

## 1 INTRODUÇÃO

À medida que a tecnologia avança em direção aos limites das propriedades dos materiais normalmente utilizados pela indústria, a mesma se depara com a necessidade também cada vez maior de desenvolvimento de novos materiais e ligas que sejam capazes de operar em tais regimes de trabalho e que apresentem vantagens operacionais na sua utilização. Estes materiais estruturais em altas temperaturas devem apresentar um conjunto balanceado de propriedades, tais como resistência mecânica em altas e baixas temperaturas, resistência à fluência, resistência à fadiga, boa condutividade térmica, expansão térmica e resistência à oxidação<sup>1</sup>.

Para que se satisfaçam esses requisitos e ainda se consiga manter a integridade estrutural, mesmo em altas temperaturas, é comum a utilização de microestruturas multifásicas como melhor opção, conceito este já aplicado no desenvolvimento de vários aços e superligas<sup>2</sup>. Para os aços, as aplicações são limitadas a temperaturas inferiores a 1000°C e as superligas à base de níquel de última geração podem trabalhar, sob carregamento, em temperaturas da ordem de 85% do seu ponto de fusão ( $T_f$ ), o que corresponde a aproximadamente 1150°C. Avaliações recentes indicam que este limite superior de temperatura de trabalho não pode ser aumentado significativamente. No entanto, existe uma demanda para materiais que possam trabalhar em temperaturas ainda superiores, ou seja, acima de 1150°C<sup>3,4</sup>.

Trabalhos sugerem que os materiais com maior potencial para aplicações estruturais em temperaturas mais elevadas devem apresentar microestruturas contendo fases intermetálicas em equilíbrio com um metal ou liga refratária<sup>5</sup>. Dentro desta classe de materiais, as ligas à base de Nb são as mais pesquisadas, podendo ser citados os sistemas Nb-Ti-Hf-Al<sup>6</sup>, Nb-Ti-Hf-Al-Si<sup>6</sup>, Nb-Si<sup>7</sup>, Nb-Ti-Al-Si<sup>8</sup>, Nb-Cr<sup>9</sup>, Nb-Cr-Ti<sup>10</sup> e Nb-Mo-Cr-Al-Si<sup>10</sup>. Estes estudos abrangem materiais contendo matriz intermetálica e matriz metálica (Nb - solução sólida). Porém, apesar do significativo progresso atingido, ainda não foi possível produzir um material com um balanço de propriedades adequado para as aplicações em temperaturas elevadas. Dentre as fases intermetálicas com potencial para aplicações estruturais em temperaturas acima de 1400°C, a fase MoSi<sub>2</sub> têm sido a mais estudada. Isto devido principalmente ao seu alto ponto de fusão (2030°C) e sua excelente resistência à oxidação ao ar, mesmo em temperaturas da ordem de 1600°C<sup>11</sup>.

Porém, esta fase possui ductilidade e tenacidade limitadas em baixas temperaturas e uma baixa resistência mecânica em temperaturas acima de 1000°C. Levando-se em consideração que este material não possui potencial para aplicações na forma monofásica, têm-se procurado em trabalhos recentes produzir microestruturas multifásicas, tendo como matriz a fase MoSi<sub>2</sub>. O ideal seria que a segunda fase fosse um metal refratário ou liga refratária em equilíbrio com a fase MoSi<sub>2</sub>. Entretanto, esta fase parece não se equilibrar diretamente com nenhum metal refratário<sup>12</sup>.

Tendo a fase MoSi<sub>2</sub> como referência, procurei na literatura, informações relacionadas à equilíbrio de fases para identificar sistemas que apresentem uma fase intermetálica contendo silício em equilíbrio com um metal refratário. Dentre o limitado número de sistemas encontrados, tais equilíbrios são relatados nos seguintes sistemas: Mo-Si-B<sup>13</sup>, Nb-Si-B<sup>14</sup>, Ta-Si-B<sup>15</sup>; V-Si-B<sup>16</sup>; Mo-Zr-Si<sup>17</sup>, Mo-Ni-Si<sup>18</sup> e Ti-Si-B<sup>19</sup>.

Como no sistema Ti-Si-B verifiquei a existência de uma nova fase ternária com composição próxima de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, esta liga foi a escolhida como objeto deste estudo<sup>20</sup>.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção, caracterização estrutural e avaliação da resistência à oxidação de ligas ricas em Titânio do sistema Ti-Fe-Si-B, as quais foram produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O estudo teve como objetivos específicos as seguintes etapas:

- Obtenção das ligas Ti-Fe-Si-B por moagem de alta energia;
- Caracterização microestrutural, dos pós Ti-Fe-Si-B e das ligas tratadas termicamente, por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios X;
- Avaliação da microdureza Vickers das ligas Ti-Fe-Si-B tratadas termicamente;
- Avaliação da resistência à oxidação das ligas Ti-Fe-Si-B.

## 3 DESENVOLVIMENTO

### 3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1.1 Metalurgia do Pó

Uma das tendências atuais se baseia na utilização de processos de fabricação que possibilitem a obtenção de peças próximas de suas formas finais (*near-net shape*). Dentre esses processos, a metalurgia do pó (M/P) se destaca em razão de maiores facilidades operacionais, elevada homogeneidade estrutural, possibilidade de redução de custo unitário, e por permitir a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas das dimensões finais<sup>21</sup>.

As técnicas de M/P visam à produção e transformação de pós (metálicos e cerâmicos) utilizando pressão e calor, por meio de um tratamento térmico denominado sinterização. Normalmente, não se objetiva a fusão do material, exceto no caso de sinterização por fase líquida. Estas técnicas de M/P substituem as rotas convencionais de fusão e, normalmente, são realizadas em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material em questão, possibilitando a obtenção de peças densas com dimensões próximas de seu formato final<sup>22</sup>.

Durante a sinterização ocorre a ligação entre as partículas, a partir de mecanismos de transporte de massa (mecanismos de difusão atômica). Estas ligações aumentam a resistência mecânica e outras propriedades físicas dos materiais, conseqüentemente, é uma importante opção na produção de peças<sup>21</sup>.

Uma desvantagem da M/P do Titânio é que seus óxidos são extremamente estáveis e podem ser formados durante o processo de manufatura e permanecerá no produto final. O uso de técnicas de sinterização que atuam sob alto vácuo podem proporcionar a obtenção de peças de Titânio densas com elevada massa específica e baixos teores de intersticiais. Dessa forma, os processos de obtenção de pós de Titânio estão limitados aqueles que causam pequenas ou nenhuma oxidação. Portanto, a sinterização sob condições de alto vácuo é necessária para a obtenção de amostras de ligas de titânio com propriedades mecânicas satisfatórias principalmente em termos de resistência à fadiga e tenacidade à fratura<sup>23</sup>.

O processo de sinterização convencional consiste no aquecimento, em temperaturas previamente determinadas, de corpos verdes (os quais possuem baixos valores de resistência mecânica) visando aumentar a resistência do material. Neste caso, tem-se uma etapa de compactação, extração e outra subsequente de aquecimento. Para a preparação de corpos verdes, podem ser utilizados sistemas com carregamento do tipo uniaxial ou isostático. Neste último tipo de carregamento, a distribuição de tensão fica uniforme por todo corpo verde, o que possibilitará uma melhoria das propriedades mecânicas e controle dimensional. Contudo, a consolidação total de materiais pode ser facilitada com a utilização de equipamentos que possibilitem a realização das etapas de compactação e aquecimento, simultaneamente. Neste tipo de equipamento, processos de sinterização que necessitem de difusão atômica podem ser também atingidos<sup>24</sup>.

### 3.1.2 Moagem de Alta Energia

A técnica de moagem de alta energia (MAE) denominada *mechanical alloying* é caracterizada pela transferência de massa ocorrida durante o processo. O uso de altas velocidades e frequência de impacto das esferas propicia a introdução de energia nos materiais reagentes. Além de forças compressivas, outras de cisalhamento estão também presentes, o que contribuem para a homogeneização química e estrutural. Dependendo das características de ductilidade e fragilidade dos materiais reagentes, os tamanhos das partículas podem ser aumentados ou reduzidos, respectivamente. No caso de formação de fases frágeis durante o processo de moagem, os tamanhos das partículas podem ser também reduzidos<sup>25</sup>.

Algumas variáveis do processo de moagem incluem o tipo de moinho, a relação de massas esferas-pós, volume total de pós e esferas no vaso, velocidade de moagem, temperatura de moagem, tempo de moagem, atmosfera de moagem e material dos vasos e esferas. O uso da operação reversa pode contribuir para reduzir o estado constante de colisões e aumentar a homogeneidade química e estrutural<sup>25, 26</sup>.

Dentre os vários tipos de moinho disponíveis, os mais utilizados são os planetário e os de atrito. Nos moinhos planetários, prevalecem os mecanismos de impacto, enquanto que as forças de cisalhamento estão mais atuantes em moinhos de atrito. De acordo com a literatura, maiores quantidades de energia podem ser introduzidas em moinhos de atrito, o que pode

reduzir o tempo de processamento. No caso de misturas de pós contendo componentes dúcteis, a aglomeração excessiva pode ser reduzida com o processamento dos materiais em moinho de atrito<sup>26</sup>.

Com o aumento da relação de massas esferas-pós, a quantidade de pós fica reduzida no interior do vaso de moagem e a quantidade de energia introduzida no sistema é conseqüentemente aumentada, tendo em vista o aumento da frequência de colisões com as partículas de pós. Da mesma forma, a energia pode ser aumentada com a redução da ocupação do volume total de pós e esferas no interior do vaso de moagem<sup>26</sup>.

O aumento da velocidade de moagem propicia a ocorrência de maiores forças de impacto e cisalhamento, o que aumenta a energia do sistema. De forma semelhante, o uso de materiais com superior massa específica e diâmetros aumentam a energia a ser introduzida no sistema<sup>26</sup>.

Durante o processo de moagem de alta energia, uma parte da energia fornecida fica armazenada na estrutura do material, na forma de defeitos (pontuais, lineares, superficiais e volumétricos). Com o aumento da temperatura de moagem, pode acontecer a redução da quantidade destes defeitos e estruturas metaestáveis podem ser decompostas. No caso de síntese de compostos, o aumento da temperatura de moagem pode contribuir para aumentar a difusão atômica e acelerar as transformações de fases<sup>26</sup>.

O tempo de moagem adequado deve ser aquele que permita a obtenção de estruturas desejadas. A utilização de tempos superiores pode contribuir para aumentar uma contaminação dos materiais reagentes<sup>26</sup>.

A atmosfera de moagem adequada deve ser escolhida em função do material a ser processado e dos produtos que se deseja obter. No caso de processamento de materiais reativos com o oxigênio, o uso de atmosfera inerte (normalmente o argônio) é preferível. Outros tipos de atmosfera são também utilizados, como o nitrogênio ou sob vácuo. Todavia, pode acontecer a formação de nitretos e óxidos em atmosferas ricas em oxigênio e nitrogênio, respectivamente, durante o processo de moagem de alta energia<sup>26</sup>.

### 3.1.3 Diagramas de Fases dos Sistemas Binários Ti-Si, Ti-Fe e Ti-B

Informações obtidas a partir de diagramas de fases são importantes para o desenvolvimento e a aplicação de materiais. Regiões de fases primárias, reações invariantes e

outras informações são obtidas a partir da determinação de um diagrama de fases, o qual possibilita prever as possíveis fases existentes em uma microestrutura de uma liga no estado bruto de fusão, assim como indicar a seqüência de formação das fases a partir do líquido, para uma dada composição nominal. Estudos sobre a estabilidade de fases de sistemas binários, ternários e de ordem superior envolvendo a determinação de seções isotérmicas permitem a identificação de composições de ligas contendo microestruturas de equilíbrio com potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas<sup>27</sup>.

### 3.1.3.1 Diagrama de Fases do Sistema Ti-Si

O diagrama de fases do sistema Ti-Si é mostrado na Figura 1. As seguintes fases sólidas podem ser identificadas: Ti- $\alpha$  (hcp), Ti- $\beta$  (ccc), Ti<sub>3</sub>Si, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi, TiSi<sub>2</sub> e Si. A fase Ti<sub>3</sub>Si é formada pela reação peritetóide Ti- $\beta$  + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  $\leftrightarrow$  Ti<sub>3</sub>Si<sup>33</sup>. Os compostos Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e TiSi<sub>2</sub> são formados por transformações congruentes, enquanto as fases Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> e TiSi são formadas pelas reações peritéticas L + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  $\leftrightarrow$  Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> e L + Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>  $\leftrightarrow$  TiSi, respectivamente. Teores de silício próximos de 2%-at podem ser dissolvidos no Titânio<sup>33</sup>.

