

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

RICARDO BOUERI MAGALHÃES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb, Ta E Zr NA
ESTABILIDADE DO COMPOSTO Ti_6Si_2B**

Poços de Caldas/MG

2017

RICARDO BOUERI MAGALHÃES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb, Ta E Zr NA
ESTABILIDADE DO COMPOSTO Ti_6Si_2B**

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

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

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

Poços de Caldas/MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfnas
Biblioteca Central – Campus Sede

M188a Magalhães, Ricardo Boueri.
Avaliação do efeito da adição de Nb, Ta e Zr na estabilidade do
composto Ti_6Si_2B / Ricardo Boueri Magalhães. -- Poços de Caldas/MG, 2017.
71 f. : il. –

Orientador: Erika Coaglia Trindade Ramos.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfnas, campus Poços de Caldas, 2017.
Bibliografia.

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

CDD – 620.11

RICARDO BOUERI MAGALHÃES

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb, Ta E Zr NA
ESTABILIDADE DO COMPOSTO Ti₆Si₂B**

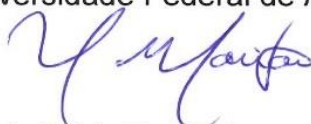
A banca examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

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


Aprovada em: 30 de novembro de 2017.



Prof(a). Dr(a). Erika Coaglia Trindade Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof(a). Dr(a). Neide Aparecida Mariano
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof(a). Dr(a). Sandra Nakamatsu
Instituição: Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha Orientadora Prof^a. Dr(a). Erika Coaglia Trindade Ramos pela ajuda, incentivo, paciência e ensinamentos fornecidos, os quais foram indispensáveis para a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos pelas ajudas concedidas em relação à escolha e fornecimento do material disponível para a execução do trabalho, além dos ensinamentos relacionados ao tema.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes pela utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) instalado na Escola de Engenharia de Lorena – USP (EEL-USP).

Ao amigo e colega de graduação Lucas Moreira Ferreira pela ajuda com as análises executadas no MEV/EDS da EEL/USP de Lorena-SP.

À amiga Júlia Scaff Moreira Dias pela ajuda com as análises executadas no DRX da UNIFAL situado no *campus* de Alfenas-MG.

Ao Prof. Dr. Marcello Filgueira pela ajuda concedida na utilização do equipamento de sinterização por *Spark plasma Sintering* (SPS) localizado na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

A minha família, namorada e amigos pelo incentivo ao estudo, paciência e compreensão, os quais foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores, colegas de pós-graduação e à UNIFAL pelo incentivo à pesquisa e formação acadêmica.

RESUMO

De acordo com inúmeras pesquisas em torno de ligas para aplicações estruturais em altas temperaturas, as ligas de titânio possuem um espaço considerável em relação a outras ligas estudadas. O principal campo de aplicação que incentiva estes estudos é a indústria aeronáutica e aeroespacial, a qual busca a melhoria contínua em seus materiais para atender requisitos solicitados em termos de performance e eficiência das aeronaves. Tendo em vista o comportamento das ligas atualmente utilizadas no mercado, as quais operam em alta performance no limite de temperatura estipulados, novas ligas vêm sendo estudadas para aumentar esta faixa de operação que demanda necessidade em se expandir. Neste âmbito, a fase Ti_6Si_2B possui grande potencial para tal aplicação, porém apresenta uma pequena região monofásica, a qual pode ser expandida e estabilizada com a adição de elementos no sistema ternário Ti-Si-B. Dessa forma, o presente trabalho avalia o efeito da adição de Zr, Nb e Ta, variando a quantidade de Nb e Ta em 2 e 5 %at., na estabilidade do composto Ti_6Si_2B preparados por moagem de alta energia e subsequente sinterização convencional e por *spark plasma sintering* (SPS). Foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e *energy dispersive spectroscopy* (EDS) para caracterização das fases formadas após moagem de alta energia e posterior sinterização convencional e por SPS. O efeito do tempo de moagem foi evidenciado pela aglomeração das partículas nos períodos iniciais de moagem e posterior refinamento dos pós para os tempos de 420 e 600 min de moagem. As fases Ti_5Si_3 e TiB foram formadas durante a moagem e a fase Ti_6Si_2B foi identificada por DRX em altos tempos de moagem e após ambas as sinterizações. Houve uma prevalência das fases βTi , TiB e Ti_5Si_3 nas amostras sinterizadas convencionalmente e da fase Ti_5Si_3 na sinterização via SPS. Teores de ferro entre 7 a 10%at. foram encontrados nas amostras sinterizadas convencionalmente e entre 1 a 2%at. via SPS.

Palavras chave: Moagem de alta energia. Ligas de titânio. Altas temperaturas.

ABSTRACT

According to numerous researches on alloys for structural applications at high temperatures, titanium alloys have a considerable space in relation to other alloys studied. The main field of application that encourages these studies is the aeronautics and aerospace industry, which seeks a continuous improvement in its materials to meet requirements requested in terms of aircraft performance and efficiency. Considering the behavior of the alloys currently used in the market, which operate in high performance in the stipulated temperature limits, new alloys have been studied to increase this range of operation that needs to expand. In this context, the Ti_6Si_2B phase has great potential for this application, but presents a small single-phase region, which can be expanded and stabilized with the addition of elements in the Ti-Si-B ternary system. Thus, the present work evaluates the effect of the addition of Zr, Nb and Ta, varying the amount of Nb and Ta in 2 and 5%at., in the stability of the compound Ti_6Si_2B prepared by high energy ball milling and subsequent conventional sintering and spark plasma sintering (SPS). The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques were used to characterize the phases formed after high energy milling and subsequent conventional sintering and SPS. The effect of milling time was evidenced by the agglomeration of particles in the initial periods of milling and subsequent refinement of the powders in the time of 420 and 600 minutes of milling. The Ti_5Si_3 and TiB phases were formed during milling and the Ti_6Si_2B phase was identified by XRD at high milling times and after both sinterings. There was a prevalence of βTi , TiB and Ti_5Si_3 phases in the conventional sintering samples and of Ti_5Si_3 phase in the SPS samples. Iron contents between 7 and 10%at. were found in the conventional sintered samples and about 1 and 2%at. in the SPS samples.

Keywords: High energy ball milling. Titanium alloys. High temperatures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Turbina aeronáutica Rolls-Royce XWB	15
Figura 2 –	Mecanismo de moagem em um moinho do tipo planetário e “hot spot”	18
Figura 3 –	Fenômenos básicos de crescimento de grãos e/ou densificação durante a sinterização.	21
Figura 4 –	Modelo do estágio inicial de sinterização para duas partículas (a) sem encolhimento e (b) com encolhimento.	21
Figura 5 –	Esquema do equipamento para sinterização por <i>spark plasma</i> (SPS).	24
Figura 6 –	Diagrama de fases Ti-Si.....	27
Figura 7 –	Diagrama de fases do sistema Ti-B.	29
Figura 8 –	Diagrama de Fase Ti-Ta	31
Figura 9 –	Diagrama de Fase Ti-Nb	32
Figura 10 –	Diagrama de Fase Ti-Zr.	33
Figura 11 –	Seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B.....	34
Figura 12 –	Difratograma simulado pelo Powdercell da fase ternária Ti_6Si_2B (a). Difratograma dos pós de Ti-22,2Si-11,1B após moagem de alta energia e posterior tratamento térmico a 1100 °C por 4 h (b).	35
Figura 13 –	Diagrama de Blocos das etapas executadas no presente trabalho.	38
Figura 14 –	Micrografias (MEV) das misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), nos tempos de moagem: (a) 20 min; (b) 60 min; (c) 120 min; (d) 360 min; (e) 600 min e (f) 620 min.....	44
Figura 15 –	Micrografias (MEV) das misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), nos tempos de moagem: (a) 20 min; (b) 60 min; (c) 300 min; (d) 420 min; (e) 600 min e (f) 620 min.....	45

Figura 16 –	Micrografias (MEV) das misturas de pós após 620 min de moagem: (a) Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B e (b) Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.).....	46
Figura 17 –	Espectros de difração de raios-X das misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem.	47
Figura 18 –	Espectros de difração de raios-X das misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem.	49
Figura 19 –	Efeito da composição e do tempo de moagem na variação dos parâmetros de rede (a) 'a', (b) 'c' e (c) volume de célula do Ti.....	51
Figura 20 –	Micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização convencional a 1200 °C por 4 h.....	53
Figura 21 –	Micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização a 1200 °C por 4 h.	54
Figura 22 –	Espectros de difração de raios-X da mistura de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) moídos por 620 min com subsequente sinterização convencional por 4 h a 1100 °C e a 1200 °C.....	55
Figura 23 –	Espectros de difração de raios-X da mistura de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) moídos por 620 min com subsequente sinterização convencional por 4 h a 1100 °C e a 1200 °C.....	56
Figura 24 –	Micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 600 min e subsequente sinterização por SPS.....	57
Figura 25 –	Micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização por SPS.....	58
Figura 26 –	Micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 600 min e subsequente sinterização por SPS.....	59

Figura 27 – Micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização por SPS.....	60
Figura 28 – Espectros de difração de raios-X da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 e 620 min e subsequente sinterização via SPS.	61
Figura 29 – Espectros de difração de raios-X da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 e 620 min e subsequente sinterização via SPS.	62
Figura 30 – Micrografia (MEV) das ligas Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B moídas por 620 min (a-b) sinterizadas via sinterização convencional e (c-d) sinterizadas via SPS.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASM	- <i>American Society of Metals.</i>
CBM	- <i>Critical Ball Milling.</i>
CCC	- Cúbica de Corpo Centrado.
DRX/XRD	- Difração de Raios-X / <i>X-Ray Diffraction.</i>
EDS	- <i>Energy Dispersive Spectroscopy.</i>
EEL	- Escola de Engenharia de Lorena.
ERE	- Elétrons Retroespalhados.
ES	- Elétrons Secundários.
HC	- Hexagonal Compacta.
INCO	- <i>International Nickel Company.</i>
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards.</i>
MA	- <i>Mechanical Alloying.</i>
MAE	- Moagem de Alta Energia.
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura.
MR	- Metal Refratário.
PCA	- <i>Process Control Agent.</i>
SPS	- <i>Spark Plasma Sintering.</i>
SS	- Solução Sólida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	LIGAS UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA E AEROESPACIAL	14
2.2	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	16
2.3	SINTERIZAÇÃO	20
2.3.1	Sinterização Convencional	22
2.3.2	Spark Plasma Sintering (SPS)	23
2.4	DIAGRAMA DE FASES	25
2.4.1	Sistema Ti-Si	25
2.4.2	Sistema Ti-B	28
2.4.3	Sistema Ti-Ta	30
2.4.4	Sistema Ti-Nb	31
2.4.5	Sistema Ti-Zr	32
2.4.6	Sistema Ti-Si-B	33
2.5	EFEITO DE ELEMENTOS LIGANTES NO COMPOSTO Ti_6Si_2B	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	OBTENÇÃO DAS LIGAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA	38
3.2	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	39
3.3	SINTERIZAÇÃO POR SPARK PLASMA	40
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	41
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS)	41
3.4.2	Difração de Raios-X (DRX)	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5	CONCLUSÃO	65
6	TRABALHOS FUTUROS	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias e materiais é procedimento frequente em diversos setores industriais, para resolução de problemas e suas melhorias. A indústria aeronáutica investe de forma veemente em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) para executar avanços consideráveis em suas aeronaves, visando aperfeiçoamentos no desempenho de forma geral e diminuição de custos de produção, aumentando, assim, sua competitividade no mercado (LUCINDA, 2012; M'SAOUBI et al., 2015).

A redução de peso e aumento de eficiência das aeronaves são os principais pontos que envolvem a reformulação dos materiais utilizados na sua confecção. Sendo assim, materiais compósitos de fibras reforçadas foram difundidos na indústria devido a sua leveza, resistência e flexibilidade, fazendo com que os metais e suas ligas se tornassem menos atrativos. Porém, o surgimento de novas ligas metálicas e tecnologias de obtenção e tratamento, fizeram com que os metais se mantivessem competitivos. Um exemplo de melhoria considerável neste mercado foi a substituição das ligas de alumínio convencionais, as quais eram aplicadas na fabricação das aeronaves, por novos materiais baseados no sistema Al-Li, o qual proporcionou redução no peso das aeronaves e conseqüentemente aumento na sua eficiência (ASTARITA et al., 2013; GAMBONI, 2011).

As ligas de titânio ganharam espaço na indústria aeronáutica e aeroespacial devido à combinação de fatores como a excelente aplicabilidade e resistência à altas temperaturas, mantendo sua baixa massa específica, resistência a corrosão e estabilidade metalúrgica. Atualmente, a liga à base de titânio mais utilizada neste setor é a Ti-6Al-4V, a qual possui alta aplicação comercial nas paletas de turbinas e em componentes estruturais da aeronave que necessitam de alta resistência à fluência, fadiga e degradação. Mas ainda existe limitação no uso destas ligas, pois, submetida a altas temperaturas (acima de 600 °C), há oxidação superficial da liga devido à afinidade do titânio com o oxigênio, sendo que para evitar tal oxidação, estudos envolvendo tratamentos superficiais como implantação de íons de nitrogênio por plasma são conduzidos (DOS REIS et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2014).

Superligas de níquel obtidas por moagem de alta energia (MAE) são atualmente utilizadas em componentes específicos das turbinas de aeronaves, as quais são submetidas à altas temperaturas, ambientes corrosivos e repetidas tensões/trações mecânicas. Elas conseguem operar a temperaturas próximas a 85% do seu ponto de fusão durante milhares de horas, como por exemplo a superliga IN718, a qual é utilizada atualmente nos motores a jato e opera em temperaturas de até 550 °C. Portanto, para aumentar consideravelmente a temperatura de trabalho do motor, deve haver mudança nos materiais utilizados (KUMAR; KUMAR; KUMAR, 2011; M'SAOUBI et al., 2015).

Estudos envolvendo sistemas multifásicos de MR-Si-B (MR= Metal Refratário) foram conduzidos na busca de materiais para aplicações estruturais em altas temperaturas, sendo os sistemas Mo-Si-B e Nb-Si-B inicialmente estudados. Os materiais constituídos de microestruturas multifásicas de metais refratários em equilíbrio termodinâmico com intermetálicos, foram os que se apresentaram mais atraentes devido ao alto ponto de fusão e excelente resistência à oxidação de alguns intermetálicos como a fase MoSi_2 (NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012).

Dentre os estudos nos sistemas MR-Si-B, o sistema ternário Ti-Si-B se destacou por apresentar o composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, o qual está presente em uma pequena faixa de composição e foi obtido primeiramente por fusão a arco e tratamento térmico a 1200 °C, provindo da reação peritética $\text{L} + \text{TiB} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, com estrutura hexagonal compacta isotópica com a fase $\text{Nb}_6\text{Si}_2\text{B}$. A moagem de alta energia (MAE) é uma rota alternativa para obtenção das ligas, promovendo a homogeneidade dos pós e facilitando a solubilidade dos elementos. Devido à pequena faixa de composição em que esta fase é encontrada e pelo fato de seus precursores não possuírem características desejáveis para aplicações estruturais, como a alta fragilidade do TiB e o alto coeficiente de expansão anisotrópico do Ti_5Si_3 , outros elementos estão sendo estudados a serem adicionados ao sistema Ti-Si-B para promover a estabilidade da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ com relação às outras fases formadas, ou seja, que ela esteja mais presente na liga final obtida, independente da sua rota de obtenção. (FERREIRA et al., 2014; NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012; RAMOS et al., 2004; RAMOS et al., 2014b; SILVA et al., 2006; ZANARDO et al., 2014).

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o efeito da adição de Nb, Ta e Zr na estabilidade do composto Ti_6Si_2B , obtido via MAE com posterior sinterização convencional e via *Spark Plasma Sintering* (SPS).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir estão dispostas as informações presentes na literatura relacionadas ao assunto deste trabalho, abordando os materiais aplicados na indústria aeronáutica e aeroespacial, as rotas de obtenção da liga estudada, os diagramas de fases binários e ternário dos elementos adicionados, além dos efeitos de elementos ligantes ao composto Ti_6Si_2B .

2.1 LIGAS UTILIZADAS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA E AEROESPACIAL

As ligas de alumínio são as mais utilizadas na estrutura geral de uma aeronave devido à abundância deste elemento, ao baixo preço relativo, a sua baixa densidade, à resistência e à maleabilidade para confecção de peças específicas. Ligas como a 7010 e 7050, as quais dispõem de alta pureza de alumínio com alguns elementos como Zr que atuam como refinadores de grão, são usadas na fuselagem das aeronaves (M'SAOUBI et al., 2015).

Uma nova geração de ligas de alumínio tem sido utilizada nas últimas aeronaves fabricadas como a Airbus A320 NEO e A330 NEO. Isto porque contam com a presença de lítio, oferecendo menores densidades, ótima resistência à corrosão, resistência mecânica e à fadiga. Por exemplo as ligas Alcoa 2099 e Constellium AIRWARE™ 2050 atendem a essa nova geração de ligas de alumínio (M'SAOUBI et al., 2015).

Devido ao seu alto ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa densidade, ótima resistência mecânica e à fadiga, além de uma excelente resistência à corrosão a médias temperaturas, as ligas de titânio vêm sendo cada vez mais utilizadas em aeronaves como a Airbus A350XWB e Boeing B787, que utilizam este material com fibra de carbono, devido à alta compatibilidade destes materiais. Uma liga bastante utilizada neste setor é a Ti-6Al-4V, a qual possui ótimas características para ser utilizada em componentes que precisam de resistência a altas temperaturas. Tratamentos superficiais via laser (Nitretação por Laser Pulsado) estão

sendo estudados para melhora da resistência à oxidação e aumento de tempo de vida em fluência, obtendo ótimos resultados quando comparados às ligas sem o tratamento, como por exemplo, o aumento em mais de 10 vezes na vida útil do material verificado em teste de fluência à 500 °C, variando a tensão de 319 MPa a 520 MPa (DOS REIS et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2014).

Outro estudo realizado para melhorar a liga Ti-6Al-4V na utilização como material resistente a altas temperaturas, trata-se da obtenção de uma estrutura martensítica através de tratamento térmico a 1050 °C por 30 minutos e posterior resfriamento em água, no qual adquiriu-se grãos aciculares e maiores, resultando em uma melhora considerável nos testes de fluência conduzidos à 600 °C em diferentes tensões de aplicação, quando comparados com os mesmos testes realizados com a estrutura equiaxial da liga (BRIGUENTE et al., 2013).

Para uso em temperaturas mais críticas em peças específicas dos motores das aeronaves modernas, há exigência cada vez maior de materiais que devem apresentar, além das características dos anteriores, ótima resistência à fluência e à corrosão em temperaturas de até 650 °C. A Figura 1 exemplifica uma turbina usada nas aeronaves modernas, onde os componentes como o disco de turbina de alta pressão e a câmara de combustão são os locais que enfrentam as condições mais severas de operação, os quais devem possuir as ligas mais avançadas em termos de aplicações em altas temperaturas (M'SAOUBI et al., 2015; SILVA, 2011).

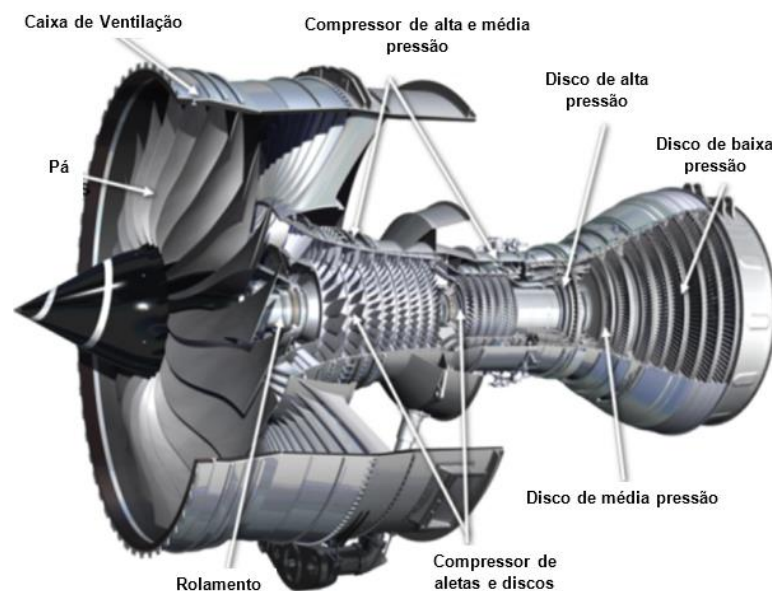


Figura 1 – Turbina aeronáutica Rolls-Royce XWB
Fonte: Adaptado de M'SAOUBI et al. (2015).

Dessa forma, é possível observar uma busca por novos materiais que possam proporcionar maiores eficiências e potências para estes motores a jato, uma vez que os materiais presentes no mercado atual estão nos seus limites de operação. As superligas de níquel são as mais utilizadas nestes componentes, tendo como exemplo a liga comercial Allvac[®]718Plus[®], sendo mais atrativa que ligas como a Udimet 720, IN100 e RR1000, as quais são mais dispendiosas e de difícil fabricação (M'SAOUBI et al., 2015; ZHAO; WESTBROOK, 2003).

