

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

NELSON DAMÁSIO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO COBALTO OU ZINCO NA
ESTABILIDADE DO COMPOSTO Ti_6Si_2B EM LIGAS PRODUZIDAS
POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUBSEQUENTE
SINTERIZAÇÃO A PLASMA**

Poços de Caldas/MG

2017

NELSON DAMÁSIO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO COBALTO OU ZINCO NA
ESTABILIDADE DO COMPOSTO Ti_6Si_2B EM LIGAS PRODUZIDAS
POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUBSEQUENTE
SINTERIZAÇÃO A PLASMA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas – *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Poços de Caldas/MG

2017

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

F383a Ferreira, Nelson Damásio.

Avaliação do efeito do cobalto ou zinco na estabilidade do composto Ti_6Si_2B em ligas produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma / Nelson Damásio Ferreira. -- Poços de Caldas/MG, 2017.

81 f. –

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

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

1. Ligas de Titânio. 2. Moagem de Alta Energia. 3. Transformações de fase. 4. Sinterização. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

NELSON DAMÁSIO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO COBALTO OU ZINCO NA
ESTABILIDADE DO COMPOSTO Ti_6Si_2B EM LIGAS
PRODUZIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E
SUBSEQUENTE SINTERIZAÇÃO A PLASMA**

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

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

Aprovada em: 15 de Agosto de 2017.



Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Instituição: Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI-MG



Profa. Dra. Lucíola Lucena de Sousa

Instituição: Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG

Dedico este trabalho a todos os jovens estudantes que, em busca do conhecimento, promovem o desenvolvimento da ciência e a construção de um mundo melhor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas oportunidades;

À minha família, pelo incentivo e apoio;

À Unifal, Universidade Federal de Alfenas, *Campus* Poços de Caldas, pela oportunidade oferecida;

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, pela política de incentivo à produção acadêmica;

Ao Prof. Dr. Ricardo Leal Neto, do IPEN – SP, pela parceria e processamento por moagem de alta energia das misturas de pós de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B avaliadas nesse estudo;

Ao Prof. Dr. Marcello Filgueira, da UENF, pela etapa de sinterização a plasma das misturas de pós de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B;

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, do DEMAR-EEL-USP e seu aluno de doutorado Lucas Moreira Ferreira, pela parceria e auxílios dispensados para as etapas de microscopia eletrônica de varredura e de espectrometria por energia dispersiva das amostras moídas e sinterizadas a plasma;

Ao Prof. Dr. Paulo A. Suzuki do DEMAR-EEL-USP, pela etapa de difração de raios X das amostras moídas e sinterizadas a plasma avaliadas nesse estudo;

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Z. Sandim, do DEMAR-EEL-USP, pela etapa de microscopia óptica das amostras sinterizadas;

Ao meu orientador Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos, pela paciência, dedicação e companheirismo;

À Profa. Neide Aparecida Mariano e à Profa. Erika Coaglia Trindade Ramos pelo incentivo e encorajamento;

Aos professores da UNIFAL pelas preciosas aulas e

a todos que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Ligas de Ti-Si-B contendo a fase Ti_6Si_2B apresentam potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas devidas suas propriedades físicas e químicas tais como baixos coeficientes de expansão térmica e resistência à oxidação. O presente trabalho de pesquisa tem objetivo de investigar o efeito da adição de cobalto ou zinco (variando-se a quantidade de cada elemento em 2%-at. e 6%-at.) na estabilidade do composto Ti_6Si_2B em ligas de $(66,7-x)Ti-xCo-22,2Si-11,1B$ e $(66,7-x)Ti-xZn-22,2Si-11,1B$ (%-at) produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Os pós das ligas foram produzidos em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 usando vaso (225 mL) e esferas (10 mm de diâmetro) de WC-6Co, com velocidade de 300 rpm e relação de massas esferas-pós de 10:1. As amostras foram coletadas após diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300 min. Dessa forma, pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro foram consolidadas por sinterização a plasma (1100°C, 12 min, 20 MPa), sob atmosfera controlada. Amostras dos pós-moídos e das amostras sinterizadas de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). O aumento do tempo de moagem contribuiu para a homogeneização química e microestrutural das misturas de pós de $Ti-xCo-22Si-11B$ e $Ti-xZn-22Si-11B$ ($x = 2$ e 6 %-at.), o que foi acompanhado da formação de soluções sólidas de titânio supersaturadas. A quantidade de Ti_6Si_2B foi reduzida nas microestruturas das ligas Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B sinterizadas a plasma com o aumento da quantidade do cobalto e do zinco na composição nominal dessas ligas, o que limita a utilização desses elementos para o desenvolvimento de ligas Ti-Si-B multicomponentes para aplicações estruturais. Além das fases TiB e Ti_5Si_3 , outras fases desconhecidas e ricas em cobalto e zinco foram também encontradas nas microestruturas das ligas Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B sinterizadas, respectivamente. Apesar dos parâmetros adotados para a sinterização a plasma, 1100°C/12 min/20MPa, foram produzidas ligas densas de $Ti-xCo-22Si-11B$ e $Ti-xZn-22Si-11B$ ($x = 2$ e 6 %-at.). Nessa etapa, os tempos prolongados de moagem contribuíram para facilitar a ocorrência dos mecanismos de difusão atômica necessários para a obtenção de microestruturas de equilíbrio.

Palavras-chave: Ligas de Titânio. Moagem de Alta Energia. Transformação de fase. Sinterização.

ABSTRACT

Ti-Si-B alloys containing $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ present potential for high-temperature structural applications due to their physical and chemical properties such as low thermal expansion coefficients and good oxidation resistance. The present work aims to investigate on effect of cobalt or zinc addition (varying its amount in 2 at.-% and 6 at.-%) on the stability of the $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ compound in $(66,7-x)\text{Ti}-x\text{Co}-22,2\text{Si}-11,1\text{B}$ and $(66,7-x)\text{Ti}-x\text{Zn}-22,2\text{Si}-11,1\text{B}$ alloys (at.-%) produced by high-energy ball milling and subsequent spark plasma sintering (1100°C , 12 min, 20 MPa). Alloy powders were produced in a planetary Fritsch P-5 ball mill using WC-6Co vial (225 mL) and balls (10 mm de diameter), rotary speed of 300 rpm and a ball-to-powder weight ratio of 10:1. Samples were collected after different milling times: 20, 60, 180, 300 min. Cylinder bodies with 10 mm diameter were consolidated by spark plasma sintering under controlled atmosphere. As-milled powders and sintered samples of Ti-Co-Si-B and Ti-Zn-Si-B were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy spectrometry (EDS) techniques. The increased milling time has contributed to enhance the chemical and microstructural homogeneities of the $\text{Ti}-x\text{Co}-22\text{Si}-11\text{B}$ and $\text{Ti}-x\text{Zn}-22\text{Si}-11\text{B}$ ($x = 2$ and 6 at.-%) powder mixtures, which it was accomplished by formation of supersaturated Ti solid solutions. A amount of $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ was reduced in microstructures of the sintered Ti-Co-Si-B and Ti-Zn-Si-B alloys increasing the cobalt or zinc amounts in nominal composition of these alloys, limiting these elements in multicomponent alloys based on Ti+ $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ system for development structural materials. Belong the TiB and Ti_5Si_3 phases other cobalt-rich or zinc-rich unknown phases were also found in microstructures of the spark plasma sintered Ti-Co-Si-B and Ti-Zn-Si-B alloys, respectively. Despite the adopted parameters, $1100^\circ\text{C}/12$ min/ 20MPa , the spark plasma sintering produced the dense $\text{Ti}-x\text{Co}-22\text{Si}-11\text{B}$ and $\text{Ti}-x\text{Zn}-22\text{Si}-11\text{B}$ ($x = 2$ and 6 at.-%) alloys. In this step, the longer milling times have contributed for occurrence of atomic diffusion mechanisms needed to obtain the equilibrium microstructure.

Keywords: Titanium alloys. High-energy ball milling. Phase transformation. Sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama de fases do sistema Co-Ti [38].	19
Figura 2 -	Diagrama de fases do sistema Co-Si [39].	20
Figura 3 -	Diagrama de fases do sistema B-Co [40].	21
Figura 4 -	Diagrama de fases calculado do sistema Si-Zn [43].	22
Figura 5 -	Diagrama de fases do sistema Ti-Zn [44].	23
Figura 6 -	Esquema do movimento no interior de um vaso de moagem usado em um moinho de bolas planetário, e o aprisionamento de partículas de pós durante a colisão de duas esferas em regiões denominadas como “ <i>hot spot</i> ” [26].	25
Figura 7 -	Moinho de bolas planetário marca Fritsch usado em experimentos de moagem de alta energia [26].	25
Figura 8 -	Esquema de funcionamento do Spark Plasma Sintering [48].	26
Figura 9 -	Molde de grafite contendo a amostra em (a). Em (b), o molde durante o aquecimento [48].	27
Figura 10 -	Fluxograma de atividades relacionadas com o presente estudo. Fonte: Do autor.	29
Figura 11 -	Difratogramas de raios X das misturas de pós de (a,b) Ti-2Co-22Si-11B e (c,d) Ti-6Co-22Si-11B após diferentes tempos de moagem. Em (b) e (d), são mostrados os detalhes dos picos principais do Ti-a. Fonte: Do autor.	32
Figura 12 -	Efeitos da adição de cobalto e do tempo de moagem (a) na largura máxima à meia altura (FWHM) e (b) no ângulo de difração (2θ) do pico principal do Ti-a em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B. Fonte: Do autor.	35

