naquelas a  $700^\circ\text{C}$  por 120h. Isto mostra o maior efeito da temperatura na cinética de crescimento de grão.

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 indicaram claramente a estabilidade das fases  $\alpha\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$  e  $\text{Ti}_3\text{Si}$  a  $700^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  e dos campos  $\text{Ti}_{\text{ss}} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ ,  $\text{Ti}_{\text{ss}} + \text{Ti}_3\text{Si}$  e  $\text{Ti}_{\text{ss}} + \text{Ti}_3\text{Si} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ . Estas fases devem ser estáveis até a temperatura ambiente. Para a temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ , não foi reportada a estabilidade da fase  $\text{Ti}_3\text{Si}$  (RAMOS, 2001). Segundo o diagrama binário Ti-Si (Figura 2.5) apresentado por Massalski (1990b) esta fase se encontra estável até a temperatura de  $1170^\circ\text{C}$ , o que justifica sua estabilidade em temperaturas inferiores a  $1000^\circ\text{C}$ .

Os resultados sugerem que a fase ternária  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ , relatada por Ramos *et al.* (2001) não se decompõe em temperaturas inferiores a  $1250^\circ\text{C}$ . Para o caso das fases  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TiB}$  e  $\text{TiB}_2$  não é possível a afirmação de suas estabilidades tendo em vista que para as composições onde estas fases se mostram presentes após TT as mesmas não partiram de discos amorfos, mas discos cristalinos que já possuíam estas fases em suas microestruturas.

Segundo estudo realizado por Suryanarayana *et al.* (1980) as ligas de composição  $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$  e  $\text{Ti}_{85}\text{Si}_{15}$  após TT a  $700^\circ\text{C}$  por 24h, mostraram a presença das fases  $\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ , o que difere dos resultados de TT a  $700^\circ\text{C}/120\text{ h}$  apresentados em nosso trabalho (Tabela 4.6) onde para a composição  $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$  obtivemos o equilíbrio das fases  $\alpha\text{Ti} + \text{Ti}_3\text{Si}$ . A Figura 4.35 apresenta o DRX da liga (27)  $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$  após TT  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$ .



**Figura 4. 36 – Difratoograma de DRX da liga (27)  $Ti_{80}Si_{20}$  após TT 700 ° C / 120h.**

Dos resultados obtidos por Costa *et al.* (2009) em ligas de Ti-Si produzidas via *splat cooling*, os autores reportam para a composição  $Ti_{80}Si_{20}$  após TT a 700°C a estabilização das fases  $\alpha Ti + Ti_3Si$ , o que se encontra de acordo com nossos resultados. Uma das razões pela qual é discutido o motivo da estabilização desta fase e não a  $Ti_5Si_3$ , como citado por Suryanarayana *et al.* (1980), é que a presença de  $O_2$  estabiliza a fase  $Ti_5Si_3$ , não permitindo a formação da fase  $Ti_3Si$ . Para os TT realizados neste trabalho, e também nos de Costa *et al.* (2009), foram utilizados pedaços de cavaco de Ti dentro dos tubos de quartzo no intuito do Ti atuar como absorvedor de  $O_2$  presente no meio. Já Suryanarayana *et al.* (1980) não descreve como foram tratadas as amostras. Isto também pode ser confirmado através dos resultados de DTA / DSC e DRXS onde, para as mesmas composições, verificamos a presença de  $Ti_5Si_3$  após cristalização. Salientamos aqui que para estes experimentos as amostras foram aquecidas sob fluxo de argônio, o que não deve ter proporcionado uma eliminação de  $O_2$  tão eficiente quanto a utilização do cavaco de Ti dentro do tubo de quartzo, fazendo com que os resultados mostrassem após cristalização a presença de  $\alpha Ti + Ti_3Si + Ti_5Si_3$ .

A Figura 4.36 mostra uma proposta de seção para as temperaturas de 700°C e 1000°C para o sistema Ti-Si-B.