Uma nova classe de materiais está sendo estudada para atender tais requisitos, sendo que ligas de microestruturas multifásicas de metais refratários em equilíbrio termodinâmico com intermetálicos são as mais promissoras. Dentre eles, as ligas de Metais Refratários-Silício-Boro (MR-Si-B) podem atender todos os requisitos, visto que fases de intermetálicos como MoSi₂ têm ponto de fusão em torno de 2020 °C, além de ótima resistência à oxidação nessas temperaturas. Quando em fase com um metal refratário, estas ligas podem apresentar, além das características anteriores, alta ductilidade e resistência mecânica, atendendo perfeitamente às características necessárias para a aplicação na indústria aeronáutica e aeroespacial (NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012; SILVA, 2011).

Visando diretamente às aplicações específicas destas ligas, estudos foram desenvolvidos para proporcionar materiais que superassem a aplicação a altas temperaturas de forma atender com maior eficácia o mercado aeronáutico e aeroespacial, sendo que um dos metais refratários mais estudados neste sistema MR-Si-B é o nióbio, devido ao seu alto ponto de fusão, baixa densidade e ótima ductilidade. Porém, tais ligas (Nb-Si-B) são suscetíveis à oxidação quando em altas temperaturas, limitando sua utilização nos motores a jato. (CHENG; YI; PARK, 2015).

2.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A fim de obter materiais mais avançados em termos de resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à oxidação, mantendo o material com aplicabilidade estrutural, foi desenvolvido em 1966, o processo denominado de “*Mechanical Alloying – MA*” ou Moagem de Alta Energia (MAE) pelos pesquisadores da *International Nickel*

Company (INCO). Mais especificamente, tais pesquisadores buscavam a produção de uma superliga à base de níquel para uso em motores a jato de aeronaves (SURYANARAYANA, 2001).

O processo de MAE baseia-se sobretudo em um mecanismo de mistura de pós para formação de ligas, utilizando-se de um moinho no qual é introduzido a mistura desejada de pós, além dos agentes moedores (geralmente esferas de aço), em certa proporção, de modo que, no término, cada partícula da mistura final seja a mesma em proporção da mistura de partículas iniciais. (SURYANARAYANA, 2001)

Primeiramente, o tipo de equipamento utilizado irá definir a capacidade, a eficiência de moagem e a possibilidade de variação de outros parâmetros. Dentre os tipos mais comuns se encontram os moinhos SPEX, que possuem capacidade de moer entre 10 a 20 g de material por vez, executando movimento em “8”, com velocidades de até 1200 rpm, utilizado geralmente para estudos laboratoriais. Já os moinhos de atrito consistem em um tambor de rotação horizontal, normalmente semipreenchido com bolas de aço, nos quais existem paletas giratórias que fazem as bolas entrarem em movimento e exercerem a moagem do pó (de 0,5 a 40 kg), reduzindo o tamanho das partículas e favorecendo a formação de ligas, podendo ser utilizado até em escala industrial. Outro equipamento muito utilizado, de porte laboratorial (até 250 g por suporte), é o moinho planetário, o qual leva este nome pelo movimento de rotação em torno do próprio eixo que seus vasos executam, movimento este, diferente da rotação do disco que suporta os vasos. Esta quebra de ritmo uniforme de rotação por outra oscilação em direção contrária faz com que as bolas de moagem e o pó não fiquem apenas aderidos às paredes dos vasos pela força centrífuga e assim ocorra impactos que geram a trituração das partículas e consequentemente a sua diminuição (SURYANARAYANA, 2001).

O mecanismo físico de moagem que ocorre dentro do moinho pode ser descrito como um processo envolvendo soldagem a frio, fratura e achatamento repetidas vezes, contribuindo para a homogeneização dos pós em partículas reduzidas. Nos primeiros minutos de moagem a soldagem é favorecida e há aumento significativo no tamanho das partículas, além da formação dos aglomerados. Estruturas em camadas dos diferentes materiais de partida são então formadas e posteriormente fraturadas com o impacto das bolas de moagem. Com o aumento no tempo de moagem, o refinamento das partículas e consequentemente sua redução, ocorre devido ao fato

das partículas se endurecerem no primeiro estágio de moagem, conseqüentemente se fraturando com maior facilidade após certo tempo (SURYANARAYANA, 2001).

Há uma região formada durante a moagem chamada de “*hot spot*”, conforme mostrado na Figura 2, na qual ocorre a colisão entre as bolas de moagem, contendo partículas dos pós entre elas. Esta região adquire temperatura alta com o atrito, podendo gerar uma série de reações exotérmicas caso a moagem não seja realizada em atmosfera inerte. Além disso, toda a manipulação do material durante o processo de moagem de alta energia deve ser feita em uma cabine “*Glove box*”, geralmente com a atmosfera inerte também, evitando contaminação do material e ignição espontânea (SURYANARAYANA, 2001).

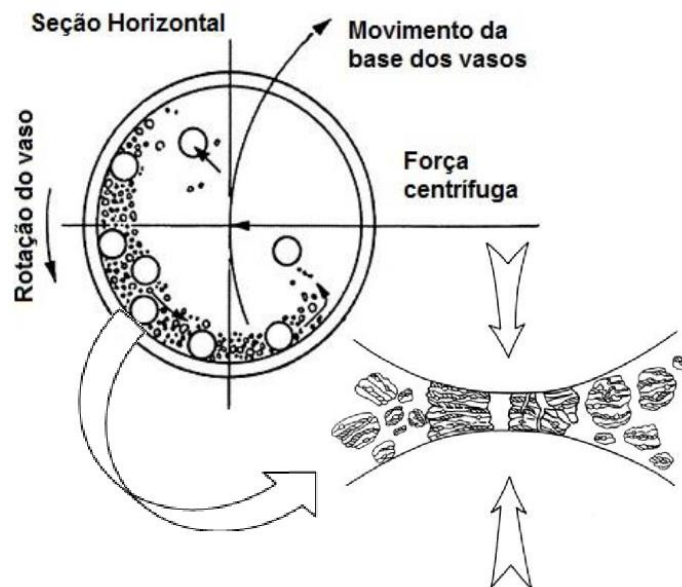


Figura 2 – Mecanismo de moagem em um moinho do tipo planetário e “hot spot”.
Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA (2001).

Após certo tempo de moagem, um equilíbrio entre a taxa de soldagem e de fratura é estabelecido e um tamanho intermediário e uniforme de partícula é favorecido. Tais partículas possuem composição homogênea proporcional às quantidades adicionadas no início do processo. Além disso, há extensão no limite de solubilidade dos solutos na matriz cristalina, sendo que uma grande força de deformação é gerada sobre as partículas, fazendo com que surjam defeitos na rede cristalina, os quais favorecem a solubilidade de forma geral. Por outro lado, o aumento de temperatura local gerado pelos sucessivos impactos, também favorecem a solubilidade e possível formação de fases durante o processo. Porém, vale ressaltar

que para compostos intermetálicos, as ligas são desejadas somente após a sinterização e não após a moagem, pois a energia acumulada durante a moagem pode ser aproveitada para a formação de ligas estáveis no processo de sinterização. A moagem de compostos intermetálicos de metais refratários, como o titânio, em conjunto com outros elementos tem sido realizada mostrando um aumento significativo na solubilidade destes elementos após a moagem, facilitando a formação de fases em um posterior tratamento térmico (SENKOV; CAVUSOGLU; FROES, 2000; SURYANARAYANA, 2001).

De acordo com o tipo de pó escolhido como material de partida, existem três casos diferentes que podem ocorrer preferencialmente durante a moagem. Inicialmente, para componentes dúcteis, o mecanismo de soldagem é favorecido após o achatamento das partículas formando estruturas laminares, as quais, após certo tempo, ficam endurecidas e começam a se fragmentar deixando um produto uniforme. Porém, caso não haja a formação de estruturas frágeis, o tamanho das partículas tende a crescer, diminuindo a eficiência da moagem. Para componentes restritamente frágeis, aparentemente a formação da liga se torna mais complicada, visto que não há um componente dúctil para realizar a soldagem a frio, contudo com a redução de partículas ao extremo, elas adquirem um comportamento dúctil e o componente mais frágil fica aderido na superfície do componente menos frágil fazendo com que haja a homogeneidade do composto. Por fim, para componentes dúcteis-frágeis, há um achatamento das partículas dúcteis e, a princípio, uma fragmentação das frágeis, sendo que as partículas frágeis ficam envolvidas pelas dúcteis. Entretanto, o nível de homogeneidade que este sistema pode obter, depende muito da solubilidade da fase frágil na matriz dúctil (SURYANARAYANA, 2001).

Os compostos Ti-Si-B possuem uma característica dúctil predominante, sendo que quanto maior a quantidade de Si e B no sistema, mais aumenta a probabilidade de formação de fase frágil, a qual poderá melhorar a eficiência no processo de moagem. Existe um comportamento crítico desses materiais dúcteis durante a moagem chamado de "*Critical ball milling (CBM)*", o qual desfavorece a formação dos compostos desejados e diminui a eficiência do processo pela aglomeração excessiva do material. Este referido comportamento pode ser evitado aumentando a quantidade de Si e B, porém estes compostos atuam como barreiras de difusão no processo subsequente de sinterização, o qual proporciona a formação das fases desejadas.

Como a alta temperatura gerada pela moagem de alta energia pode ajudar o processo de relaxamento das tensões, as quais são responsáveis pelo endurecimento das partículas dúcteis e conseqüentemente pela fratura das mesmas, um resfriamento nos vasos de moagem pode ser feito de tempos em tempos evitando o alcance dessas altas temperaturas. Além disso, pode ser adicionado durante o processo, um lubrificante ou surfactante chamado de "*Process Control Agent (PCA)*", o qual ajuda a inibir a soldagem a frio, conseqüentemente diminuindo a aglomeração de partículas nas paredes do moinho e nas bolas de moagem, além de ajudar na recuperação final dos pós aderidos (RAMOS et al., 2009).

2.3 SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização pode ser descrito fisicamente como um método envolvendo acréscimo de temperatura, que promove a consolidação de partículas moídas, em um material completamente ou parcialmente denso. A força motriz deste processo é a redução da área superficial das partículas, as quais após a coalescência e compactação, possuem menor energia superficial livre (OLEVSKY, 1998).

Este processo pode ser dividido em dois tipos básicos, sendo um deles descrito como sinterização em estado sólido, no qual ocorre a densificação de todo material sem a formação de fase líquida e o outro como sinterização em fase líquida, no qual ocorre a formação da fase líquida com o aumento de temperatura durante a sinterização. Para o caso da sinterização em estado sólido, pode-se dividir o processo em três etapas, em que a inicial envolve a formação do 'pescoço' entre as partículas adjacentes, tendo uma compactação de apenas 2-3% no máximo. Na etapa intermediária, ocorre uma densificação em torno de 93% do material e na etapa final, os poros isolados são fechados e uma densificação final é obtida. A Figura 3 ilustra fisicamente o mecanismo que ocorre tanto no crescimento dos grãos, como na densificação do material, movidos pela diminuição da energia superficial (KANG, 2004).

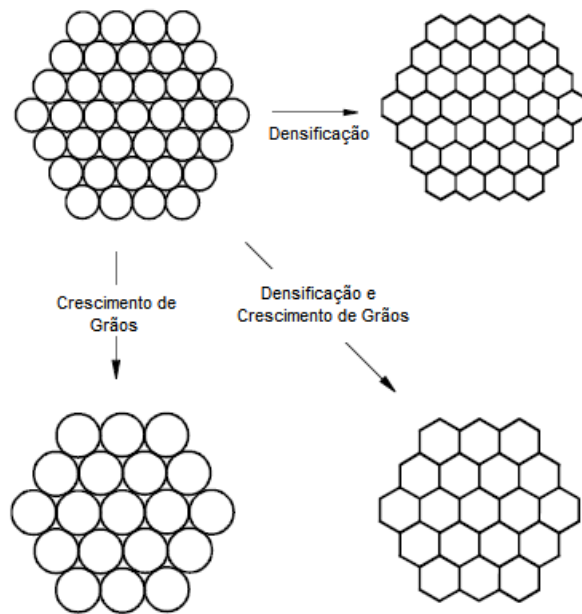


Figura 3 – Fenômenos básicos de crescimento de grãos e/ou densificação durante a sinterização.
 Fonte: Adaptado de KANG (2004).

No mecanismo inicial de sinterização, assume-se duas partículas esféricas de mesmo tamanho entrando em contato e coalescência de maneira alinhada durante o aumento de temperatura nos estágios iniciais da sinterização, podendo ou não haver encolhimento das partículas, formando assim um ‘pescoço’ de raio de curvatura ‘ r ’, comprimento ‘ $2x$ ’ e considerando o raio das partículas como ‘ a ’, temos que $r = x^2/2a$ (sem encolhimento) e $r = x^2/4a$ (com encolhimento), conforme pode ser observado na Figura 4.

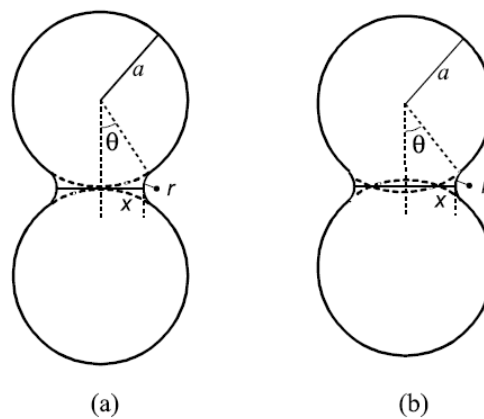


Figura 4 – Modelo do estágio inicial de sinterização para duas partículas (a) sem encolhimento e (b) com encolhimento.
 Fonte: KANG (2004).

2.3.1 Sinterização Convencional

Geralmente em uma sinterização convencional em estado sólido, o material particulado é aquecido em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do material base (material que está em maior quantidade na liga). Além disso, a prensagem uniaxial ou isostática dos pós pode ocorrer antes ou durante a sinterização, sendo que quando anterior ao processo de aquecimento, é chamada convencional. No caso de ocorrer simultaneamente ao aquecimento, é mais eficiente em termos de densificação do material, sendo chamada de prensagem a quente (EXNER; ARZT, 1996).

Do ponto de vista atômico, a sinterização pode ser vista como um processo de difusão, no qual existe um fluxo de átomos favorecendo o crescimento dos grãos e diminuição dos poros. O contato e coalescência das partículas levam ao seu crescimento devido às interações cinéticas que ocorrem nesta região, sendo que o processo é termicamente ativado, porém, normalmente não ocorre mudança de estado físico no meio (GREEN; GUILLON; RÖDEL, 2008).

A sinterização tem como consequência a formação de um material mais denso e com melhores propriedades mecânicas e físicas. Por isso, é usada especificamente para pós metálicos, para formação de peças maciças que precisam de satisfatórias características mecânicas e estruturais, como por exemplo, nos setores automotivo e aeronáutico, na medicina, odontologia, além de aplicações elétricas e magnéticas, nas quais o precursor do material final é um pó (EXNER; ARZT, 1996).

Como exemplo de sinterização convencional envolvendo o sistema ternário Ti-Si-B, foi obtida boa densificação para diferentes composições analisadas, sinterizadas em temperaturas em torno de 1200 °C, após o processo de moagem de alta energia e posterior compactação por prensagem uniaxial. Além de promover a formação e estabilidade de fases, esta sinterização promoveu a densificação do material em valores de aproximadamente 98% em relação à densidade teórica do material (FERNANDES et al., 2013).

2.3.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

Diferentemente da sinterização convencional, a sinterização por *spark plasma sintering* (SPS), utiliza-se de descarga de corrente contínua diretamente na amostra para gerar o aquecimento e conseqüentemente a sinterização do material. Esta forma de aquecimento proporciona melhor controle da taxa de aquecimento, além de conseguir altas taxas e conseqüentemente menores tempos de sinterização (SAHEB et al., 2012).

Inicialmente há uma remoção dos gases e a formação de vácuo na câmara que contém a amostra, seguido da aplicação de pressão uniaxial sobre a amostra e consecutivo aumento de temperatura gerado pelos pulsos de corrente elétrica, sendo que o aquecimento e a pressão uniaxial atuam simultaneamente sobre a amostra. Durante as descargas pulsadas da corrente elétrica, há um aumento momentâneo de temperatura na superfície das partículas, geradas por consequência da resistência à corrente que o material oferece (efeito Joule), podendo chegar até a 10000°C em alguns pontos, fazendo com que haja um derretimento parcial da superfície da partícula, conseqüentemente gerando os “pescoços” entre elas. Vale ressaltar que para a técnica por SPS não é necessária uma prévia compactação dos pós, pois a pressão atua durante o processo de aquecimento, de forma similar à prensagem a quente. Por fim, o sistema é resfriado e o processo está finalizado. Um esquema do aparelho para a sinterização por *spark plasma sintering* (SPS) é apresentado na Figura 5 (SAHEB et al., 2012).

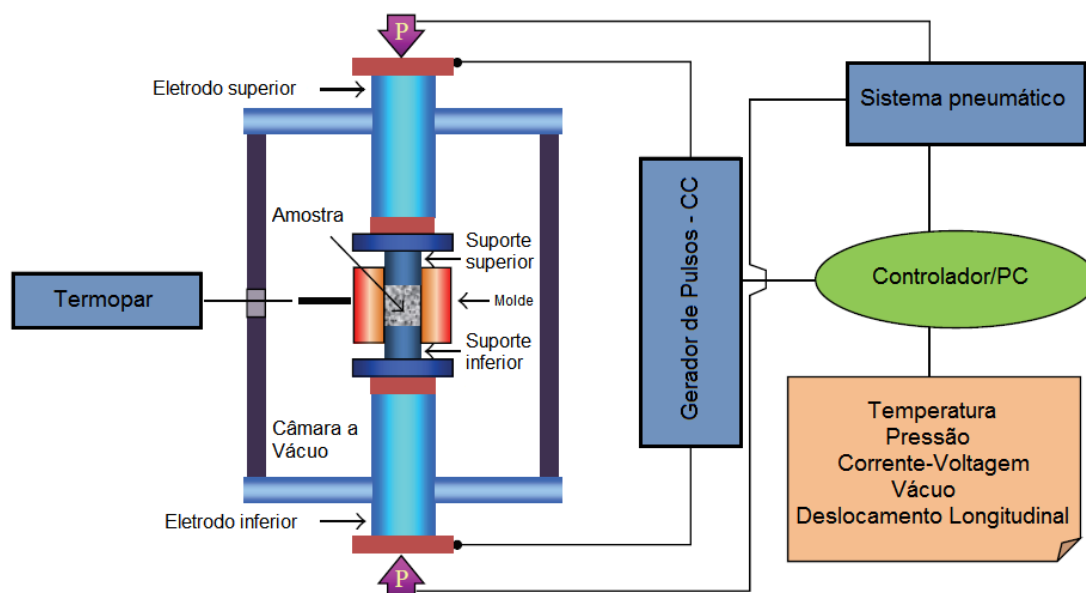


Figura 5 – Esquema do equipamento para sinterização por *spark plasma* (SPS).
Fonte: Adaptado de SAHEB et al. (2012).

A formação de plasma durante a sinterização por SPS é discutida devido ao fato de alguns mecanismos não serem totalmente estabelecidos, sendo descritos apenas teoricamente. Estudos feitos envolvendo medidas instantâneas de voltagem e espectroscopia de emissão atômica durante o processo comprovaram a ausência de plasma em diversos tipos de materiais durante a sinterização. Entretanto, este fato não diminui a importância e efetividade da técnica comparada às convencionais, conseguindo altas taxas de aquecimento e rápida sinterização para os mais variados tipos de materiais (HULBERT et al., 2008).

Estudos envolvendo sinterização por SPS de ligas metálicas descrevem algumas temperaturas e tempos em que uma boa densidade foi alcançada, como o caso da liga de FeAl, na qual as melhores condições observadas de microestrutura e densidade obtida, foi à 1100 °C com taxas maiores que 400 °C/min (SKIBA et al., 2010). Compósito de composição TiB/Ti-4,0Fe-7,3Mo, obtido por MAE, foi sinterizado via SPS à 1000 °C por 5 minutos, obtendo um material com boa densidade (FENG et al., 2005). Ligas TiNi foram sinterizadas via SPS a uma temperatura de 800 °C e ótima densidade foi obtida, sendo que o efeito memória de forma foi mantido em boas condições, porém abaixo desta temperatura de sinterização, foi observada alta porosidade nas amostras (SHEARWOOD et al., 2005). Amostras de pós de $Ti_{49}Al_{47}Cr_2Nb_2$ e $Ti_{51}Al_{44}Cr_2Nb_2B_1$ %at. foram sinterizadas por SPS em temperaturas entre 1100 °C a 1250 °C para obtenção de diferentes microestruturas lamelares com

tamanho de grãos variados, em função da composição inicial dos pós e da temperatura de sinterização. Uma compactação completa foi observada após 30 minutos de sinterização, formando um material com características mecânicas boas à temperatura ambiente, porém resistência à fluência limitada a 700 °C (COURET et al., 2008; SAHEB et al., 2012).

2.4 DIAGRAMA DE FASES

O titânio é um elemento de transição situado na família 4B, com o número atômico $Z=22$, sendo muito conhecido por ser um metal leve, com alta resistência mecânica e à corrosão. Seu ponto de fusão é de 1670 °C, sendo que possui duas formas alotrópicas na natureza, uma abaixo de 882 °C com estrutura hexagonal compacta (HC), conhecida como fase α e outra com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) acima desta temperatura, conhecida como fase β (PATRICIO, 2014 *apud* LÜTJERING; WILLIAMS, 2003).

Devido ao fato do titânio possuir sua camada d semipreenchida, ele possui a capacidade de formar soluções sólidas com outros elementos substitucionais. Assim, alguns destes elementos promovem a estabilidade da fase α , como é o caso do Al, C, N e O. Outros elementos promovem a estabilidade da fase β como V, Ta, Mo, Nb (isomorfos), além do Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si (eutetóides). Além destes, ainda existem elementos como o Zr, Hf e Sn que apresentam um comportamento neutro em relação à estabilidade de fases do titânio. (PATRICIO, 2014 *apud* LÜTJERING; WILLIAMS, 2003).