- Figura 13 - Efeitos da adição de cobalto e do tempo de moagem nos (a,b) parâmetros de rede e no (c) volume de célula do Ti-a em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B. Fonte: Do autor. 37
- Figura 14 - Imagens de MEV das misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B produzidos por diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min, (c) 180 min, (d) 300 min. Fonte: Do autor. 38
- Figura 15 - Imagens de MEV das misturas de pós de Ti-6Co-22Si-11B produzidos por diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min, (c) 180 min, (d) 300 min. Fonte: Do autor. 39
- Figura 16 - Difratoograma de raios X das ligas (a) Ti-2Co-22Si-11B e (b) Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 20 min., 60 min. e 300 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 40
- Figura 17 - Difratoogramas de raios X das ligas (a) Ti-2Co-22Si-11B e (b) Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 60 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 41
- Figura 18 - Difratoogramas de raios X das ligas (a) Ti-2Co-22Si-11B e (b) Ti-6Co-22Si-11B produzidas após moagem por 300 min. e sinterizadas a plasma. Fonte: Do autor. 42
- Figura 19 - Imagens de microscopia óptica das ligas (a-c) Ti-2Co-22Si-11B e (d-f) Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 20 min., 60 min. e 300 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 43
- Figura 20 - Imagens de MEV da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após sinterização a plasma (1100°C por 12 min e 20 MPa) e diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min e (c) 300 min. Fonte: Do autor 44
- Figura 21 - Imagens de MEV da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após sinterização a plasma (1100°C por 12 min e 20 MPa) e após diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min e (c) 300 min. Fonte: Do autor. 45

- Figura 22 - Mapeamento de raios X realizado em termos de Ti, Co, Si e B, de uma região típica da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após 20 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma. Fonte: D autor. 46
- Figura 23 - Mapeamento de raios X realizado em termos de Ti, Co, Si e B, de uma região típica da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após 20 min de moagem e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 47
- Figura 24 - Mapeamento de raios X da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 50
- Figura 25 - Mapeamento de raios X da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e sinterizada a plasma. Fonte: Do autor. 52
- Figura 26 - Difractogramas de raios X das misturas de pós de (a,b) Ti-2Zn-22Si-11B e (c,d) Ti-6Zn-22Si-11B após diferentes tempos de moagem. Em (b) e (d), os detalhes dos picos principais do Ti-a. Fonte: Do autor. 55
- Figura 27 - Efeito da adição de zinco e do tempo de moagem (a) na largura máxima à meia altura (FWHM) e (b) no ângulo de difração (2θ) do pico principal do titânio em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B. Fonte: Do autor. 57
- Figura 28 - Efeito da adição de zinco e do tempo de moagem (a) nos parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária do Ti-a em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B. Fonte: Do autor. 58
- Figura 29 - Imagens de microscopia óptica das misturas de pós de (a-d) Ti-2Zn-22Si-11B e (e-h) Ti-6Zn-22Si-11B após diferentes tempos de moagem: (a, e) 20, (b, f) 60, (c, g) 180 e (d, h) 300 min. Fonte: Do autor 59

- Figura 30 - Difratoogramas de raios X das ligas (a) Ti-2Zn-22Si-11B e (b) Ti-6Zn-22Si-11B produzidas após diferentes tempos de moagem. Fonte: Do autor. 61
- Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia óptica das ligas (a-d) Ti-2Zn-22Si-11B e (e-h) Ti-6Zn-22Si-11B sinterizadas a plasma a partir de diferentes tempos de moagem: (a, e) 20 min., (b, f) 60 min, (c, g) 180 min e (d, h) 300 min. Fonte: Do autor. 62
- Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 20 min. de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 64
- Figura 33 - Mapeamento de raios X da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após moagem por 20 min. e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 65
- Figura 34 - Mapeamento de raios X da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após moagem por 20 min. e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 66
- Figura 35 - Mapeamento de raios X da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 67
- Figura 36 - Mapeamento de raios X da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores da largura máxima à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal do titânio em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B processadas por diferentes tempos de moagem. Fonte: Do autor.	34
Tabela 2 -	Valores dos parâmetros de rede e do volume de célula do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B, para diferentes tempos de moagem. Fonte: Do autor.	36
Tabela 3 -	Teores de Ti, Co e Si (%-at.) medidos por EDS das fases presentes em região típica da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após 20 min de moagem e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	48
Tabela 4 -	Teores de Ti, Co e Si (%-at.) medidos por EDS das fases presentes em região típica da liga Ti-6Co-22Si-11B sinterizada a plasma e previamente moída por 20 min. Fonte: Do autor.	49
Tabela 5 -	Teores de Ti, Co e Si (%-at.) das fases formadas na microestrutura da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	51
Tabela 6 -	Teores de Ti, Co e Si (%-at.) das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após sinterizada a plasma e prévia moagem por 300 min. Fonte: Do autor.	53
Tabela 7 -	Valores da largura máxima à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal do titânio em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B, para diferentes tempos de moagem. Fonte: Do autor.	56
Tabela 8 -	Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) obtidos por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 20 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	69

Tabela 9 -	Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) medidos por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 20 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	70
Tabela 10 -	Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) das fases formadas na liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 180 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	71
Tabela 11 -	Teores de Ti, Zn e Si das fases formadas na liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 180 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	72
Tabela 12 -	Teores de Ti, Zn e Si das fases formadas na liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 300 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	72
Tabela 13 -	Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) obtidos por EDS das fases formadas na liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 300 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma. Fonte: Do autor.	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
3	JUSTIFICATIVA	17
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
5	MATERIAIS E MÉTODOS	29
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
7	CONCLUSÕES	74
8	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Ligas de titânio são vastamente utilizadas para a fabricação de componentes estruturais utilizados nas áreas da saúde, aeronáutica e automotiva, os quais devem apresentar um balanço adequado nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, tais como baixos valores de coeficiente de expansão térmica, resistência à corrosão (e oxidação) e resistência mecânica em baixas e altas temperaturas. Nesse contexto, ligas dos sistemas Me-Si-B (metal refratário - Mo, Nb, Ta e Ti) apresentam elevados pontos de fusão e resistência à oxidação [1-7].

No caso da área da saúde, vários estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de implantes articulares e permanentes, dentre as quais se destacam as próteses de quadril [8-15]. Além das boas características de biocompatibilidade, este tipo de dispositivo deve apresentar elevada resistência ao desgaste, em meio corrosivo. Até o momento, as ligas de cobalto são os materiais metálicos que apresentam menores taxas de desgaste, quando comparado com os aços inoxidáveis e a liga Ti-6Al-4V [8,15]. Isto acontece devida à sua estrutura ser formada por um metal e fase(s) intermetálica(s). Entretanto, estudos têm indicado que ocorre a liberação de íons metálicos a partir de ligas de cobalto, o que pode causar uma toxicidade sistêmica [16]. É importante lembrar que a liga Ti-6Al-4V, utilizada para a fabricação de diversos dispositivos implantáveis, foi desenvolvida e inicialmente aplicada nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Contudo, o Al e o V contidos na liga podem também causar toxicidade sistêmica [16]. Nesse contexto, novas ligas de titânio contendo elementos estabilizadores da fase β (Mo, Nb, Ta e/ou Zr) apresentam boas características de biocompatibilidade [17-20]. Entretanto, estas ligas apresentam estruturas formadas por soluções sólidas substitucionais e apresentam um potencial limitado para aplicações em componentes articulares (em particular, próteses de quadril) devida à baixa resistência ao desgaste destes materiais [13].

No sistema Ti-Si-B, foi identificada a existência de uma região monofásica do composto Ti_6Si_2B próximo da composição Ti-22Si-11B (%-at.) e de regiões bifásicas de Ti+ Ti_6Si_2B [21]. Estudos subsequentes visando contribuir para o modelamento termodinâmico de sistemas multicomponentes e sobre as características eletrônicas do Ti_6Si_2B foram também realizados [22,23]. O composto Ti_6Si_2B apresenta anisotropia cristalográfica menor do que o Ti_5Si_3 , o que gera menores tensões residuais durante uma ciclagem térmica [24]. Ainda, as ligas Ti+ Ti_6Si_2B produzidas por fusão a arco apresentaram resistência à

oxidação superior às ligas Ti+Ti₅Si₃, além de boas características de biocompatibilidade e de integração óssea [25].

Técnicas de moagem de alta energia têm sido utilizadas para a síntese de compostos (cerâmicos e intermetálicos) e a preparação de ligas endurecidas por dispersão de óxidos. Ainda, o uso dessas técnicas possibilita a obtenção de materiais com homogeneidade química e microestrutural superiores às aquelas encontradas para materiais processados por técnicas convencionais de fusão e metalurgia do pó [26]. No caso do sistema Ti-Si-B, o composto Ti₆Si₂B e ligas Ti+Ti₆Si₂B foram produzidas com êxito por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico [27,28].

Diante da necessidade de obter materiais e microestruturas que atendam a todos os requisitos físicos, químicos e mecânicos, o uso de elementos ligantes pode se tornar necessário. Nesse sentido, informações sobre o efeito da adição de elementos ligantes na estabilidade do composto Ti₆Si₂B se torna importante. Estudos recentes têm indicado que o Ti₆Si₂B é decomposto para adições de Zr e Mo superiores a 6%-at e 2 %-at, respectivamente [29-31]. Outros estudos envolvendo a avaliação do efeito do Cr [32], Cu [33], Mg [34], Nb [35], Ta [36] ou Fe [37] na estabilidade do composto Ti₆Si₂B também indicaram que teores acima de 2 %-at. decompõem esse composto ternário. Todavia, existe uma quantidade limitada de informações na literatura sobre o efeito da adição de elementos ligantes, em particular o Co e o Zn, na estabilidade do composto Ti₆Si₂B.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem os seguintes objetivos:

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de cobalto ou de zinco na estabilidade do composto Ti_6Si_2B de ligas Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização à plasma (“*spark plasma sintering*”).