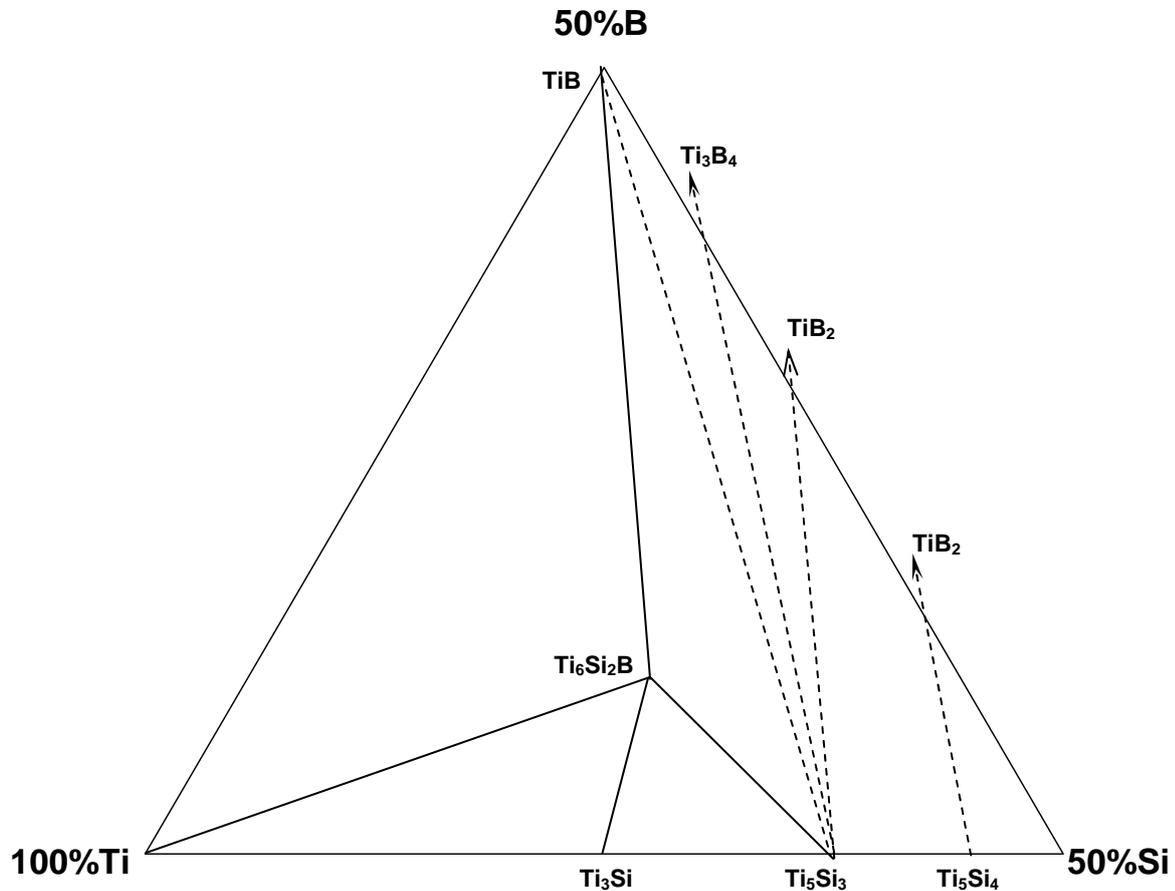


Figura 4. 37 – Proposta de seção isotérmica a 700°C e 1000°C para o sistema Ti-Si-B.

#### 4.6. – Dureza Vickers.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de dureza Vickers obtidos para as amostras de esferas, discos SR e após tratamento térmico a 700°C/120h e 1000°C/20h.