2.4.1 Sistema Ti-Si

O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, com número atômico 14, presente na família 4A e sendo classificado como um semimetal na tabela periódica. Quando em liga com o titânio, pode fornecer características atrativas para

uso em implantes médicos e dentários, pois possibilita melhorias em termos de abaixamento de ponto de fusão o que facilita a fundição, diminuição da reatividade do titânio com o oxigênio, aumento na resistência mecânica, além de ser biocompatível. Através de um estudo que obteve ligas de Ti-Si via fusão a arco, em diferentes proporções de Si (1 a 12,5% em peso), foi possível verificar a formação preferencial da fase Ti_5Si_3 de acordo com o aumento de Si, além da fase αTi que também foi formada. As propriedades mecânicas das ligas foram avaliadas por meio de ensaio de flexão, sendo que de acordo com o aumento de Si, o módulo de elasticidade foi aumentado gradativamente de 99 GPa (Ti puro) até aproximadamente 180 GPa (Ti-12,5Si), porém um comportamento extremamente frágil foi observado nas ligas com teores acima ou iguais a 7,5% em peso de Si (HSU et al., 2014).

Ligas de Ti-xSi (x= 2; 37,5 e 66,7%at.), obtidas por moagem de alta energia em um moinho planetário, apresentaram comportamento frágil durante a moagem, o qual se intensificou com o aumento do Si. Foi observada a dissolução do Si na estrutura do Ti formando uma solução sólida. Com o aumento no tempo de moagem, uma estrutura amorfa foi formada em composições com alto teor de Si e a fase Ti_5Si_3 foi formada em composições com menores teores de Si, sendo que partículas nanométricas entre 10 e 15 nm foram observadas em todas as amostras, o que pode ser explicado pelo comportamento frágil da estrutura formada em todas as composições estudadas (YAN; OEHRING; BORMANN, 1992).

O diagrama de fases do sistema Ti-Si, proposto por Massalski et al. (1990), atualmente aceito é apresentado na Figura 6.

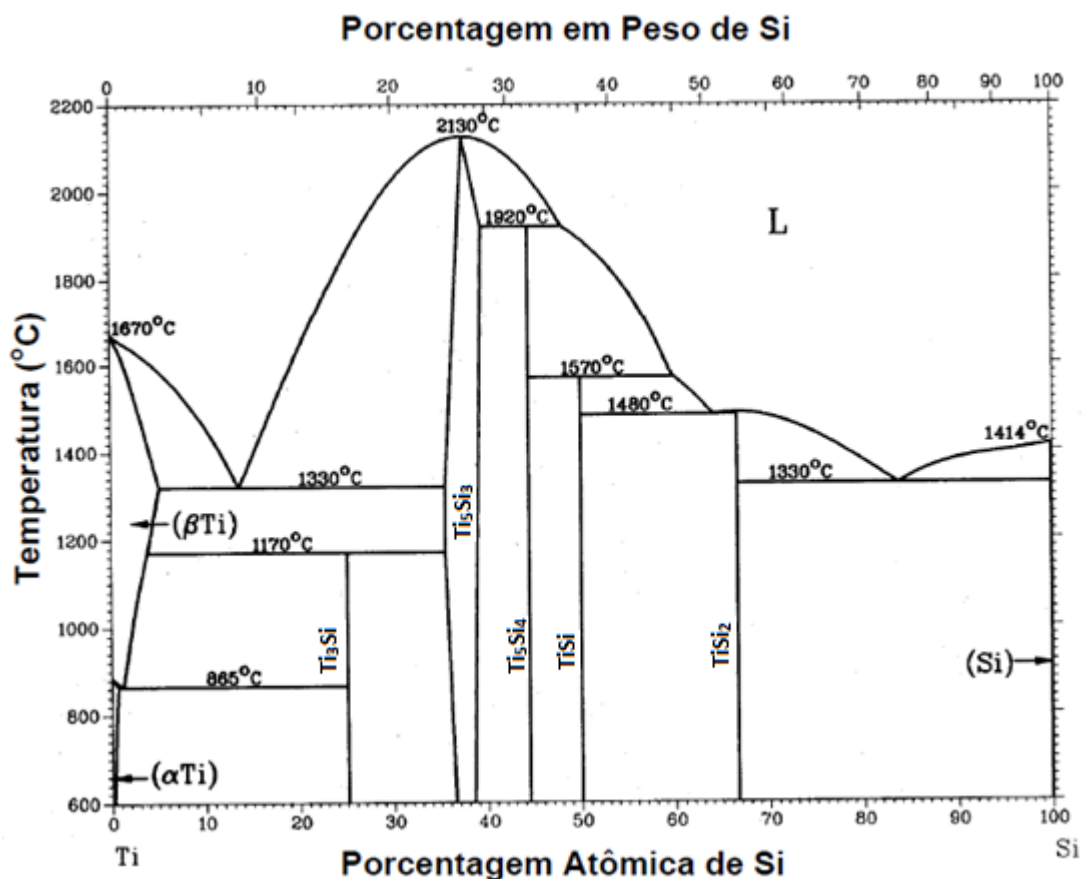


Figura 6 – Diagrama de fases Ti-Si.
 Fonte: Adaptado de MASSALSKI et al. (1990).

É possível verificar (Figura 6) que uma pequena quantidade de silício promove a estabilização da fase βTi e depois a formação das diversas fases. A Tabela 1 demonstra as reações invariantes presente no sistema Ti-Si, relacionando a temperatura, composição e o tipo de reação.

Tabela 1 – Reações invariantes do sistema Ti-Si.

(continua)

Reação	Composição (%at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Si}$	1,1 0,5 25	865	Eutetóide
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$	3,5 35,5 25	1170	Peritetóide
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	13,5 4,7 35,5	1330	Eutética
$\text{L} \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$	37,5	2130	Congruente
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4$	48,1 37,5 44,4	1920	Peritética
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \leftrightarrow \text{TiSi}$	60 44,4 50	1570	Peritética

Tabela 1 – Reações invariantes do sistema Ti-Si.

Reação	Composição (%at. Si)	Temperatura (°C)	(conclusão)
			Tipo de Reação
$L \leftrightarrow \text{TiSi} + \text{TiSi}_2$	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

Fonte: Adaptado de MASSALSKI et al. (1990).

2.4.2 Sistema Ti-B

O boro é um semi metal da família 3A com número atômico 5, extremamente raro na crosta terrestre e de difícil obtenção. Geralmente é utilizado como material de reforço estrutural devido sua alta dureza e possui boas características mecânicas e de resistência a altas temperaturas quando em liga com metais. Quando adicionado ao titânio, é solúvel tanto na fase αTi , quanto na fase βTi , porém em pequenas proporções em torno de 1,7%at. ou abaixo deste valor. Acima desta concentração, forma fases como TiB e TiB_2 , as quais apresentam altíssimas durezas, alta condutividade elétrica, alto ponto de fusão, boa durabilidade, assim como boa resistência ao choque térmico e alta durabilidade, sendo amplamente utilizada como eletrodos, cadinhos e revestimentos protetores (MA et al., 2004).

O diagrama de fases do sistema Ti-B, proposto por Massalski et al. (1990) atualmente aceito é apresentado na Figura 7, indicando as fases estáveis αTi , βTi , βB , TiB , TiB_2 , Ti_3B_4 e Líquido, além de suas temperaturas de transformação.

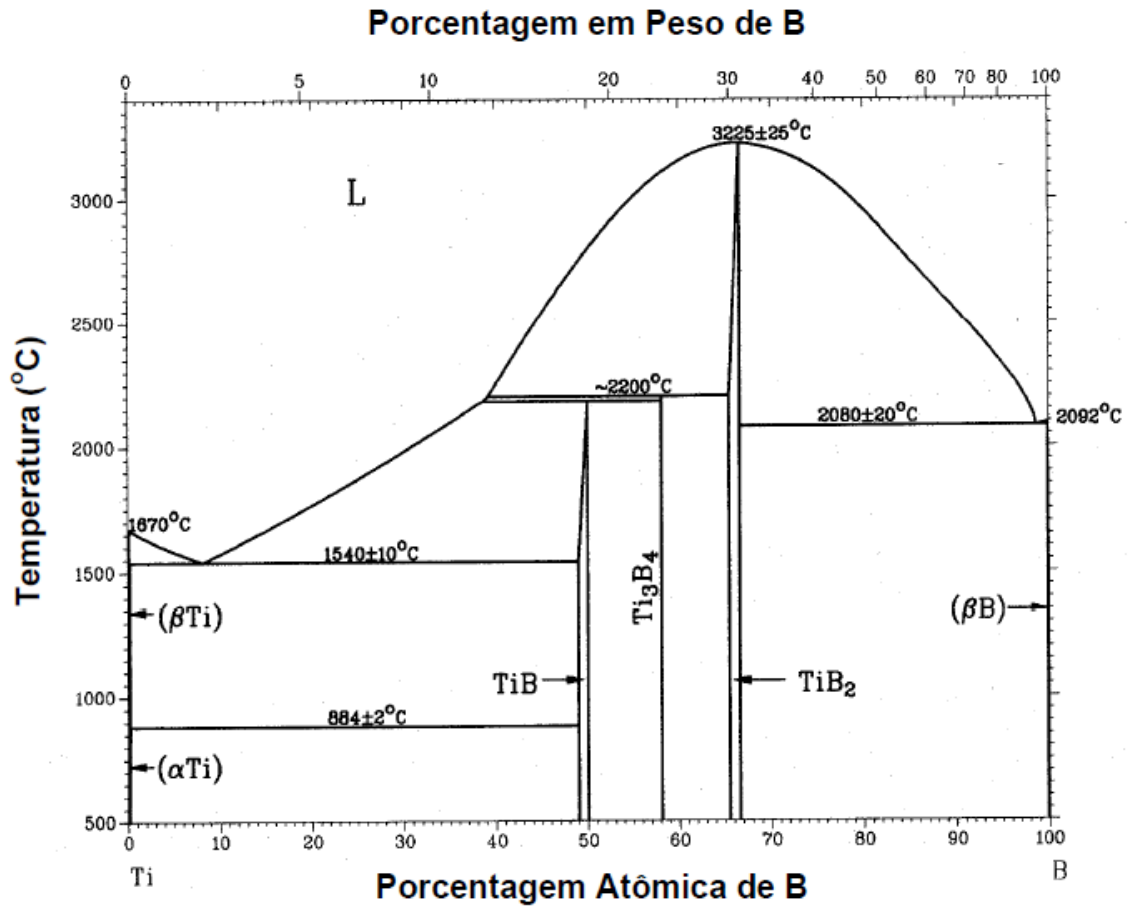


Figura 7 – Diagrama de fases do sistema Ti-B.
 Fonte: Adaptado de MASSALSKI et al. (1990).

As reações invariantes presentes no sistema Ti-B estão mostradas na Tabela 2, bem como a temperatura em que ocorrem e o tipo de reação.

Tabela 2 – Reações invariantes do sistema Ti-B.

(continua)

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 ± 1 <1 ~50	1540 ± 10	Eutética
$L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \leftrightarrow \text{TiB}$	~39 58,1 50	~2180	Peritética
$(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	~0,1 49 ~0,2	884 ± 2	Peritetóide
$L + \text{TiB}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$	42 ± 3 ~65,5 58,1	~2200	Peritética

Tabela 2 – Reações invariantes do sistema Ti-B.

Reação	Composição (%at. B)	Temperatura (°C)	(conclusão)
			Tipo de Reação
$L \leftrightarrow TiB_2$	66,7	3225 ± 25	Congruente
$L \leftrightarrow (\beta B) + TiB_2$	~98 ~100 ~66,7	2080 ± 20	Eutética
$L \leftrightarrow (\beta B)$	100	2092	Fusão elemento puro

Fonte: Adaptado de MASSALSKI et al. (1990).

2.4.3 Sistema Ti-Ta

O tântalo é um elemento de transição da família 5B de alto ponto de fusão (≈ 3016 °C), que possui alta resistência à corrosão em diversos meios (mais resistente que o titânio por formar uma camada passivadora de Ta_2O_5), além de excelente biocompatibilidade. Quando ligado ao titânio, o tântalo tende a estabilizar a fase β , bem como melhorar as características mecânicas, de fluência, dureza e resistência à corrosão, fazendo com que estas ligas tenham ótimas características para aplicação em biomateriais. Estudos envolvendo esta liga preparada via fusão a arco e posterior sinterização a 1200 °C por 48 h, observaram a presença das fases α e β com adição de até 40%at. de Ta, após essa quantidade, foi observada apenas a fase β . Ademais, testes de microdureza comprovaram o seu aumento de acordo com a adição de Ta, sendo que em menores quantidades de Ta (até 40%at.) o endurecimento se deve à precipitação da fase α sobre a fase β (SOUZA; ROBIN, 2003). O diagrama de fases proposto por Massalski et al. (1990), apresentado na Figura 8, demonstra a pequena faixa em que a fase α ainda é existente, além da temperatura de transformação alotrópica do Ti em torno de 882 °C e como ela é diretamente influenciada com pequenas porcentagens de tântalo.

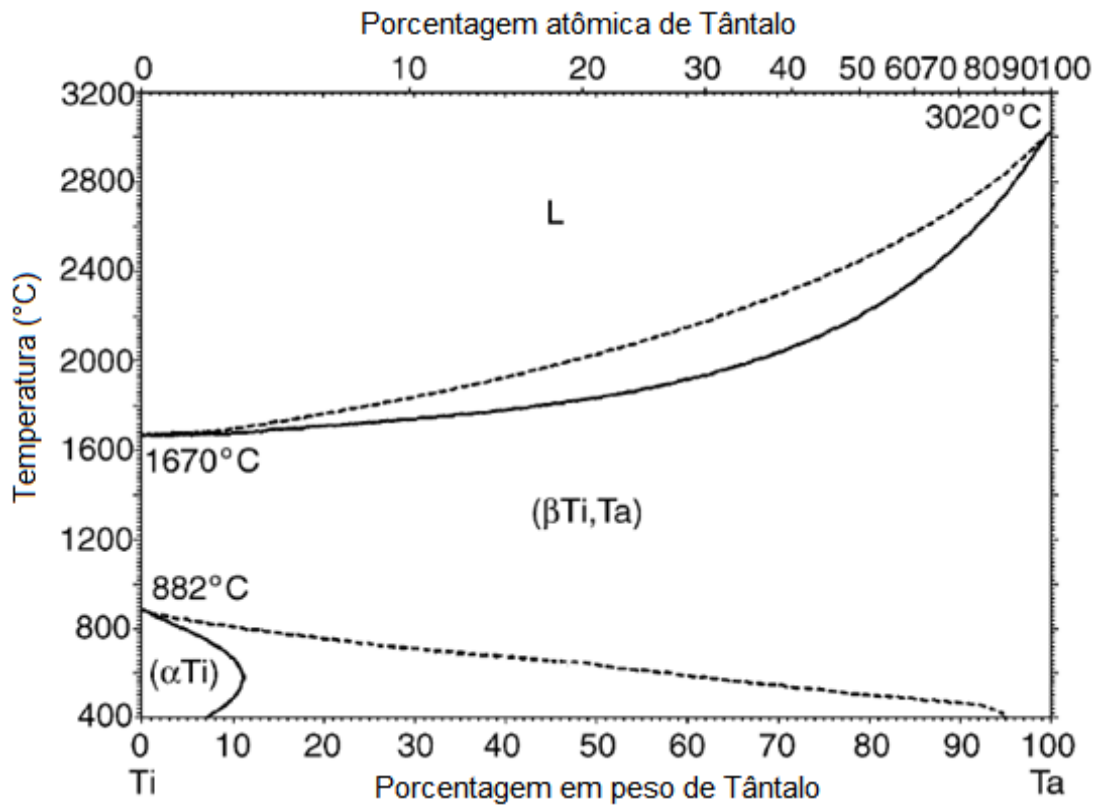


Figura 8 – Diagrama de Fase Ti-Ta
 Fonte: Adaptado de ASM HANDBOOK (1991)

2.4.4 Sistema Ti-Nb

Assim como o tântalo, o nióbio é um estabilizador da fase β Ti quando adicionado ao titânio, como pode ser visto no diagrama de fases Ti-Nb, pela ampla faixa da fase β Ti presente nele. O nióbio é um elemento de transição situado na família 5B, possui ponto de fusão de 2469 °C e é muito similar ao tântalo em diversos aspectos químicos e físicos, possuindo picos de difração de raios-X sobrepostos. Além disso, suas ligas com titânio são utilizadas como biomateriais, já que o nióbio não é tóxico e promove a estabilização da fase β Ti, a qual possui ótimas características mecânicas para esta utilização (LIU et al., 2017).

De acordo com o diagrama de fase proposto por Massalski et al. (1990) apresentado na Figura 9, observa-se que a transformação alotrópica do titânio puro ocorre a 882 °C e que a adição de nióbio diminui bastante essa temperatura. Ligas preparadas via fusão a arco dos elementos puros determinaram que a concentração

de aproximadamente 25%at. de nióbio estabiliza a fase β após resfriamento e que outras fases α' , ω (hexagonal) e α'' (ortorrômbica) podem coexistir em concentrações menores (MORENO et al., 2017).

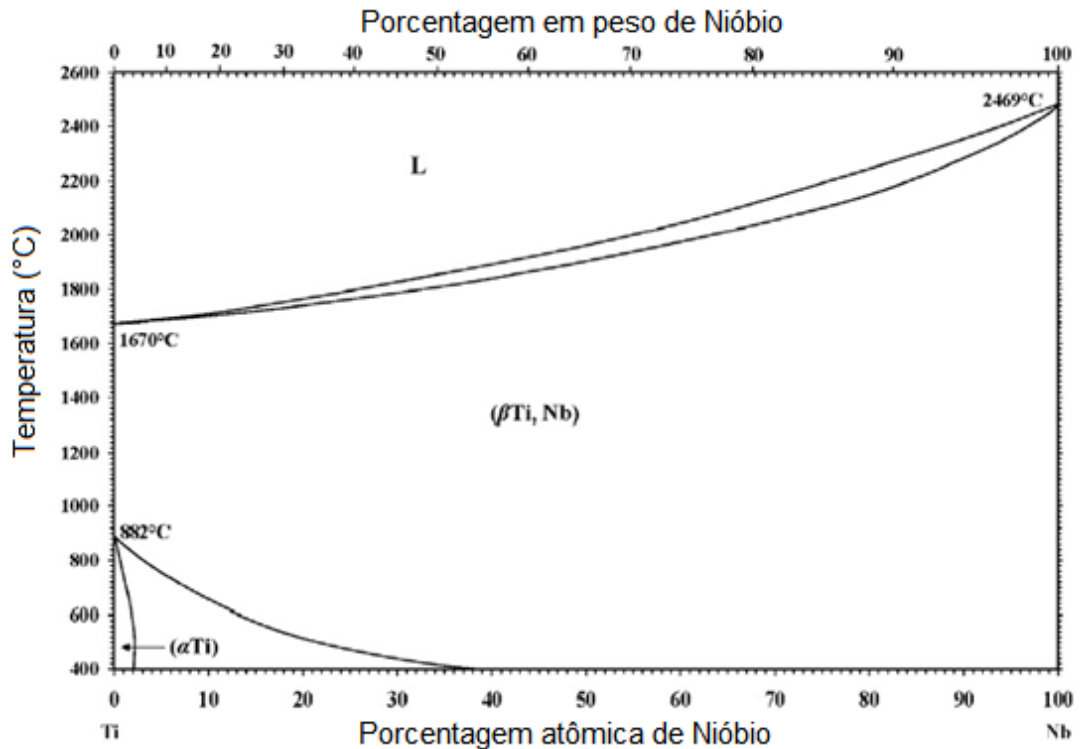


Figura 9 – Diagrama de Fase Ti-Nb
Fonte: Adaptado de ASM HANDBOOK (1991).

2.4.5 Sistema Ti-Zr

As ligas de Ti-Zr são utilizadas como biomateriais devido a não toxicidade do zircônio, além de possuírem propriedade de memória de forma e conter ótimas características mecânicas para aplicações em implantes dentários. O zircônio é um elemento de transição situado na mesma família que o titânio (4B), com ponto de fusão de 1855 °C e transformação alotrópica de α para β à 863 °C, muito próxima com a do titânio, como pode ser visto no diagrama proposto por Massalski et al. (1990) representado na Figura 10. Devido a este fato, quando adicionado em solução sólida com o titânio, é considerado neutro em termos de estabilidade das fases α e β . Porém, a adição de zircônio promove aumento na dureza e resistência à corrosão na liga,

sendo que estudos envolvendo a fusão a arco de ligas com até 15%at. de Zr apresentaram, além da sua neutralidade em termos de estabilização de fases, um aumento na dureza de até 75 HV, bem como no módulo de elasticidade (E) em 10 GPa, continuando com aplicabilidade em biomateriais devido a não toxicidade do mesmo (CORREA et al., 2014).