2.2 Objetivo Específico

Os objetivos específicos relacionados com o desenvolvimento desse trabalho são:

- a) Preparação das misturas de pós de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B por moagem de alta energia: obter misturas de pós homogêneas e avaliar o efeito da moagem na microestrutura após sinterização.
- b) Caracterização estrutural dos pós-moídos de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B (MEV, difração de raios X e EDS): para identificar possíveis transformações de fases ocorridas durante moagem de alta energia das amostras.
- c) Sínterização a plasma dos pós de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B previamente preparados por moagem de alta energia: para consolidação dos materiais e obtenção de microestruturas de equilíbrio das amostras.
- d) Caracterização estrutural das ligas sinterizadas de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B (microscopia óptica, MEV, difração de raios X e EDS): identificar as fases presentes e determinar seus teores elementares, assim como avaliar o efeito da composição e da microestrutura das ligas.

3 JUSTIFICATIVA

Foi encontrado na literatura um número limitado de informações sobre ligas Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B e nenhuma sobre o processamento desses materiais por moagem de alta energia e *spark plasma sintering*.

Novas informações sobre a estabilidade de fases em sistemas quaternários, obtidas a partir do desenvolvimento desse projeto de pesquisa, podem contribuir com outros grupos de termodinâmica computacional, em particular a *Computer Coupling of Phase Diagrams Thermochemistry* (CALPHAD), para o desenvolvimento de materiais para aplicações em altas temperaturas.

Dentro do contexto do Grupo de Pesquisa da UNIFAL – Nanociência e Nanotecnologia em Materiais, o desenvolvimento deste projeto de pesquisa possibilitará a continuidade das atividades de pesquisa com ligas de titânio na UNIFAL, e é de suma importância para a manutenção das parcerias estabelecidas com professores e pesquisadores de outras instituições de ensino e pesquisa (INPE, ITA, EEL-USP e UENF), com a participação de discentes.

A realização deste trabalho objetiva o desenvolvimento de materiais adequados para uso em componentes estruturais empregados nos seguintes setores:

- aeroespacial/aeronáutico, na produção de discos e palhetas de turbinas, dutos de ar condicionado, suporte de asas e de motores, etc.;
- automotivo, na produção de válvulas de motor a combustão, conexões de rodas, barras de suspensão, etc.;
- esporte e lazer, na produção de quadros de bicicletas, tacos de golfe, automodelismo, raquetes de tênis e acessórios para alpinismo.
- marinho, na produção de turbinas, hélices e eixos, bombas d'água, válvulas submarinas, etc.;
- medicina e odontologia, na produção de implantes médicos como membranas, próteses de quadril, hastes intramedulares, pinos e placas para osteosíntese e implantes dentários;
- acessórios pessoais como óculos, relógios, etc.;
- segurança, na blindagem de veículos, guaritas, carros forte, portas de segurança, e proteções balísticas em geral.

Finalmente, deve-se enfatizar a experiência acadêmica e tecnológica adquirida pelos docentes e discentes envolvidos com o desenvolvimento desta pesquisa.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Composto Ti_6Si_2B , Ligas Ti-Si-B e Ligas Ti-X-Si-B (X=Nb,Cu,Mg,Ta,Fe,Mo,Zr)

Ti_6Si_2B pode ser formada em ligas no estado bruto de solidificação pela reação de classe III $L+TiB+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$ e após tratamento térmico, enquanto que sua região monofásica se restringe próxima da composição Ti-22,2Si-11,1B (%-at). Dependendo da composição da liga Ti-Si-B adotada, uma estrutura bifásica Ti+ Ti_6Si_2B pode ser formada após tratamento térmico [21-25].

Estudos cristalográficos preliminares revelaram que esta fase ternária possui estrutura hexagonal, grupo espacial $P-62m$, parâmetros de rede $a = 6.8026 \text{ \AA}$ e $c = 3.3374 \text{ \AA}$, e é isomorfo à fase Ni_6Si_2B [21]. Ti_6Si_2B exibe uma entalpia de formação a 0 K de -62.5 kJ/mol de átomos e sua densidade eletrônica total foi também determinada [23]. Com respeito aos coeficientes de expansão térmica, o composto Ti_6Si_2B exibe $\alpha_a = (9.7 \pm 0.2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = (9.6 \pm 0.6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto que o Ti_5Si_3 apresenta $\alpha_a = (5.9 \pm 0.2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = (16.9 \pm 0.6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [24].

Outros trabalhos indicaram que o composto Ti_6Si_2B e ligas bifásicas Ti+ Ti_6Si_2B podem ser obtidas por técnicas de moagem de alta energia e posterior sinterização [27,28]. Nestes trabalhos, pós de Ti, Si e B de alta pureza foram usados para a preparação das misturas de pós Ti-22,2Si-11,1B, Ti-20Si-10B e Ti-10Si-5B (%-at.). As amostras apresentaram quantidades significativas de poros e microestruturas de equilíbrio.

Neste contexto, trabalhos recentes avaliaram o efeito da adição de Zr [29] e Mo [30] na estabilidade do composto Ti_6Si_2B durante o processamento de misturas de pós Ti-Zr-Si-B e Ti-Mo-Si-B por moagem de alta energia e subsequente sinterização, respectivamente. No caso do zircônio, estudos recentes indicaram que o composto Ti_6Si_2B se manteve estável em ligas contendo até 7%-at. de Zr, sendo que as fases Ti_5Si_3 e TiB foram formadas preferencialmente para ligas contendo teores de zircônio superiores [29,31]. Em ligas Ti-Mo-Si-B [30], o composto Ti_6Si_2B foi formado em ligas contendo até 2%-at. de Mo, enquanto que adições superiores favoreceram a formação das fases Ti_5Si_3 e TiB.

4.2 Diagramas de Fases dos Sistemas B-Co, Si-Co, B-Si-Co e Co-Ti

Diferente dos diagramas de fases dos sistemas Ti-Nb, Ti-Ta e Ti-Zr, que são do tipo isomorfo, o diagrama de fases Ti-Co [38] indica a presença das fases sólidas intermediárias Ti_2Co , $TiCo$, C15, C36 e $TiCo_3$, conforme está mostrado na figura 1. O cobalto pode dissolver até 2 %-at. de Ti à temperatura ambiente. Apesar de contribuir para a redução da temperatura de transformação α - β , apresenta uma solubilidade sólida significativa no β -Ti (cerca de 15%at à $1020^\circ C$), enquanto que uma quantidade desprezível de cobalto pode ser dissolvida no Ti- α , em baixas temperaturas. $TiCo$ é formado por transformação congruente e as fases Ti_2Co , C15, C36 e $TiCo_3$ são formadas pelas reações peritéticas $L+TiCo \leftrightarrow TiCo_3$, $L+TiCo \leftrightarrow C15$, $L+C15 \leftrightarrow C36$ e $L+\beta-Co \leftrightarrow TiCo_3$, respectivamente.

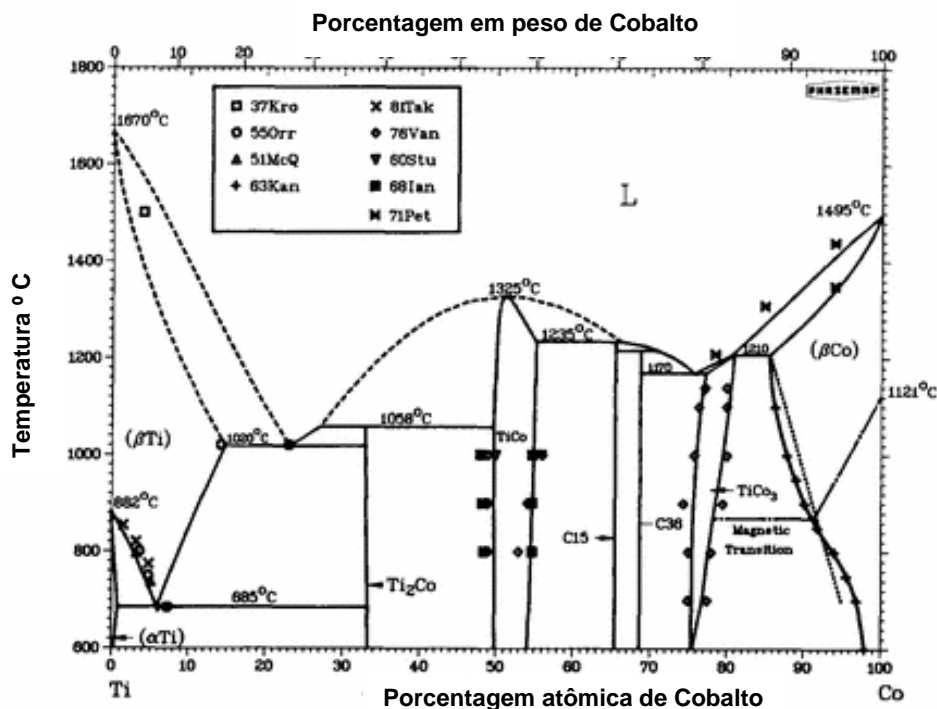


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Co-Ti

Fonte: [38].