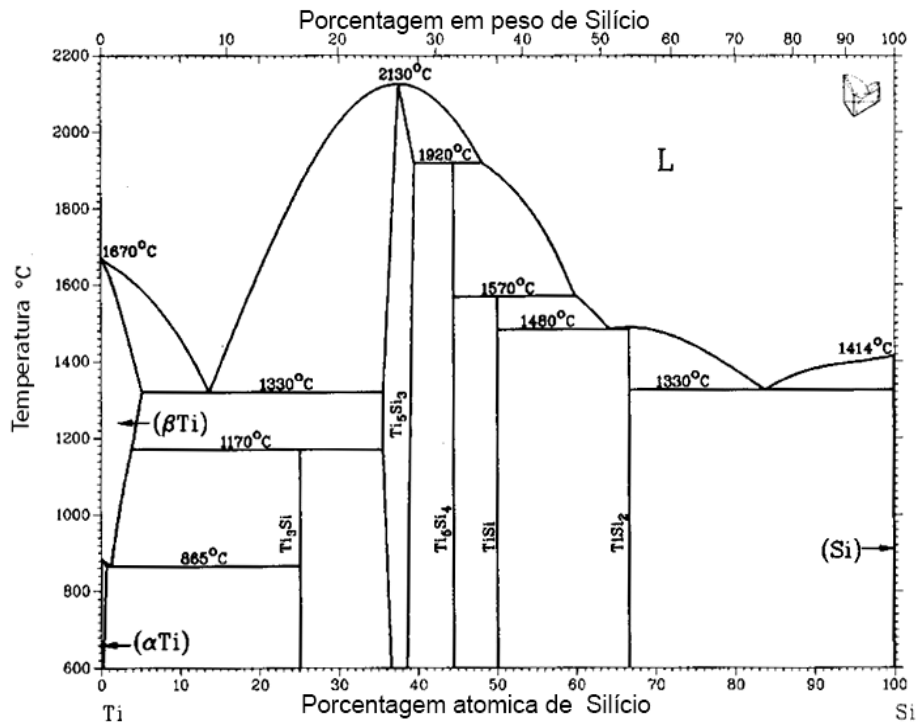


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-Si  
 Fonte : Massalski1, T. B., Binary Alloy Phase Diagrams



### 3.1.3.3 Diagrama de Fases do Sistema Ti-B

A Figura 3 ilustra o diagrama de fases do sistema Ti-B. De acordo com o diagrama, as seguintes fases podem ser identificadas:  $Ti_{SS}$ , TiB,  $TiB_2$  e  $B_{SS}$ . O boro dissolve no titânio uma quantidade inferior a 0,5%-at. O  $TiB_2$  é formado por transformação congruente, enquanto o TiB é formado pela reação peritética  $L + TiB_2 \leftrightarrow TiB$ . Todavia, este diagrama de fases está incompleto, tendo em vista que a fase  $Ti_3B_4$  não foi relatada. Ainda, está bem estabelecido que os compostos  $Ti_3B_4$  e TiB são formados pelas reações  $L + TiB_2 \leftrightarrow Ti_3B_4$  e  $L + Ti_3B_4 \leftrightarrow TiB$ , respectivamente<sup>35</sup>.

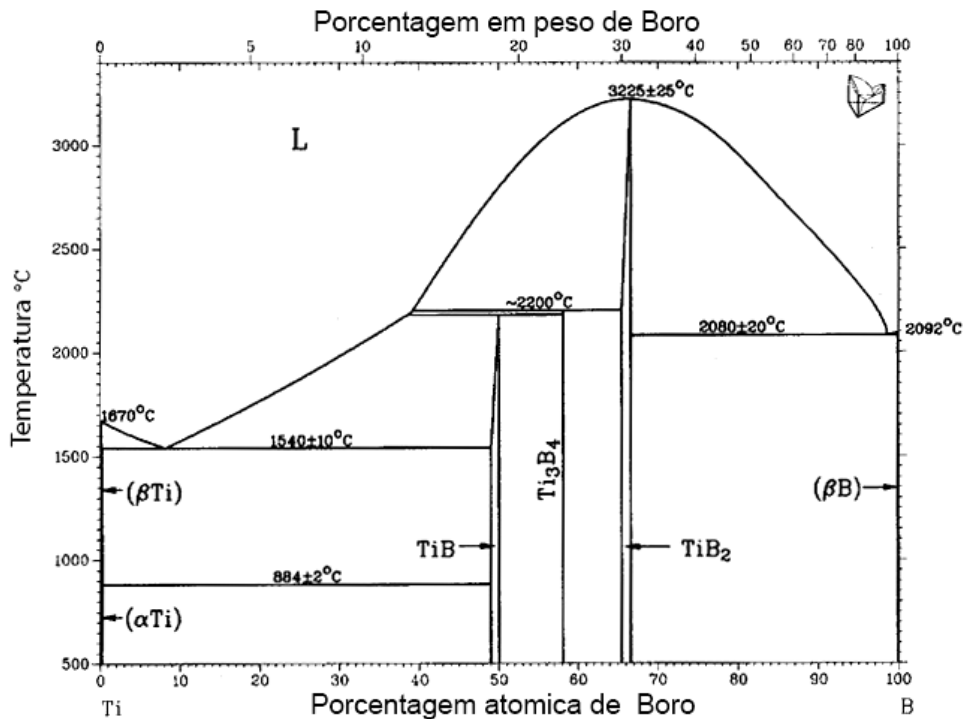


Figura 3 – Diagrama de fases do sistema Ti-B.  
Fonte : Massalski1, T. B., Binary Alloy Phase Diagrams

### 3.1.4 Diagrama de Fases do Sistema Ternário Ti-Si-B

Assim como no caso de outras ligas de Titânio comercial, as ligas Me-Si-B (Me – Metal refratário) têm sido consideradas com potencial para fabricação de componentes



Neste estudo, estruturas bifásicas ( $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$  e  $Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$ ) e trifásicas ( $Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$ ,  $Ti_{ss}+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$  e  $TiB+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$ ) foram produzidas após fusão à arco e subsequente tratamento térmico<sup>29</sup>.

Estudos (2006) indicaram que a fase ternária  $Ti_6Si_2B$  apresenta baixos coeficientes de expansão térmica, os quais são mais próximos daqueles do Titânio e inferiores aos da fase  $Ti_5Si_3$ <sup>30</sup>. Em outro estudo, foi notado um aumento da resistência à oxidação de ligas Ti-Si-B, produzidas por fusão a arco, com o aumento da quantidade de  $Ti_6Si_2B$  na liga<sup>31</sup>.

Estudos envolvendo o processamento de misturas de pós Ti-Si-B por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico foram realizados para a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas Ti+ $Ti_6Si_2B$ . Nestes experimentos, foram usados pós de Ti, Si e B para a preparação das seguintes misturas de pós: Ti-22Si-11B, Ti-20Si-10B e Ti-10Si-5B(%-at). Após processo de moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico, o composto  $Ti_6Si_2B$  e ligas Ti+ $Ti_6Si_2B$  foram produzidas com êxito<sup>29</sup>.

A Figura 5 mostra a seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C determinada por Ramos (2001). Foi observado que a solubilidade de Si nos boretos e de B nos silicetos é praticamente desprezível. Nota-se a existência da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  a qual se equilibra com  $Ti_{ss}$ , TiB e  $Ti_5Si_3$  através de estreitos campos bifásicos<sup>19</sup>.

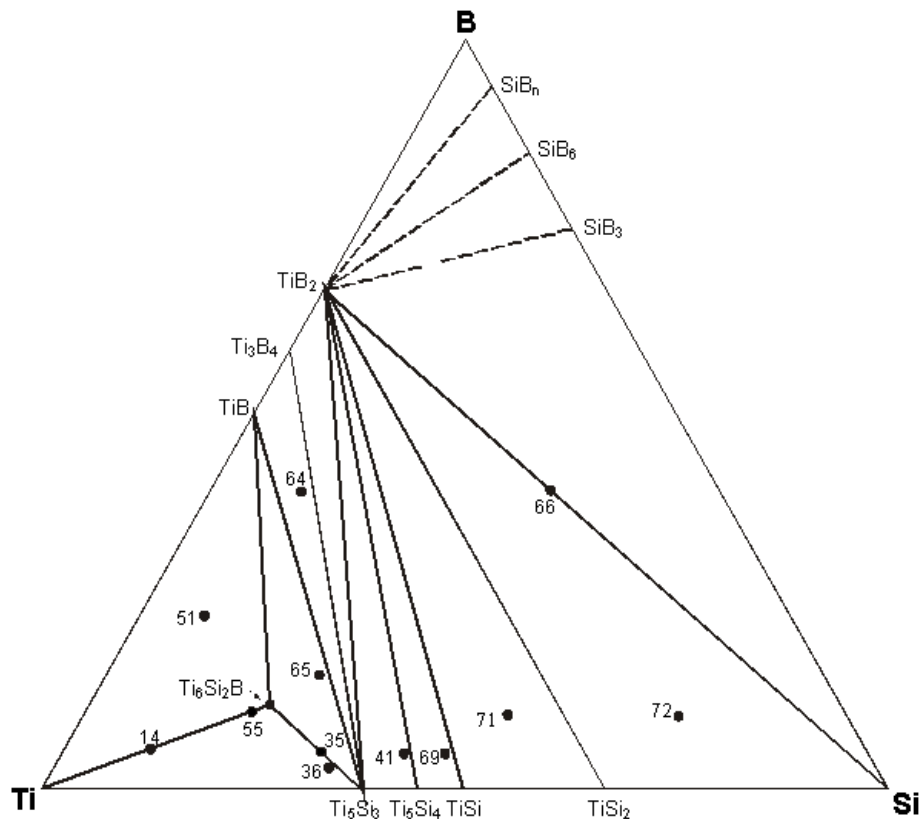


Figura 5 – Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C.

Fonte: A. S. Ramos, Tese do Doutorado, DEMAR/FAENQUIL, 2001

## 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1 Moagem das Ligas Ti-Fe-Si-B

As ligas Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B (%-at), produzidas neste trabalho, foram obtidas por moagem de alta energia, em um moinho de bolas planetário marca Fritsch, modelo Pulverisette 5 (Figura 6), sob atmosfera de Argônio, usando vasos de aço inoxidável (225 ml) e esferas de aço endurecido (19 mm de diâmetro), velocidade de rotação de 300 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 10:1.



Figura 6 - Moinho de bolas planetário marca Fritsch, modelo Pulverisette 5  
Fonte : Operating manual Planetary Mill PULVERISETTE 5 classic line

No processo de moagem dos pós Ti-xFe-22Si-11B(x=2,0 e 7,0%-at) empregou-se matérias-primas de alta pureza: Ti (99,9%, esférico, -150 mesh), Fe (99,8%, esférico, -250 mesh), Si (99,999%, irregular, -120 mesh) e B (99,5%, angular, -120 mesh), todos do mesmo fornecedor Alfa Aear.

Durante o processo de moagem, os pós foram manipulados no interior de uma cabina Glove Box (Figura 7) em atmosfera de Argônio para que fossem minimizados os riscos de contaminação e de ignição espontânea. Amostras foram coletadas após diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 min.



Figura 7 – Cabina Glove Box.

Fonte : Acervo do autor

Após a cada 20 min. de moagem, foi adotada a operação reversa para minimizar o estado constante de colisões "viciadas", em locais preferenciais, e contribuir para a homogeneização dos materiais reagentes. Desta maneira buscou-se recuperar uma quantidade significativa em curtos períodos para evitar contaminação proveniente do meio. Esse tempo foi baseado em estudos anteriores envolvendo misturas de pós Ni-Ti, o qual mostrou-se eficiente sob ambos aspectos.

No final do processo de moagem de alta energia (realizada à seco), adotou-se um procedimento de moagem em meio líquido (álcool isopropílico) para aumentar a recuperação dos pós-reagentes. Para a secagem dos pós usou-se uma lâmpada que emite radiação infravermelha, posicionada à uma certa distância (cerca de 50 cm) das amostras de pós. Assim, o álcool evapora rapidamente e a temperatura não fica elevada na amostra, evitando/minimizando uma possível oxidação.

### 3.2.2 Tratamentos Térmicos de ligas Ti-Fe-Si-B

Os tratamentos térmicos de sinterização foram realizados em um forno elétrico da marca Lindberg, modelo tubular, instalado na DEMAR-EEL-USP. As amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo, em atmosfera de Argônio e posicionadas no interior da zona de homogeneidade do referido forno. A temperatura de tratamento térmico foi de 1100°C por 4 h. As amostras foram resfriadas no interior do forno até a temperatura ambiente.

### 3.2.3 Caracterização Microestrutural

### 3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO)

As amostras foram preparadas segundo as normas ASTM E 3-01 de preparação metalográfica. Foram realizados os embutimentos à quente usando baquelite preta, com posterior lixamento através de lixas à base de SiC, na seqüência de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh e polimento com pasta de diamante de 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ , seguido de ataque químico com reagente Nital 2% para revelação da microestrutura.

A análise óptica foi realizada através de microscópio metalográfico trinocular da marca Pantec-Panambra, modelo MMI 2000, com lentes PL4/0.10, PL 10/0.25, PLL20/0.40, PLL40/0.60, PLL100/0.85, para obter aumentos de 40, 100, 200, 400 e 1.000 vezes, respectivamente. O equipamento está disponível na UNIFAL *Campus Poços de Caldas*.

Microscopias eletrônicas de varredura das ligas moídas foram realizadas no DEMAR/EEL/USP. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss, sob uma voltagem de 1,0 KV.

Microscopias eletrônicas de varredura das ligas sinterizadas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura INSPECT S50 localizado no Dema - UFSCAR, e sob uma voltagem de 25 KV foi realizada a identificação de fases através de microanálises de EDS.

### 3.2.3.2 Difração de Raios X

As análises de difração de Raios X foram realizadas em equipamento Difrátômetro de Raios X, Marca RIGAKU, Modelo ULTIMA IV, o qual está instalado nas dependências da UNIFAL, Campus Alfenas.

As condições adotadas foram tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo ( $2\theta$ ) variando de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ ; passo angular de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem por passo de 2s.

As análises das amostras moídas foram realizadas à temperatura ambiente, sob radiação Cu- $K\alpha$  e com filtro de Ni. As fases presentes foram identificadas com o uso dos dados contidos nos registros JCPDS<sup>36</sup> e o auxílio do programa de computador Powdercell.

### 3.2.3.3 Avaliação da resistência à oxidação de ligas Ti-Fe-Si-B

A avaliação da resistência à oxidação de ligas Ti-Fe-Si-B (%-at) foi feita através de Termogravimetria em um equipamento TGA Q500 da TA Instruments submetendo as amostras à uma taxa de aquecimento de 10°C/min até o temperatura de 850°C, onde permaneceram durante 60 minutos em atmosfera de oxigênio no interior do forno disponível na UFSCar, São Carlos.

#### 3.2.3.4 Ensaio de Microdureza Vickers das ligas Ti-Fe-Si-B

Ensaio de Dureza e Microdureza Vickers foram realizados de acordo com a norma NBR-6672, em um Durômetro da marca SHIMADZU modelo HVM-2, instalado na UFSCar. Foram utilizadas cargas de 0,05 Kgf para microdureza e cargas de 1,00 Kgf para dureza.