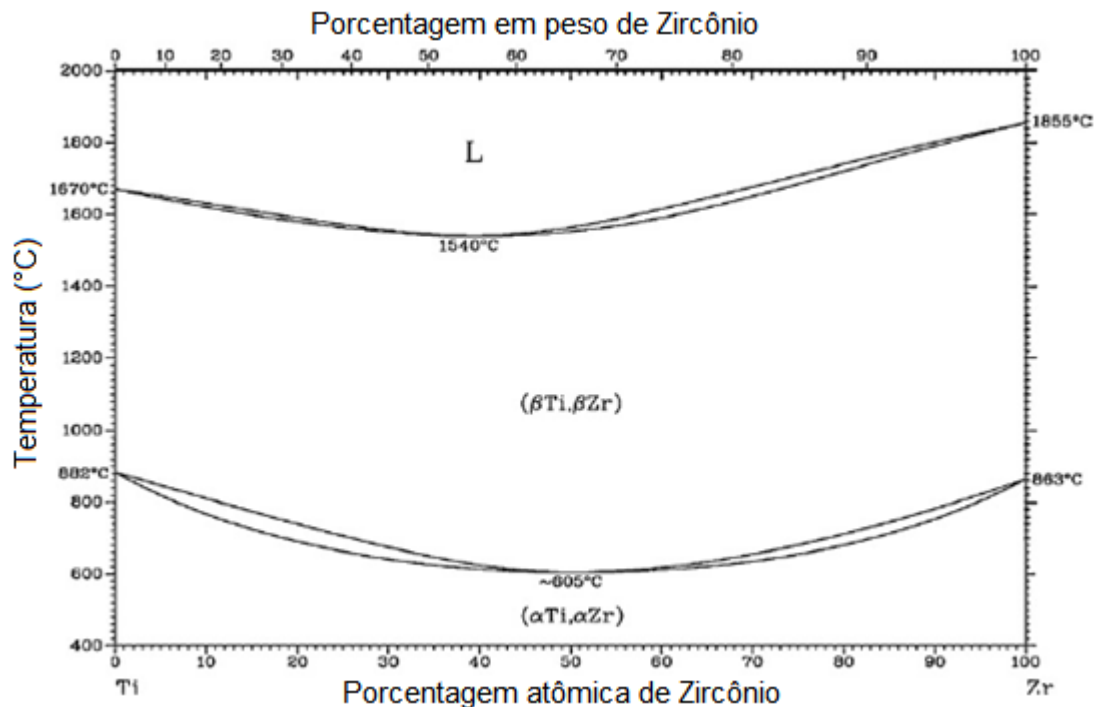


Figura 10 – Diagrama de Fase Ti-Zr.
Fonte: Adaptado de ASM HANDBOOK (1991).

2.4.6 Sistema Ti-Si-B

Diversos estudos envolvendo os sistemas MR-Si-B (MR= Metal Refratário) foram conduzidos com a finalidade de obtenção de materiais capazes de manter boas propriedades físicas mesmo quando submetidos a altas temperaturas. Porém, o sistema ternário Ti-Si-B apresentou-se atraente para esta aplicação devido às propriedades do titânio em relação à resistência a oxidação e temperatura de fusão. Resultados de difração de raios-x da liga Ti-22,2Si-11,1B obtida por fusão a arco e posterior tratamento térmico a 1200 °C por 60 h e 120 h, apresentaram a presença da fase Ti_6Si_2B , a qual possui estrutura hexagonal compacta, isomorfa a fase Ni_6Si_2B ,

provinda da reação peritética $L+TiB+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$ (RAMOS et al., 2004). Ramos (2001) propôs a seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B conforme representado pela Figura 11, mostrando a região em que se encontra o composto ternário Ti_6Si_2B e seus precursores.

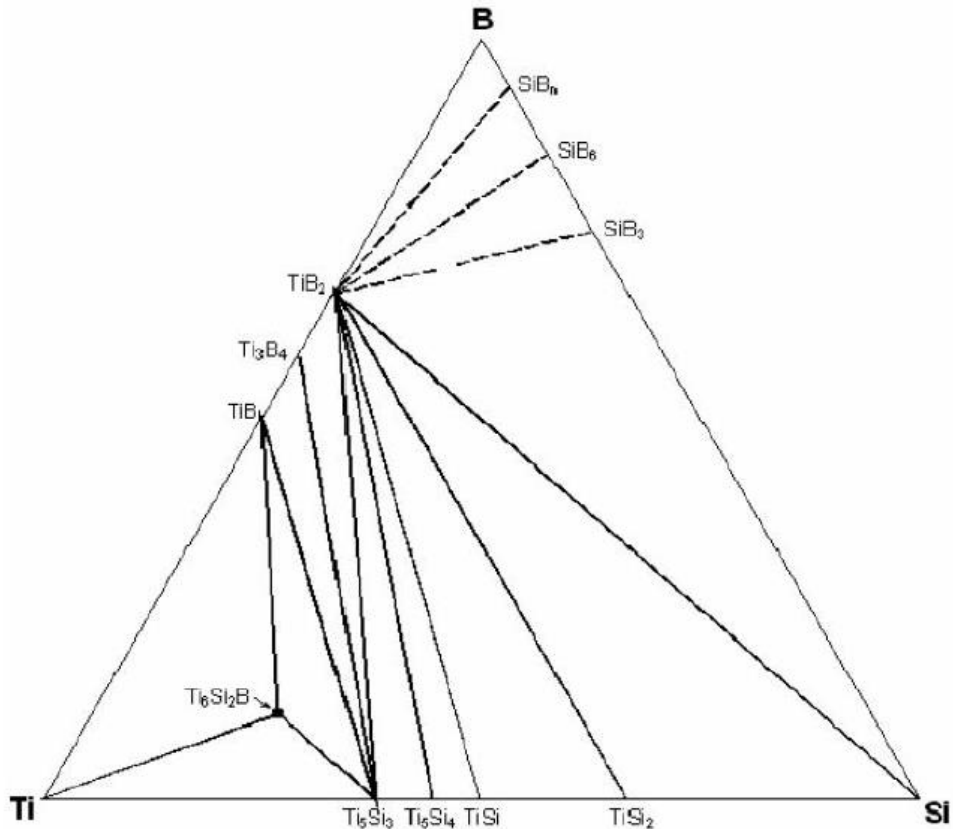


Figura 11 – Seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B.
Fonte: Ramos (2001).

Estudos envolvendo a moagem de alta energia (MAE) de ligas Ti-Si-B foram conduzidos com o intuito de obtenção de uma maior quantidade da fase Ti_6Si_2B após tratamento térmico. Dessa forma, uma prevalência desta fase na amostra foi obtida após moagem de alta energia em moinho do tipo planetário, por 200 h, seguida de tratamento térmico a 1100 °C por 4 h em atmosfera de argônio. Além desta fase formada após o tratamento térmico, houve a formação de uma fase frágil (TiB_2) após 100 h de moagem, a qual contribuiu com a diminuição do tamanho das partículas para menores que 100 μm . O difratograma de raios-X obtido na análise da fase Ti_6Si_2B , após tratamento térmico, está representado na Figura 12, comparando com os picos do difratograma dessa mesma fase simulado no Powdercell (SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007).

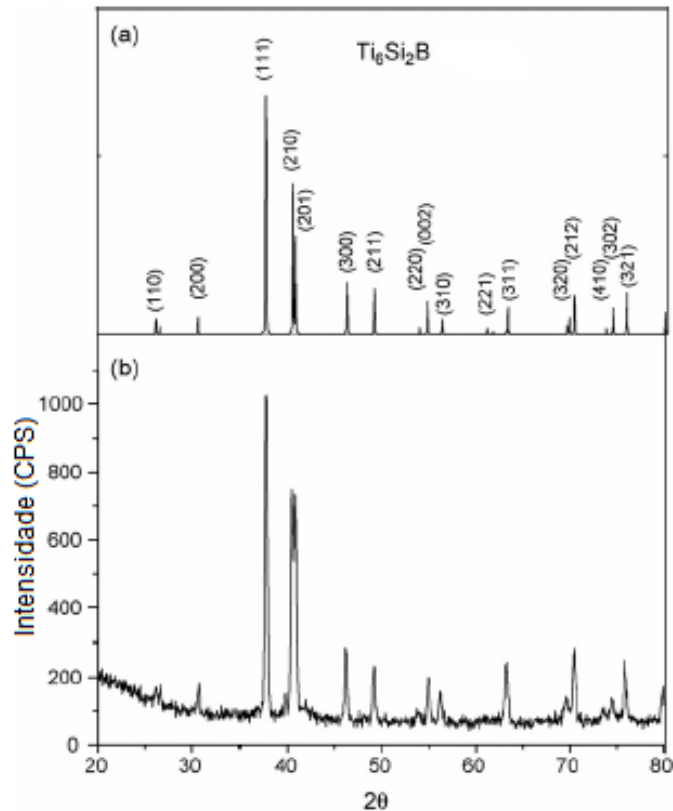


Figura 12 – Difratoograma simulado pelo Powdercell da fase ternária Ti_6Si_2B (a). Difratoograma dos pós de Ti-22,2Si-11,1B após moagem de alta energia e posterior tratamento térmico a 1100 °C por 4 h (b).
Fonte: Adaptado de SILVA; RAMOS; RAMOS (2007).

Algumas variações de composição inicial dos elementos puros adicionados para formação de ligas do ternário Ti-Si-B, foram realizadas para obtenção em maior quantidade da fase Ti_6Si_2B , sendo que um estudo se utilizou da moagem de alta energia e posterior prensagem a quente a 900 °C por 30 minutos para obtenção das ligas. Foi observado a presença das fases TiB_2 e Ti_6Si_2B durante os tempos finais de moagem, sendo que a formação de fase frágil TiB_2 contribuiu para a diminuição das partículas e homogeneização do material. Dessa forma, as misturas de pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B obtidas por moagem de alta energia, apresentaram as regiões trifásicas $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$ e $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B+TiB$, respectivamente, as quais apresentaram precipitados finos das fases Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB após submetidas a prensagem a quente, sendo estas fases verificadas via DRX e através de microanálises pontuais via EDS nos diferentes contrastes observados nas imagens obtidas via MEV (FERNANDES et al., 2007).

2.5 EFEITO DE ELEMENTOS LIGANTES NO COMPOSTO Ti_6Si_2B

Os parâmetros de rede da fase ternária obtida por Ramos et al. (2004), de estrutura hexagonal compacta isomorfa ao Ni_6Si_2B , são $a= 6,802 \text{ \AA}$ e $c= 3,338 \text{ \AA}$. A adição de um elemento ligante pode alterar estes parâmetros de rede, desde que esse se dissolva na estrutura da fase formada, consequentemente fazendo com que haja um deslocamento para menores ângulos de difração nos picos do difratograma relacionado a fase em que está dissolvendo o elemento. A adição de Zr na estrutura da liga do sistema ternário Ti-Si-B via fusão a arco e posterior tratamento térmico a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 90 h, resultou em parâmetros de rede $a= 6,862 \text{ \AA}$ e $c= 3,442 \text{ \AA}$ para a fase Ti_6Si_2B , sugerindo uma dissolução de Zr na estrutura da fase. Notou-se a dissolução de até 14,2%at. de Zr na fase Ti_6Si_2B antes do tratamento térmico verificado via WDS e, após o tratamento térmico, uma dissolução acima de 8,5%at. de Zr foi verificada via EDS para a composição Ti-6,7Zr-22Si-11B (RAMOS et al., 2014a).

A adição de nióbio foi estudada através das composições iniciais Ti-2Nb-22Si-11B e Ti-6Nb-22Si-11B utilizando a moagem de alta energia para obter uma boa homogeneização do material e posteriormente avaliar a estabilidade da fase Ti_6Si_2B após a adição de nióbio. A moagem foi conduzida em um moinho planetário e posterior prensagem a quente a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Através da análise do difratograma dos pós em diferentes tempos de moagem, após 180 min, foi verificado uma dissolução do Nb e Si na estrutura do Ti, indicado pela diminuição dos picos correspondentes ao Nb e Si, além do aumento no volume de célula e parâmetros de rede do Ti nos tempos finais de moagem. A prensagem a quente produziu um material homogêneo e com porcentagem de poros abaixo de 1%. Análises via MEV e EDS foram conduzidas para identificação elementar dos diferentes contrastes presentes na microestrutura, sendo que para a liga de Ti-2Nb-22Si-11B, foi obtido uma matriz heterogênea de $Ti_{SS}+Ti_6Si_2B$ com precipitados de Ti_5Si_3 e complexos de boretos. Para a liga de Ti-5Nb-22Si-11B foi obtido uma microestrutura com matriz homogênea de Ti_6Si_2B com precipitados de Ti_5Si_3 . Valores entre de 1,48 a 1,79%at. de Nb foram identificados via EDS na fase Ti_6Si_2B e de 8,17 a 15,05%at. na fase Ti_5Si_3 . Baixas quantidades de silício foram

encontradas nas partes escuras da microestrutura em ambas amostras, sugerindo a presença de boretos (ZANARDO et al., 2014).

Ligas de Ti-XMo-22Si-11B (x= 2, 5, 7 e 10%at.) obtidas via moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, foram estudadas a fim de avaliar a estabilidade da fase Ti_6Si_2B após a adição de Mo. Através de imagens obtidas por MEV e microanálise em EDS, foi observado que somente na liga Ti-2Mo-22Si-11B a fase Ti_6Si_2B foi formada como matriz com precipitados de TiB e Ti_{ss} , porém não foi identificado Mo dissolvido na estrutura da fase Ti_6Si_2B . Valores mais altos de Mo (5, 7 e 10%at.) favoreceram a formação das fases Ti_{ss} , Ti_3Si e Ti_5Si_3 . Além disso, o aumento de molibdênio contribuiu para formação de aglomerados durante a moagem e reduziu a dureza Vickers de 376,6 HV para 342,5 HV devido a formação preferencial principalmente da fase Ti_{ss} . Após a prensagem a quente, foi obtido boa compactação para todas as ligas, com densificação acima de 99% (NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012).

Um estudo envolvendo duas composições de pós iniciais processados via moagem de alta energia e posterior tratamento térmico a 1100 °C por 4 h, foi conduzido para verificar a estabilidade da fase Ti_6Si_2B com a adição do tântalo, sendo elas Ti-2Ta-22Si-11B e Ti-6Ta-22Si-11B (%at.). Foi verificada via DRX a estabilidade da fase βTi durante a moagem de alta energia para as duas composições, pois o tântalo é um forte estabilizador desta fase, conforme proposto no diagrama de fases Ti-Ta. A fase Ti_5Si_3 foi preferencialmente formada para a liga Ti-6Ta-22Si-11B (%at.) e a fase Ti_{ss} para a liga Ti-2Ta-22Si-11B (%at.) após 10 h de moagem. A adição de um PCA (*Process Control Agent*) nos 20 minutos finais de moagem, aumentou o rendimento final do pó e contribuiu para a redução do tamanho das partículas. Após a sinterização das amostras, foi verificada via MEV/EDS em ambas as composições, a fase Ti_6Si_2B como matriz, além das fases Ti_{ss} e TiB precipitadas, porém uma alta porosidade pode ser observada de acordo com micrografias obtidas (FERREIRA et al., 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas realizadas para a manipulação e obtenção das ligas Ti-Nb-Ta-Zr-Si-B estão presentes na Figura 13.

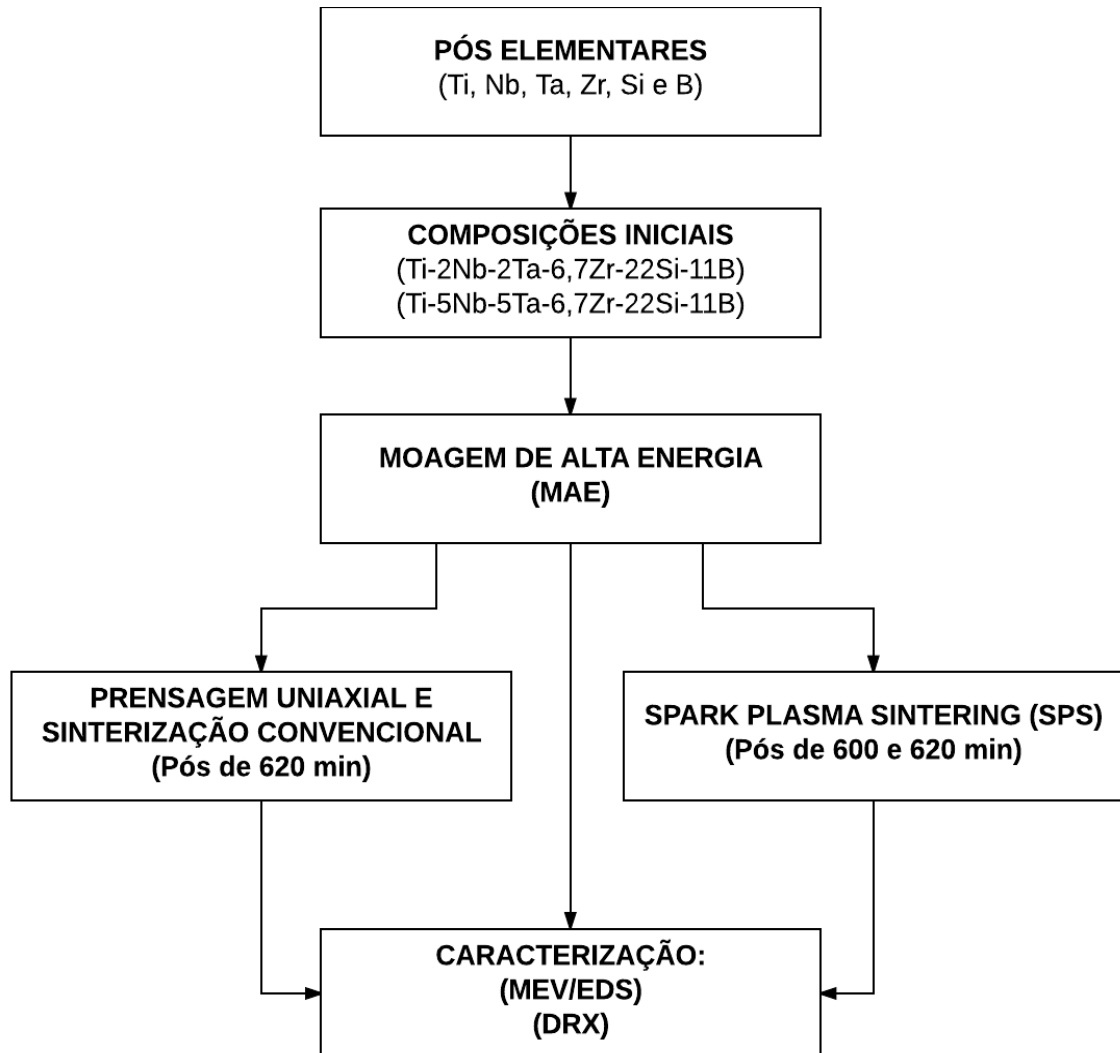


Figura 13 – Diagrama de Blocos das etapas executadas no presente trabalho.
Fonte: Do autor (2017).

3.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Com o intuito de avaliar o efeito da adição simultânea dos elementos Nb, Ta e Zr no composto Ti_6Si_2B , foram preparadas as ligas $Ti-xNb-xTa-6,7Zr-22Si-11B$ ($x=2\%$

e 5%at.), as quais utilizaram como material de partida, os pós elementares de Ti (99,99%-p., esférico); Si (99,999%-p., irregular); B (99,5%-p., angular); Nb (99,99%-p., angular); Ta (99,98%-p., irregular) e Zr (99,9%-p., angular).

O processo de moagem foi realizado em um moinho de bolas planetário FRITSCH-P5. Os seguintes parâmetros de moagem foram utilizados: composição do vaso e esferas de aço inoxidável; vaso de 225 mL; atmosfera de argônio; rotação dos vasos em 300 rpm; relação de massa esfera/pó de 10:1. A manipulação durante a moagem de alta energia foi realizada através de cabina tipo “*Glove Box*” para evitar acidente devido à ignição espontânea e contaminação do material. Com o intuito de aumentar a recuperação dos pós aderidos na superfície das esferas e nas paredes do vaso de moagem, foi adotado um tempo de moagem adicional de 20 minutos em meio líquido utilizando o álcool isopropílico.

As amostras contendo 2%at. de Nb e Ta, foram avaliadas nos tempos de moagem de: 20, 60, 120, 240, 360, 600 e 620 min. As amostras contendo 5%at. de Nb e Ta, foram avaliadas nos tempos de moagem de: 20, 60, 180, 300, 420, 600 e 620 min.

3.2 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

A prensagem uniaxial dos pós foi previamente realizada em uma prensa convencional utilizando cargas entre 1 a 2 toneladas. As amostras prensadas foram encapsuladas em tubo de quartzo sob vácuo e sinterizadas a 1100 °C por 4 h e a 1200 °C por 4 h, em forno convencional. Somente os pós de 620 min foram utilizados na sinterização convencional.

As características das pastilhas obtidas por cada mistura de pós, bem como as variações nas temperaturas de sinterização são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características das pastilhas obtidas por sinterização convencional.

Mistura de pós (620 min de moagem)	Temperatura de Sinterização (4 h)	Espessura (mm)	Peso (g)
Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B	1100 °C	2,45	0,214
	1200 °C	1,50	0,127
Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B	1100 °C	3,30	0,233
	1200 °C	1,60	0,152

Fonte: Do autor (2017).

3.3 SINTERIZAÇÃO POR SPARK PLASMA

A sinterização por *spark plasma sintering* (SPS) foi realizada na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) em um aparelho da marca “Dr. Sinter LAB Jr.”, modelo SPS 211 LX. Foi utilizada uma pressão uniaxial de 40 MPa, temperatura de 1100 °C por 12 minutos.

As informações relacionadas às pastilhas obtidas após a sinterização SPS para cada composição inicial dos pós em diferentes tempos de moagem, seguem na Tabela 4.

Tabela 4 – Características das pastilhas obtidas por SPS.