A figura 2 mostra o diagrama de fases do sistema Co-Si [39] que indica a existência das fases $Co_{55}Si$ (ss-solução sólida), Co_3Si , Co_2Si (α -baixa temperatura e β -alta temperatura), $CoSi$, $CoSi_2$ e Si. Entretanto, outros trabalhos sugerem que a fase Co_3Si não existe. O cobalto praticamente não dissolve silício enquanto que as fases $\beta-Co_2Si$, $CoSi$, $CoSi_2$ são formadas por transformações congruentes. Co_3Si é formado pela reação peritética $L+\beta-Co_2Si \leftrightarrow Co_3Si$,

e se decompõe via reação eutetóide ($\text{Co}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Co} + \alpha\text{-Co}_2\text{Si}$). Ainda, as fases CoSi , CoSi_2 exibem uma solubilidade de silício.

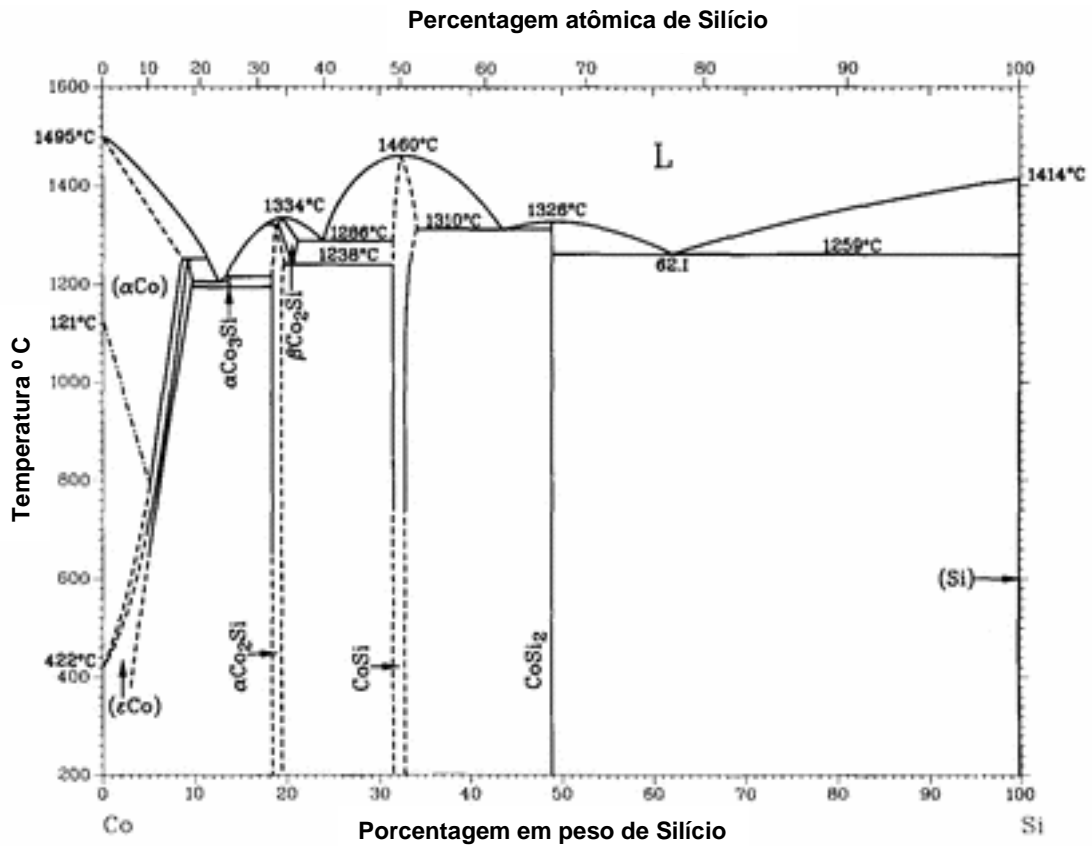


Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Co-Si

Fonte: [39].

O diagrama de fases do sistema B-Co [40] está mostrado na figura 3. Dependendo da composição da liga e da temperatura do sistema, as fases intermediárias Co_3B , Co_2B e CoB podem ser formadas em ligas B-Co. As fases Co_2B e CoB são formadas por reações congruentes enquanto que a fase Co_3B é formada pela reação peritética $L + \text{Co}_2\text{B} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{B}$. A solubilidade de boro no cobalto é desprezível.

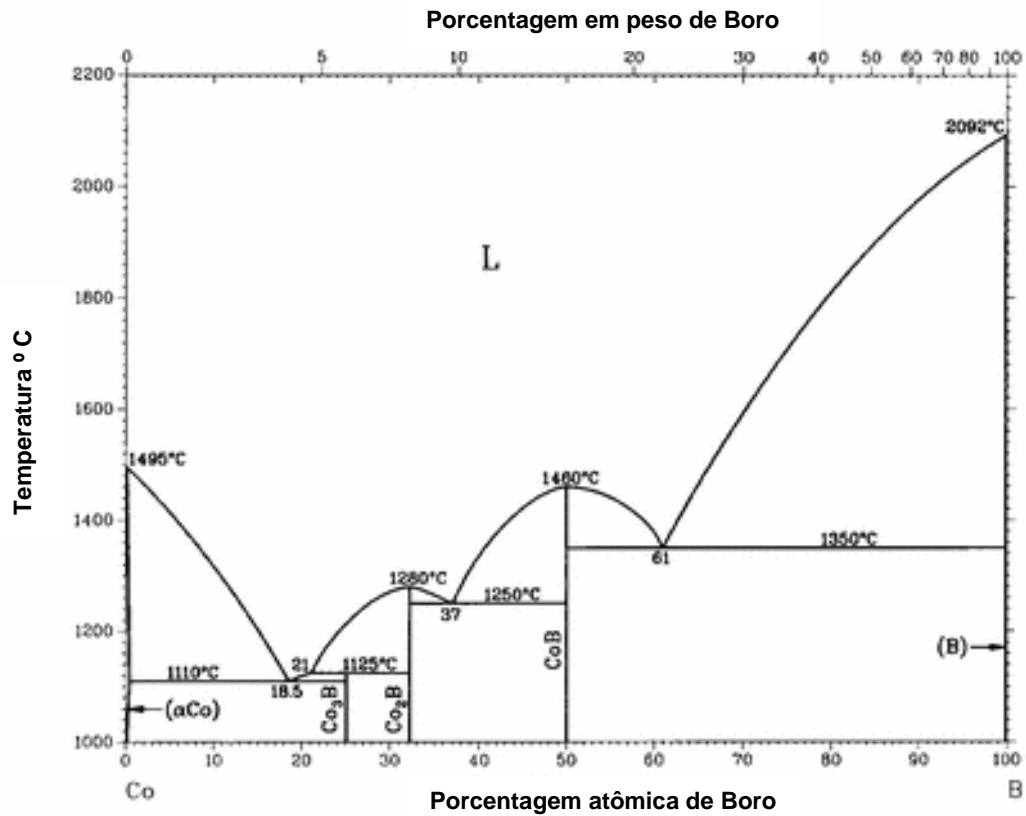


Figura 3 – Diagrama de fases do sistema B-Co

Fonte: [40].

De acordo com a projeção *liquidus* e da seção isotérmica do sistema Co-Si-B [41] nenhuma fase ternária foi identificada na região rica em cobalto, e as mesmas fases binárias foram identificadas em ligas ternárias.

4.3 Diagramas de Fases dos Sistemas B-Zn, Si-Zn, B-Si-Zn e Ti-Zn

De acordo com os diagramas de fases dos sistemas B-Zn, não existe evidência de interação química entre o zinco e o boro [42]. No caso do diagrama de fases do sistema Si-Zn [43], o boro e o silício não se dissolvem no zinco, em baixas temperaturas, conforme está ilustrado na figura 4. Nessas ligas binárias, a fase líquida aparece em temperaturas superiores a 700°C e 420°C respectivamente.

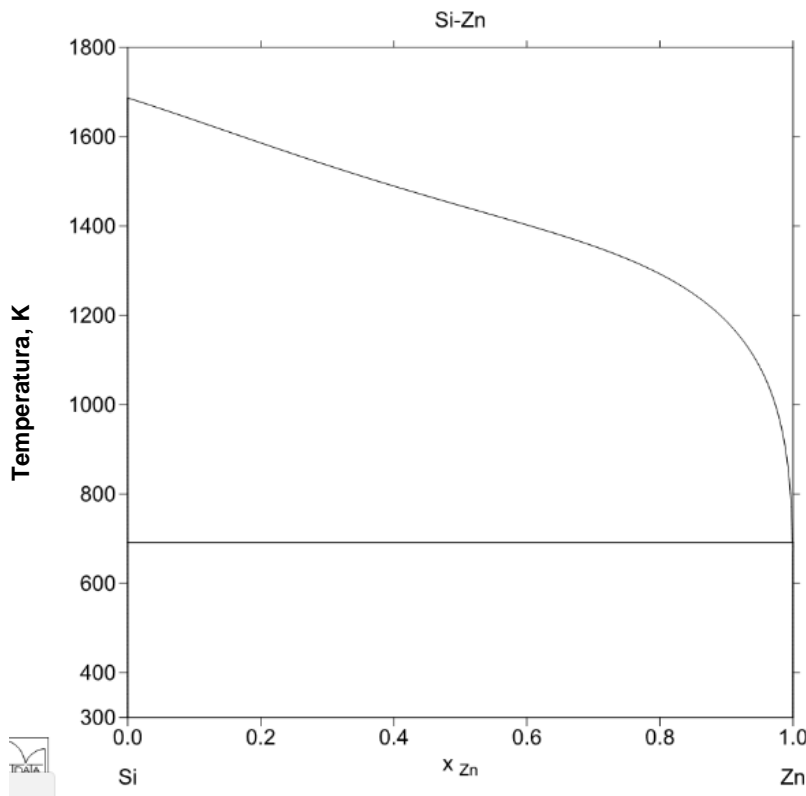


Figura 4 – Diagrama de fases calculado do sistema Si-Zn

Fonte: [43].