**Tabela 4. 7 – Valores de dureza Vickers das esferas, discos SR, TT 700°C/120h e TT 1000°C/20h.**

Número	Composição (%at)	Esfera	Disco SR	TT 700°C 120h	TT 1000°C 20h
		HV (kgf/mm <sup>2</sup> )			
1	Ti <sub>66,6</sub> Si <sub>22,2</sub> B <sub>11,2</sub>	784,00±30,48	849,50±33,49	---	919,70±43,47
2	Ti <sub>68</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>12</sub>	787,60±25,09	870,00±32,96	---	---
3	Ti <sub>65</sub> Si <sub>23</sub> B <sub>12</sub>	785,95±49,02	922,95±40,56	---	---
4	Ti <sub>69,5</sub> Si <sub>21,5</sub> B <sub>9</sub>	675,85±38,75	781,90±53,05	---	---
5	Ti <sub>85</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>6</sub>	418,30±7,50	585,40±55,01	---	600,60±59,80
6	Ti <sub>82,5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>7,5</sub>	458,20±24,07	503,05±16,48	616,00±20,05	557,20±25,71
7	Ti <sub>80,5</sub> Si <sub>14,5</sub> B <sub>5</sub>	589,85±16,69	546,25±10,33	602,10±17,64	602,00±41,72
8	Ti <sub>85</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>2,5</sub>	361,10±7,10	433,85±8,15	---	490,20±18,93
9	Ti <sub>80</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	486,00±13,30	512,35±28,53	605,50±24,25	689,50±22,03
10	Ti <sub>63,5</sub> Si <sub>27</sub> B <sub>9,5</sub>	837,15±45,12	885,05±21,31	---	1048,30±56,66
11	Ti <sub>83</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>4,5</sub>	421,15±13,02	508,30±7,11	390,20±17,09	591,90±21,32
12	Ti <sub>88,5</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>6,5</sub>	366,20±10,05	439,15±46,30	---	376,30±14,87
13	Ti <sub>73,5</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>11,5</sub>	624,25±22,52	643,60±36,95	---	---
14	Ti <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	627,00±21,04	556,40±15,84	---	---
15	Ti <sub>85</sub> Si <sub>5</sub> B <sub>10</sub>	406,65±12,75	480,30±10,59	418,50±14,05	379,70±22,27
16	Ti <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	529,10±17,93	693,70±8,57	653,10±24,27	653,10±22,01
17	Ti <sub>73</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>7</sub>	630,80±18,18	687,40±17,95	---	---
18	Ti <sub>76</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>4</sub>	606,70±20,29	700,15±8,92	668,90±32,93	649,30±20,22
19	Ti <sub>84</sub> Si <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	462,30±15,45	452,20±14,55	527,50±25,56	468,30±22,96
20	Ti <sub>62</sub> Si <sub>25</sub> B <sub>13</sub>	962,90±75,90	942,80±26,94	1056,30±43,61	1105,80±30,81
21	Ti <sub>68</sub> Si <sub>26</sub> B <sub>6</sub>	876,10±19,45	1021,35±33,35	---	---
22	Ti <sub>69</sub> Si <sub>28</sub> B <sub>3</sub>	758,00±34,03	897,40±19,22	---	---
23	Ti <sub>78</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>2</sub>	530,55±43,81	722,15±26,48	---	---
24	Ti <sub>67,5</sub> Si <sub>12,5</sub> B <sub>20</sub>	713,50±55,81	858,20±13,64	913,20±44,88	---
25	Ti <sub>60</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>20</sub>	1426,45±101,96	1207,00±83,66	---	---
26	Ti <sub>85</sub> Si <sub>15</sub>	368,50±20,21	515,05±19,96	---	---
27	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	523,15±36,80	573,90±18,63	649,30±30,03	---

Os valores de dureza determinados para as esferas e discos SR ficaram na faixa de 361HV a 1426HV e 434HV a 1207HV, respectivamente. Foi possível observar que o processo de SR proporcionou um aumento da dureza na maioria das composições de liga. Isto era esperado pelo fato de termos microestruturas mais finas nos discos (item 4.2) o que proporciona dureza maior. Com exceção das amostras que microestruturas dos discos SR se encontravam amorfos (ligas 7, 14 e 19), que apresentaram seus valores de dureza diminuídos comparado às esferas a menos para a composição (18)Ti<sub>76</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>4</sub> (amorfo) que, juntamente com os demais discos SR, apresentou aumento de dureza. Também observamos que para as composições (20)Ti<sub>62</sub>Si<sub>25</sub>B<sub>13</sub> e (25)Ti<sub>60</sub>Si<sub>20</sub>B<sub>20</sub>, este mesmo comportamento de diminuição da dureza se repetiu. Gan *et al* (2003) apresenta um estudo de adição de

Ga em ligas de  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  no intuito de produzir ligas amorfas. Através deste estudo os autores relacionam a diminuição da dureza nos materiais amorfos com à supressão das fases intermetálicas. Isto também pode ser o motivo da diminuição da dureza para nossos materiais.

Existem outros estudos onde alguns autores como Men *et al* (2007), mostram que para liga  $\text{Co}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ , a substituição do Co por 2%Er promove um empacotamento atômico mais denso no material e proporciona aumento na dureza. Já Nakano *et al* (2005) comprova que existe uma tendência de aumento da dureza com a diminuição do espaço interatômico, seja através dos parâmetros de rede do material ou mesmo pela variação na composição química de ligas amorfas.