### 3.3 RESULTADOS

#### 3.3.1 Difratoformas de RX e Microscopia Eletrônica de Varredura das ligas moídas

Os difratogramas de Raios X dos pós Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B processados em diferentes tempos de moagem, e respectivamente apresentados em camadas, são mostrados nas Figuras 8 e 9 à seguir. Em ambos os casos, nota-se a presença de picos de Ti, Fe e Si nos materiais de partida.

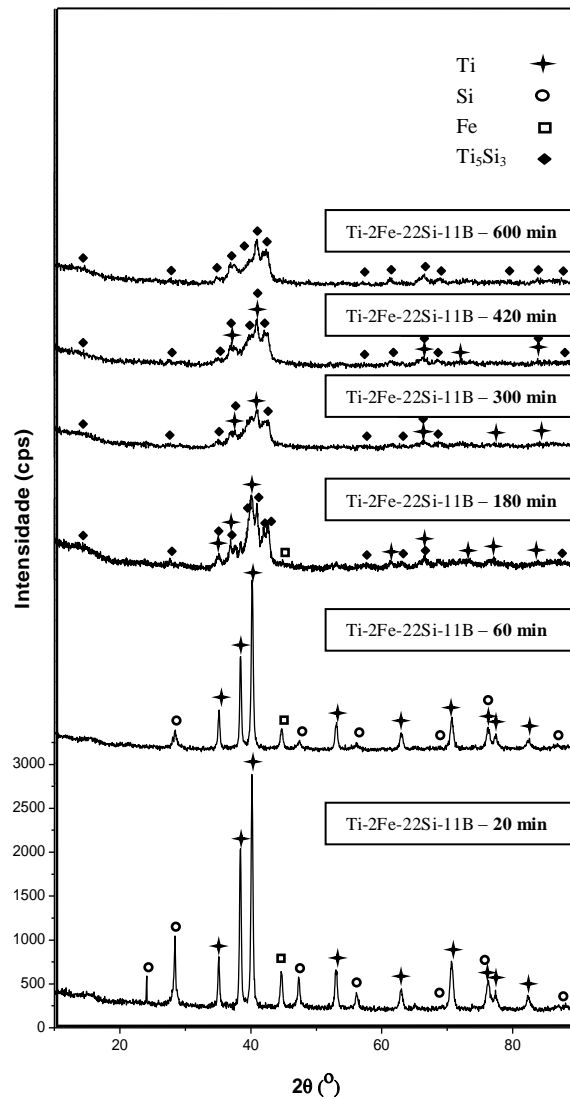


Figura 8 – Difratoformas de Raios X de pós Ti-2Fe-22Si-11B (%at) processados em diferentes tempos de moagem.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

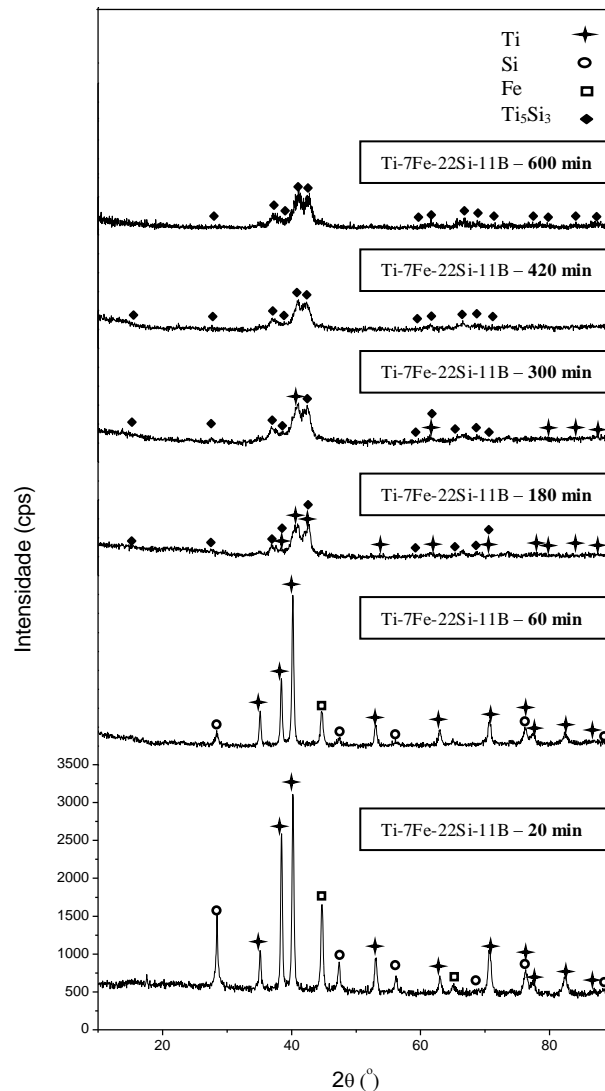


Figura 9 – Difratomogramas de Raios X de pós Ti-7Fe-22Si-11B (%-at) processados em diferentes tempos de moagem.  
Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

Os picos de ferro e de silício foram rapidamente reduzidos nos estágios iniciais de moagem, enquanto que os picos de Ti foram reduzidos e alargados. Após 3 h de moagem, foi observada a presença de picos de  $Ti_5Si_3$ , os quais foram prontamente reduzidos com o aumento do tempo de moagem.

As Figuras de 10 a 20 mostram as micrografias MEV das partículas de pós Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B processados em diferentes tempos de moagem. As Figuras 10 e 11 indicam que os pós moídos por 20 min apresentaram uma distribuição de tamanhos de partículas heterogênea, notando-se a presença de partículas arredondadas em pós Ti-7Fe-22Si-11B.

Com a formação do composto  $Ti_5Si_3$ , as partículas ficaram mais frágeis e foram prontamente fragmentadas com o prosseguimento do processo de moagem.

Com o aumento do teor de ferro na mistura de pós reagentes, o comportamento dúctil ficou mais evidenciado nos estágios iniciais de moagem. No final do processo de moagem, os pós apresentaram tamanhos de partículas homogêneos e formatos arredondados.

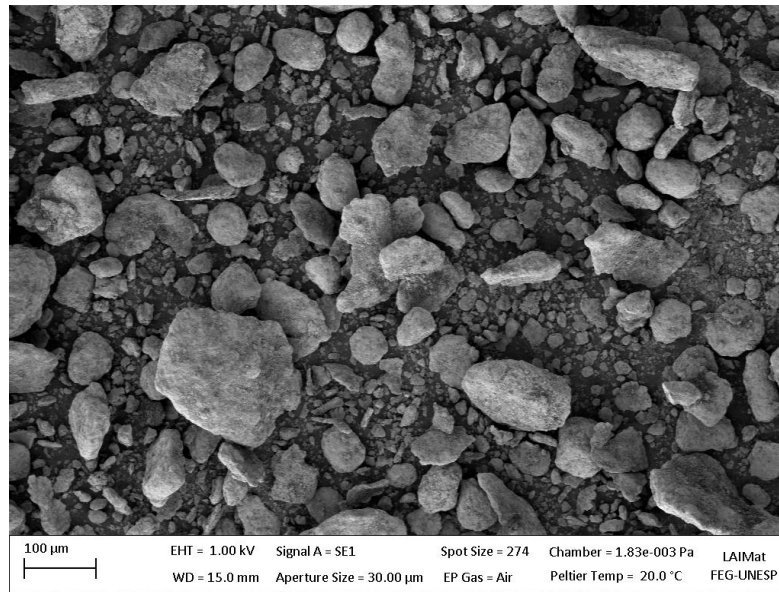


Figura 10 – Imagem dos pós do sistema Ti-2Fe-22Si-11B (%-at), obtidos por moagem de alta energia por 20 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

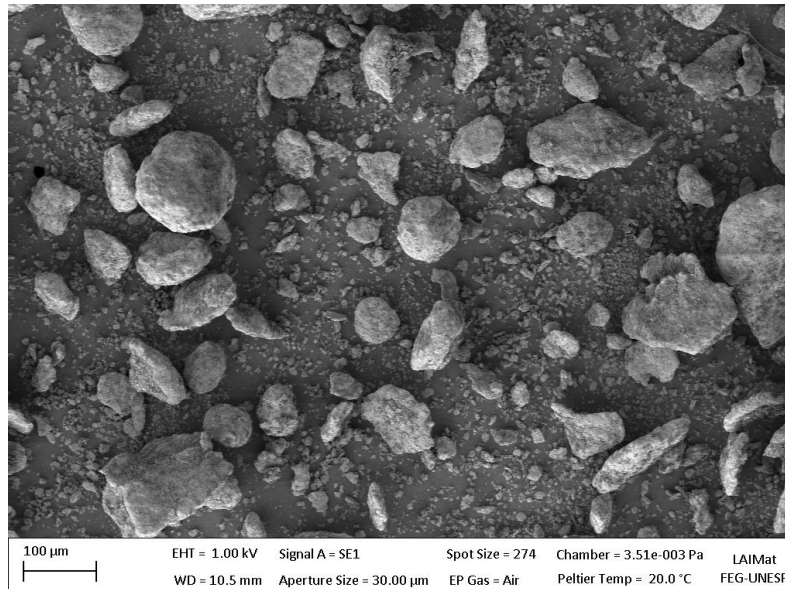


Figura 11 – Imagem dos pós do sistema Ti-7Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 20 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

Após moagem por 60 min, notou-se um aumento relativo das partículas de pós Ti-7Fe-22Si-11B, devido a maior quantidade de componentes dúcteis nesta mistura de pós reagentes, indicando a ocorrência intensa de mecanismos de soldagem à frio (ver Figuras 12 e 13).

Em ambas as composições, as partículas ficaram com formatos irregulares e achatadas após moagem por 60 min. Ainda, pode ser observada a presença de partículas menores na superfície de outras maiores. Isto confirma que os mecanismos de fratura prevaleceram aos de soldagem, que provavelmente devam estar relacionados com o endurecimento por deformação e formação de soluções sólidas supersaturadas.

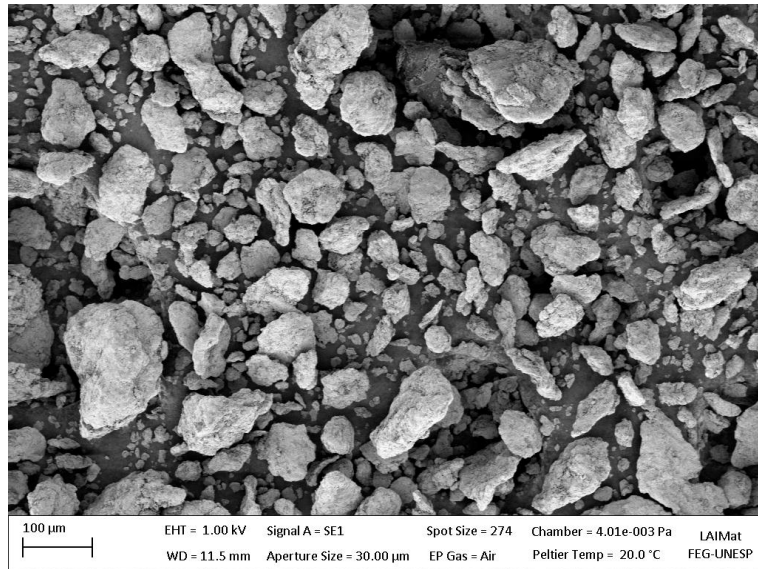


Figura 12 –Imagem dos pós do sistema Ti-2Fe-22Si-11B (%-at), obtidos por moagem de alta energia por 60 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

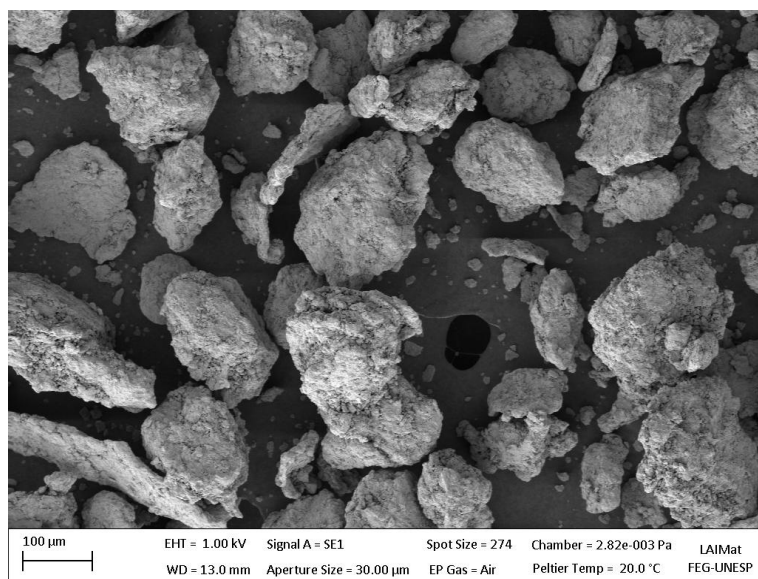


Figura 13 –Imagem dos pós do sistema Ti-7Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 60 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

Após moagem por 180 min., os tamanhos das partículas foram reduzidos em ambas as misturas de pós, sugerindo que uma fase frágil pode ter sido formada durante a moagem (Figuras 14 e 15).

De acordo com os resultados de difração de raios X, picos de  $Ti_5Si_3$  foram identificados em difratogramas de pós Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B moídos por 180 min. Ainda, ambas as misturas de pós apresentaram uma distribuição de tamanhos mais uniforme.