O titânio e o zinco apresentam temperaturas de fusão (e de ebulição) próximas de 1670°C (e 419,5°C 907°C), respectivamente. Ainda, esses elementos possuem pressão de vapor de 0,49 Pa a 1660°C e 1 Pa a 337°C, respectivamente. Esses valores indicam que o processamento do zinco por fusão a arco ou outra técnica que envolva a mudança do estado físico é limitado pela sua alta pressão de vapor em baixas temperaturas, o que resulta em sua evaporação preferencial.

Estudos relacionados com a cinética de reações e com as transformações de fases do sistema Ti-Zn foram realizados por Vassilev et al [44], os quais foram baseados nos diagramas de fases propostos por Murray [45] e Massalski [46], enquanto que as informações obtidas por Ono et al [47] sobre o lado rico em titânio desse sistema binário foram também consideradas. A figura 5 mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Zn considerado por Valissev et al [44], o qual indica a presença das seguintes fases estáveis: Ti_{ss} (ss – solução sólida), Ti_2Zn , $TiZn$, $TiZn_2$, $TiZn_3$, $TiZn_5$, $TiZn_{10}$, $TiZn_{16}$ e $\eta-Zn_{ss}$. No caso das soluções sólidas terminais, o zinco apresenta uma solubilidade de titânio desprezível, enquanto que o titânio dissolve teores de zinco próximos de 6 %-at. Nota-se ainda que a temperatura de

formação da fase Ti- β é diminuída com o aumento da quantidade de zinco na liga, aumentando sua região de estabilidade. De acordo com o diagrama de fases [44], os compostos intermediários são estequiométricos. Ti_2Zn é formado pela reação peritética $TiZn + \beta-Ti \leftrightarrow Ti_2Zn$, enquanto que o $TiZn$ e o $TiZn_2$ são formados por reações de convecção entre o $Zn(g) + Ti-\beta$ e $Zn(g) + TiZn$, respectivamente. Os compostos $TiZn_3$, $TiZn_5$, $TiZn_{10}$, $TiZn_{16}$ são formados pelas seguintes reações peritéticas, respectivamente: $L + TiZn_2 \leftrightarrow TiZn_3$, $L + TiZn_3 \leftrightarrow TiZn_5$, $L + TiZn_5 \leftrightarrow TiZn_{10}$ e $L + TiZn_{10} \leftrightarrow TiZn_{16}$.

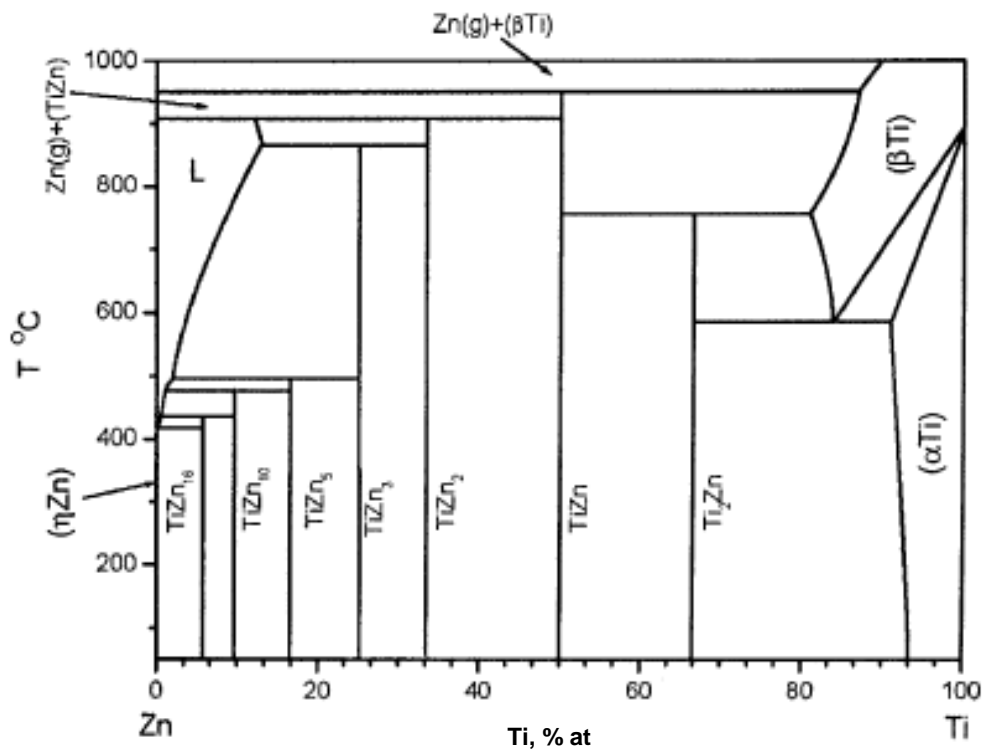


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Ti-Zn

Fonte: [44].

Nenhuma informação foi encontrada na literatura sobre os diagramas de fases dos sistemas B-Ti-Zn e Si-Ti-Zn.

4.4 Processamento de Ligas de Titânio por Moagem de Alta Energia e Sinterização a Plasma (*Spark Plasma Sintering* – SPS)

4.4.1 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia, MAE, é uma técnica desenvolvida em meados de 1960 pela INCO (*International Nickel Corporation*) para a produção de superligas à base de ferro e de níquel do tipo ODS (*Oxide Dispersive Strengthened*), patenteando o processo como “*Mechanical Alloying*”. A moagem é realizada, normalmente, a seco [26].

Mechanical alloying implica na homogeneização química e estrutural em nível atômico, envolvendo o processamento de misturas de pós e, conseqüentemente, transferência de massa.

No caso de processamento de misturas de pós de mesma composição (substância pura), adota-se o termo “*Mechanical Milling*”[26].

Os parâmetros de processo na moagem de alta energia são: matérias primas, tipo de moinho, velocidade de moagem, relação de massas esferas-pós, volume do vaso de moagem, material e tamanho dos corpos moedores, temperatura e atmosfera de moagem. O controle da composição química do material a ser produzido se inicia com a escolha da atmosfera da moagem, seguido pelo controle das matérias-primas e suas impurezas, e da escolha do material do vaso e das esferas, visto que esses fatores quando presentes podem ser incorporados nas partículas de pós durante a moagem. Ainda, a escolha por esferas de maiores valores de massa específica, processos com maiores velocidades de moagem e com superior relação de massas esferas-pós também tendem a aumentar a introdução de energia durante o processo de moagem. Em misturas de pós do tipo dúctil-frágil, as partículas dúcteis são deformadas enquanto que as partículas frágeis são fragmentadas e ficam incrustadas na superfície das partículas dúcteis e, na medida em que ocorrem mecanismos de soldagem e fratura das partículas dúcteis, a homogeneização química e microestrutural vai acontecendo, sendo que as partículas frágeis podem contribuir para aumentar o endurecimento por precipitação das partículas dúcteis e acentuar a ocorrência de mecanismos de fratura dessas partículas. De uma forma geral, a ligação química em nível atômico, “*mechanical alloying*”, acontece quando os mecanismos de soldagem a frio se equivalem aos mecanismos de fratura [26].

A figura 6 mostra o movimento típico que ocorre no interior de um vaso de moagem e as regiões em que acontecem colisões entre esferas (ou entre esferas e a parede do vaso), as

quais são conhecidas como “*hot spot*”. A figura 7 mostra um moinho de bolas planetário da marca Fritsch utilizada para experimentos de moagem de alta energia [26].

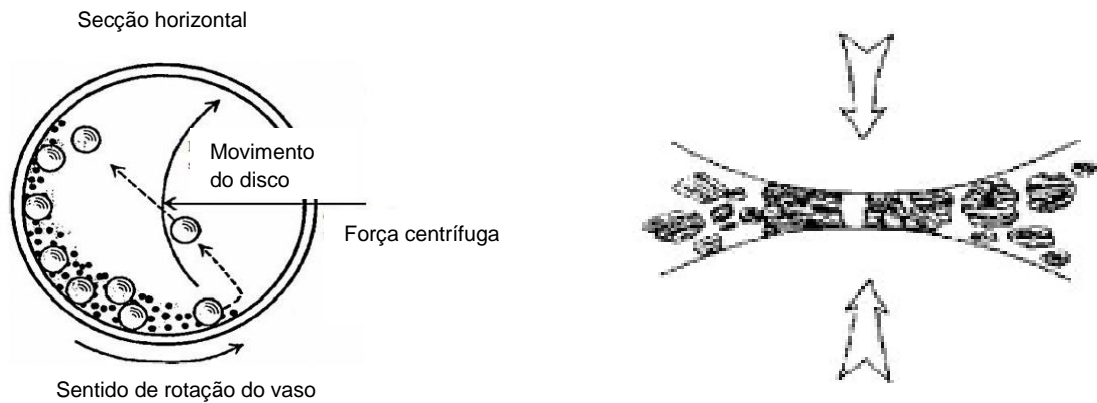


Figura 6 - Esquema do movimento no interior de um vaso de moagem usado em um moinho de bolas planetário, e o aprisionamento de partículas de pós durante a colisão de duas esferas em regiões denominadas como “*hot spot*”

Fonte: [26].