Fazendo um comparativo dos resultados de dureza obtidos após TT a  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$  e TT  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$ , verificamos que os TT também proporcionaram na maioria das ligas um aumento da dureza comparado aos valores dos discos SR. Freed *et al* (1979) justifica o aumento da dureza em vidros metálicos de  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$  após tratamento térmico devido à presença de pequenos volumes de fase cristalina e que a dureza continua a aumentar com o aumento destas fases cristalinas. Em nossos materiais foi comprovada a presença das fases cristalinas após TT (item 4.5) o que deve ter levado a este aumento de dureza comparado ao material em estado SR.

As Figuras 4.37 a 4.39 mostram os valores de dureza obtidos para os discos SR, TT  $700^\circ\text{C}/120\text{h}$  e  $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$  na projeção liquidus do sistema Ti-Si-B.





Segundo estudo realizado por Polk *et al.* (1978) para a liga de composição  $Ti_{80}Si_{20}$  solidificado rapidamente, os mesmos apresentam dureza de  $631\text{kg/mm}^2$  (carga 100g). Já os autores Suryanarayana *et al.* (1980) apresentam para as composições  $Ti_{85}Si_{15}$  e  $Ti_{80}Si_{20}$  valores de 510 e  $530\text{kg/mm}^2$  (carga 100g), respectivamente. Estes resultados se mostram próximos dos obtidos para os nossos discos SR, cujos valores para as composições (26) $Ti_{85}Si_{15}$  e (27) $Ti_{80}Si_{20}$  foram de 515 e  $574\text{kg/mm}^2$  (carga 100g).



## 5. CONCLUSÃO

As fases presentes nas diversas ligas (esferas) se mostraram de acordo com a proposta de Ramos *et al.* (2001) para projeção liquidus do sistema Ti-Si-B, onde as ligas também foram produzidas via fusão a arco.

O processo de solidificação rápida (“splat cooling”) promoveu a formação de três tipos de microestruturas nos discos SR, sendo uma do tipo cristalina, outra amorfa e a terceira com nanocristais dispersos em matriz amorfa. Para todas as composições de liga foi possível observar um refinamento nas microestruturas dos discos SR comparado às microestruturas das esferas.

As composições de ligas  $Ti_{85}Si_{15}$  e  $Ti_{80}Si_{20}$  após solidificação rápida (“splat cooling”) apresentaram formação de material nanocristalino com matriz amorfa. Nossos resultados não conferem com os relatos de alguns autores cujos resultados indicam formação de material com microestrutura do tipo amorfa.

Encontramos apenas um pico de reação exotérmica no intervalo da temperatura ambiente até  $750^{\circ}C$  nos experimentos de DTA / DSC dos materiais que apresentaram microestrutura com fase amorfa. Assim, assumimos que para todas as composições, a cristalização tenha ocorrido num único valor de temperatura ( $T_x$ ). Para as ligas de composição ternária (Ti-Si-B) os valores de temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) ficaram na faixa de  $524$  a  $641^{\circ}C$ . Os resultados de temperaturas de cristalização através da técnica de DRXS mostraram-se bem próximos às de DTA / DSC.

Os resultados de TT dos discos SR mostraram materiais totalmente cristalizados. Partindo de microestrutura fina pudemos obter resultados de equilíbrio em temperaturas inferiores e tempos menores comparados aos resultados apresentados por Ramos (2001). Foi possível identificar a estabilidade das fases  $\alpha Ti$ ,  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_3Si$  a  $700^{\circ}C$  e  $1000^{\circ}C$  e dos campos  $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$ ,  $Ti_{ss} + Ti_3Si$  e  $Ti_{ss}$

+  $Ti_3Si$  +  $Ti_6Si_2B$ . É provável que estas fases sejam estáveis até a temperatura ambiente.

Os valores de dureza das esferas e discos SR ficaram na faixa de 361 HV a 1426 HV e 434 HV a 1207 HV respectivamente. O processo de SR promoveu aumento na dureza dos materiais devido ao refinamento de microestrutura. Já para as ligas amorfas observou-se diminuição de dureza, o que deve estar associado à supressão das fases intermetálicas em sua microestrutura. A presença de pequenos volumes de fase cristalina nos discos TT a  $700^{\circ}C/120h$  e TT  $1000^{\circ}C/20h$  promoveu aumento na dureza quando comparados aos discos SR. O aumento da concentração de metalóides (Si e B) resulta em aumento da dureza no material.