Mistura de pós	Tempo de Moagem (min)	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Peso (g)
Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B	600	2,69	10,54	0,7732
	620	4,14	10,22	1,4205
Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B	600	3,04	10,36	1,2763
	620	3,21	10,45	1,2450

Fonte: Do autor (2017).

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As misturas de pós moídos e as amostras sinterizadas por sinterização convencional e por SPS foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X (XRD), de forma a identificar e caracterizar as fases presentes nas ligas.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS)

A preparação das amostras para análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada na UNIFAL *Campus* Poços de Caldas, seguindo os padrões usuais de metalografia, ou seja, embutimento a quente (150 °C) seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de 120, 220, 320 400, 600 e 1200 mesh#. O polimento foi feito com uma solução de sílica coloidal (OP-S) para análise das pastilhas sinterizadas convencionalmente e solução aquosa de alumina 0,5 µm para as pastilhas sinterizadas via SPS. Um ataque químico com solução de 3 mL HNO₃ + 1 mL HF + 96 mL H₂O foi realizado nas amostras sinterizadas via SPS para revelar a microestrutura refinada obtida.

Tanto as amostras sinterizadas (convencional e SPS), quanto aquelas em pó, foram analisadas no MEV, capturadas no equipamento da marca Leica modelo Steroscan, localizado na EEL/USP Lorena-SP, nas condições de tensão de 15 kV e corrente de 10 nA. Sendo utilizados os modos elétrons secundários (ES) para obtenção de informações morfológicas e elétrons retroespalhados (ERE) para identificação de fases por diferença de contraste.

Em conjunto às análises conduzidas no MEV, foram obtidas medidas de espectrometria por dispersão de energia (EDS) em diferentes locais das amostras sinterizadas, de forma pontual e janela, para identificação dos elementos presentes nas fases.

3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para as análises de difração de raios-X dos pós e das pastilhas sinterizadas, foi utilizado o equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV, situado na UNIFAL-MG no *campus* de Alfenas. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) variando de 10 a 90 °; passo angular de 0,05 ° e tempo de contagem por passo de 3 s. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação Cu-K α e com filtro de níquel. As fases presentes foram identificadas com o uso dos dados cristalográficos contidos nos registros JCPDS (JCPDS, 1988), Pearson's Crystal Data (VILLARS; CENZUAL, 2007 e 2008) e o auxílio do programa de computador Powdercell® (KRAUS; NOLZE, 2000).

Devido à alta interferência gerada pela baquelite nos resultados de difração de raios-X para as amostras sinterizadas e embutidas, foram realizados cortes nas laterais da baquelite para retirada de grande parte dela, deixando na superfície de análise, principalmente a pastilha sinterizada. Dessa forma, a interferência diminuiu consideravelmente, sendo que foi realizada uma análise de DRX somente da baquelite para identificação dos picos restantes correspondentes nos difratogramas das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), foram analisadas as micrografias via MEV em diferentes tempos de moagem, com o intuito de avaliar os mecanismos de fratura e soldagem a frio ocorridos durante o processo. Nos tempos iniciais de moagem (20 e 60 min), foram verificadas partículas heterogêneas de diferentes formatos e tamanhos, sendo que após 120 min de moagem pode ser verificada a aderência de partículas menores em aglomerados maiores. Até os 360 min de moagem foi evidenciado o aumento no tamanho das partículas devido aos mecanismos de soldagem a frio que são comuns em materiais de partida dúcteis. Após 600 min de moagem, houve diminuição acentuada no tamanho das partículas, indicando a prevalência de mecanismos de fratura, os quais estão relacionados com a formação de fases frágeis, identificadas posteriormente via DRX, sendo que correspondem as fases TiB e Ti_5Si_3 . A adição de álcool isopropílico nos 20 min finais de moagem contribuiu para o aumento no rendimento final do pó devido a retirada das partes aderidas na superfície das esferas de moagem e nas paredes dos vasos. Além disso, contribuiu para a redução das partículas de forma mais eficaz, obtendo ao fim do processo um material com partículas finas e homogêneas. As micrografias obtidas por MEV das misturas dos pós Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem são apresentadas na Figura 14.

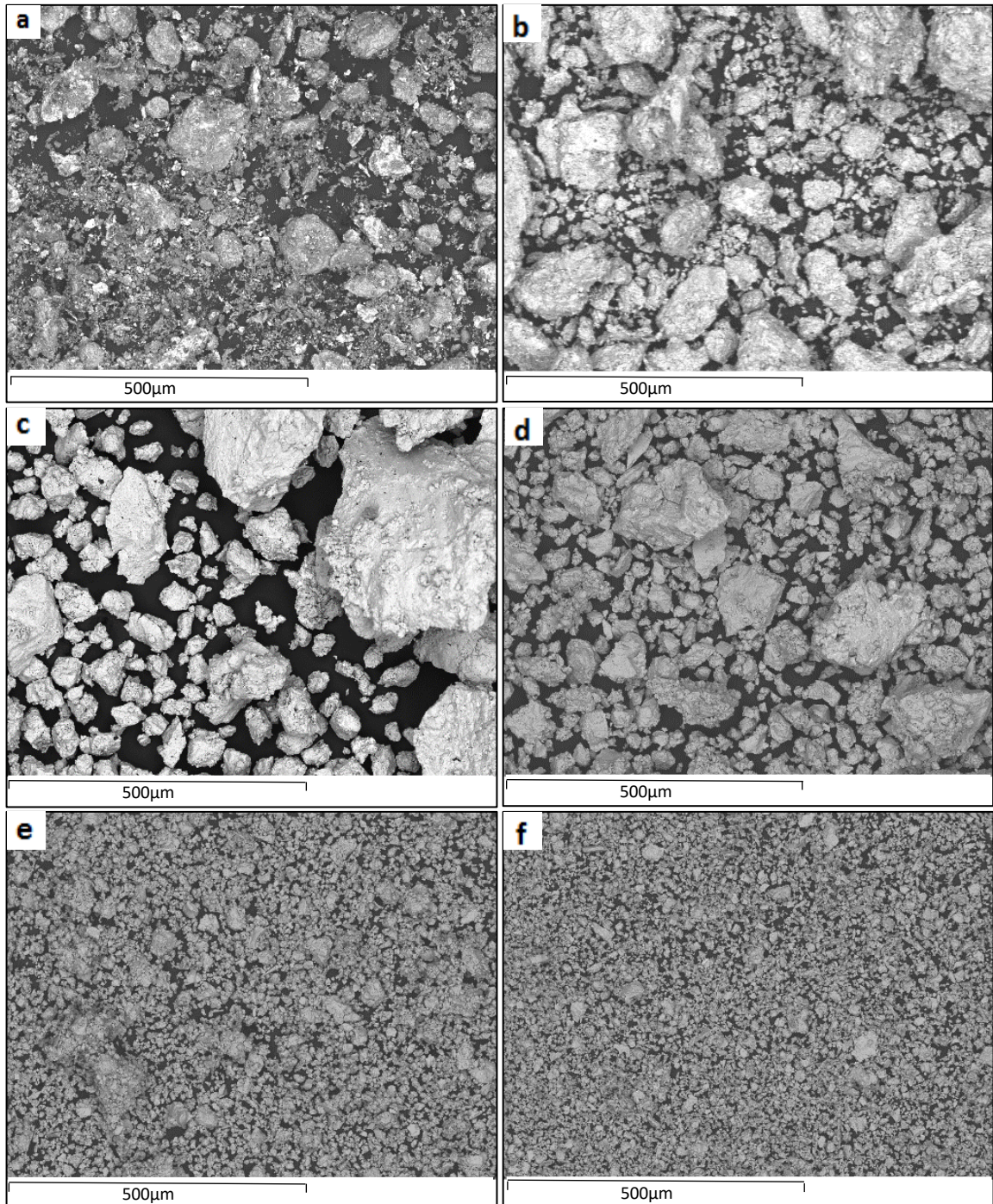


Figura 14 – Micrografias (MEV) das misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), nos tempos de moagem: (a) 20 min; (b) 60 min; (c) 120 min; (d) 360 min; (e) 600 min e (f) 620 min.

Fonte: Do autor (2017).

As micrografias obtidas por MEV das misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem estão mostradas na Figura 15.

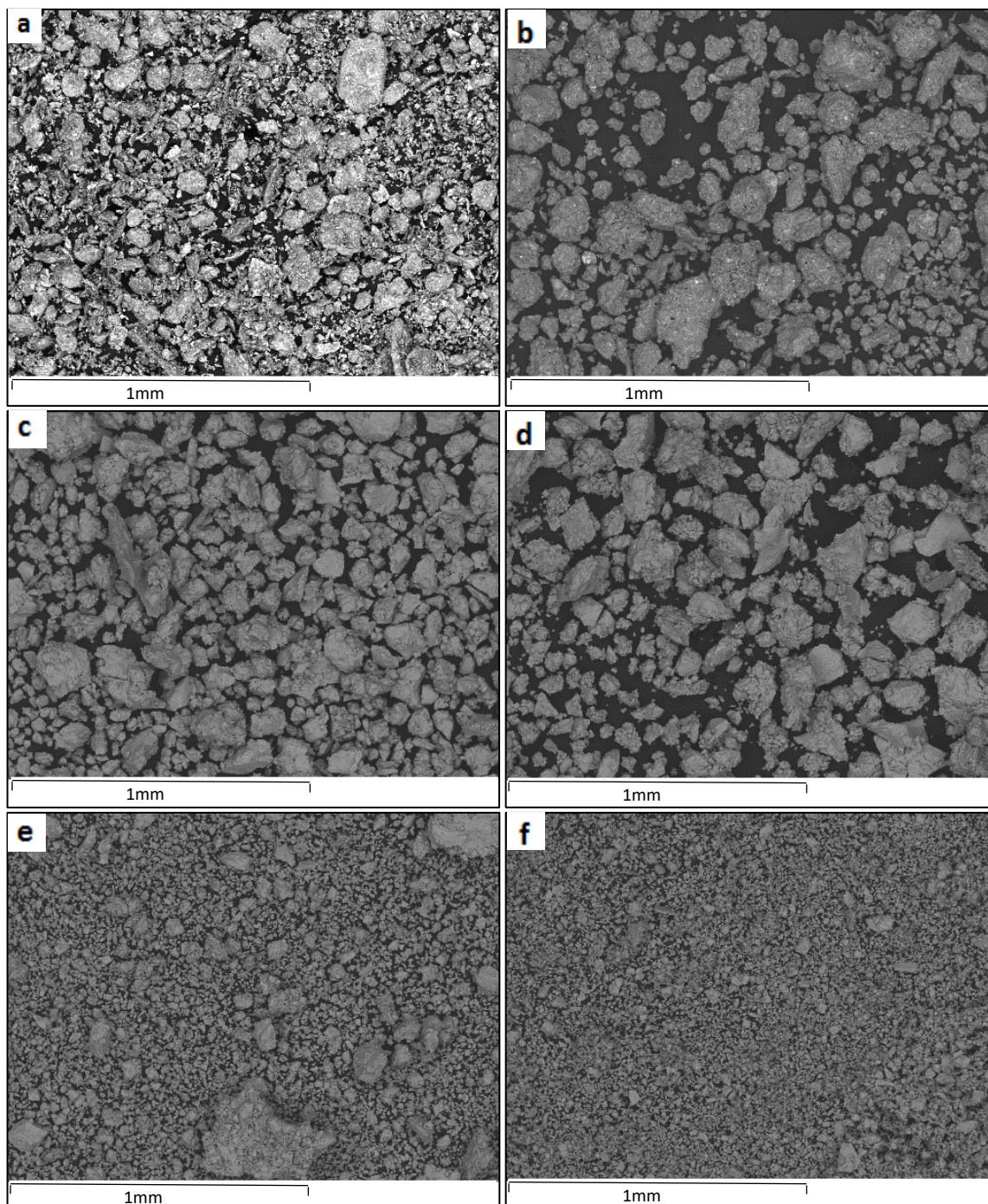


Figura 15 – Micrografias (MEV) das misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), nos tempos de moagem: (a) 20 min; (b) 60 min; (c) 300 min; (d) 420 min; (e) 600 min e (f) 620 min.

Fonte: Do autor (2017).

As misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) apresenta-se heterogênea até 60 min de moagem, apresentando partículas e aglomerados de diferentes morfologias e tamanhos. Após 60 min de moagem, foi possível observar uma homogeneização no formato das partículas, além de um aumento no tamanho destas devido ao mecanismo de soldagem a frio, o qual ainda prevalece até os

420 min de moagem, fazendo com que haja um aumento gradativo no tamanho das partículas até este tempo. Após os 420 min de moagem, os mecanismos de fratura ocorrem preferencialmente devido a formação de fases frágeis TiB e Ti_5Si_3 , gerando uma diminuição acentuada no tamanho das partículas até o tempo de 600 min de moagem. Os 20 minutos adicionais de moagem em meio úmido após os 600 min, contribuíram para a homogeneização na morfologia e tamanho das partículas, na recuperação dos pós aderidos e para a diminuição do tamanho médio final das partículas.

As micrografias das misturas de pós de $Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) e $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) no tempo final de moagem (620 min) estão evidenciadas na Figura 16.

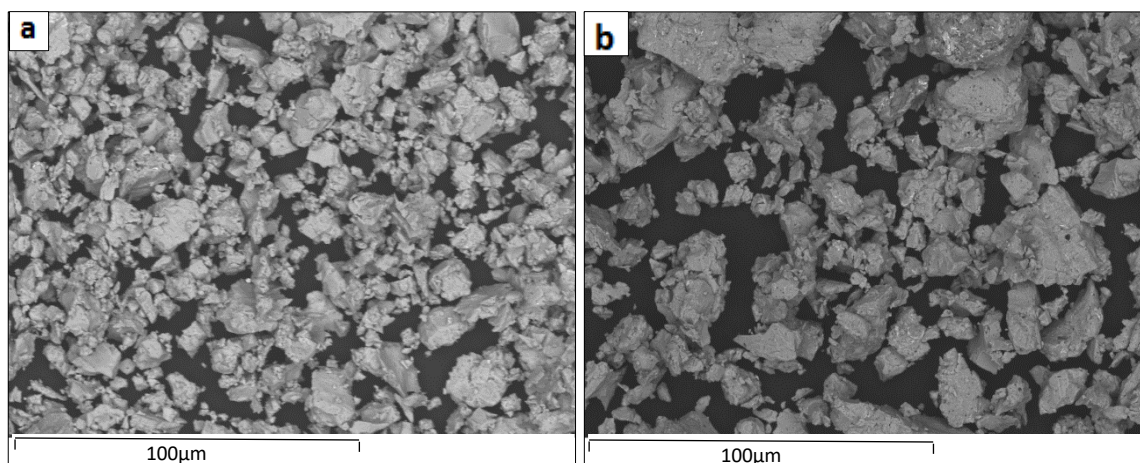


Figura 16 – Micrografias (MEV) das misturas de pós após 620 min de moagem: (a) $Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B$ e (b) $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.).

Fonte: Do autor (2017).

As partículas obtidas após 620 min de moagem não possuem morfologia e tamanho homogêneos para ambas as misturas de pós, sendo que variam seu tamanho de 5 a 30 μm aproximadamente. Este fato pode ser explicado pela recuperação dos pós aderidos após a moagem em meio úmido por 20 min, uma vez que as partículas aderidas nos vasos e esferas de moagem sofreram deformação de forma preferencial, não participando do processo de moagem como o restante das partículas, dificultando assim a homogeneidade do material. As partículas da mistura de pós com composição em 2%at. de Nb e Ta, apresentaram um menor tamanho médio final quando comparadas com as partículas da mistura de pós contendo 5%at.

de Nb e Ta, sugerindo que os mecanismos de fratura e formação de fase frágil foram atenuados pela maior adição de Nb e Ta, os quais formaram preferencialmente a fase β Ti ainda durante a moagem, como pode ser visto nas análises dos difratogramas obtidos via DRX.

As análises de DRX foram realizadas nos diferentes tempos de moagem para verificar para identificar as fases formadas durante a moagem. Os espectros de difração de raios-X das misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) para os diferentes tempos de moagem estão mostrados na Figura 17.

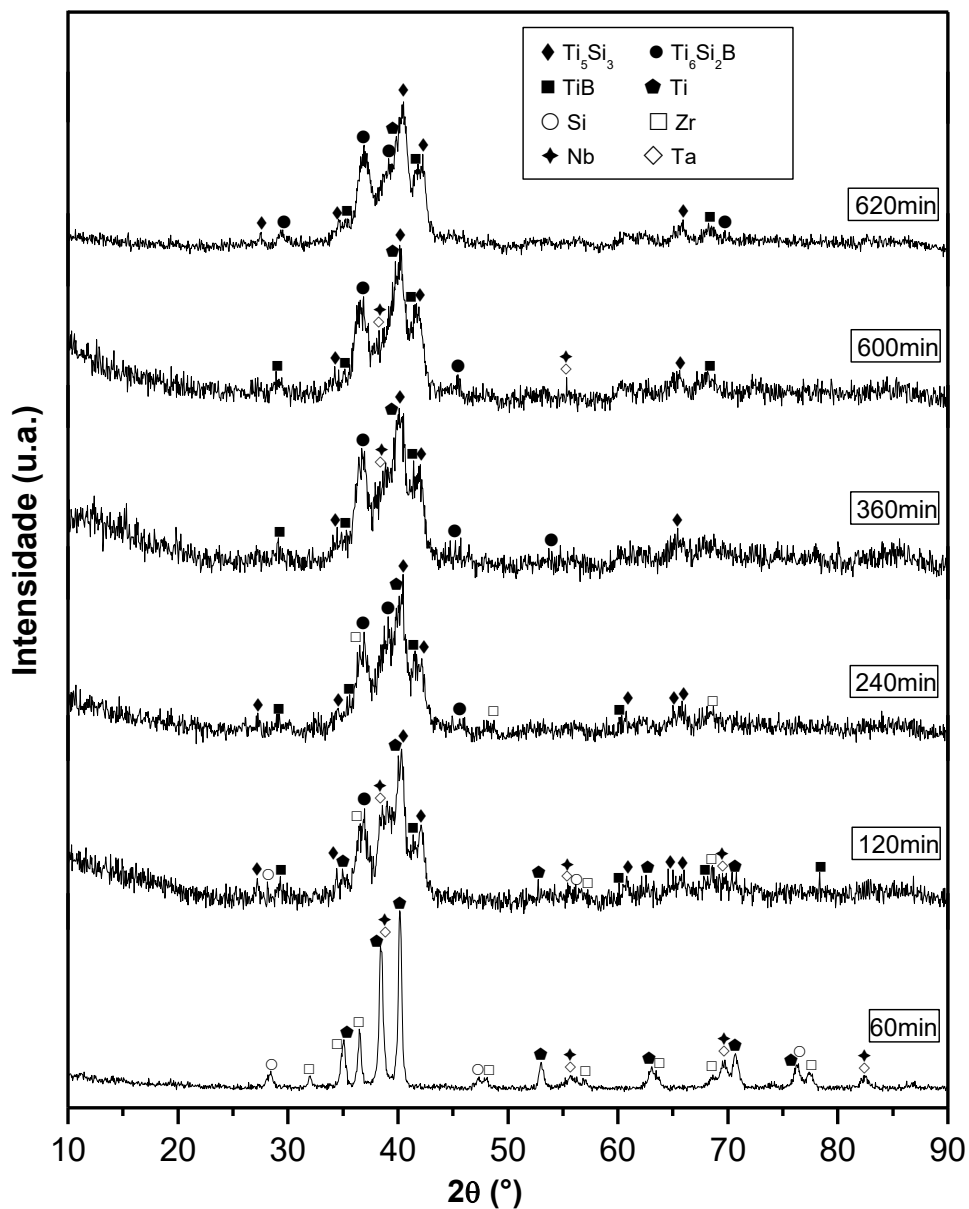


Figura 17 – Espectros de difração de raios-X das misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem. Fonte: Do autor (2017).

As misturas de pós moídos por 60 min indicam a presença dos picos referente aos elementos presentes na mistura (com exceção do Boro). Os picos relacionados ao Nb e Ta apresentam-se sobrepostos devido à proximidade na estrutura química e características físicas e químicas destes dois elementos. Logo, os picos correspondentes aos ângulos de difração destes elementos, ocorrem devido à contribuição de ambos para a sua formação, fato que já foi observado por LIU et al. (2017) em estudos que utilizaram o DRX para identificação dos elementos Nb e Ta.

Com o aumento do tempo de moagem até 240 min, verifica-se o desaparecimento dos picos relacionados ao Si, Ta, Nb e Zr, além do surgimento dos picos relacionados às fases TiB, Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , sendo que as duas primeiras citadas são frágeis e contribuem para acentuação dos mecanismos de fraturas durante a moagem, promovendo uma redução no tamanho das partículas conforme observado nas imagens obtidas por MEV. Com a redução no tamanho das partículas, há uma homogeneização da mistura de pós, promovendo o surgimento de fases, além de alguns elementos como Ta, Nb e Zr se dissolverem na estrutura cristalina do titânio, devido ao aumento na solubilidade gerado pelas deformações. Houve um alargamento de picos que pode estar relacionado às severas deformações plásticas ocorridas durante a moagem e à formação exotérmica de fases como o Ti_5Si_3 .

Houve um pequeno deslocamento dos picos para menores ângulos de difração das fases Ti_6Si_2B e Ti_5Si_3 nos tempos de 600 e 620 min de moagem, sugerindo a dissolução do Zr, Ta e Nb na estrutura das fases. Para os tempos de 600 e 620 min, foi observada a predominância das fases Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B e TiB. Todavia, segundo Suryanarayana (2001), a formação de fases durante a moagem, nem sempre é desejada, pois a energia que foi introduzida no sistema, pode ser usada para reduzir a temperatura de sinterização e obter o material desejado somente ao fim de todo o processo. Porém, o aumento de temperatura durante a moagem, pode desencadear a difusão e conseqüentemente a formação das fases desejadas.