Figura 7 – Moinho de bolas planetário marca Fritsch usado em experimentos de moagem de alta energia.

Fonte: Fritsch (2016)

O processo de moagem de alta energia pode contribuir para a extensão do limite de solubilidade sólida, obtenção de nanopartículas/nanoestruturas, síntese de materiais metaestáveis (soluções sólidas estendidas e amorfos), ligação entre elementos imiscíveis, diminuição da temperatura de formação de compostos intermetálicos/cerâmicos e possibilidade de produção em escala industrial [26].

4.4.2 Sinterização a Plasma (“*Spark Plasma Sintering*”)

A sinterização a plasma (*SPS-spark plasma sintering* (SPS)) consiste em submeter a amostra conformada a frio ao aquecimento pela passagem de uma corrente elétrica pulsante através da mesma. Assim, a amostra, ao mesmo tempo em que é prensada, é aquecida, por efeito Joule, a taxas de aquecimento muito elevadas diminuindo, em muito, o tempo necessário à completa sinterização. A sinterização por SPS promove adensamento das amostras maior que o obtido pela sinterização convencional. As figuras 8, 9 e 10 mostram o esquema de funcionamento e os principais componentes do processo de SPS, no qual ocorre a prensagem uniaxial e aquecimento/patamar simultâneos sob vácuo ou atmosfera controlados, sendo o resfriamento com ou sem controle da atmosfera [48].

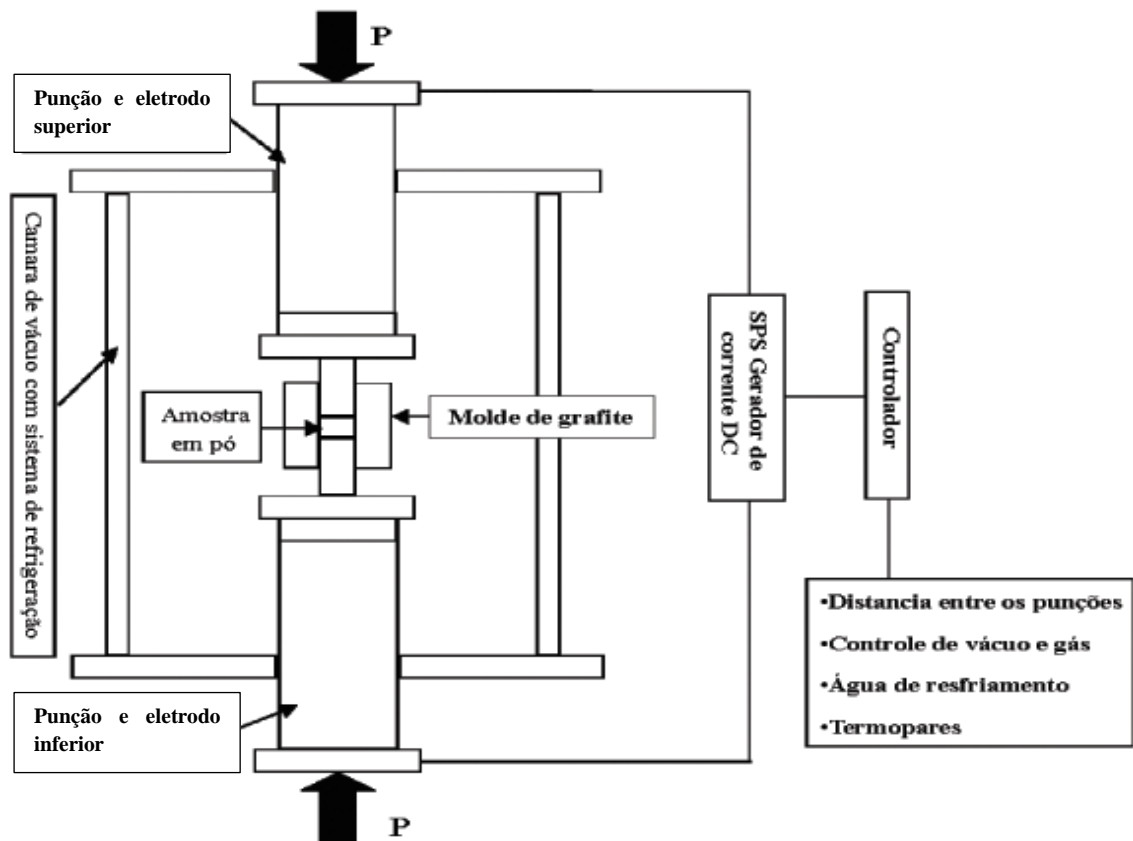


Figura 8 – Esquema de funcionamento do SPS

Fonte: [48].

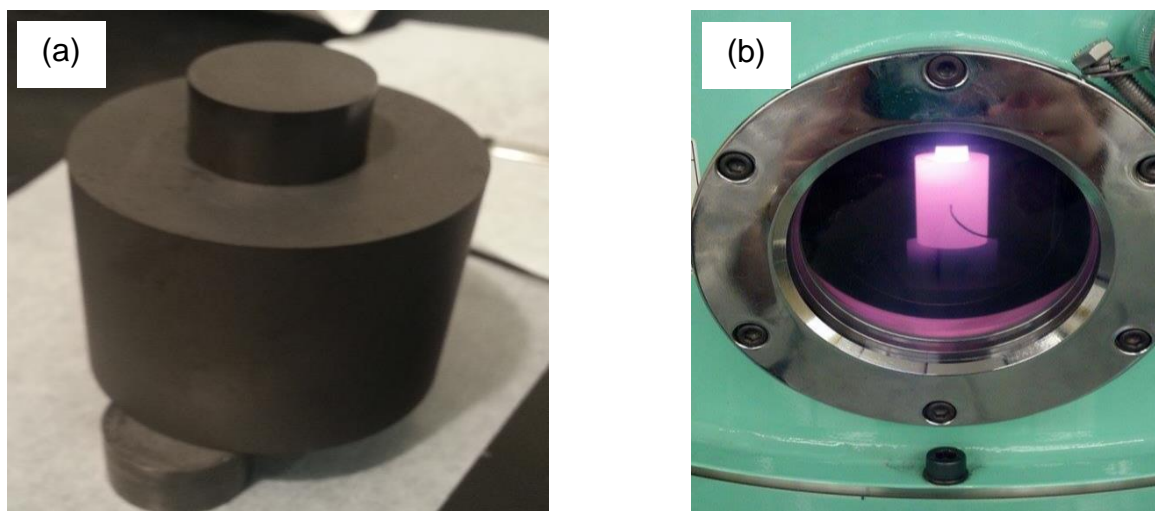


Figura 9 – Molde de grafite contendo a amostra em (a). Em (b), o molde durante o aquecimento.

Fonte: [48].

Estudos anteriores indicaram que precipitados de TiB foram formados durante sinterização a plasma (*Spark Plasma Sintering*) á 1100°C de uma mistura de pós de Ti-6Al-4V e B₄C, além de uma quantidade reduzida de poros [49]. De forma similar, compósitos TiB/Ti-1.5Fe-2.25Mo foram preparados por SPS em temperaturas de 850-1150 °C [50]. Como esperado, a maior resistência a flexão (1596 MPa) foi obtida para amostras processadas a 1150°C.

Uma liga com composição de Ti-43Al-9V foi preparada por *mechanical milling* e subsequente SPS, a qual apresentou uma microestrutura fina de grãos [51]. Os resultados mostraram que as partículas apresentaram uma morfologia uniforme dos pós e tamanhos na faixa de 5–30 µm. Fases de γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al e um pouco da fase B₂ foram observadas nas amostras SPS. As amostras sinterizadas a 1150 °C indicaram a presença de grãos equiaxiais com tamanhos na faixa de 300 nm - 1 µm, os quais aumentaram com SPS a 1250 °C devido a ocorrência mais acentuada de mecanismos de difusão atômica, enquanto que a microdureza Vickers e a resistência a flexão diminuíram de 592 HV para 535 HV e de 605 MPa para 219 MPa, respectivamente. A resistência e a deformação por compressão até a fratura também foram reduzidas de 2601 para 1905 MPa e de 28.95% para 12.09%, respectivamente.

Dependendo da aplicação, torna-se possível o controle do tamanho médio dos poros e das propriedades mecânicas. Em trabalho recente, titânio poroso com 38–56% dos poros e com tamanhos de 50–500 µm foram preparados por SPS (1200°C) os quais apresentaram

modulo de elasticidade e resistência à compressão de 11,2 GPa, (próximo dos ossos humano) e 287 MPa, respectivamente [52].

Em outro trabalho, a liga nanoestruturada Ti–20Nb–13Zr %–at (do tipo *near-β*) com uma microestrutura duplex (constituída por uma matriz de Ti-β e precipitados de Ti-α) foram preparados por *SPS* a 1200°C (aquecimento de 100°C/min) por 10 min [53].

Nesse contexto, o presente estudo visa a preparação e a caracterização de ligas de Ti-X-Si-B (X = Co ou Zn) por moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 10 mostra o fluxograma das atividades relacionadas com o desenvolvimento do presente estudo.