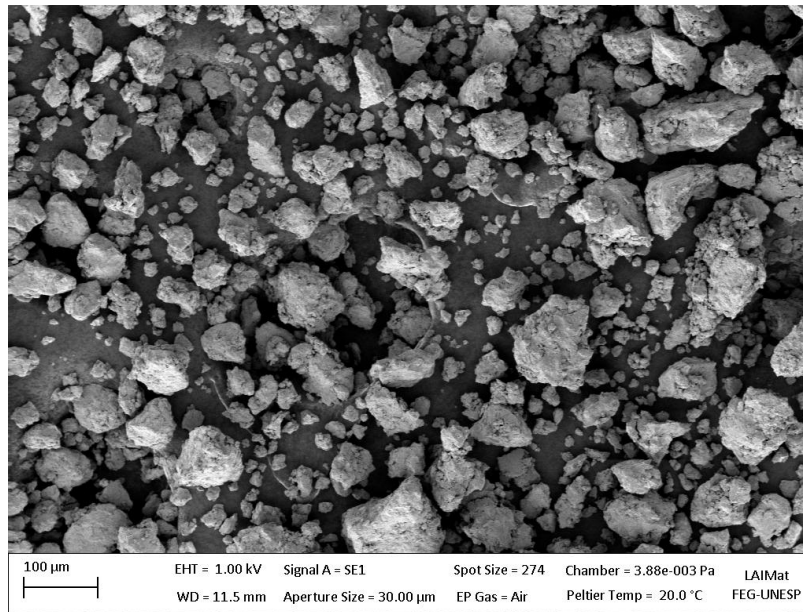


Figura 14 –Imagem dos pós do sistema Ti-2Fe-22Si-11B (%-at), obtidos por moagem de alta energia por 180 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

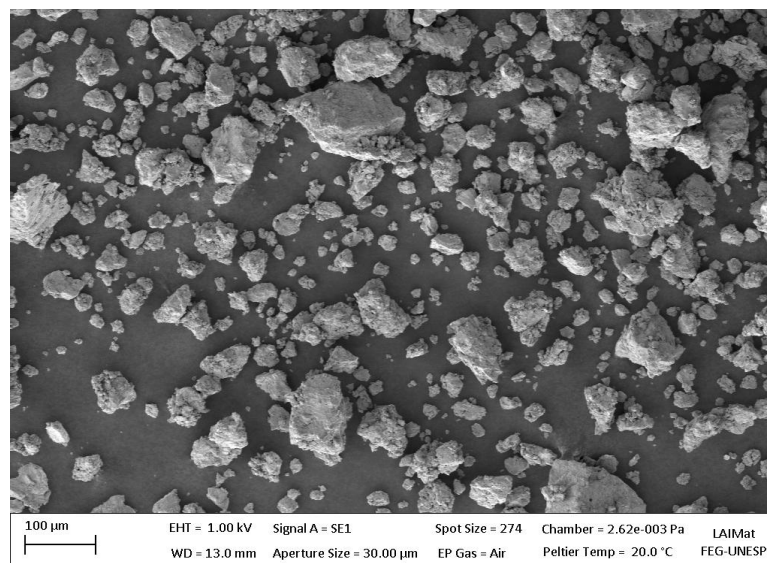


Figura 15 –Imagem dos pós do sistema Ti-7Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 180 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

Com o aumento no tempo de moagem, a redução dos tamanhos das partículas prosseguiu e uma melhor distribuição foi notada em pós Ti-2Fe-22Si-11B moídos por 300 min (Figura 16). Contudo, foi observada em pós Ti-7Fe-22Si-11B moídos por 300 min (Figura 17), a presença de uma maior quantidade de partículas finas, o que pode ter ocorrido a partir da maior quantidade de fases frágeis formadas.

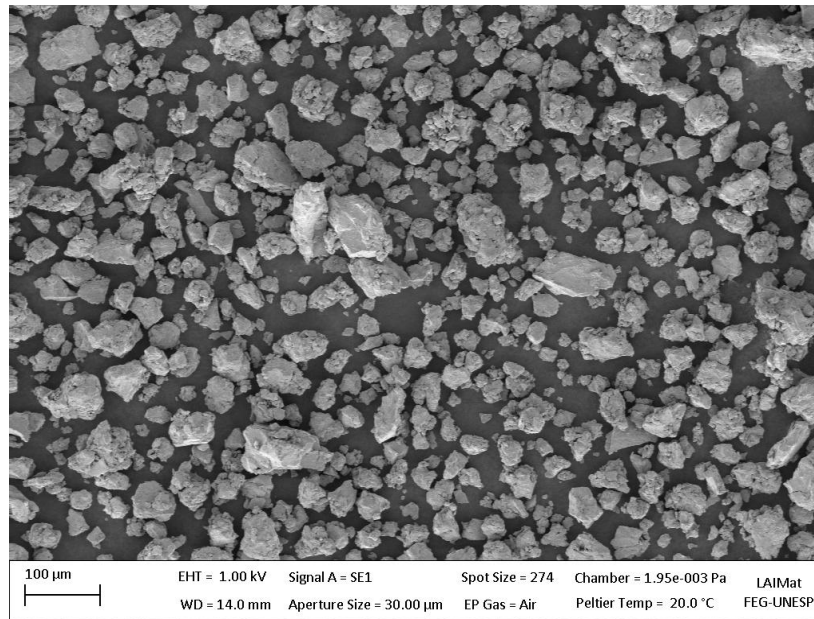


Figura 16 –Imagem dos pós do sistema Ti-2Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 300 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

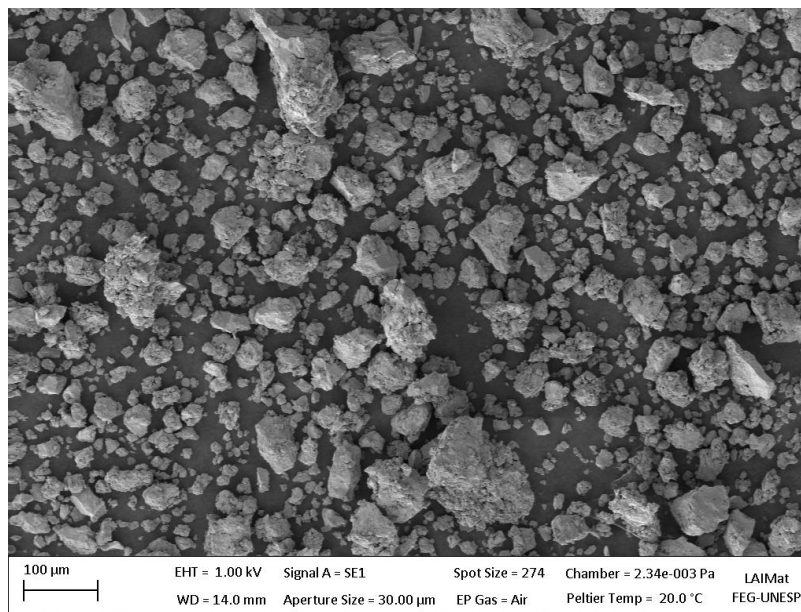


Figura 17 –Imagem dos pós do sistema Ti-7Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 300 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

Uma grande quantidade de partículas finas foi encontrada em pós Ti-Fe-Si-B moídos por 600 min (Figuras 18 e 19). Além disso, foi identificada a presença de agregados gerados a partir da soldagem de partículas finas. Dessa forma, uma distribuição de tamanhos mais estreita foi obtida por moagem de alta energia de pós Ti-Fe-Si-B.

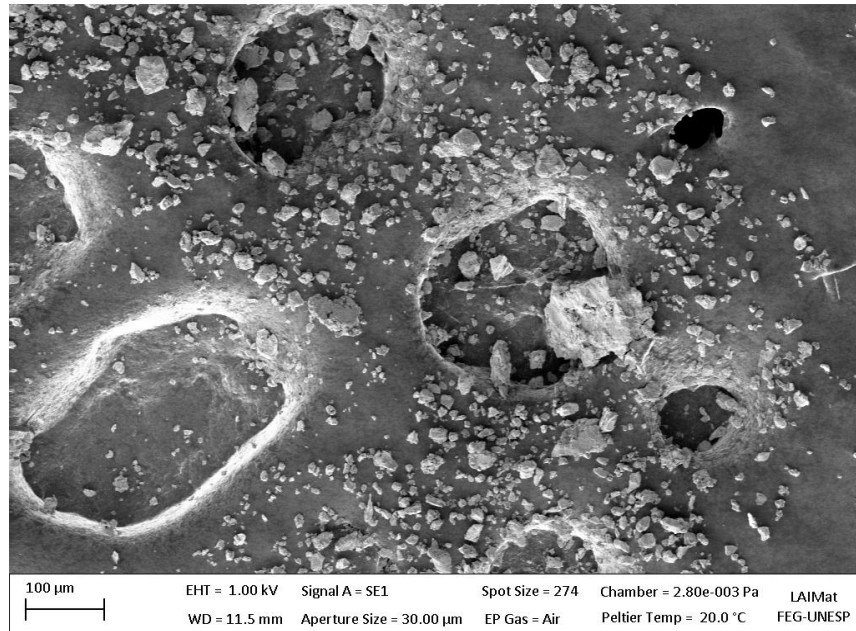


Figura 18 –Imagem dos pós do sistema Ti-2Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 600 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

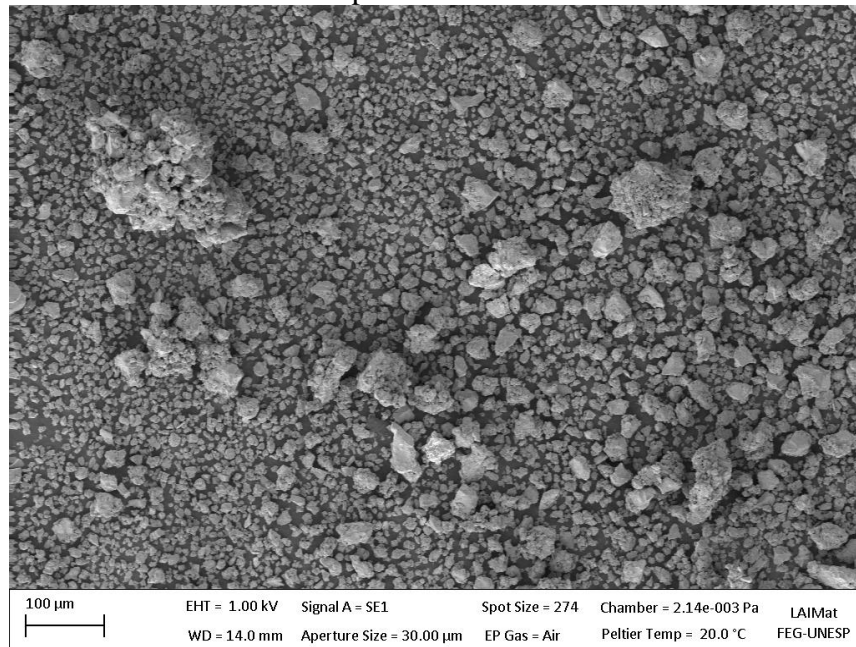


Figura 19 –Imagem dos pós do sistema Ti-7Fe-22Si-11B(%-at), obtidos por moagem de alta energia por 600 minutos.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

A Figura 20 mostra as imagens de MEV dos pós Ti-Fe-Si-B moídos em álcool isopropílico por mais 20 min, após moagem em meio seco por 600 minutos. Os resultados indicaram que as partículas agregadas foram fragmentadas e uma melhor distribuição de partículas foi obtida em pós Ti-7Fe-22Si-11B. Além disso, esse processo de moagem em meio líquido contribuiu para aumentar a recuperação dos pós no interior do vaso de moagem.

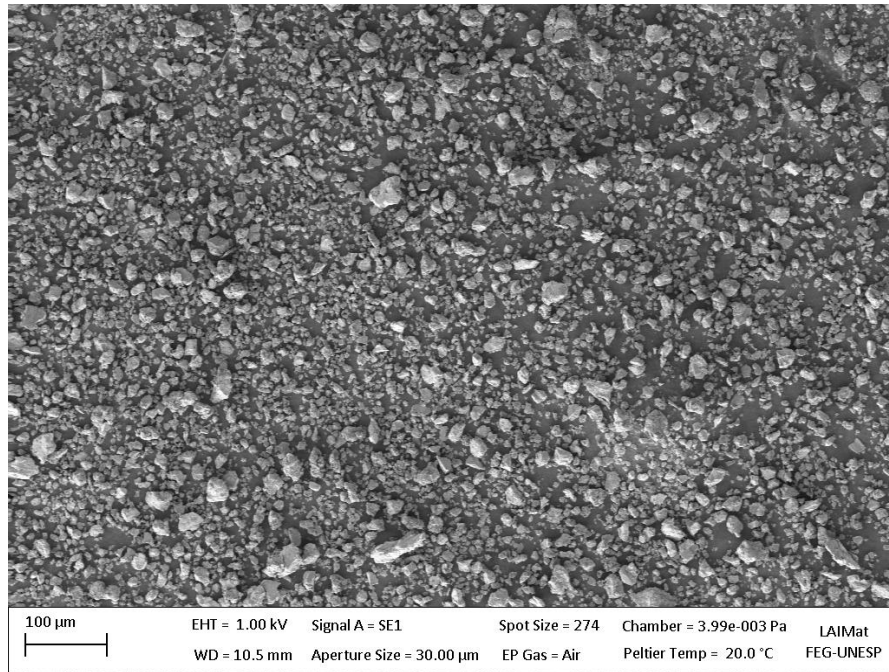


Figura 20 – Imagem de MEV dos pós do sistema Ti-7Fe-22Si-11B(%-at) moídos por 620 min.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

### 3.3.2 Difratomogramas de RX e imagens MEV das ligas sinterizadas

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por Análise de Difração de Raios X e as fases presentes foram identificadas com o uso dos dados contidos nos registros JCPDS<sup>36</sup> e o auxílio do programa de computador Powdercell. As figuras de 21 à 25 apresentam o resultado obtido, onde pude verificar os picos das fases formadas e identificadas como  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi_2$  e  $TiB$ .