Os espectros de difração de raios-X das misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem estão dispostos na Figura 18.

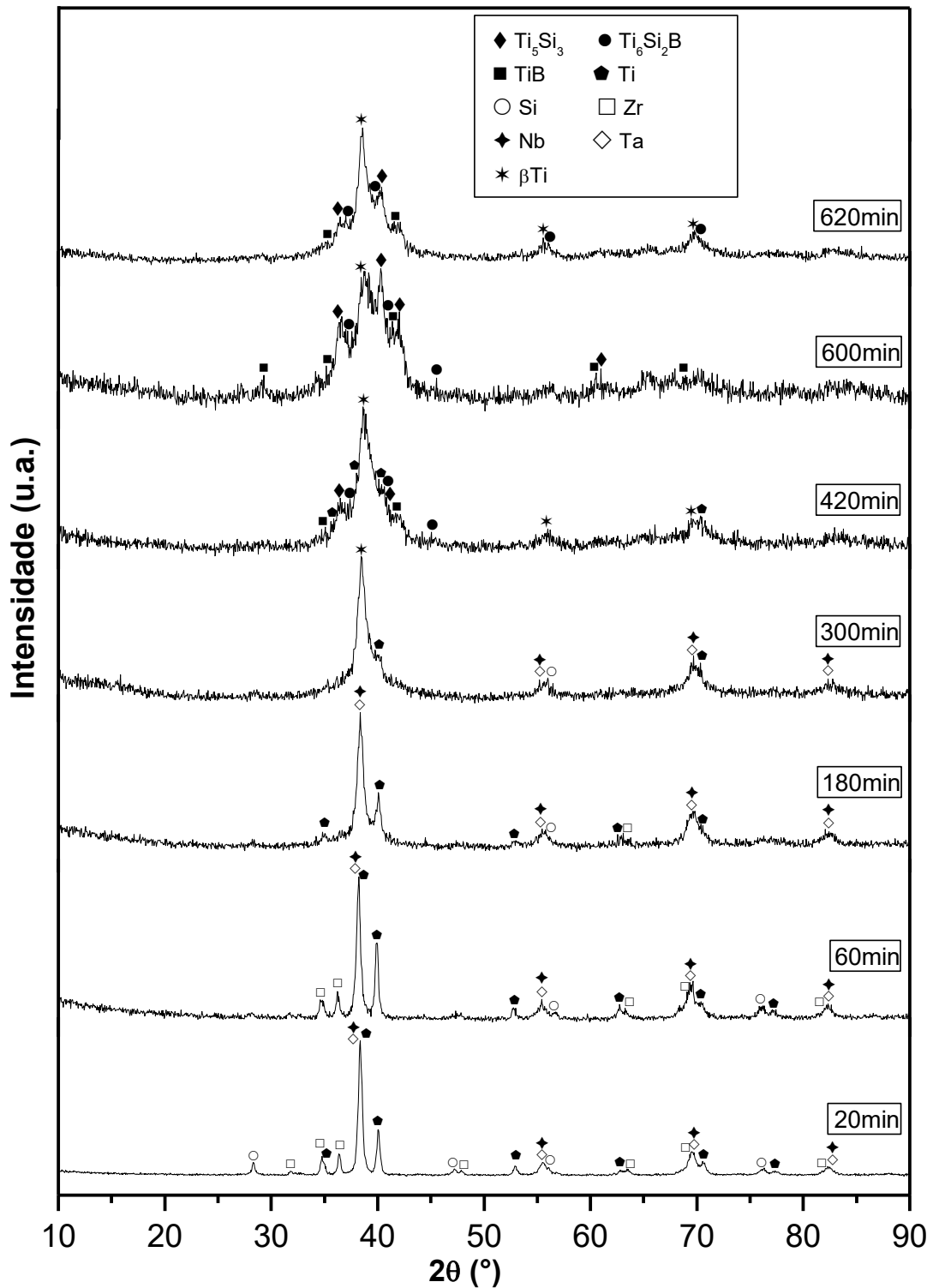


Figura 18 – Espectros de difração de raios-X das misturas de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em diferentes tempos de moagem.
Fonte: Do autor (2017).

Os picos relacionados aos elementos presentes na mistura de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), com exceção do boro, foram identificados após 20 min de moagem, sendo que os picos mais intensos estão relacionados à presença do Ti e

com os picos sobrepostos de Nb e Ta. Houve um pequeno deslocamento dos picos para menores ângulos de difração indicando uma dissolução dos elementos entre si neste tempo de moagem.

Após 60 min de moagem, ainda são observados os picos relacionados ao Ti, Si, Zr, Nb e Ta, sendo que houve uma redução nos picos de Si e Zr, indicando dissolução destes elementos. Os picos sobrepostos do Nb e Ta, prevaleceram até os 300 min de moagem, sendo que após este tempo, os picos sugerem a presença da fase β Ti, pois o Ta e Nb são fortes estabilizadores desta fase do titânio. Porém, como já foi avaliado em outros estudos como o de Ferreira et al. (2014), os picos principais da fase β Ti e os picos de Nb e Ta são todos praticamente sobrepostos, dessa forma, como o titânio encontra-se em maior quantidade na mistura de pós e a maioria dos picos relacionados aos elementos puros não são mais detectados após 420 min de moagem, os picos estão relacionados com a fase β Ti.

Além da fase β Ti, após 420 min de moagem houve o surgimento de picos relacionados às fases frágeis TiB e Ti_5Si_3 , além de alguns picos relacionados a fase Ti_6Si_2B , as quais geralmente ocorrem em misturas de pós contendo Ti, Si e B. Após 600 min de moagem, houve um aumento na intensidade dos picos relacionados às fases TiB, Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , além do alargamento destes picos, o que está relacionado com desordenamento atômico desse composto e refinamento da estrutura, ambos causados pela quantidade de energia introduzida na moagem de alta energia. Os picos relacionados à fase β Ti não foram detectados neste tempo de moagem, indicando a prevalência das fases TiB, Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B sobre esta, com o aumento do tempo de moagem. Como houve uma recuperação dos pós nos 20 min finais de moagem em meio úmido, os picos do difratograma das amostras moídas por 620 min apresentam características correspondentes aos pós aderidos às paredes do vaso e esferas durante a moagem, ou seja, com menos energia introduzida e com a estrutura menos refinada, gerando picos menos alargados relacionados à fase β Ti, quando comparado aos picos presentes no difratograma de 600 min de moagem.

A fim de avaliar o efeito da composição e do tempo de moagem nos parâmetros de rede e volume de célula do titânio, os valores dos parâmetros de rede 'a', 'c' e volume de célula para o Ti estão mostrados na Figura 19.

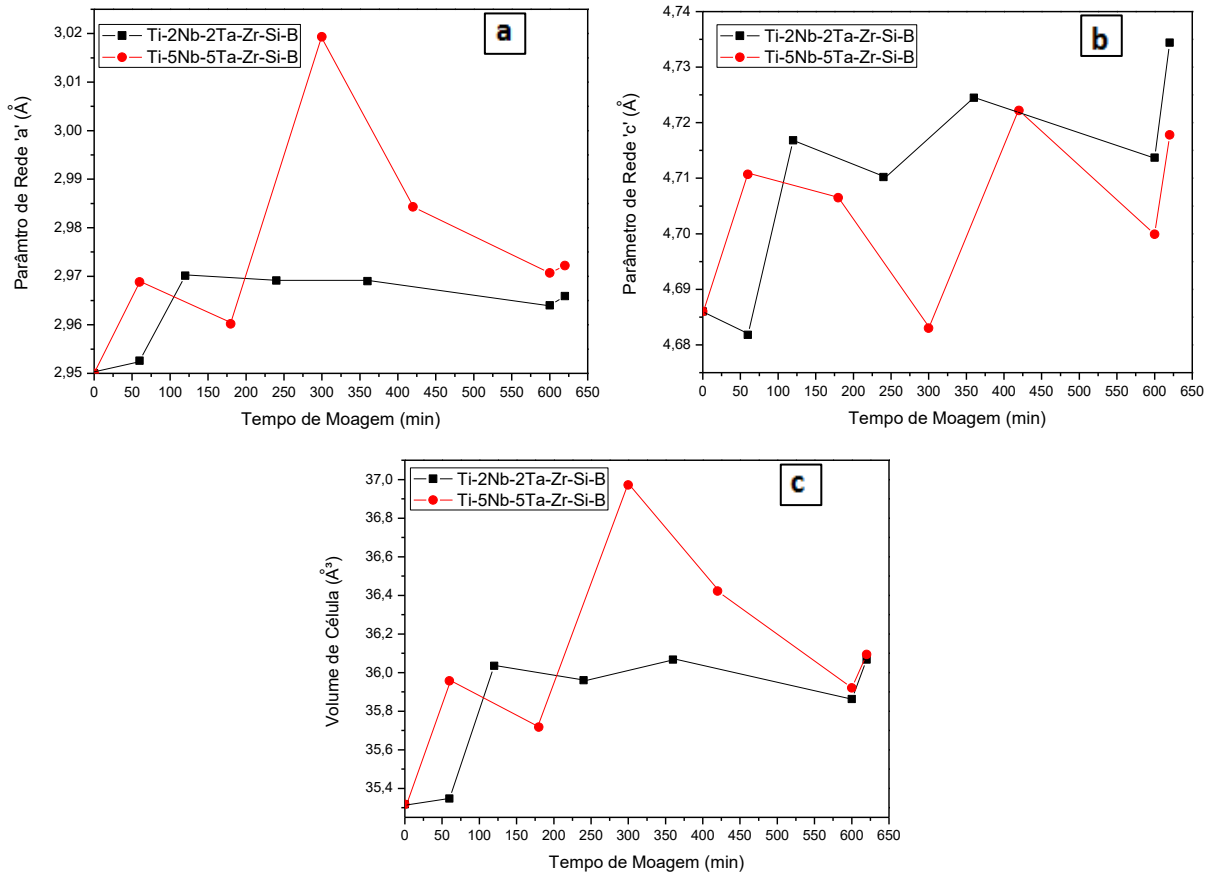


Figura 19 – Efeito da composição e do tempo de moagem na variação dos parâmetros de rede (a) 'a', (b) 'c' e (c) volume de célula do Ti. Fonte: Do autor (2017).

Para a mistura de pós de composição Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), houve um aumento nos parâmetros de rede e no volume de célula após 120 min de moagem, indicando que houve dissolução dos outros elementos (Ta, Nb, Zr, Si e B) na estrutura do Ti, favorecida pelo aumento de temperatura decorrente do processo de moagem. Após o aumento inicial, os parâmetros variaram pouco até os 620 min, indicando que a maior dissolução de elementos na estrutura do titânio ocorreu nos primeiros 120 min de moagem.

Para a mistura de pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após 60 min de moagem, houve aumento dos parâmetros de rede e volume de célula, mais acentuado quando comparado com as amostras de 2%at. de Nb e Ta, o qual pode ser explicado pela maior quantidade de Nb e Ta adicionados na mistura inicial dos pós. Após 300 min de moagem houve um aumento acentuado nos parâmetros 'a' e volume de célula, além de uma queda no parâmetro de rede 'c', o qual pode ser explicado pela alta distorção na rede cristalina do Ti, devido à dissolução dos elementos Ta e Nb na

sua estrutura e conseqüentemente devido à formação da fase βTi (estrutura CCC), conforme observado no difratograma das misturas de pós para o tempo de 300 min. Após 300 min de moagem, houve uma diminuição no parâmetro de rede 'a' e no volume de célula, além de um aumento no parâmetro de rede 'c', o que pode estar relacionado com a migração destes elementos que estavam na estrutura do titânio para outras fases formadas em altos tempos de moagem como Ti_5Si_3 , $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e TiB , conforme observado no difratograma em diferentes tempos de moagem para esta mistura de pós.

Foi analisado o efeito da composição e do tempo de moagem nos parâmetros de rede e volume de célula para a fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ formada nos tempos de 600 e 620 min de moagem, com o intuito de analisar a dissolução de elementos na estrutura dessa fase para as composições de misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B e Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.). De acordo com Ramos et al. (2004), a fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ é hexagonal compacta, isomorfa a fase $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$. Os valores dos parâmetros de rede 'a' e 'c', além do volume de célula do composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, para as misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B e Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) em comparação aos valores obtidos por Ramos et al. (2004), estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Efeito da composição e tempo de moagem na variação dos parâmetros de rede e volume de célula da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ para as misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B e Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.).

Composição	Tempo de Moagem (min)	Parâmetro a = b (Å)	Parâmetro c (Å)	Volume de célula (Å³)
Ti-22,2Si-11,1B (Ramos et al., 2004)	(Fusão a arco)	6,8015	3,3377	133,718
Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr- 22Si-11B	600	6,8720	3,3149	135,572
	620	6,8298	3,3386	134,870
Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr- 22Si-11B	600	6,9050	3,2768	135,304
	620	6,9050	3,3000	136,262

Fonte: Do autor (2017).

De acordo com os valores obtidos para os parâmetros de rede e volume de célula para ambas as misturas de pós nos tempos de moagem de 600 e 620 min, sugere-se que houve uma dissolução dos elementos Nb, Ta e Zr na estrutura da célula

hexagonal compacta do composto Ti_6Si_2B , observando aumento do parâmetro de rede 'a', diminuição do parâmetro de rede 'c' e o aumento do volume de célula em comparação com os valores obtidos por Ramos et al. (2004). Para a composição com 2%at. de Nb e Ta, houve uma diminuição no parâmetro de rede 'a' e volume de célula após os 20 min adicionais de moagem, indicando a maior heterogeneidade desta mistura de pós. Para a composição de 5%at. de Nb e Ta, o valor do parâmetro de rede 'a' se manteve, porém o parâmetro de rede 'c' e volume de célula aumentaram, indicando a maior heterogeneidade dos pós recuperados após os 20 min adicionais de moagem em meio úmido.

A micrografia obtida por MEV da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização convencional a 1200 °C por 4 h, está mostrada na Figura 20.

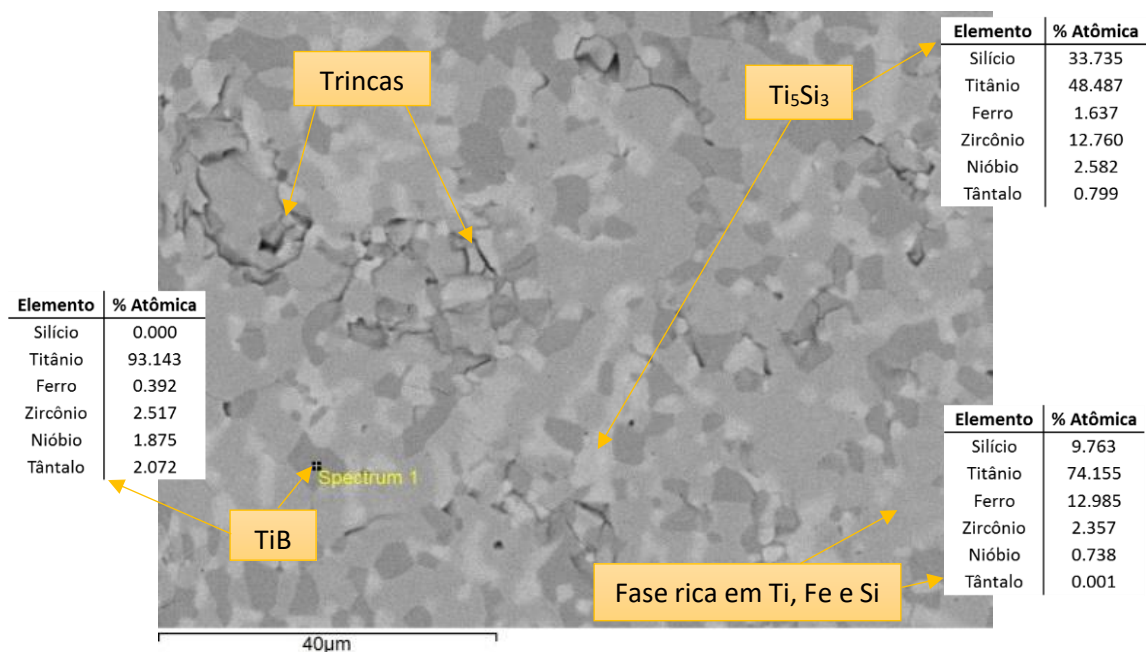


Figura 20 – Micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização convencional a 1200 °C por 4 h.

Fonte: Do autor (2017).

Para esta composição de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), a amostra sinterizada se apresentou mais coesa em relação a amostra de composição Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.). De acordo com Ferreira et al. (2014) e Liu et al. (2017), a adição de Ta em ligas contendo Ti-Si-B, contribui para o aumento da porosidade do

material após a sinterização, logo as ligas de composição Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) possuem menor consolidação, o que corrobora com os resultados obtidos.

Observa-se a presença da fase TiB (coloração mais escura), possuindo altos valores de Ti (aprox. 93%at.) e teores de Si igual a 0%at., além de pequenas porcentagens de Zr, Nb e Ta. Estudos realizados por Ramos et al. (2004) e Ramos et al. (2014a) relataram a não dissolução de Si na estrutura cristalina da fase TiB. Observa-se também a fase Ti_5Si_3 (mais clara), com teores de 48%at. de Ti, 34%at. de Si e 13%at. de Zr, além de pequenas quantidades de Fe, Nb e Ta.

Uma fase com concentrações de Ti e Fe (74% e 13%at., respectivamente), além de uma quantidade de Si em torno de 10%at., foi encontrada em grande parte da amostra, sugerindo forte contaminação de ferro. Uma análise em janela abrangendo grande parte da amostra, sugere a presença de 7%at. de ferro. Como o ferro se encontra dissolvido na estrutura cristalina do titânio, não pode ser removido facilmente, sendo esta contaminação provinda das bolas e vasos de moagem.

A micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização convencional a 1200 °C por 4 h, além dos resultados da microanálise via EDS, estão mostrados na Figura 21.

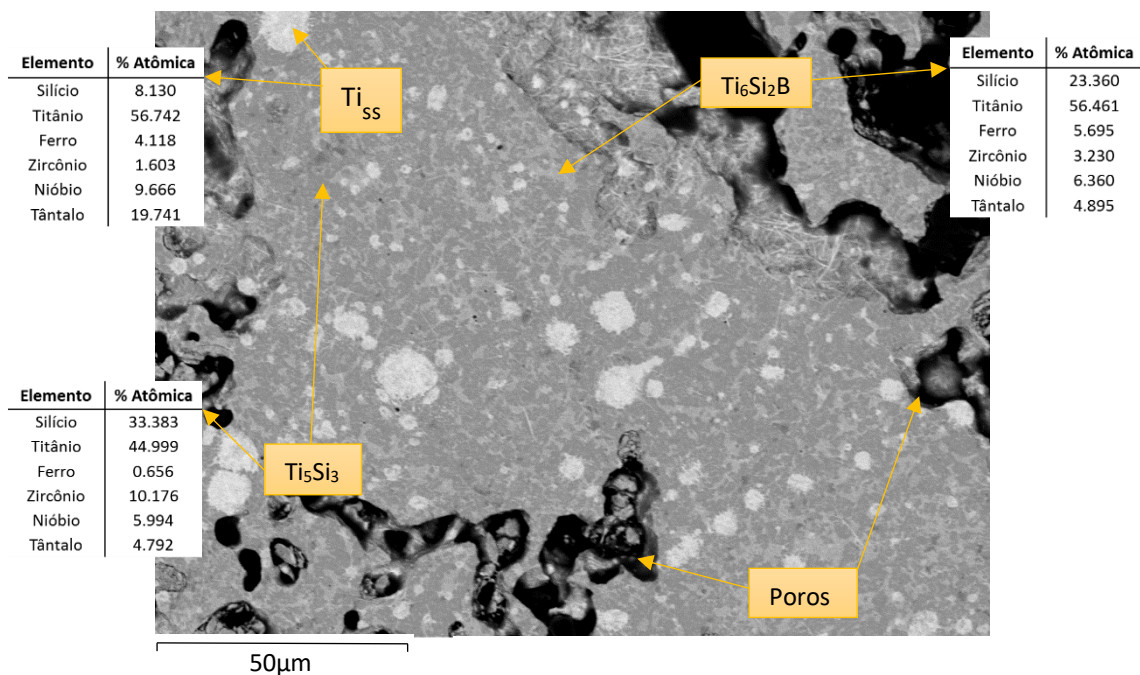


Figura 21 – Micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização a 1200 °C por 4 h.

Fonte: Do autor (2017).

A microestrutura (Figura 21) obtida após a sinterização não apresentou boa compactação, contendo poros, o que pode estar relacionado com o maior percentual atômico de Nb e Ta presente nesta amostra.

Observa-se a fase Ti_{ss} (coloração mais clara) rica em titânio (aprox. 56%at.), possuindo porcentagens de até 22%at. de Ta e 12%at. de Nb, sugerindo ser a fase βTi . Aproximadamente 8%at. de silício foi encontrado na fase, porém, a fase βTi não dissolve este percentual de Si, sendo que os outros elementos presentes na estrutura (Nb, Ta, Zr e Fe) podem contribuir para a deformação da estrutura cristalina do Ti, aumentando assim a solubilidade do Si nesta fase. Observa-se também a fase Ti_6Si_2B com percentual atômico de 56%at. de Ti, 23%at. de Si e dissolvendo até 6%at. de Ta, Nb, Zr e Fe. Além destas, a fase Ti_5Si_3 é observada (mais escura), possuindo um percentual atômico próximo de 45%at. de Ti, 33%at. de Si e 10%at. de Zr.