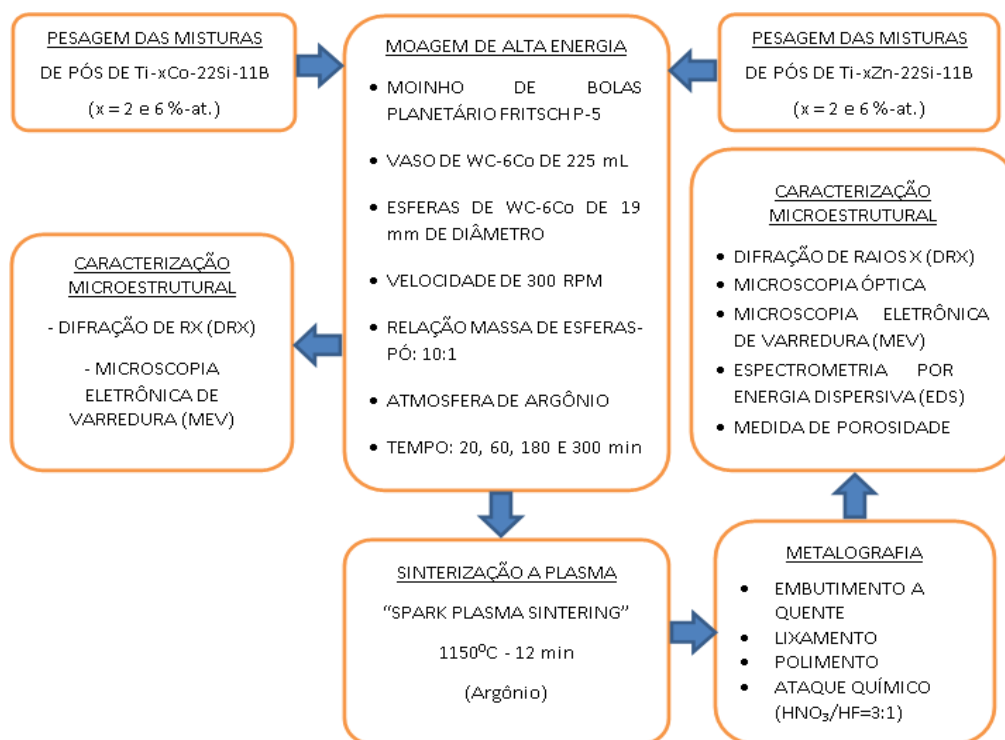


Figura 10 – Fluxograma de atividades relacionadas com o presente estudo.

Fonte: Do autor.

5.1 Moagem das Misturas de Pós de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B

As misturas de pós de $(67-x)\text{Ti}-x\text{Co}-22\text{Si}-11\text{B}$ e $(67-x)\text{Ti}-x\text{Zn}-22\text{Si}-11\text{B}$ (%-at) foram devidamente preparadas a partir de pós-elementares, variando-se a quantidade de Co ou Zn, x , em 2 e 6 %-at. Para o presente estudo, os teores de cobalto e de zinco foram selecionados com base nos resultados anteriormente obtidos no âmbito do grupo de pesquisa e relacionados com a adição de diferentes elementos químicos (Zr, Mo e outros), cujos teores variaram entre 2 e 7 %-at. e se mostraram eficientes para monitorar a tendência de decomposição ou estabilização do composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ [29-37]. Esta etapa foi realizada em equipamento disponível no ICT-UNIFAL.

As misturas previamente preparadas foram processadas em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5, e os seguintes parâmetros foram adotados para os experimentos de

moagem: vasos (225 mL) e esferas (19 mm diâmetro) de WC-6Co, velocidade de 300 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 10:1. Amostras foram coletadas após diferentes tempos de moagem (min.): 20, 60, 180 e 300 min. Esta etapa foi realizada em equipamento instalado no IPEN-SP.

5.2 Sinterização a Plasma das Misturas de Pós de Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B

Na sequência, pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro foram produzidas por sinterização a plasma (1100°C por 12 min e usando 20 MPa), a partir dos pós de (67-x)Ti-xCo-22Si-11B e (67-x)Ti-xZn-22Si-11B (%-at) moídos por 20, 60, 180 e 600 min. Esta etapa foi realizada em equipamento instalado na UENF-Campos de Goitacazes.

5.3 Caracterização Estrutural dos Pós e das Amostras Sinterizadas

Os materiais moídos e sinterizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). Detalhes das partículas de pós e das microestruturas formadas durante a moagem de alta energia e subsequente sinterização foram obtidos a partir da aquisição de imagens de MEV, nos modos elétrons secundários e elétrons retroespalhados para a obtenção de informações morfológicas e composicionais (baseado na diferença de contraste). Análises por EDS foram realizadas em termos de Ti, Si e X (X = Co ou Zn), para a identificação dos teores das fases existentes das amostras sinterizadas. Para a observação microestrutural e a realização de medidas de EDS, a superfície de topo das amostras foi lixada (lixas de SiC na sequência de 320 400, 600 e 1200#) e polida com o auxílio de uma suspensão de sílica coloidal. Essas etapas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura marca Hitachi modelo TM3000 instalado no DEMAR-EEL-USP. Da mesma forma, observações microestruturais foram feitas por microscopia óptica em um equipamento disponível no DEMAR-EEL-USP, a partir de amostras atacadas quimicamente com o auxílio de uma solução aquosa contendo HNO₃ e HF na proporção volumétrica de 3:1.

Os experimentos de difração de raios X (DRX) dos pós moídos e dos produtos sinterizados foram realizados à temperatura ambiente, usando radiação Cu-K α e um filtro de Ni, em equipamento PANALYTICAL, instalado no DEMAR-EEL-USP. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo de difração (2θ) variando de 20 a 80°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem por passo de 80s. Deve ser

ressaltado que esse equipamento vários canais de detecção (cerca de 200), o que aumenta o tempo de contagem por passo e diminui o tempo total da medida para a faixa angular selecionada. Estes experimentos foram realizados com os materiais na forma maciça. As fases presentes nas amostras foram identificadas com o auxílio dos dados cristalográficos de Pearson e de fichas de fases registradas no JCPDS [54]. O programa de computador Powdercell [55] foi também utilizado para a indexação das fases contidas em amostras, assim como para a determinação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária do Ti- α .

Medidas da largura máxima à meia altura (FWHM) e da posição (2θ) dos picos principais de titânio, em misturas dos pós previamente moídas por diferentes tempos, foram obtidas pelo método da integral usando a função de Gauss.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As informações relacionadas com as etapas de preparação das ligas Ti-2Co-22Si-11B/Ti-6Co-22Si-11B e Ti-2Zn-22Si-11B/Ti-6Zn-22Si-11B por moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma (*spark plasma sintering*), assim como as etapas de caracterização microestrutural, estão apresentadas nessa seção.

6.1 Moagem de alta energia das misturas de pós de Ti-Co-Si-B

A figura 11 mostra os difratogramas de raios X das misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B após diferentes tempos de moagem.

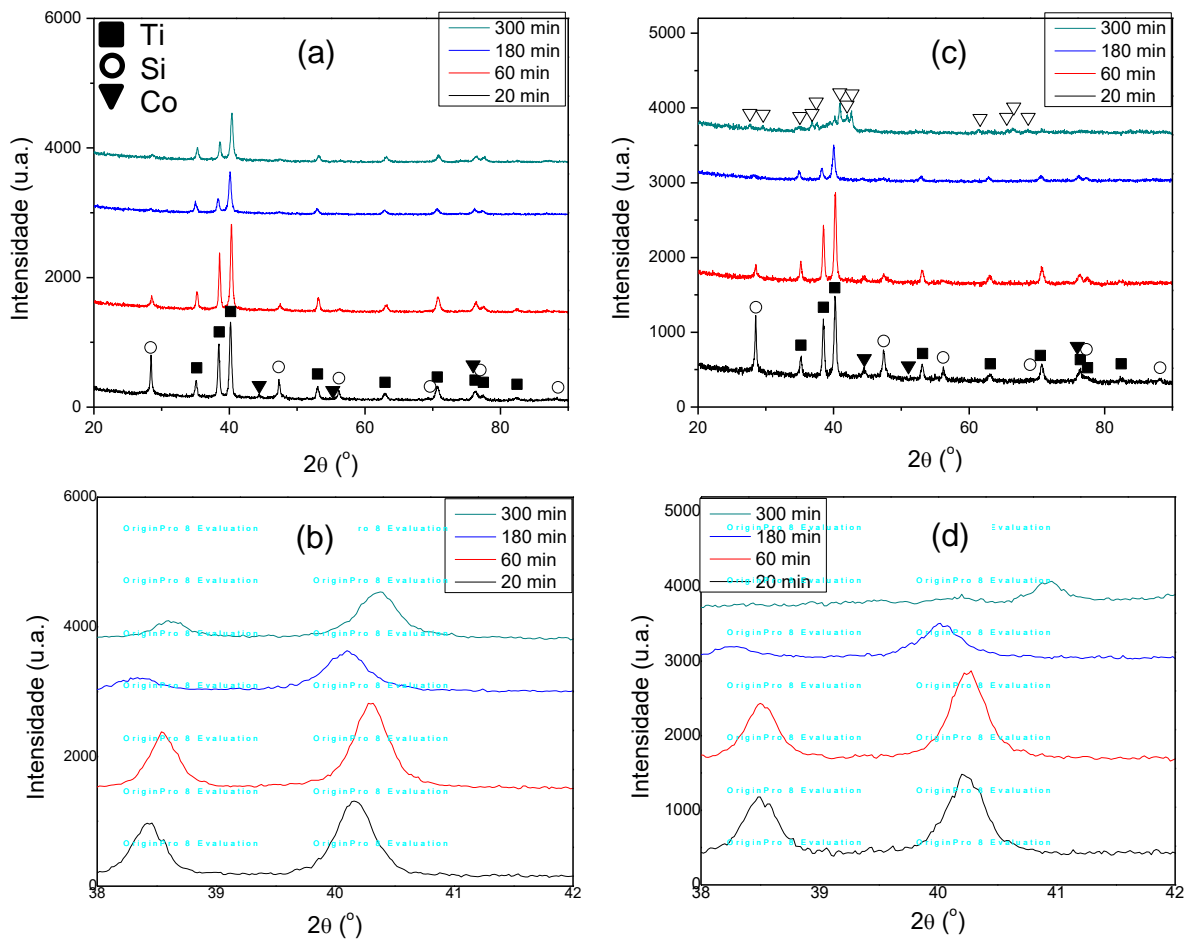


Figura 11 – Difratogramas de raios X das misturas de pós de (a,b) Ti-2Co-22Si-11B e (c,d) Ti-6Co-22Si-11B após diferentes tempos de moagem. Em (b) e (d), são mostrados os detalhes dos picos principais do Ti- α .