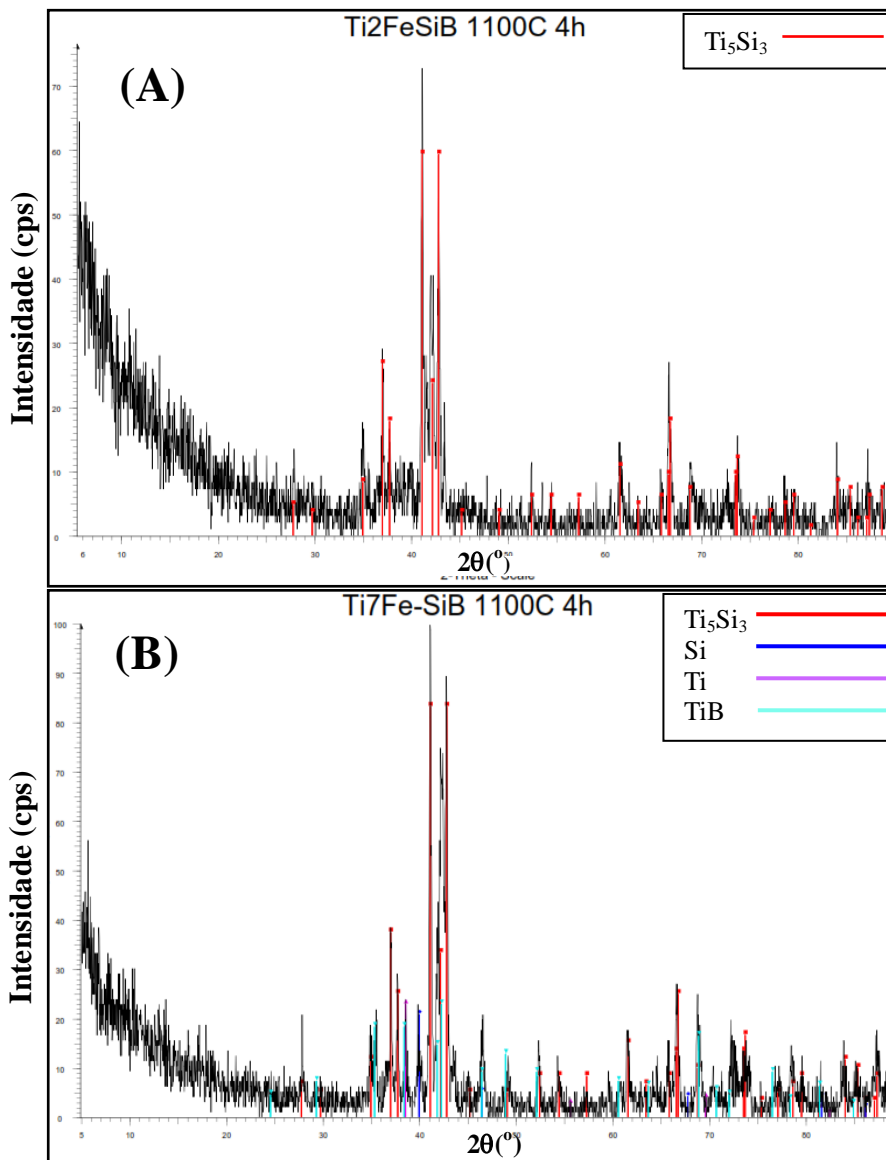


Figura 21 – Difratomogramas de raios-X das ligas tratadas por 1100°C por 4h: (a) Ti-2Fe-22Si-11B (%-at) e (b) Ti-7Fe-22Si11B (%-at).

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

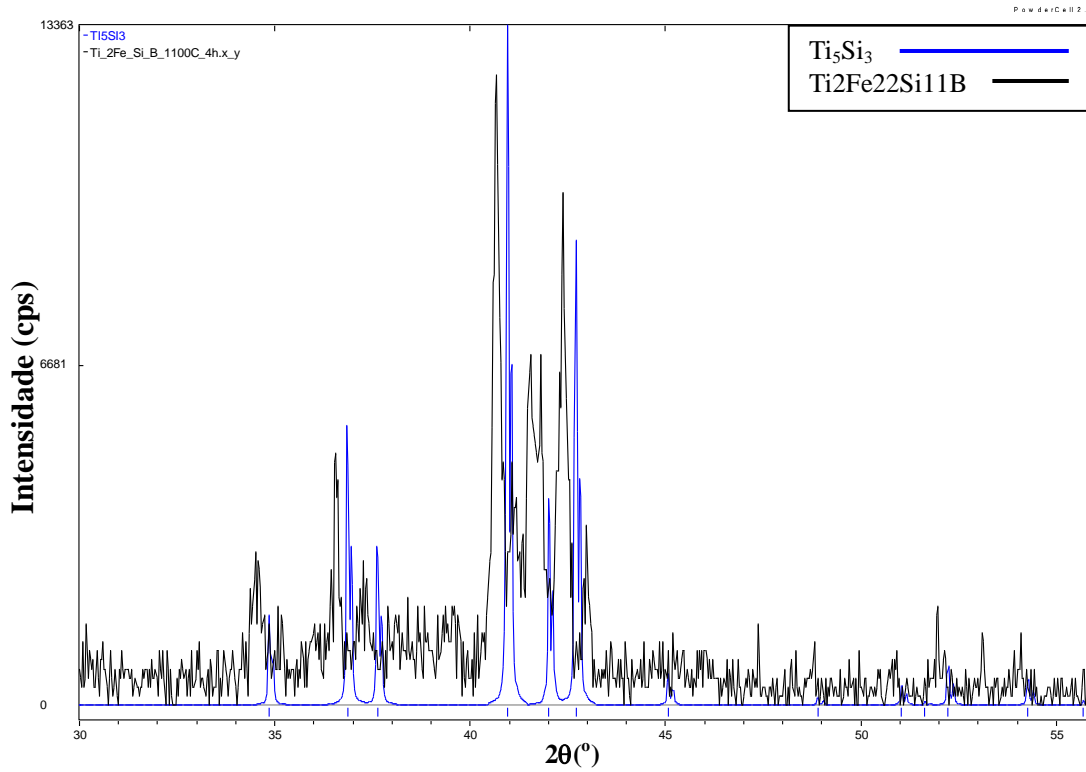


Figura 22 – Difratoograma de raios-X da liga Ti-2Fe-22Si-11B onde nota-se a presença da fase  $Ti_5Si_3$ .

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

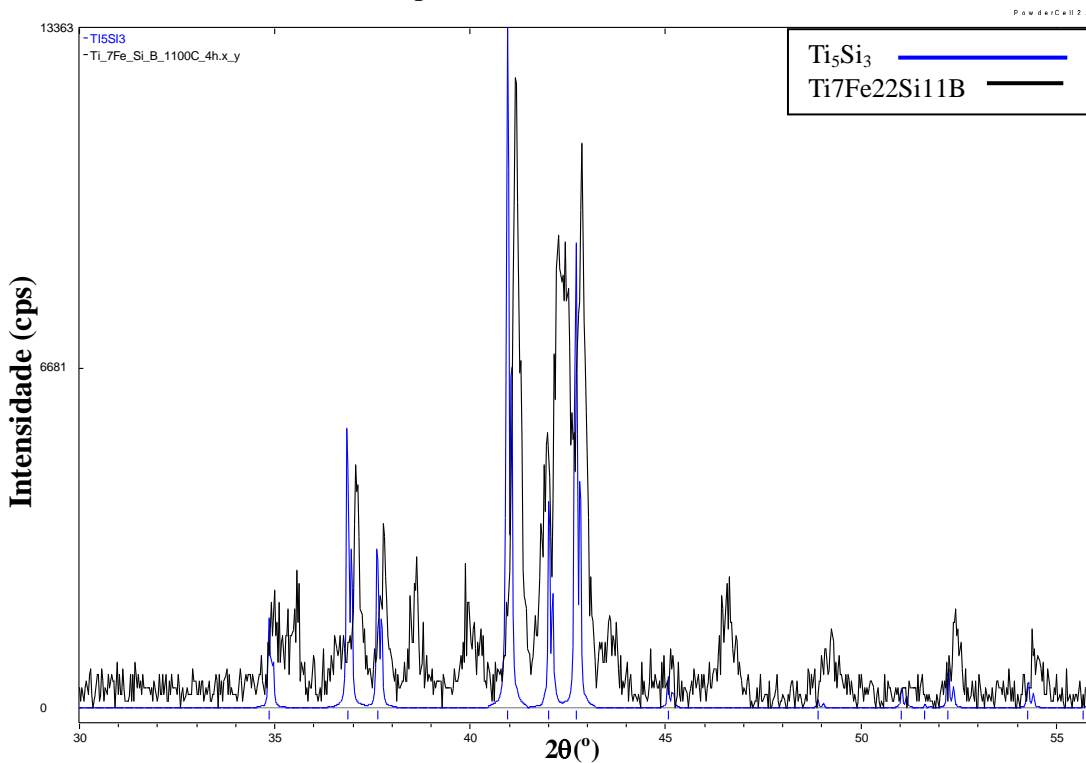


Figura 23 – Difratoograma de raios-X da liga Ti-7Fe-22Si-11B onde nota-se a presença da fase  $Ti_5Si_3$ .

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

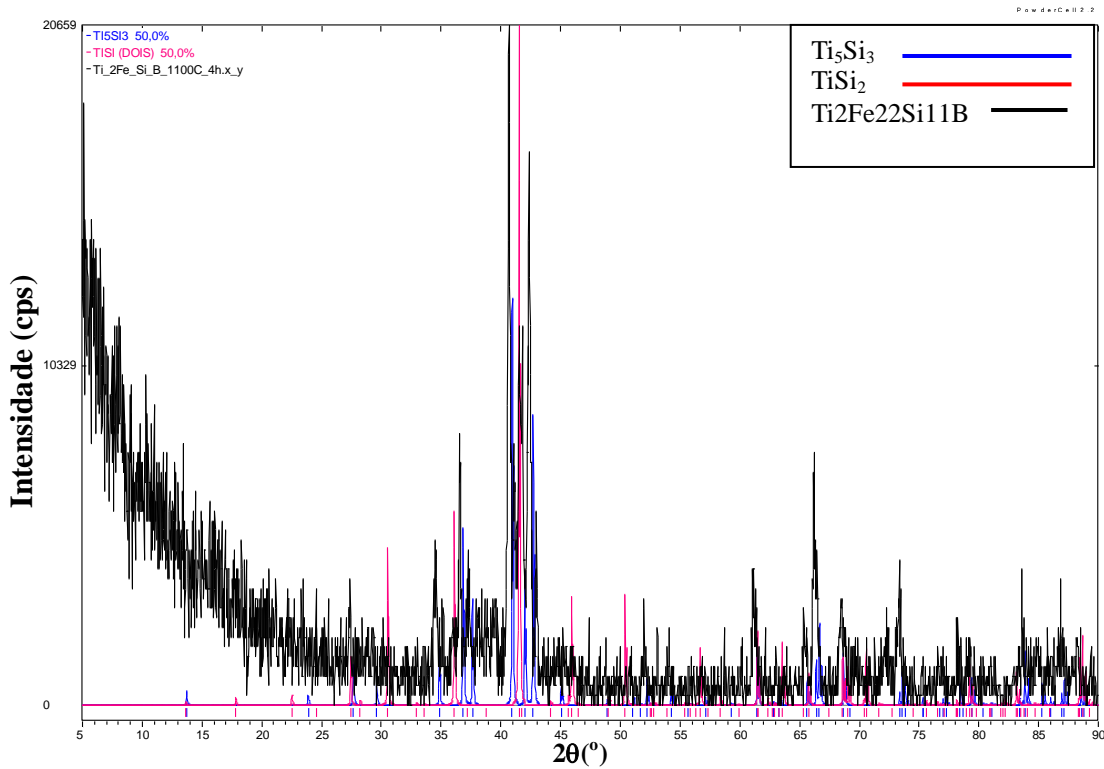


Figura 24 – Difratoograma de raios-X da liga Ti-2Fe-22Si-11B onde nota-se a presença da fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e  $\text{TiSi}_2$ .

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

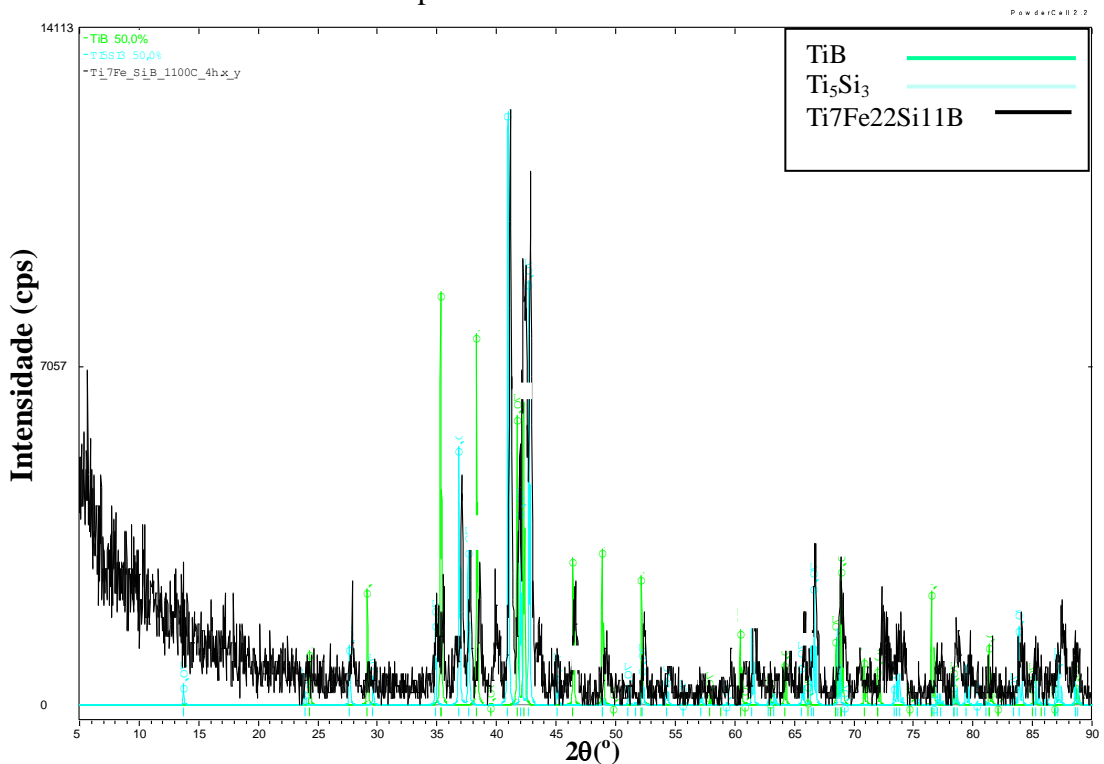


Figura 25 – Difratoograma de raios-X da liga Ti-7Fe-22Si-11B onde nota-se a presença da fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e  $\text{TiB}$ .