## REFERÊNCIAS

ALIAGA, L.C.R. **Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa**. 2007. 116f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

ANOSHKIN, N. F.; DEMCHENKOV, G. G. Material science and technological aspects of rapid solidified titanium alloy production. **Materials Science and Engineering**, v. A243, p.263-268, 1998.

ARMAS, B.; MALE, G. and SALANOUBAT, D. Determination of the Boron-rich side of the B-Si phase diagram. **Journal of Less-Common Metals**, v.18 , p.245-254, 1981.

CAHN, R.W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**, 4.ed. rev. and enl. ed. Amsterdan: Elsevier,1996. 1818 p.

CASTRO, W. B. Ligas solidificadas rapidamente: ciência, tecnologia e aplicações. **REMAP**, v.1, p.37-44, 2006.

CHEN, H.S. Glassy metals. **Reports Progress in Physics**, v.43, p.355, 1980.

COSTA, A. M. S.; LIMA, G. F.; RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A. Evaluation of Ti<sub>3</sub>Si phase stability from heat-treated, rapidly solidified Ti-Si alloys. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, accepted, 2009.

DEBENEDETTI, P.G.; STILLINGER, F.H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v.410, p.259-267, 2001.

DESTEFANI, J. D. Introduction to titanium and titanium alloys. In: **ASM International Handbook. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials**. 1990. v.594, p.586-591, 1990. v.2

DUWEZ, P.; LIN, S. C. H. Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys. **Journal of Applied Physics**, v.38, n.10-11, p.4096-4097, 1967

DUWEZ, P.; WILLENS, R. H.; KLEMENT, W. Non-crystalline structure in solidified Gold Silicon alloys. **Nature**, v.187, p.869-870, 1960.

ETTMAYER, P.; HORN, H.C.;SCHWETZ, K.A. **Mikrochim. Acta Suppl.**, v.4, p.87-90, 1970.

FAN, Z.; MIODOWNIK, A. P. The young's moduli of in situ Ti/TiB composites obtained by rapid solidification processing. **Journal of Materials Science**, v.29, p.1127-1134, 1994.

FENISH, R.G. A New Intermediate Compound in the Titanium-Boron System,  $Ti_3B_4$ . **AIME Transactions**, v.236, p.804, 1966.

FENISH, R.G. **Phase relationships in the titanium-boron system**. 1964. p.1-37. (NRM-138).

FLEISCHER, R. L. High-temperature, high-strength materials - an overview. **Journal of Metals**, v.37, n.12, p.16-20, 1985.

FREED, R. L.; VANDER SANDE, J. B. The Effects of Devitrification on the Mechanical Properties of  $Cu_{46}Zr_{54}$  Metallic Glass. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v.10, n.11, p.1621-1626, 1979.

FROES, F. H. and ROWE, R. G. In: GIESSEN, B.C. *et al.* Rapid solidified alloys and their mechanical and magnetic properties. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v.58, p.309, 1986.

FUNAKOSHI, N.; KANAMORI, T.; MANABE, T. The composition dependence of the crystallization temperature in amorphous Co-Si-B alloys. **Journal Applied Physics**, v.15, n.9, p.1833-1834, 1976.

FUTTERER, H.; WERNHARDT, R. ; PEZL, J.; ROSENBERG, M. Splat cooling device for the preparation of metallic glasses in inert gases. **Journal of Non-crystalline solids**, v.56, p.435-438, 1983.

GAN, Z.H.; YI, H.Y.; PU, J.; WANG, J.F.; XIAO, J.Z. Preparation of bulk amorphous Fe-Ni-P-B-Ga alloys from industrial raw materials. **Scripta Materialia**, v.48, p.1543-1547, 2003.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 399 p.

GÜNTHERODT, H.-J., BECK, H. **Topics in Applied Physics – Glassy Metals**, v.46, 267 p, 1981.

HAASEN, P.; JAFFEE, R.I. Amorphous Metals and Semiconductors. INTERNATIONAL WORKSHOP, Coronado, California, USA,. May 1985. **Proceedings...**p. 178

HANSEN, M.; KESSLER, H.D.; McPHERSON, D.J. **Transaction ASM**, v.44, p.518-538,1952.

HESSE, J. **Z. Metallkund**, v.59, p.499-502, 1968.