Os espectros de difração de raios-X para mistura de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) moídos por 620 min com subsequente sinterização por 4 h nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C, são mostradas na Figura 22.

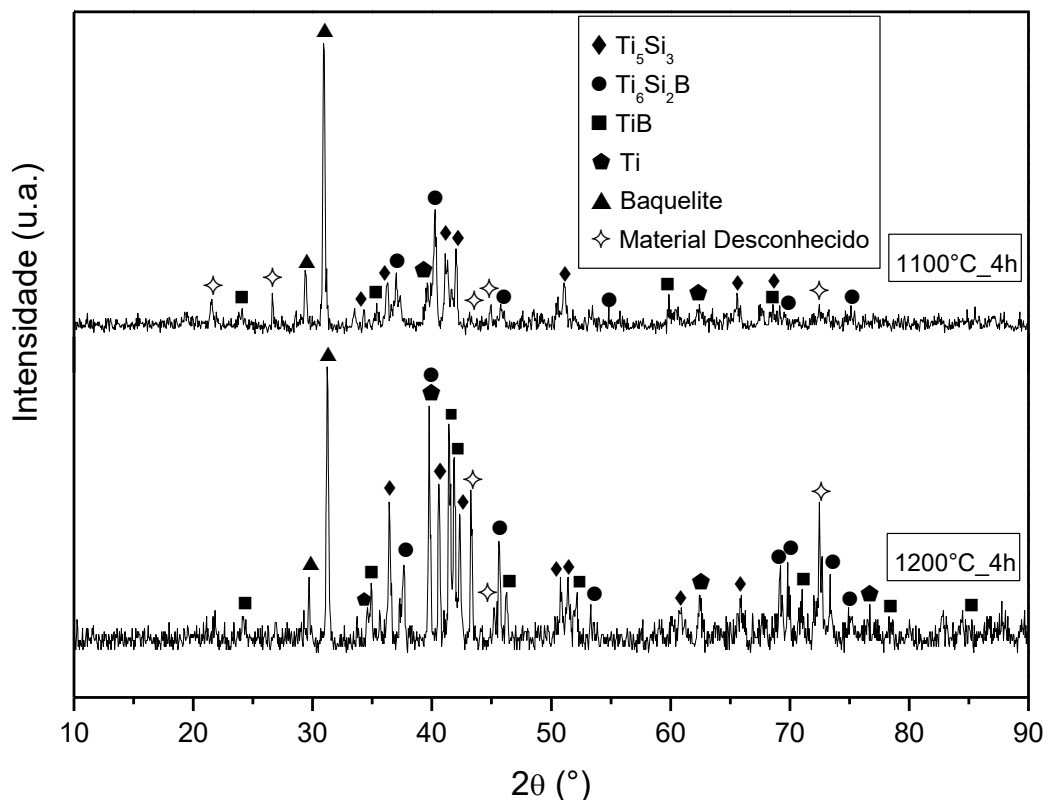


Figura 22 – Espectros de difração de raios-X da mistura de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) moídos por 620 min com subsequente sinterização convencional por 4 h a 1100 °C e a 1200 °C.

Fonte: Do autor (2017).

Foram observadas as fases Ti_5Si_3 , TiB e Ti_6Si_2B , além de picos relacionados ao Ti para ambas temperaturas de sinterização (Figura 22), sendo que houve um deslocamento para menores ângulos de difração nos picos de Ti , sugerindo uma dissolução dos elementos Zr , Nb e Ta . Além disso, os picos correspondentes às fases Ti_5Si_3 e TiB também se encontram ligeiramente deslocados para menores ângulos de difração, indicando uma pequena dissolução de Zr , Nb e Ta , conforme observado nas análises via EDS.

A temperatura de sinterização influenciou principalmente na intensidade dos picos das fases formadas, promovendo maior formação/estabilização de fases na temperatura mais alta. Entretanto, outros picos não identificados presentes nas duas amostras, podem estar relacionados com a contaminação com ferro, formação de óxidos ou fases desconhecidas.

Os espectros de difração de raios-X para a mistura de pós de $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) moídos por 620 min com subsequente sinterização convencional por 4 h a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, estão mostrados na Figura 23.

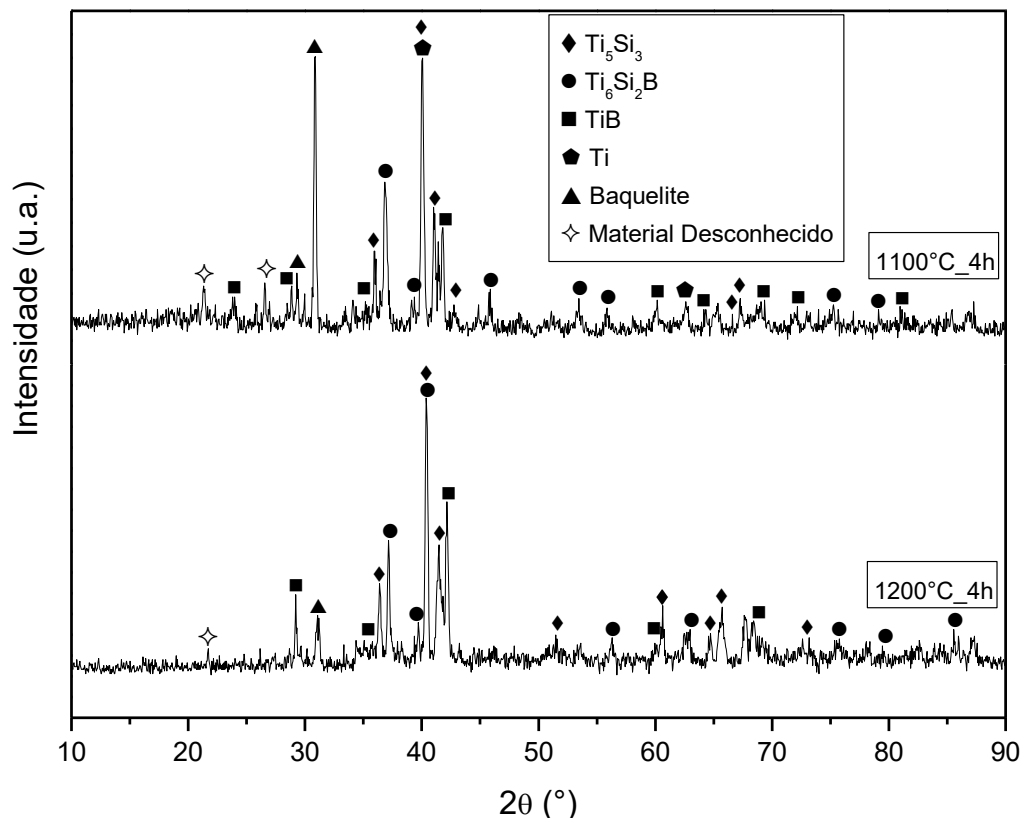


Figura 23 – Espectros de difração de raios-X da mistura de pós de $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) moídos por 620 min com subsequente sinterização convencional por 4 h a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Do autor (2017).

Para a liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), observa-se um deslocamento dos picos para menores ângulos de difração das fases Ti_6Si_2B , Ti_{5Si_3} e Ti_5Si_3 , sugerindo a dissolução dos elementos Nb, Ta e Zr na estrutura das fases, conforme verificado nas análises em EDS de cada uma dessas fases. Comparada com as amostras da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), houve um aumento na intensidade dos picos principais das fases Ti_{5Si_3} , Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB . A fase βTi não foi identificada na análise DRX. Para as ligas Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), o aumento da temperatura de sinterização de 1100 °C para 1200 °C contribuiu para a estabilidade da fase Ti_5Si_3 .

Após a moagem de alta energia das misturas de pós de Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) e Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) por 600 min e 620 min, as amostras também foram submetidas a sinterização via SPS, a fim de se obter uma estrutura mais refinada e com uma maior compactação do material.

A micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) moída por 600 min com subsequente sinterização via SPS e os resultados da microanálise EDS, são mostradas na Figura 24.

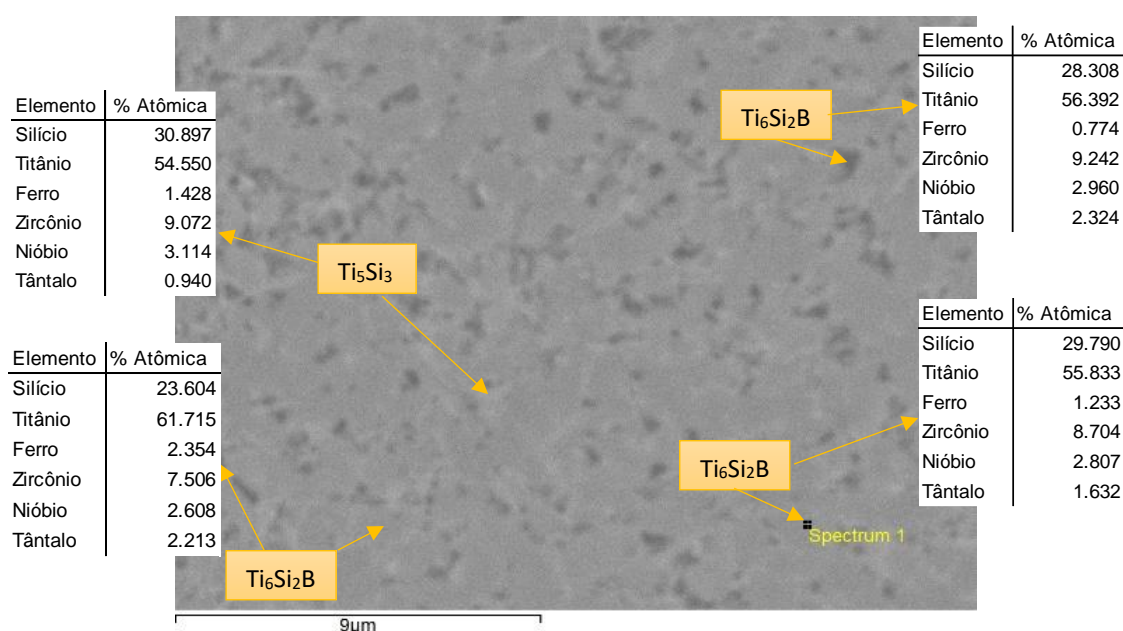


Figura 24 – Micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 600 min e subsequente sinterização por SPS.

Fonte: Do autor (2017).

Observa-se a presença das fases Ti_6Si_2B e Ti_5Si_3 . Mesmo com contrastes diferentes, foi possível identificar somente as duas fases de acordo com os

percentuais elementares encontrados, porém a microestrutura se encontra muito refinada devido ao processo de sinterização por SPS, sendo que este fato pode influenciar os resultados da microanálise via EDS da região analisada, encontrando valores médios entre duas fases. Uma contaminação de ferro foi verificada em todos os pontos analisados variando de 0,7% a 2,3%at., sugerindo que este possa estar dissolvido na estrutura das fases presentes.

A micrografia obtida por MEV da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após 620 min de moagem e posterior sinterização por SPS, está mostrada na Figura 25.

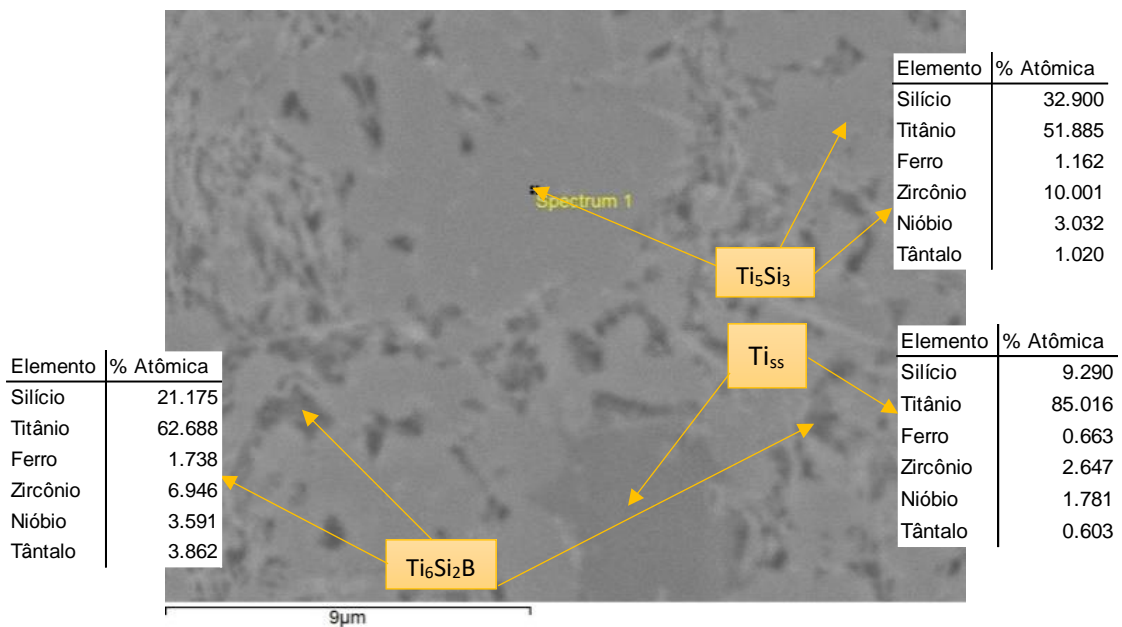


Figura 25 – Micrografia (MEV) da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subsequente sinterização por SPS.

Fonte: Do autor (2017).

Observa-se a presença das fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B de acordo com as análises via EDS, além de uma terceira fase de contraste intermediário, a qual possui teor de titânio em torno de 85%at., além de 9,29%at. de silício, sugerindo a fase Ti_{SS} , pois, de acordo com Ramos (2004) e Ramos (2014a), a fase TiB não dissolve esse percentual de silício. Como os pós de 620 min de moagem de alta energia foram obtidos com um processo adicional de recuperação em meio úmido, este possui maior heterogeneidade que o material provindo dos pós moídos por 600 min, pois foi recuperado material aderido nas paredes e esferas no moinho, o qual não passou pelos mesmos processos de moagem que o restante do material, dificultando a

formação de fases posteriormente no SPS. Dessa forma, a presença da fase Ti_{ss} pode ser justificada nesta amostra. Observa-se uma contaminação de ferro nas fases sugeridas, sendo que uma análise em área de uma região da amostra, obteve um percentual de 1,44%at. de ferro, o qual está dissolvido na estrutura das fases sugeridas, além de 8,33%at. para o Zr, 3,26%at. para o Nb e 1,82%at. para o Ta. Os valores de Ti e Si encontrados nesta mesma região foram de 58,57%at. e 26,58%at., respectivamente.

A micrografia obtida via MEV da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 min e subsequente sinterização via SPS, está mostrada na Figura 26.

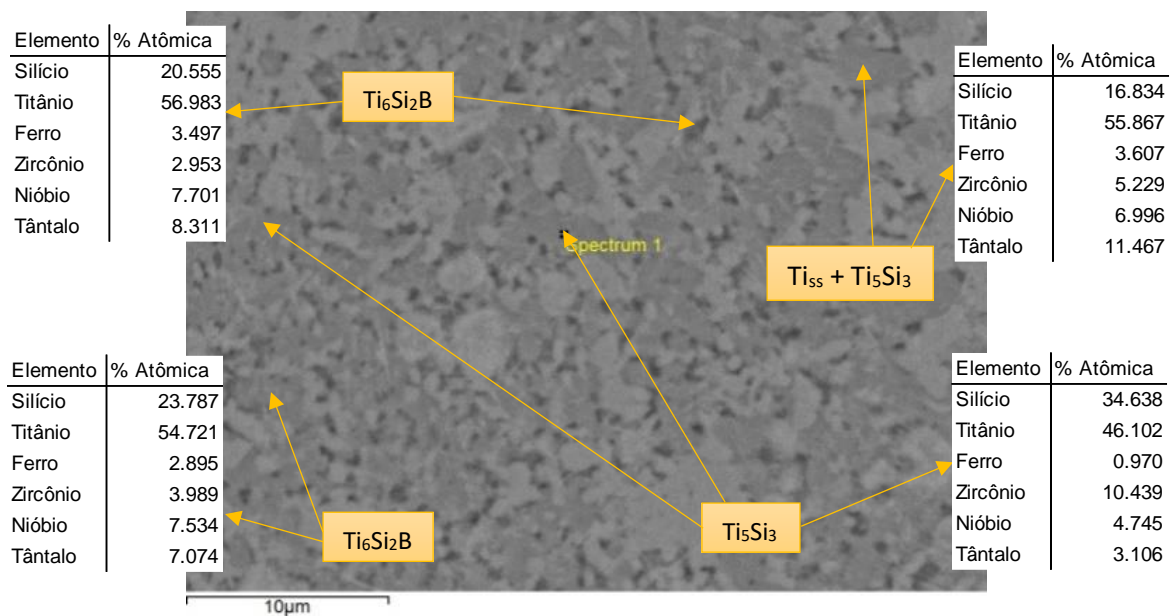


Figura 26 – Micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 600 min e subsequente sinterização por SPS.

Fonte: Do autor (2017).

A microestrutura da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) possui três regiões de contraste distintos, contendo as fases Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e Ti_{ss} . Porém, pelas análises via EDS do percentual atômico de cada região analisada, as fases sugeridas não se distinguem pelo contraste, tendo mais de uma fase no mesmo contraste observado, podendo conter as fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B no mesmo ponto analisado, devido à microestrutura refinada da liga. Do mesmo modo, o ponto indicado como “ $Ti_{ss} + Ti_5Si_3$ ”, possui influência tanto da fase Ti_{ss} , quanto da fase Ti_5Si_3 , obtendo um percentual de Si em torno de 16,8%at. Uma análise de percentual elementar em uma área específica

da amostra, indicou uma contaminação de 0,94%at. de ferro, além de 27,3%at. para o Si, 52,7%at. para o Ti, 7,3% para o Zr, 5,8%at. para o Nb e 5,9%at. para o Ta. Os teores observados dos elementos nesta liga condizem com as composições iniciais adicionadas na moagem de alta energia.

A microestrutura da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 620 min e sinterização via SPS foi avaliada via MEV com microanálise por EDS para identificação das possíveis fases presentes conforme mostrada pela Figura 27.

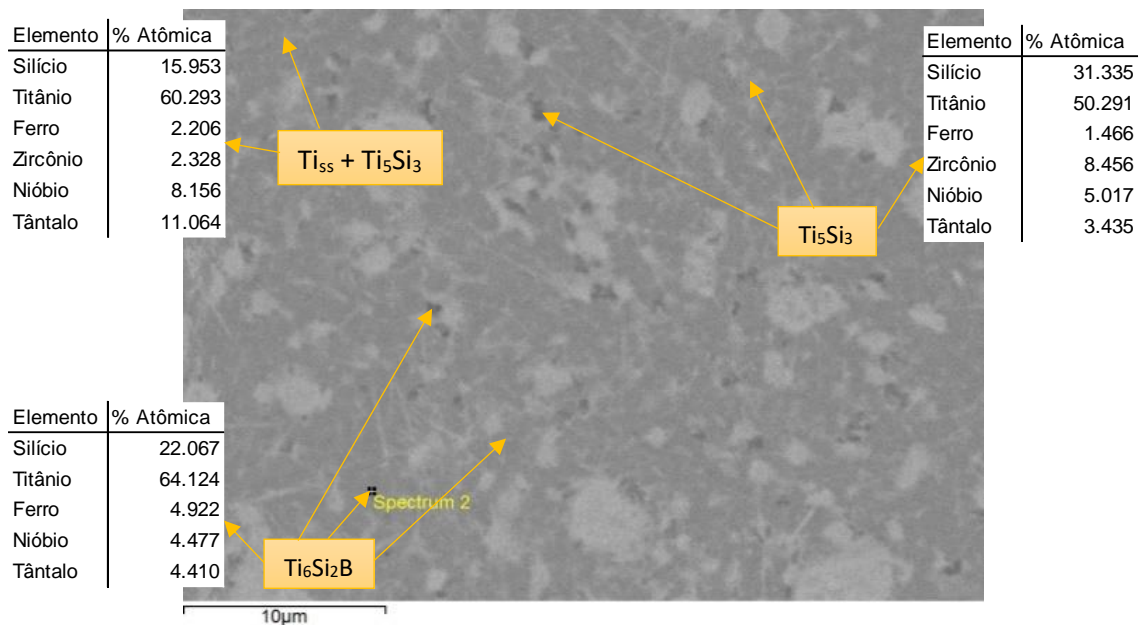


Figura 27 – Micrografia (MEV) da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem de alta energia por 620 min e subseqüente sinterização por SPS.

Fonte: Do autor (2017).

Pode-se observar que a microestrutura da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 620 min e sinterização via SPS, não é totalmente homogênea nos pontos observados, pois para diferentes contrastes foi observado composições próximas e para o mesmo contraste foi observado percentuais atômicos bem distintos. As fases Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B estão na maioria da amostra observada, sendo que os pontos observados podem ter influência de ambas as fases. Além dessas fases, alguns pontos sugerem a presença da fase Ti_{ss}, a qual pode ser a βTi devido ao percentual atômico observado de Ta e Nb nesta fase, pois ambos elementos são estabilizadores desta fase do titânio, porém o percentual de Si em torno de 16%at. sugere uma região contendo a fase Ti₅Si₃ com a fase Ti_{ss}, pois mesmo a fase βTi não dissolve este

percentual de Si em sua estrutura. Houve contaminação de ferro em todos os pontos observados e através de uma análise em uma área específica da amostra, foi obtido um percentual de 2,011%at. de ferro, além de 25,5%at. para Si, 53,4%at. para o Ti, 7,9%at. para o Zr, 5,7%at. para o Nb e 5,5%at. para o Ta, sendo estes valores muito próximos dos iniciais adicionados na moagem de alta energia.