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

As micrografias (MEV) das ligas Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B sinterizadas estão mostradas nas Figuras 26 à 30. As fases detectadas estão indicadas em cada foto, bem como as concentrações encontradas em cada microanálise EDS.

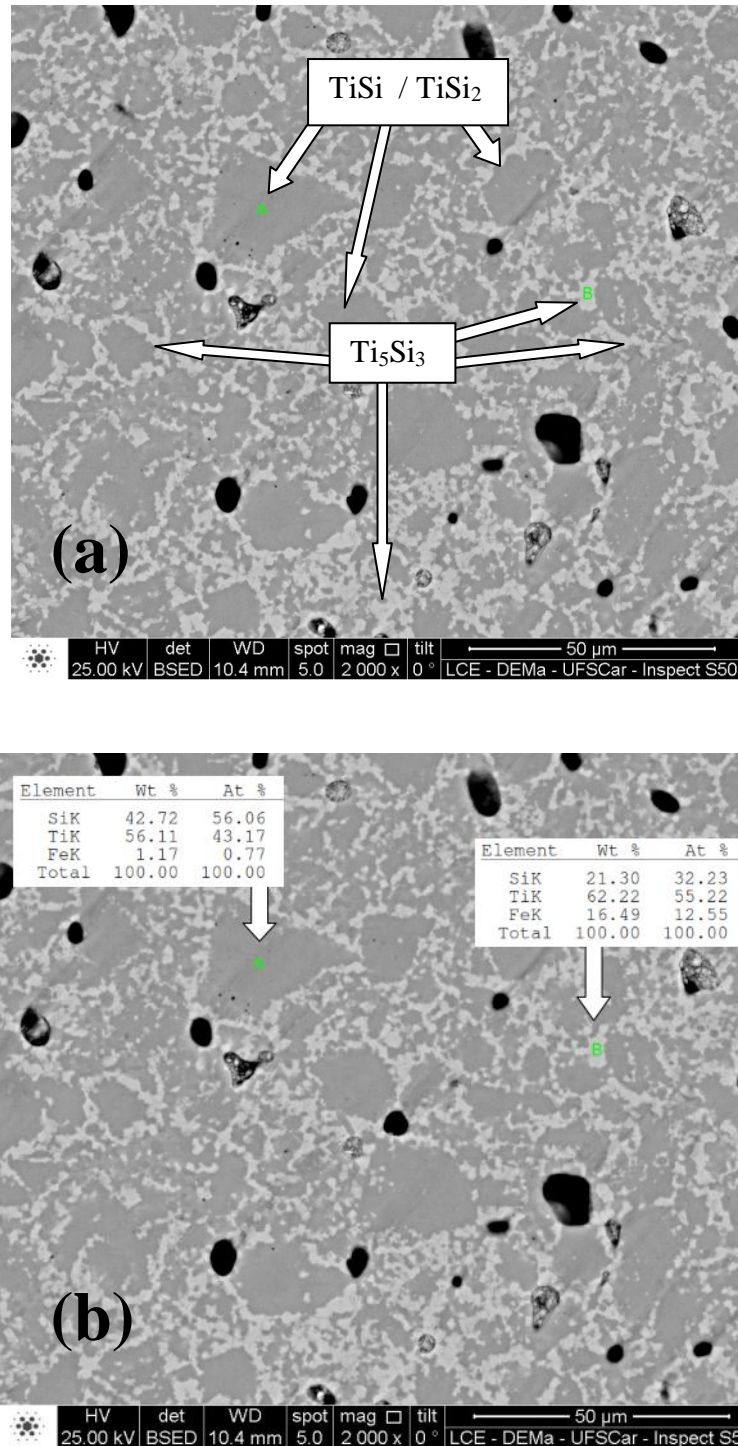


Figura 26 – Micrografia (MEV) da liga Ti-2Fe-22Si-11B após subsequente tratamento térmico, mostrando: (a) presença de uma matriz de  $Ti_5Si_3$  e precipitados dispersos de  $TiSi/TiSi_2$ ; (b) percentual atômico de cada elemento da liga nos pontos A e B.

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

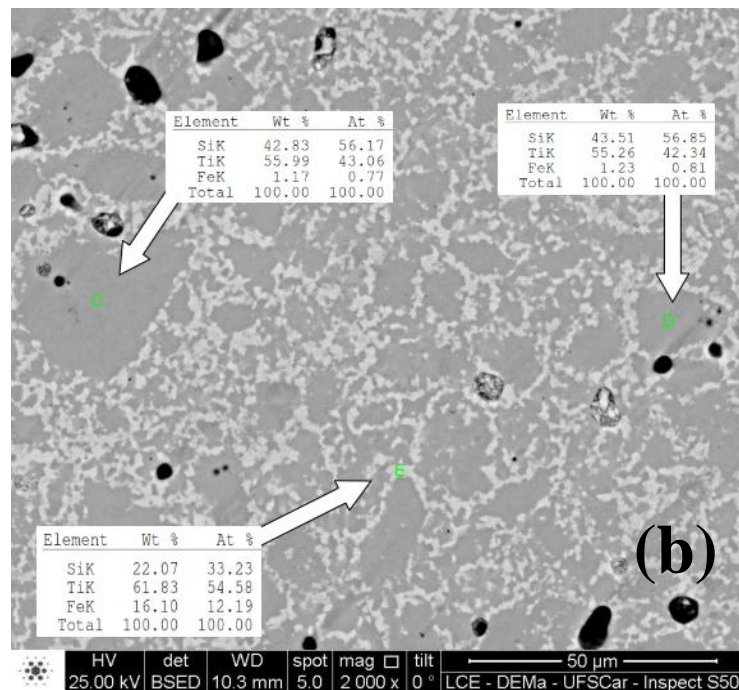
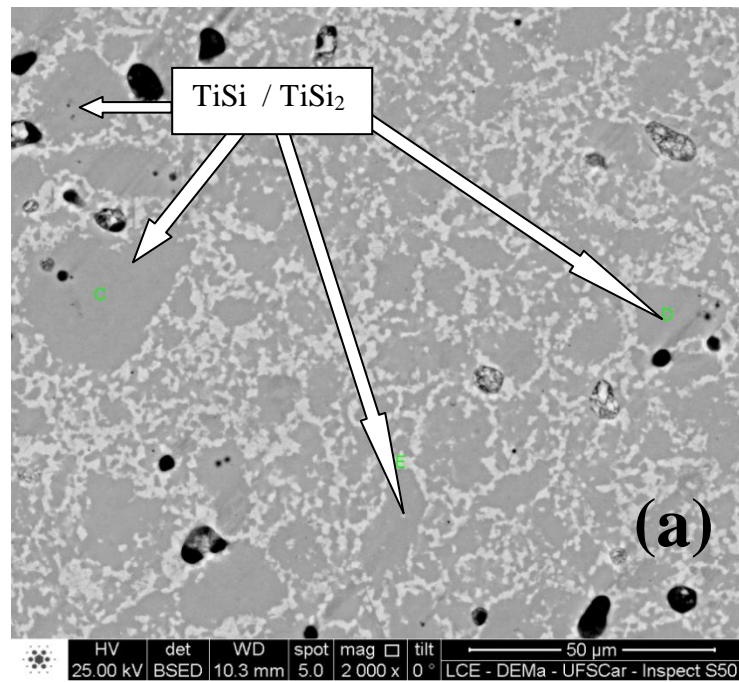


Figura 27 – Micrografia (MEV) da liga Ti-2Fe-22Si-11B após subsequente tratamento térmico, mostrando: (a) presença de uma matriz de  $Ti_5Si_3$  e precipitados dispersos de  $TiSi/TiSi_2$ ; (b) percentual atômico de cada elemento da liga nos pontos C,D, e E.  
Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

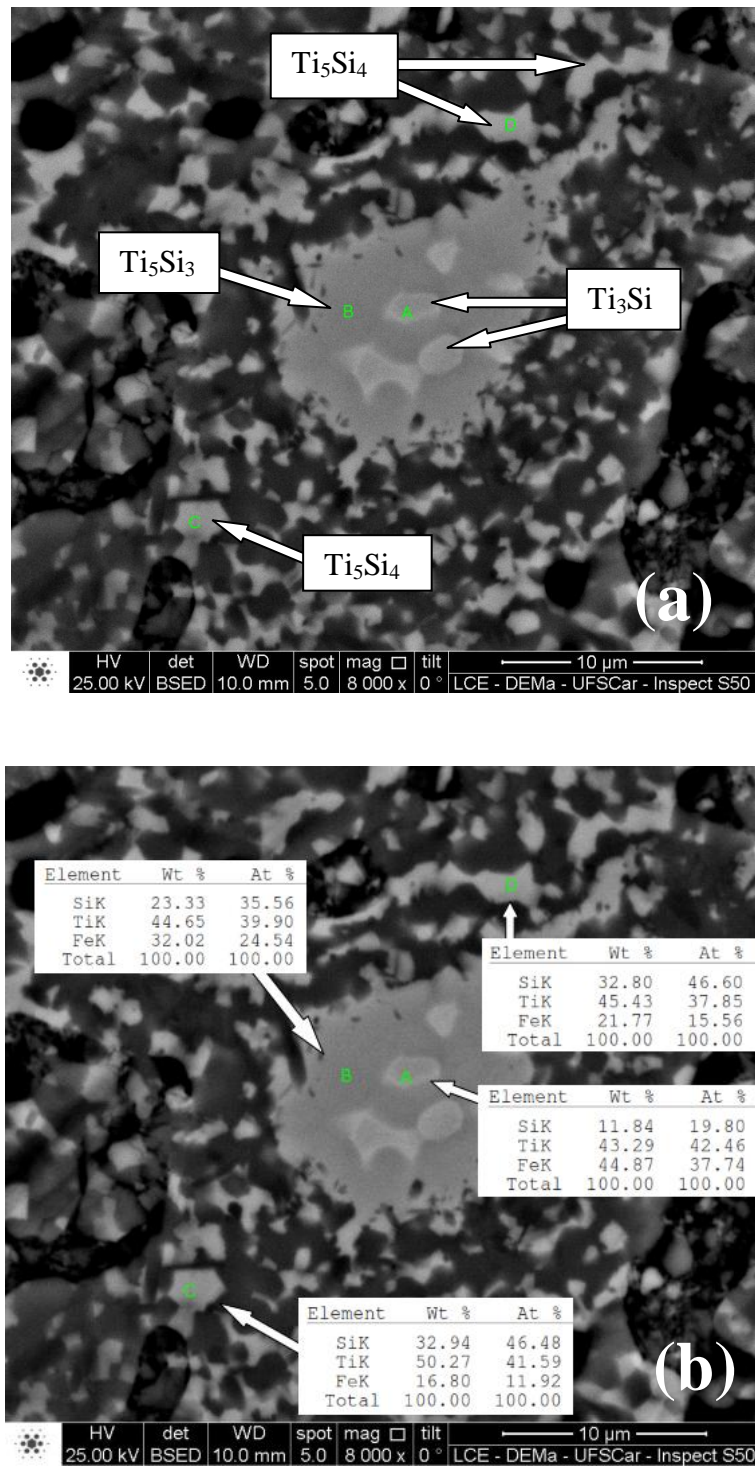


Figura 28 – Micrografia (MEV) da liga Ti-7Fe-22Si-11B após subsequente tratamento térmico, mostrando: (a) presença de fases  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$  e  $Ti_3Si$ ; (b) percentual atômico de cada elemento da liga nos pontos A, B, C e D. Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

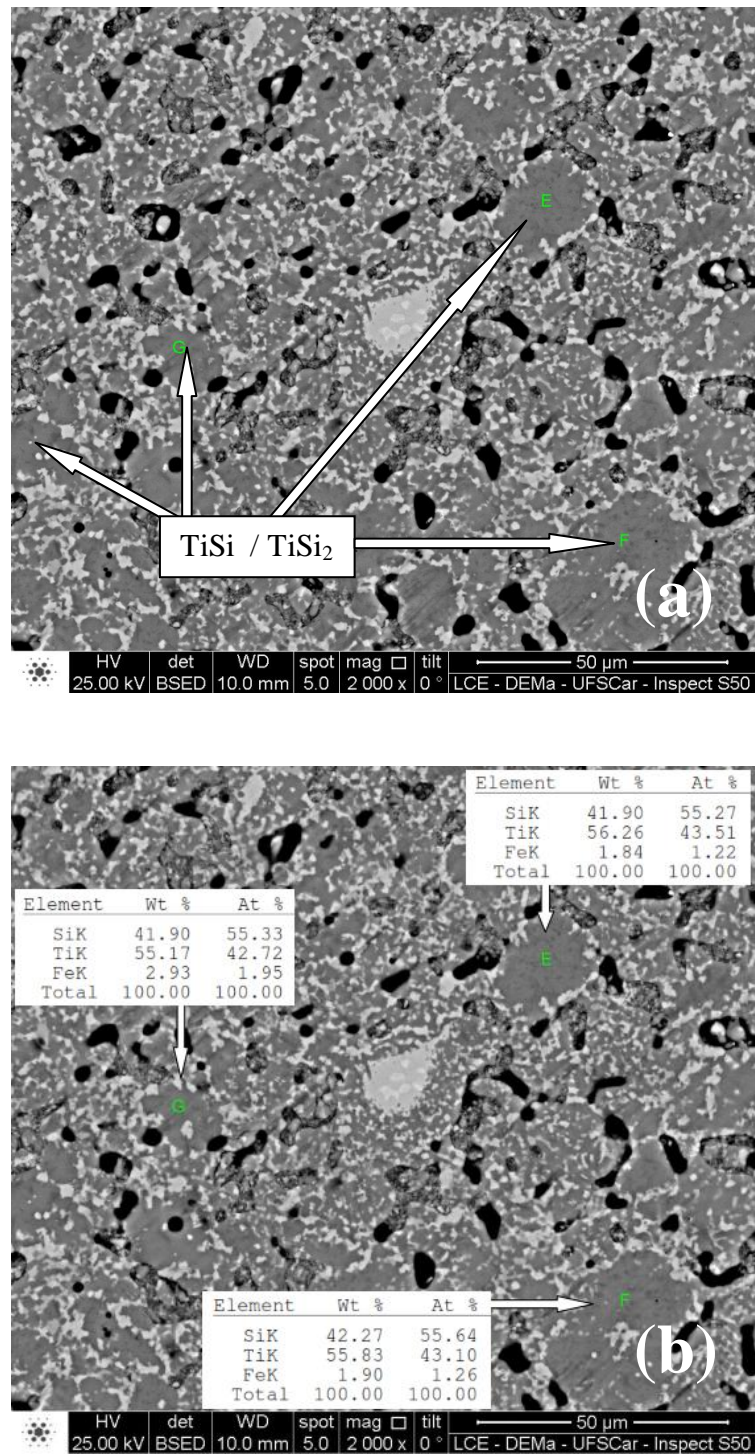


Figura 29 – Micrografia (MEV) da liga Ti-7Fe-22Si-11B após subsequente tratamento térmico, mostrando: (a) presença de fases TiSi /TiSi<sub>2</sub>; (b) percentual atômico de cada elemento da liga nos pontos E, F e G. Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