INOUE, A; AKIRA, T. Compositions, structure, glass-forming ability of bulk glassy alloys. **Materials Science Forum**, v.403, p.1-12, 2002.

INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v.48, p.279-306, 2000.

INOUE, A.; OTHERA, K.; TSAI, A.P.; MASUMOTO T. New amorphous alloys with good ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) systems. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.27, n.3, p.L280-L282, 1988.

INOUE, A; MASUMOTO, T.; KIKUCHI, M.; MINEMURA, T. Composition effect on crystallization of (Fe, Ni, Co)-Si-B amorphous alloys. **Journal of Japan Inst. Metals**, v.42, n.3, p.294-303, 1978

JONES, R.A.L. Glasses with liquid-like surfaces. **Nature Materials**, v.2, p.645-646, 2003.

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

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structure and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v.29, p.301-303, 1996.

LEMOS, A.B. Generalidades da análise térmica. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v.15, n.3, 2003.

LIMA, G. F.; COSTA, A. M. S.; SUZUKI, P. A.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.. Rapid solidification and heat treatment of the  $Ti_{92}B_8$  eutectic alloy. **Materials Characterization**, v.59 , p.1753-1757, 2008.

LU, Z.P.; LIU, C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, v.50, p. 3501-3512, 2002.

LU, Z.P.; TAN, H.; LI, Y.; NG, S.C. The correlation between reduced glass forming ability of bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, v.42 , p.667-673, 2000.

MAEX, K.; GHOSH, G.; DELAEY, L.; PROBST, V.; LIPPENS, P.; VAN-DEN-HOVE, L.; DE-KEERSMAECKER, R.F. Stability of As and B doped Si with respect to overlaying  $CoSi_2$  and  $TiSi_2$  thin films. **Journal of Materials Research**, v.4, n.5, p.1209-1217, 1989.

MAGNUSSON, B. ; BROSSET, C. The crystal structure of  $B_{2.89}Si$ . **Acta Chemica Scandinavica**, v.16, p.449-455, 1962.

MALE, G.; SALANOUBAT, D. **Ver. Int. Hautes Temp. Refract.**, v.18 , p.109-120, 1981.

MASAAKI, N.; OKADA, T. Crystallization and thermal stability of amorphous Ti-B alloys. **Materials Science and Engineering**, v.A179/A180, p.366-370, 1994.

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

MASSALSKI, T. B. *et al.* **Binary alloy phase diagrams**. Metals Park: ASM, 1990, p.544-548.

MASSALSKI, T. B. *et al.* **Binary Alloy Phase Diagrams**. Metals Park: ASM, 1990, p.533-536.

McKAMEY, C. G.; WHANG, S. H. Whang; LIU, C. T. Microstructural characterization of a  $\gamma$ -TiAl-Ni alloy produced by rapid solidification techniques. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.32, n.3, p.383-388, 1995.

MEN, H.; PANG, S.J.; ZHANG, T. Thermal stability and microhardness of new Co-based bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering A**, v.449/451, p.538-540, 2007.

MESCHTER, J. Thermodynamic Stability of Transition-Metal Silicide/Refractory Ceramic Mixtures. In :LIN, R.J., ARSENAULT, R.J., MARTINS, G.P., FISHMAN, S.G.eds. **Interfaces in Metal-Ceramics Composites**. The Minerals, Metals & Materials Society, 1989. p.103-109

NAGARAJAN, R.; CHATTOPADHYAY, K. Intermetallic Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi nanocomposite by Rapid Solidification. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.42, n.3, p.947-958, 1994.

NAGARAJAN, R.; AOKI, K.; CHATTOPADHYAY, K. Microstructural development in rapidly solidified Ti-Ni alloys. **Materials Science and Engineering**, v.A179/A180, p.198-204, 1994.

NAKA, M.; MASUMOTO, T. Effect of metalloidal elements on the thermal stability of amorphous iron-base alloys. **Sci. Report Research Inst. Tohoku Univ.**, v.A27, p.118-126, 1979.

NAKANO, S.; YAMAURA, S.; KITANO, A.; SATO, M., UCHINASHI, S.; HAMADA, T.; UMESAKI, N.; KIMURA, H.; INOUE, A. Variation of microhardness with chemical composition for melt-spun Mg-Pd and Mg-Pd-Ni amorphous alloys. **Scripta Materialia**, v.53, p.59-61, 2005.