Os espectros de difração de raios-X da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 e 620 min, com subsequente sinterização via SPS, são mostrados na Figura 28.

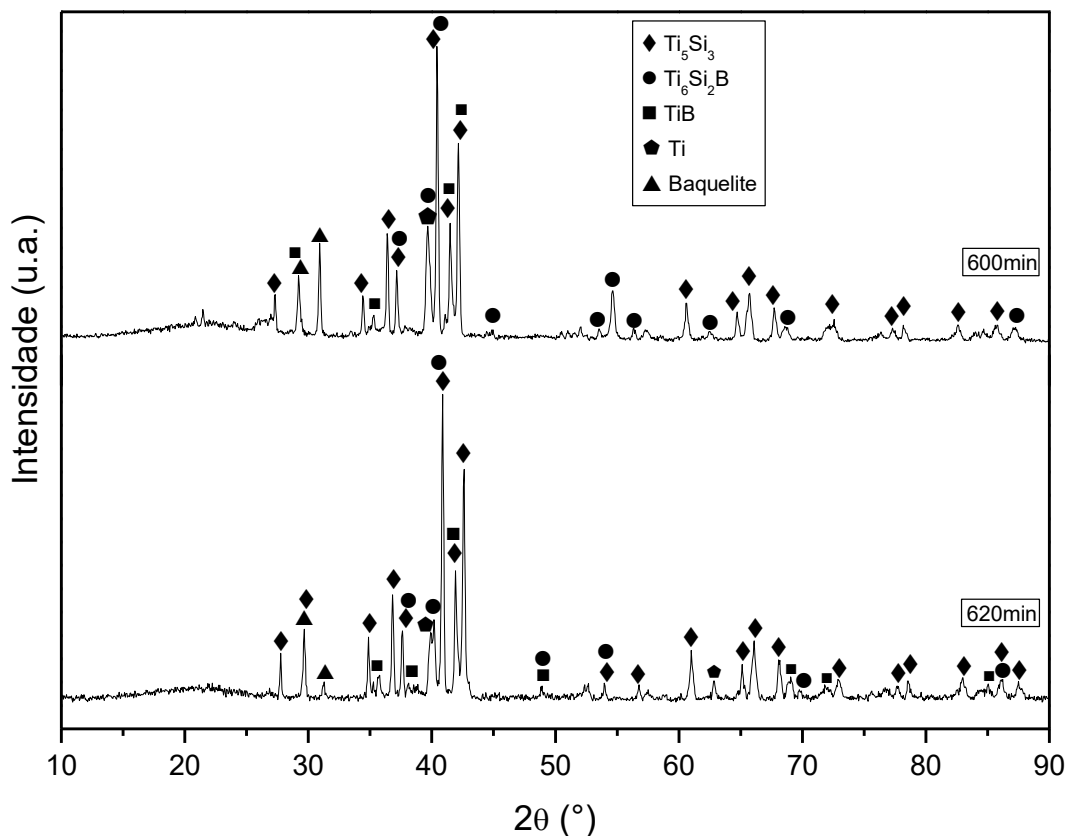


Figura 28 – Espectros de difração de raios-X da liga Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 e 620 min e subsequente sinterização via SPS.

Fonte: Do autor (2017).

Observa-se a presença das fases Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B , Ti_{ss} e TiB , conforme também observado nos espectros das amostras sinterizadas de modo convencional. Os espectros indicam picos mais intensos relacionados à fase Ti_5Si_3 , sugerindo prevalência desta fase sobre as outras, principalmente para o tempo de 620 min. Houve um aumento dos picos relacionados a fase TiB na amostra de 620 min quando

comparada com a amostra de 600 min, indicando uma maior heterogeneidade nos pós recuperados após os 20 min de moagem em meio úmido. Além disso, os picos presentes na amostra de 600 min estão levemente mais deslocados para menores ângulos de difração, indicando maior dissolução dos elementos Nb, Ta e Zr na sua estrutura, como pode ser visto nas análises via EDS.

Para a liga de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), após moagem por 600 e 620 min e subsequente sinterização via SPS, foram obtidos os espectros de difração de raios-X conforme mostra a Figura 29.

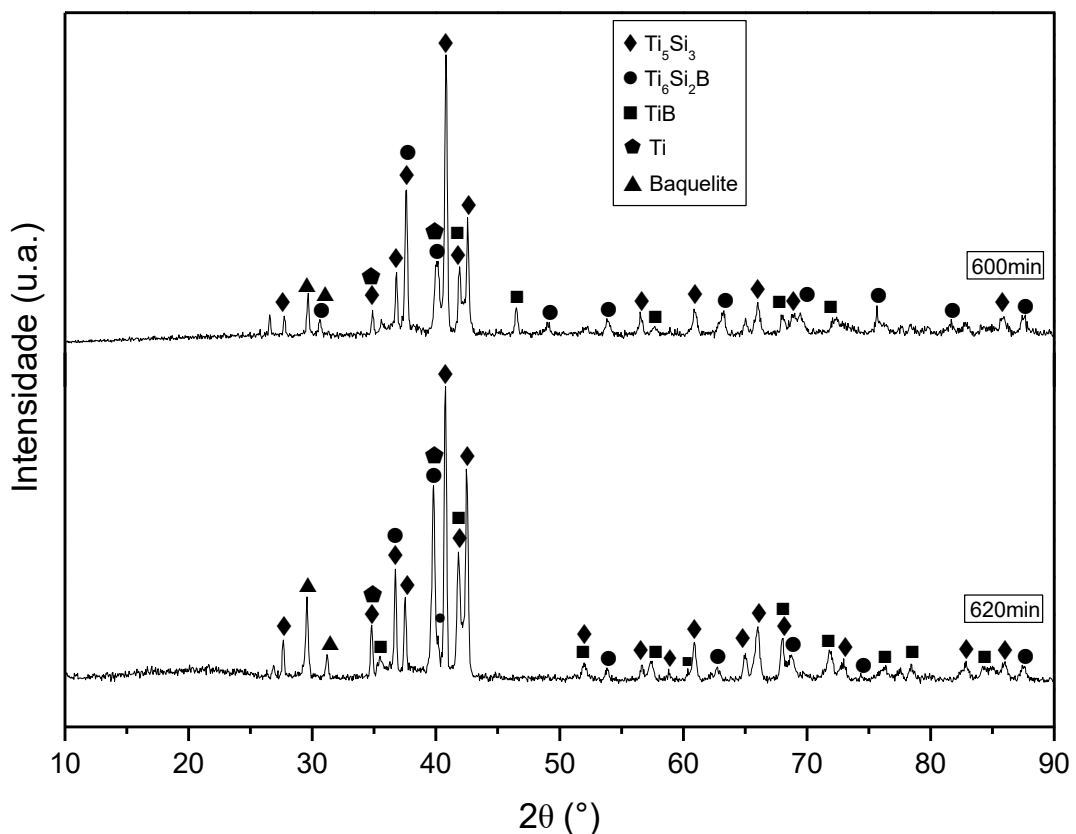


Figura 29 – Espectros de difração de raios-X da liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 e 620 min e subsequente sinterização via SPS.

Fonte: Do autor (2017).

Foram obtidos principalmente picos relacionados à fase Ti_5Si_3 para as amostras de 600 e 620 min, os quais são os mais intensos do espectro, sugerindo a prevalência desta fase sobre as outras. Além da fase Ti_5Si_3 , os espectros sugeriram a presença das fases Ti_6Si_2B , TiB e Ti_{ss} , porém estas duas últimas em menores quantidades devido aos poucos picos relacionados. Houve um leve deslocamento para menores

ângulos de difração nos picos referentes às fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B para ambas as amostras, sendo mais acentuado nas amostras de moídas por 600 min, indicando que nesta houve maior dissolução de Nb, Ta e Zr na estrutura das fases formadas, além de um material mais homogêneo. Para as amostras moídas por 620 min, devido à recuperação do material aderido que possui menos energia introduzida durante a moagem, houve um menor deslocamento dos picos relacionados às fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , sugerindo menor dissolução de Nb, Ta e Zr nas fases, além de maior heterogeneidade, pois mais picos relacionados à fase TiB foram obtidos nas amostras moídas por 620 min.

Para a liga de composição Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) após moagem por 600 min, houve maior deslocamento dos picos relacionados às fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B no espectro para menores ângulos de difração quando comparado com o deslocamento ocorrido para a liga Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.) neste mesmo tempo de moagem, o que pode ser explicado pela menor formação de fases frágeis durante o processo de moagem e conseqüentemente menor homogeneização para as amostras contendo 5%at. de Nb e Ta.

Com o intuito de avaliar a porosidade do material final obtido através das micrografias, comparando a sinterização convencional com a SPS, as micrografias dos pós moídos por 620 min de composição Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B (%at.), em ambas as rotas de sinterização, são mostradas na Figura 30, além da topografia dos materiais obtida via análise de elétrons secundários (ES).

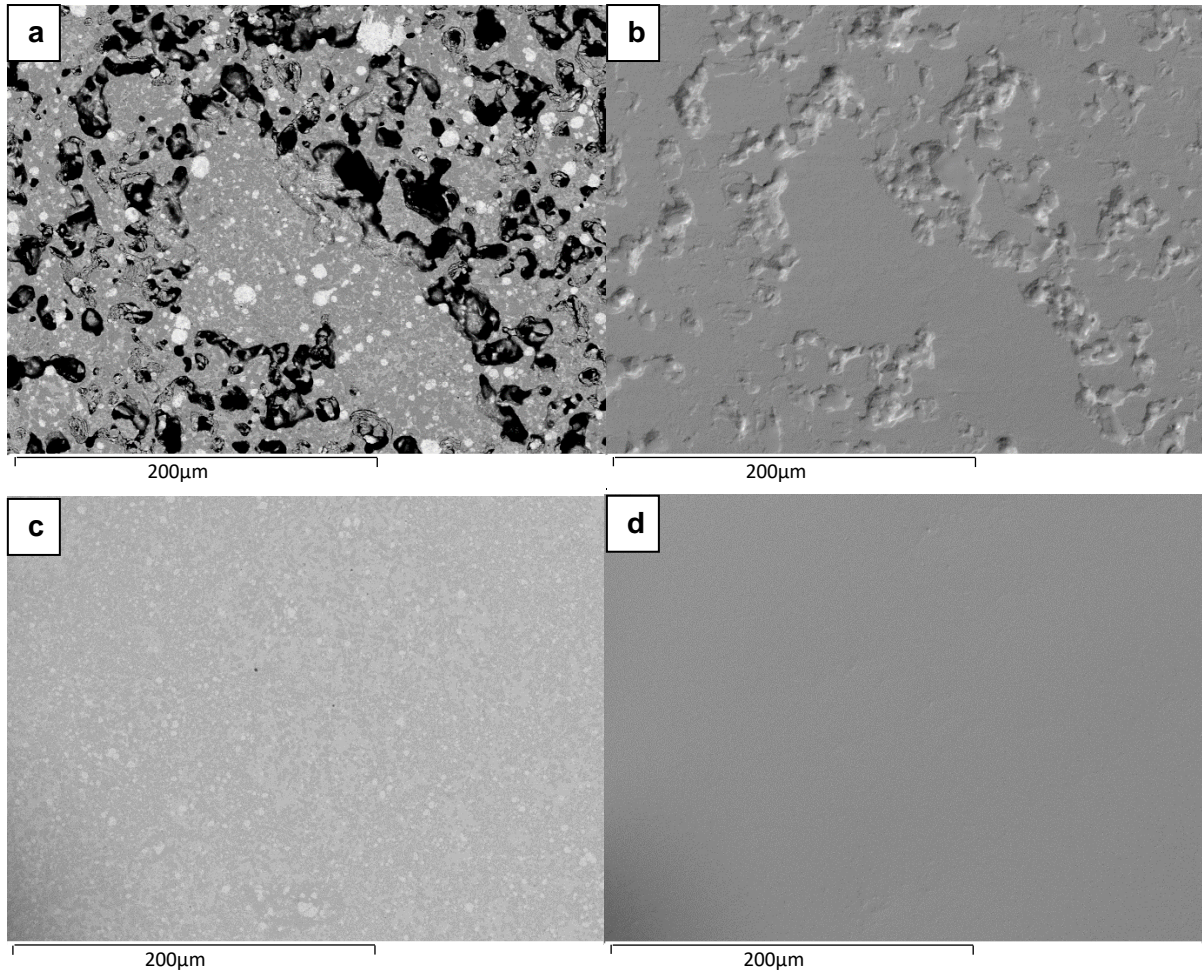


Figura 30 – Micrografia (MEV) das ligas Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B moídas por 620 min (a-b) sinterizadas via sinterização convencional e (c-d) sinterizadas via SPS.

Fonte: Do autor (2017).

Observa-se uma variação considerável no refinamento das microestruturas e no tamanho das fases obtidas (Figura 30 'a' e 'c'), sendo que a amostra sinterizada via SPS possui uma microestrutura mais refinada. Além disto, uma alta compactação e baixa porosidade foi obtida na amostra sinterizada via SPS quando comparada com a amostra sinterizada via sinterização convencional, conforme observado nas topografias de ambas as amostras (Figura 30 'b' e 'd'), as quais evidenciam a alta porosidade na amostra sinterizada via sinterização convencional e a alta compactação na amostra sinterizada via SPS.

5 CONCLUSÃO

Através das análises em DRX das misturas de pós moídos (620 min) e das pastilhas sinterizadas convencionalmente e via SPS, foi possível identificar a presença das fases Ti_6Si_2B e Ti_5Si_3 em todas as amostras, sendo que os picos relacionados a fase Ti_5Si_3 se apresentaram mais intensos e em maior quantidade nos difratogramas, indicando a maior presença desta fase principalmente após os processos de sinterização convencional e via SPS. A fase βTi , observada via DRX, foi preferencialmente formada durante a moagem das misturas de pós de $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.), indicando que a adição de 5%at. de Nb e Ta promoveu a formação desta fase, a qual não houve para as misturas de pós de $Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.). Porém esta fase não foi observada nas ligas de $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) após a sinterização.

Alto teor de ferro foi observado via EDS nas amostras sinterizadas convencionalmente e via SPS, sendo que cerca de 7%at. de ferro foi encontrado na liga de $Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) sinterizada convencionalmente e 1,03%at. na liga $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) sinterizada convencionalmente. Nas ligas sinterizadas via SPS teores entre 1,5% e 2%at. foram observados para ambas as composições.

O acréscimo no teor de Nb e Ta contribuiu para o aumento da porosidade nas pastilhas sinterizadas, fato que pode estar ligado ao tamanho final das partículas desta amostra, a qual apresentou partículas levemente maiores após a moagem de alta energia, sendo que para as misturas de pós de $Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.) não formaram altas quantidades de fases frágeis (TiB e Ti_5Si_3) durante a moagem em comparação com as misturas de pós de $Ti-2Nb-2Ta-6,7Zr-22Si-11B$ (%at.)

A sinterização via SPS se mostrou muito mais eficiente para a compactação do material e refinamento da microestrutura presente nas amostras, consequentemente diminuindo a porosidade e promovendo maior homogeneidade na estrutura final, sendo que as análises via MEV/EDS evidenciaram a divergência encontrada na microestrutura final das amostras.

A estabilidade da fase Ti_6Si_2B com adição dos elementos nestas proporções utilizadas não foi satisfatória no presente trabalho, sendo que a fase Ti_5Si_3 foi preferencialmente formada.

6 TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados apresentados neste presente trabalho e tendo em vista a continuação deste estudo, as seguintes propostas de trabalhos futuros seguem abaixo:

- a) Variação dos tempos e temperaturas de sinterização convencional para melhoria da densificação final das amostras por este método;
- b) Um estudo de massa específica/porosidade comparativo entre os dois tipos de sinterização (Convencional e SPS) pode ser executado para mostrar a efetividade de ambos;
- c) Avaliação das propriedades mecânicas das ligas de Ti-Nb-Ta-Zr-Si-B nas suas diferentes composições através de ensaios de flexão, fadiga, compressão e fluência;
- d) Calcular a largura à meia altura (Full Width at Half Maximum - FWHM) e tamanho do cristalito das amostras através dos difratogramas obtidos;
- e) Propor métodos para descontaminação do ferro após moagem de alta energia;
- f) Realização de estudos envolvendo a oxidação destas ligas em altas temperaturas e corrosão em meio salino.

REFERÊNCIAS

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook**: Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International, 1991. v. 3.

ASTARITA, A. et al. Stress corrosion cracking behaviour of conventional and innovative aluminium alloys for aeronautic applications. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 10, p. 1610-1618, 2013.

BRIGUENTE, L. A. N. S. et al. Avaliação do comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V com estrutura martensítica e equiaxial a 600°C. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 10, n. 4, p. 324-328, 2013.

CHENG, J.; YI, S.; PARK, J. S. Simultaneous coating of Si and B on Nb-Si-B alloys by a halide activated pack cementation method and oxidation behaviors of the alloys with coatings at 1100°C. **Jornal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 975-981, 2015.

CORREA, D. R. N. et al. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, p. 354-359, 2014.

COURET, A. et al. Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering. **Intermetallics**, v. 16, n. 9, p. 1134-1141, 2008.

DOS REIS, A. G. et al. Creep behavior study at 500 C of laser nitrided Ti-6Al-4V alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 1, p. 48-51, 2013.

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

FENG, H. et al. Rapid synthesis of Ti alloy with B addition by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 390, n. 1, p. 344-349, 2005.

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

FERNANDES, B. B. et al. Estudo das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B confeccionadas por moagem de alta energia e prensagem a quente. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 62, 2007, Vitória. **Anais...** São Paulo: Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 4, n. 2, 2007. p. 56-62.

FERREIRA, L. M. et al. High-energy ball milling and sintering of Ti-2Ta-22Si-11B and Ti-6Ta-22Si-11B powder mixtures. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 20-24, 2014.

GAMBONI, O. C. **Estudo do efeito do ambiente no comportamento em fadiga de novas ligas de Al de grau aeronáutico**. 2011. 164f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2011.

GREEN, D. J.; GUILLON, O.; RÖDEL, J. Constrained sintering: A delicate balance of scales. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1451-1466, 2008.

HSU, H. C. et al. Structure and mechanical properties of as-cast Ti–Si alloys. **Intermetallics**, v. 47, p. 11-16, 2014.

HULBERT, D. M. et al. The absence of plasma in “spark plasma sintering”. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 3, p. 033305, 2008.

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

KANG, S. J. L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004.

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

KUMAR, J.; KUMAR, A.; KUMAR, V. Ambient and high temperature in situ damage evolution in nickel based IN 718 super alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 12, p. 4009-4013, 2011.

LIU, J. et al. Microestrutura, mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb-Ti-Ta alloys as biomedical material. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 512-519, 2017.

LUCINDA, C. R. Indústria Aeronáutica. **EBC, Ribeirão Preto**, 2012.

M'SAOUBI, R. et al. High performance cutting of advanced aerospace alloys and composite materials. **Manufacturing Technology**, v. 64, p. 557-580, 2015.

MA, X. et al. Thermodynamic assessment of the Ti–B system. **Journal of alloys and compounds**, v. 370, n. 1, p. 149-158, 2004.

MASSALSKI, T. B. et al. **Binary alloy phase diagrams**. Materials Park, Ohio: ASM International.1990. Vol.1-3.

MORENO, J. J. G. et al. Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 481-489, 2017.

NUNES, P. A.; RAMOS, A. S.; RAMOS, E. C. T. Effect of molybdenum on the formation of Ti_6Si_2B in mechanically alloyed Ti-Mo-Si-B powders. **Materials Science Forum**, v. 727, p. 216-221, 2012.

OLEVSKY, E. A. Theory of sintering: from discrete to continuum. **Materials Science and Engineering**, v. 23, p. 41-100, 1998.

OLIVEIRA, A. C. et al. Effect of nitrogen high temperature plasma based ion implantation on the creep behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 239-244, 2014.

PATRICIO, M. A. T. **Anelasticidade em Titânio, Tântalo e na liga Ti-40Ta**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, UFScar, São Carlos, 2014.

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

RAMOS, A. S. et al. Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti-Zr-Si-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 601, p. 94-99, 2014a.

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

RAMOS, A. S. et al. Ti_6Si_2B , a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 487-491, 2004.

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

SAHEB, N. et al. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 18, 2012.

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

SHEARWOOD, C. et al. Spark plasma sintering of TiNi nano-powder. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 6, p. 455-460, 2005.

SILVA, A. A. A. P. **Estudo experimental do sistema Ta-Ge e da região rica em Ta do ternário Ta-Ge-B**. 2011. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, USP, Lorena, 2011.

SILVA, A. N. et al. Preparation of Ti₆Si₂B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v. 14, n. 6, p. 585-591, 2006.

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

SKIBA, T. et al. Mechanical properties of spark plasma sintered FeAl intermetallics. **Intermetallics**, v. 18, n. 7, p. 1410-1414, 2010.

SOUZA, K. A.; ROBIN, A. Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media. **Materials Letters**, v. 57, p. 3010-3016, 2003.

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

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

YAN, Z. H.; OEHRING, M.; BORMANN, R. Metastable phase formation in mechanically alloyed and ball milled Ti-Si. **Journal of applied physics**, v. 72, n. 6, p. 2478-2487, 1992.

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

ZHAO, J. C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines. **MRS bulletin**, v. 28, n. 9, p. 622-630, 2003.