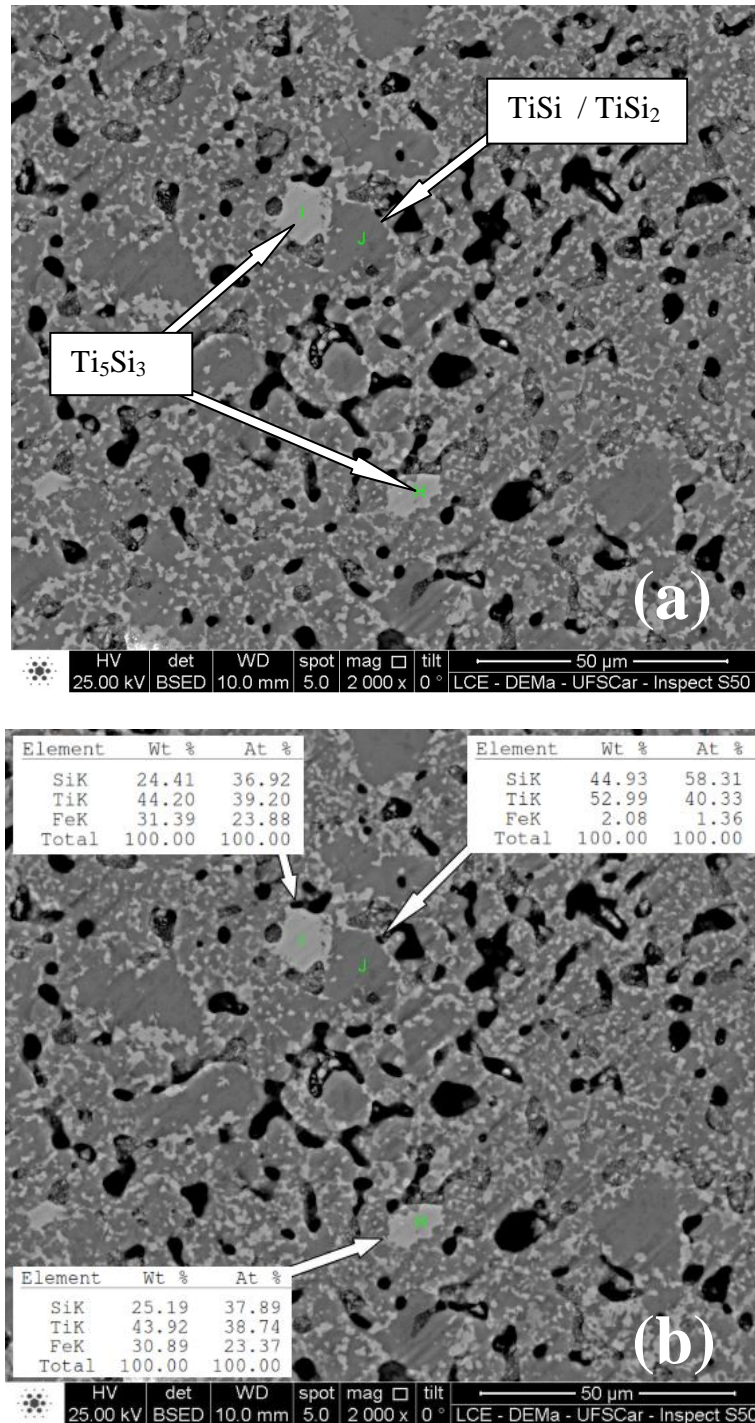


Figura 30 – Micrografia (MEV) da liga Ti-7Fe-22Si-11B após subsequente tratamento térmico, mostrando: (a) presença de fases  $\text{TiSi} / \text{TiSi}_2$  e  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ; (b) percentual atômico de cada elemento da liga nos pontos H, I e J. Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

A Tabela 1 mostra os teores de Ti, Fe e Si das fases de ligas Ti-Fe-Si-B produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico, resultados estes obtidos a partir de microanálises por EDS-MEV.

Tabela 1 – Resultados de microanálises por EDS-MEV mostrando os teores de Ti, Fe e Si de fases encontradas em ligas Ti-Fe-Si-B tratadas térmicamente.

Liga	Fase	Ti	Fe	Si
Ti-2Fe-22Si-11B	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	55,22	12,55	32,23
	TiSi / TiSi <sub>2</sub>	42,34 - 54,58	0,77 - 12,19	33,23 - 56,85
Ti-7Fe-22Si-11B	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	38,74 - 39,90	23,37 - 24,54	35,56 - 37,89
	Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	37,85 - 41,59	11,92 - 15,56	46,48 - 46,60
	TiSi / TiSi <sub>2</sub>	40,33 - 43,51	1,22 - 1,95	55,27 - 58,31
	Ti <sub>3</sub> Si	42,46	37,74	19,80

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

### 3.3.3 Mapas de raios X por energia dispersiva

Os mapas de raios X característicos para o Ti, Fe, Si e B, obtidos em MEV, estão apresentados na figura 31. De acordo com os resultados de microanálise por EDS (Tabela 1), os mapas de raios X indicam que o Si está mais concentrado nos grãos maiores, enquanto o Ti e o Fe estão localizados preferencialmente nas regiões mais claras que circundam os grãos maiores e mais ricos em silício. O boro parece estar presente nas regiões mais escuras e próximas das regiões ricas em titânio.

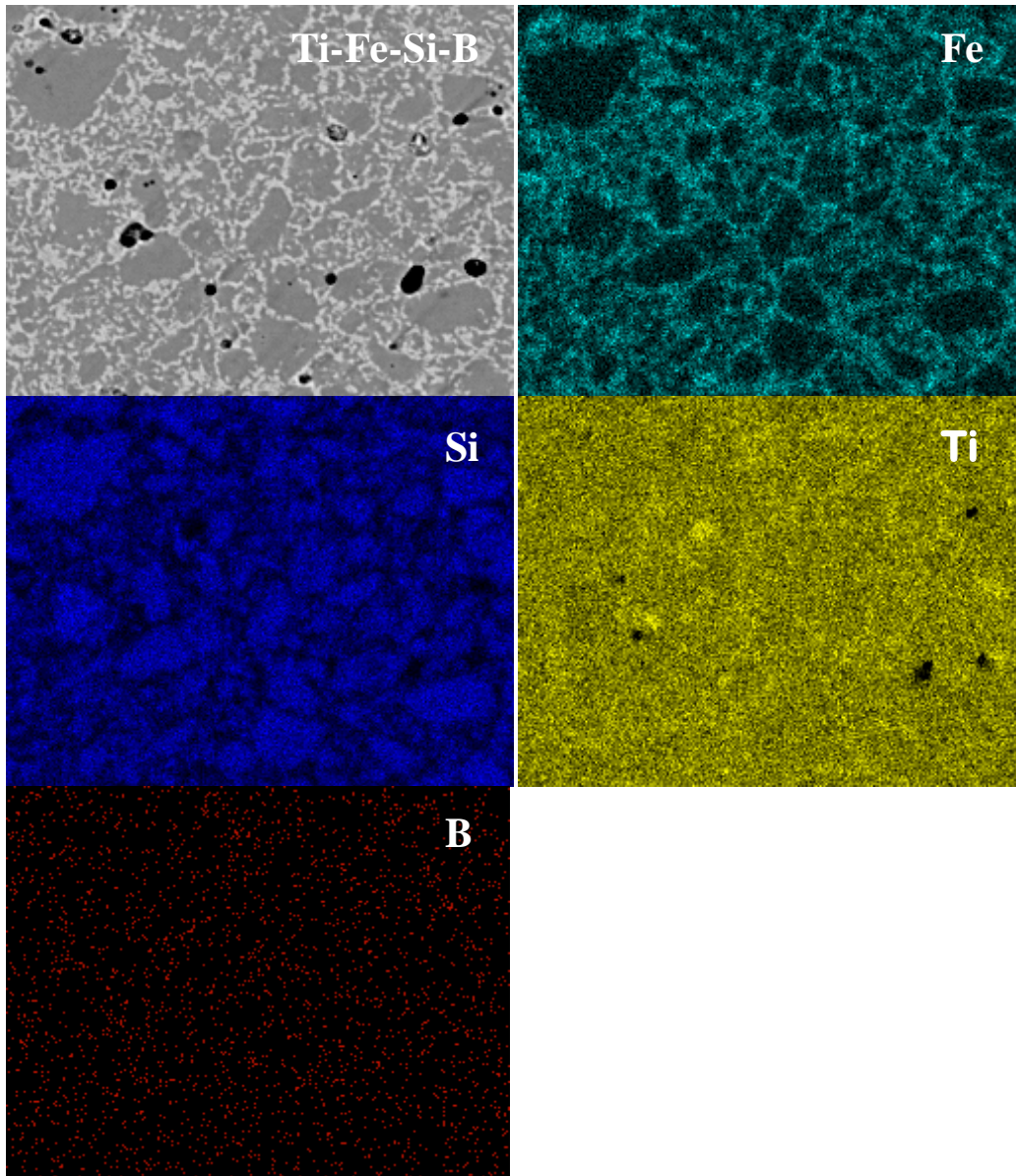


Figura 31 – Imagens (MEV) da liga Ti-2Fe-22Si-11B após subsequente tratamento térmico, mostrando as distribuições de cada elemento e suas regiões de concentração .

Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

#### 3.3.4 Avaliação da microdureza Vickers das ligas tratadas termicamente

A Tabela 2 mostra os Valores de microdureza Vickers (HV) de ligas Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B processadas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico.

Tabela 2 – Valores de microdureza Vickers (HV) de ligas Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B processadas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico.

Ligas	Microdureza Vickers (HV) - Pontos Analisados					VM/DP HV
	1	2	3	4	5	
Ti-2Fe-22Si-11B GERAL	1029	954	1076	873	985	983 ± 77 1,00
Ti-2Fe-22Si-11B FASE	1258	1539	1368	1494	1368	1405 ± 112 0,05
Ti-7Fe-22Si-11B GERAL	631	628	677	668	637	648 ± 23 1,00
Ti-7Fe-22Si-11B FASE	1539	1293	1450	1280	1450	1402 ± 112 0,05

VM - Valor Médio DP - Desvio Padrão

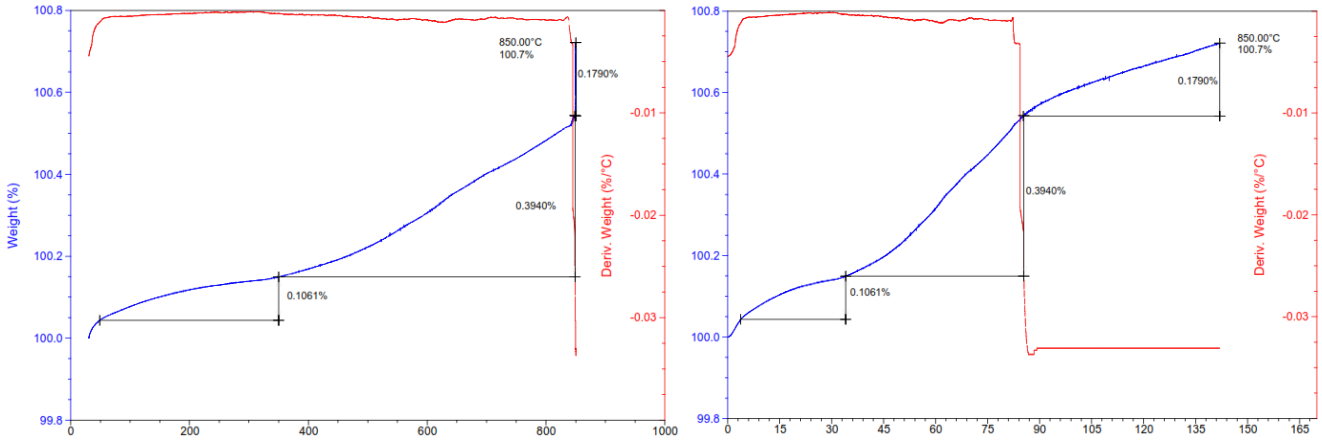
Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

Com relação as medidas de dureza Vickers, as partículas que apresentaram cerca de 1400 HV são as mesmas que apresentaram cerca de 56-58%at Si, que pode ser o TiSi (ou TiSi<sub>2</sub>). A amostra com 7%at Fe apresentou uma maior quantidade de poros, o que deve ter reduzido os valores de dureza Vickers.