Operation instructions – Ultra Rapid Quenching apparatus (splat cooling system), Johanna Otto GmbH, Edmund Bühler GmbH, 2003.

POLK, D. E.; CALKA, A.; GIESSEN, B. C. The preparation and thermal and mechanical properties of new titanium rich metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v.26, p.1097-1103, 1978.

PREDECKI, P.; MULLENDORE, A. W.; GRANT, N. J. A study of the splat cooling technique. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.8, p.233, 1965.

PREDEL, B. Thermodynamic stability of amorphous alloys. **Key Engineering Materials**, v.40/41, p.17-38, 1990.

RAMOS, A.S. **Determinação da seção isotérmica a 1250 °C e da projeção liquidus do sistema Ti-B-Si na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B**. 2001. 125f. Tese ( Doutorado em Engenharia de Matérias) – Departamento em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2001.

RAMOS, A.S.; NUNES, C. A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G. C. ; GRYTSIV, A.; ROGL, P. Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v.12, p.487-491, 2004.

ROSSTEUTSCHER, W.; SCHUBERT K. **Z. Metallkund**, v.56, p.813-822, 1965.

RUDY, E.; St. Windisch. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems Part I. Related Binary System Volume VII. Ti-B Systems. Technical Rep. n. AFML-TR-65-2, Part I, v. VII, 1966.

SAMSONOV, G.V.; STEPTSOV, V.M. Zh. Neorg. Khim. Russian **Journal of Inorganic Chemistry**, v.8, p.1047-1048, 1963.

SASTRY, S. M. L.; PENG, T. C.; MESCHTER, P. J.; O'NEIL, J. E. **Journal of Metals**, v.35, n.9, p.21-28, 1983.

SCHISSEL, P.; TRULSON, O. Mass spectrometric study of the vaporization of the titanium-boron system. **Journal of Physics and Chemistry**, v.6, p.1492-1496, 1962.

SCHRYVERS, D.; HOLLAND-MORITZ, D. Martensitic transformations and microstructures in splat-cooled Ni-Al. **Materials Science and Engineering A**, v.A273-275, p.697-702, 1999.

SOMMER, F. Association model for the description of thermodynamic functions of liquid alloys. **Z. Metallkunde**, v.73, p.72-76, 1982.

SPEYER, R.F. **Thermal Analysis of Materials**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1994. 285p.

SURYANARAYANA, C.; SEKI, I.; INOUE, A. A critical analysis of the glass-forming ability of alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.355, p.355-360, 2009.

SURYANARAYANA, C. ; FROES, F.H.; ROWE, R.G. Rapid solidification of Ti alloys. **Int. Materials Reviews**, v.36, p.85-123, 1991.

SURYANARAYANA, C.; FROES, F.H.; KRISHNAMURTH, S.; KIM, Y-M. Development of light alloys through rapid solidification processing. **Key Engineering Materials**, v.38-39, p.343-366, 1989.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. ; MATSUMOTO, T. J. Transformation studies and mechanical properties of melt-quenched amorphous titanium-silicon alloys. **Journal of Materials Science**, v.15, p.1993-2000, 1980.

SVECHNIKOV, V.N.; KOCHERZHISKY, Yu.A; YUPKO, L.M.; KULIK, O.G.; SHISHKIN, E.A. **Dokl. Akad. Nauk SSSR**, v.193, p.393-396, 1970.

TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? **Contemporary Physics**, v.10, n.5, p.473-488, 1969.

VIALA, J.C.; BOUIX, J. Alliages bore-silicium riches em bore parte I: caracterisation des phases et domaines D'existence. **Journal Less-Common Metals**, v.71, p.195-206, 1980.

VILLARS, P.; CALVERT, L.D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2.ed. Materials Park: ASM International, 1991. 4v.

WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science Engineering R**, v.44, p.45-89, 2004.

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

WHANG, S. H. Rapidly solidified titanium alloys for high temperature applications. **Journal of Materials Science**, v.21, n.7, p.2224-2238, 1986.

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

ZHU, J.; WATAZU, A.; SHI, W.; KATO, K. SONODA, T.; YAMADA, T.; ASAHINA, T. Microstructure and mechanical properties of a rolled Ti-Si-B alloy. **Materials Transactions**, v.44, n.6, p.1128-1132, 2003.

ZIELINSKI, P.G.; MATYJA, H. Influence of liquid structure on glass forming tendency. **Rapidly Quenched Metals**, v.237, 1976.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)