### 3.3.5 Avaliação da resistência à oxidação das ligas Ti-Fe-Si-B

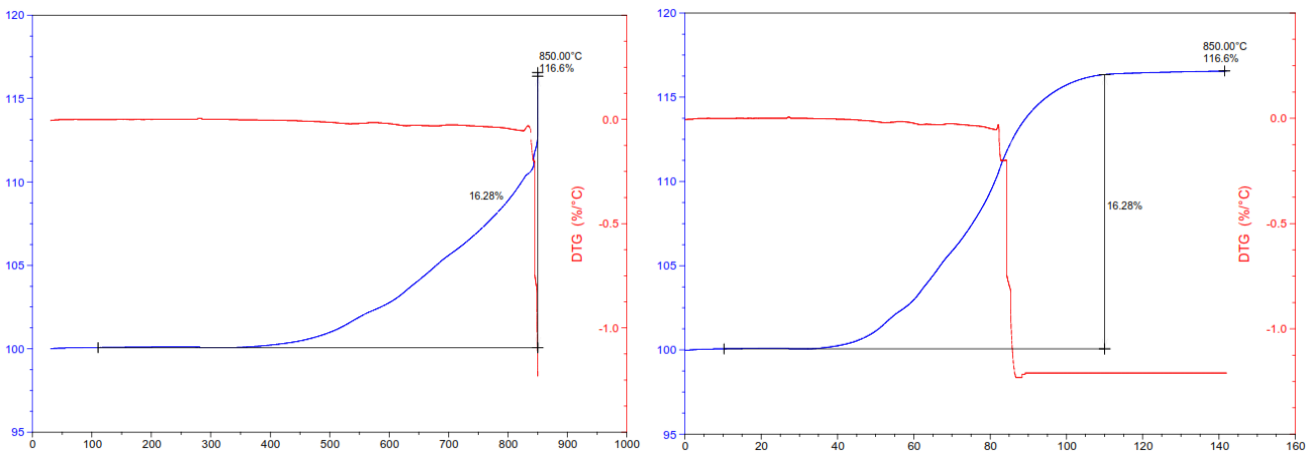
As curvas obtidas a partir das análises termogravimétricas das ligas Ti-2Fe-22Si-11B e Ti-7Fe-22Si-11B estão apresentadas nas Figuras 32 e 33 respectivamente. Durante o ciclo de aquecimento (sob atmosfera de oxigênio) da liga Ti-2Fe-22Si-11B até 350°C, foi notado um ganho de massa de 0,106%, enquanto que um aumento de até 0,5% da massa inicial foi detectado mediante aquecimento até 850°C. Após manutenção à 850°C por 60 min, foi medido um aumento adicional de 0,179%. No caso da liga Ti-7Fe-22Si-11B, um aumento da massa de 16,28% ocorreu durante aquecimento de 50°C a 850°C, enquanto que um acréscimo de 0,32% foi medido após manutenção à 850°C por 60 minutos.

Os resultados sugerem que a liga contendo maiores teores de ferro apresentou um maior ganho de massa, em toda faixa de temperatura avaliada.



Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Varição de Massa (%)
<b>Ti-2Fe-22Si-11B</b>	50 – 350	0,106
	350 -850	0,394
	850, após 60 min.	0,179

Figura 32 - Curvas obtidas das análises termogravimétricas da liga Ti-2Fe-22Si-11B. Fonte : Resultados obtidos pelo autor.



Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Varição de Massa (%)
<b>Ti-7Fe-22Si-11B</b>	50 – 850	16,28
	850, após 60 min.	0,32

Figura 33 - Curvas obtidas das análises termogravimétricas da liga Ti-7Fe-22Si-11B. Fonte : Resultados obtidos pelo autor.

### 3.4 CONCLUSÕES

Os picos de ferro e de silício foram rapidamente reduzidos nos estágios iniciais de moagem, enquanto que os picos de Ti foram reduzidos e alargados. Após 3 h de moagem, foi observada a presença de picos de  $Ti_5Si_3$ , os quais foram prontamente reduzidos com o aumento do tempo de moagem.

Uma aglomeração excessiva de pós-dúcteis aconteceu durante o processamento dos pós Ti-xFe-22Si-11B (x = 2 e 7 %-at) por moagem de alta energia, a qual foi mais intensa com o aumento da quantidade de ferro na mistura de pós-reagentes. Este fato ficou minimizado com a formação de fases frágeis. Com o aumento da adição de ferro, as fases  $Ti_3Si$  e  $Ti_5Si_3$  foram preferencialmente formadas após o processo de consolidação.

A metodologia empregada para a recuperação de pós (20 minutos de moagem em álcool isopropílico), no final da etapa de moagem de alta energia (processo realizado à seco), possibilitou a recuperação de uma quantidade significativa de pós, superior a 85% da massa inicial. Além disso, as análises por EDS-MEV não indicaram a presença de oxigênio e carbono.

A rota de sinterização possibilitou a consolidação dos pós Ti-xFe-22Si-11B previamente preparados por moagem de alta energia. Uma pequena quantidade de poros foi encontrada nas amostras submetidas ao tratamento térmico, o que pode ser relacionado com mecanismos de difusão ocorridos durante a sinterização dos pós Ti-xFe-22Si-11B.

Os resultados de termogravimetria realizada nas amostras sugerem que a liga contendo maiores teores de ferro apresentou um maior ganho de massa, em toda faixa de temperatura avaliada.

Com relação às medidas de microdureza Vickers, as partículas que apresentaram cerca de 1400 HV são as mesmas que apresentaram cerca de 56 - 58%at Si, que pode ser o  $TiSi$  (ou  $TiSi_2$ ). A amostra com 7%at Fe apresentou uma maior quantidade de poros, o que deve ter provocado a redução dos valores de dureza Vickers.

A formação de fases que apresentam altos valores de dureza pode contribuir para aumentar a resistência ao desgaste e corrosão de novas ligas de titânio candidatas para aplicações diversas.

#### 4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste estudo, segue abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros que visam contribuir com o desenvolvimento de novos materiais para uso tecnológico.

- Preparação das ligas Ti-xFe-22Si-11B ( $x = 2$  e  $7$  %-at) por Fusão à arco, variando-se os teores de Si e B.
- Tratamentos térmicos de ligas Ti-xFe-22Si-11B ( $x = 2$  e  $7$  %-at), em ciclos diversos.
- Estudos de corrosão em meios ácidos e básicos de ligas Ti-xFe-22Si-11B ( $x = 2$  e  $7$  %-at).
- Medidas da caracterização magnética de ligas Ti-xFe-22Si-11B ( $x = 2$  e  $7$  %-at).

## REFERÊNCIAS

- 1 Subramanian, P. R. et al. **The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications**, *Journal of Metals*, v. 48, n. 1, p. 33-38, January 1996.
- 2 Ward-Close, C. M., Minor, R., Doorbar, P. J. **Intermetallic-Matrix Composites – A Review Intermetallics**, n. 4, p. 217-219, 1996.
- 3 Jackson, M. R. et al. **A High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites**, *Journal of Metals*, v. 48, n. 1, p. 39-43, 1996.
- 4 Nunes, C. A., **Estabilidade de Fases em Ligas Mo-B-Si Ricas em Molibdênio**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas, 1997.
- 5 Shah, D. M. et al. In-situ **Refractory Intermetallic-Based Composites**, *Materials Science and Engineering*, n. A192/193, p. 658-672, 1995.
- 6 I. Grammenos, P. Tsakirooulos, **Study of the role of Al, Cr and Ti additions in the microstructure of Nb–18Si–5Hf base alloys**, *Intermetallics*, Volume 18, Issue 2, p. 242-253, 2010.
- 7 Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M. **Strength and Toughness of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Composite**, *Met. Trans.*, v. 24 A, p. 501-504, 1993.
- 8 Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M. **Microstructures and Mechanical Behavior of Nb-Ti Base Beta+Silicide Alloys**. In: BRIANT, C. L. et al. *High Temperature Silicides and Refractory Alloys*, p. 491-502, 1994.
- 9 Xuan XIAO, Shi-qiang LU, Ping HU, Ming-gang HUANG, M.W. FU, **Effect of ball milling time on microstructure and properties of Laves phase NbCr<sub>2</sub> alloys synthesized by hot pressing**, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19, Issue 3, p. 545-551, June 2009.
- 10 Yongwang Kang, Shiyu Qu, Jinxia Song, Qiang Huang, Yafang Han, **Microstructure and mechanical properties of Nb–Ti–Si–Al–Hf–xCr–yV multi-element in situ composite**, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 534, p. 323-328, 2012.
- 11 Ramberg, C. E. et al. **High Temperature Oxidation Behavior of Structural Silicides**. In: BRIANT, C. L. et al. (Eds.) *High Temperature Silicides and Refractory Alloys*. Pittsburgh: MRS, p.243-253, 1994.
- 12 Aikin Jr., R. M. **On the Ductile-To-Brittle Transition Temperature in MoSi<sub>2</sub>**. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 26, p. 1025-1030, 1992.
- 13 Nunes, Perseu Amaral. **Síntese e Caracterização Estrutural de Ligas Ti-xMo-22Si-11B (x= 2, 5, 7 e 10%-at)** 2009.1 CD-ROM. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioengenharia, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2009.

- 14 Brauner, A. **Estudo das propriedades supercondutoras da fase T2 no sistema Nb-Si-B.** 64p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, Brasil, 2010.
- 15 Ramos, E. C. T., Nunes, C. A., Coelho, G. C., **Seção Isotérmica a 1900°C do sistema Ta-B-Si na região rica em Ta.** In: 57º Congresso Anual da Associação Brasileira Metalurgia e Materiais, 2002, São Paulo. Anais do 57º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2002. P.359-3.
- 16 Carlos Angelo Nunes, Belmira Benedita de Lima, Gilberto Carvalho Coelho, Peter Rogl, Paulo Atsushi Suzuki, **On the stability of the V<sub>5</sub>B<sub>6</sub>-phase,** Journal of Alloys and Compounds, Volume 370, Issues 1–2, 12 May 2004, Pages 164-168.
- 17 Kumar, K. S. **Silicides: Science, Technology and Applications.** In: WESTBROOK, J. H., FLEISCHER, R. L. (Eds.) Intermetallic Compounds, John Wiley, v. 2, p. 211-235, 1994.
- 18 M. Scholl, R. Devanathan, P. Clayton, **Abrasive and dry sliding wear resistance of Fe-Mo-Ni-Si and Fe-Mo-Ni-Si-C weld hardfacing alloys,** Wear, Volume 135, Issue 2, p. 355-368, 1990.
- 19 A. S. Ramos, **Determinação da seção isotérmica a 1250°C e da projeção liquidus do sistema Ti-Si-B na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B.** Tese do Doutorado, DEMAR/FAENQUIL, Lorena-SP, 125f, 2001.
- 20 A. N. Silva, G. Silva, A. S. Ramos, A. L. Paschoal, E. C. T. Ramos, M. Filgueira. **Preparation of Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment.** Intermetallics, v. 14, n. 6, p. 585-591, June 2006.
- 21 Taddei E. B., Henriques V. A. R., Silva C. R. M., Cairo C. A. A. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo,** v. 23, n. 2, 68-72, 2005.
- 22 Sauthoff, G., **Multiphase intermetallic Alloys for Structural Applications,** Inter metallics, v. 8, pp. 1101-1109, 2000.
- 23 Moody, N. R.; Garrison, W. M.; Smugersky, J.; Costa, J. E., **Metallurgical Transactions A 24,** 161-174, 1993.
- 24 Guastaldi, A.C. **Engenharia de superfície do titânio para aplicações biomédicas.** Metalurgia e Materiais, v. 59, n. 535, p. 442-444, 2003.
- 25 Suryanarayana, C. **Mechanical Alloying and Milling.** Progress in Materials Science, v. 46, p. 1-184, 2001.
- 26 Matteazzi, P., Basset, D., Miani, F., Le Caer, G.; **Mechanosynthesis of Nanophase Materials.** Structured Materials., v. 2, p. 217-229, 1993.
- 27 Ramos, A. S. et al. **Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system.** Intermetallics, v. 12, Issue 5, p. 487-491. May 2004.

- 28 Yang, Y; Chang, Y, A; Tan, L; **Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system Intermetallics** volume 13, Issue 10, p. 1110-1115, 2005.
- 29 G. Silva, E. C. T. Ramos, A. S. Ramos. **Synthesis of the  $Ti_6Si_2B$  compound by mechanical alloying.** Journal of Alloys and Compounds, v. 428, n. 1-2, 31, p. 173-178, 2007.
- 30 G. Rodrigues, C. A. Nunes, P. A. Suzuki, G. C. Coelho. **Thermal expansion of the  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_6Si_2B$  phases investigated by high-temperature X-ray diffraction.** Intermetallics, v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.
- 31 E. C. T. Ramos, G. Silva, A. S. Ramos, C. A. Nunes, C. A. R. P. Baptista. **Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys.** Materials Science and Engineering A, v. 363, n. 1-2, p. 297-306, 2003 .
- 32 Yu. N. Taran-Zhovnir, **Laws of eutectic transformations in alloys.** Mater. Sci. Heat Treat. 40 (5–6), p. 210–216, 1998.
- 33 Massalski1, T. B. et al. **Binary Alloy Phase Diagrams**, Metals Park: ASM, p.387-391, 1986.
- 34 Infomet: **Diagrama de fases do sistema Fe-Ti.** <<http://www.infomet.com.br/diagramas-fases>>, acessado em 10 /02 /2012.
- 35 Massalski2, T. B. et al. **Binary Alloy Phase Diagrams**, Metals Park: ASM, p.2054-2057, 1986.
- 36 JCPDS, **International Centre for Diffraction Data**, Powder Diffraction File (Inorganic Phases) two volumes, first ed, Swarthmore, 1988.
- 37 Robert E. Hinshaw, **Living with Nature's Extremes: The Life of Gilbert Fowler White**, p. 62, 2006.