Fonte: Do autor.

Inicialmente, pode ser notada a presença de picos de Ti- α , Si e Co em pós-móidos por 20 min. De forma coerente, os picos de cobalto ficaram mais acentuados na mistura de pós de Ti-6Co-22Si-11B. Pode ser notado que ocorreu uma diminuição da intensidade dos picos de titânio com o aumento do tempo de moagem, o que está relacionada com a ocorrência de deformação plástica severa a partir de mecanismos de soldagem e fratura acontecidas durante a moagem de alta energia, o que contribui para a fragmentação das partículas e/ou de dissolução elementar em nível atômico [31]. Picos de silício pouco intensos foram ainda encontrados em difratogramas de raios X de pós moídos por 300 min. Os picos de cobalto desapareceram em pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B moídos por 60 min e 300 min, respectivamente. Além disso, os picos de titânio foram deslocados para a direção de maiores ângulos de difração (2θ), sugerindo que átomos (Si, B e Co) foram dissolvidos na sua estrutura cristalina. De acordo com os diagramas de fases dos sistemas Co-Ti [32], B-Ti [23] e Si-Ti [51], o cobalto e o boro dissolvem teores inferiores a 1 %-at, enquanto que o silício até 2 %-at. Nenhuma tendência de aumento desse deslocamento foi notada com o aumento do cobalto na mistura de pós reagente, conforme está mostrado na figura 12. Ao contrário do que foi notado em pós de Ti-2Co-22Si-11B moídos por 300 min, picos de Ti_5Si_3 e TiB foram indexados em difratogramas de raios X dos pós de Ti-6Co-22Si-11B moídos por 300 min.

Os efeitos da adição de cobalto e do tempo de moagem no ângulo de difração (2θ) e na largura máxima à meia altura (FWHM) do pico principal do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B estão apresentados na Tabela 1 e ilustrados na figura 12. Exceto para o ocorrido em pós-móidos por 20 min, o pico principal de Ti- α ficou mais alargado e mais deslocado para a direção de maiores ângulos de difração (2θ) para a mistura de pós de Ti-2Co-22Si-11B moída por 60 e 180 min. O titânio, cobalto, silício e o boro possuem raio atômico (covalente) de 140 (136) pm, 126 (152) pm, 111 (111) pm e 87 (82) pm, respectivamente. Tendo em vista que o deslocamento e o alargamento dos picos estão relacionados com as distorções cristalográficas provenientes da deformação plástica e da dissolução atômica ocorrida durante o processo [31], esses resultados sugerem que a mistura contendo a menor quantidade de cobalto experimentou superior deformação plástica. Todavia, o calor liberado a partir da formação exotérmica e parcial do Ti_5Si_3 pode ter contribuído para reduzir as condições de metaestabilidade; ou seja, diminuir a solubilidade sólida estendida do titânio na mistura de pós contendo 6 %-at. Co. Deve ser ressaltado que picos de Ti_5Si_3 foram identificados em pós de Ti-6Co-22Si-11B moídos por 300 min e, dessa forma, medidas de

FWHM e de 2θ do pico principal do Ti- α não foram determinados, os quais estão indicados como ND (Não-Determinado).

Tabela 1 – Valores da largura máxima à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal do titânio em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B processadas por diferentes tempos de moagem.

Ti-2Co-22Si-11B	2θ (°)	Desvio padrão (°)	FWHM (°)
20 min (0.99565)	40.16629	0.00139	0.36431
60 min (0.99346)	40.30081	0.00157	0.35585
180 min (0.9893)	40.0919	0.00232	0.41441
300 min (0.99243)	40.3583	0.00187	0.39156
Ti-6Co-22Si-11B	2θ (°)	Desvio padrão (°)	FWHM (°)
20 min (0.99075)	40.23471	0.00206	0.3743
60 min (0.99556)	40.25188	0.00136	0.34915
180 min (0.97986)	40.02222	0.00315	0.40061
300 min (ND)	-	-	-

ND...não determinado.

Fonte: Do autor.

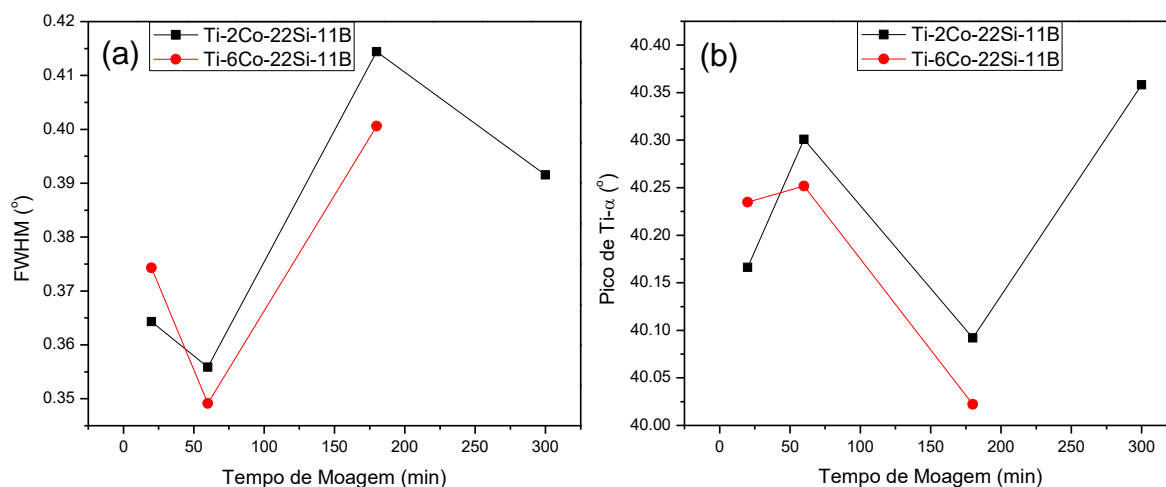


Figura 12 – Efeitos da adição de cobalto e do tempo de moagem (a) na largura máxima à meia altura (FWHM) e (b) no ângulo de difração (2θ) do pico principal do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B.

Fonte: Do autor.

O efeito da adição de cobalto e do tempo de moagem nos (a,b) parâmetros de rede e no (c) volume da célula do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B está mostrado na Tabela 2 (a precisão do ajuste da função de Gauss utilizada para o refinamento da curva utilizada para a obtenção das medidas de 2θ e FWHM estão mostradas entre parênteses) e ilustrado na figura 13. Os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária do Ti- α foram continuamente reduzidos em pós de Ti-2Co-22Si-11B moídos até 60 min, e aumentaram com o prolongamento da moagem até 300 min. Este resultados sugerem que a redução inicial ocorreu devida a dissolução de átomos de Si e B, de menores raios atômicos, na estrutura cristalina do Ti- α , enquanto que o aumento subsequente está relacionada com a dissolução de átomos de cobalto. Exceto para os pós de Ti-6Co-22Si-11B moídos por 20 min que apresentaram um aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária do Ti- α , a mesma tendência foi notada. Esses resultados sugerem que ocupações intersticiais podem ter sido favorecidas pelo aumento da quantidade de cobalto na mistura de pós reagentes, o que aumenta a quantidade relativa de átomos a serem dissolvidos na estrutura cristalina do titânio. Com o aumento da quantidade de átomos de cobalto (de menor raio atômico que o titânio) que são dissolvidos na estrutura cristalina do Ti- α em

função do aumento do tempo de moagem, os valores dos seus parâmetros de rede tenderam a ficar reduzidos, conforme está mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros de rede e do volume de célula do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B, para diferentes tempos de moagem.

Ti-2Co-22Si-11B	a, parâmetro de rede (\AA^3)	c, parâmetro de rede (\AA^3)	Volume de Célula (\AA^3)
0 min	2,95	4,686	35,317
20 min (0.99374)	2.9461	4.6728	35,124
60 min (0.99416)	2.9438	4.6724	35,066
180 min (0.99166)	2.9467	4.6752	35,159
300 min (0.97655)	2.9497	4.6777	35,256
Ti-6Co-22Si-11B	a, parâmetro de rede (\AA^3)	c, parâmetro de rede (\AA^3)	Volume de Célula (\AA^3)
0 min	2,95	4,686	35,317
20 min (0.99533)	2.9577	4.6887	35,522
60 min (0.99549)	2.9449	4.6702	35,077
180 min (0.99327)	2.9454	4.6726	35,105
300min (ND)	-	-	-

ND...não determinado.

Fonte: Do autor.

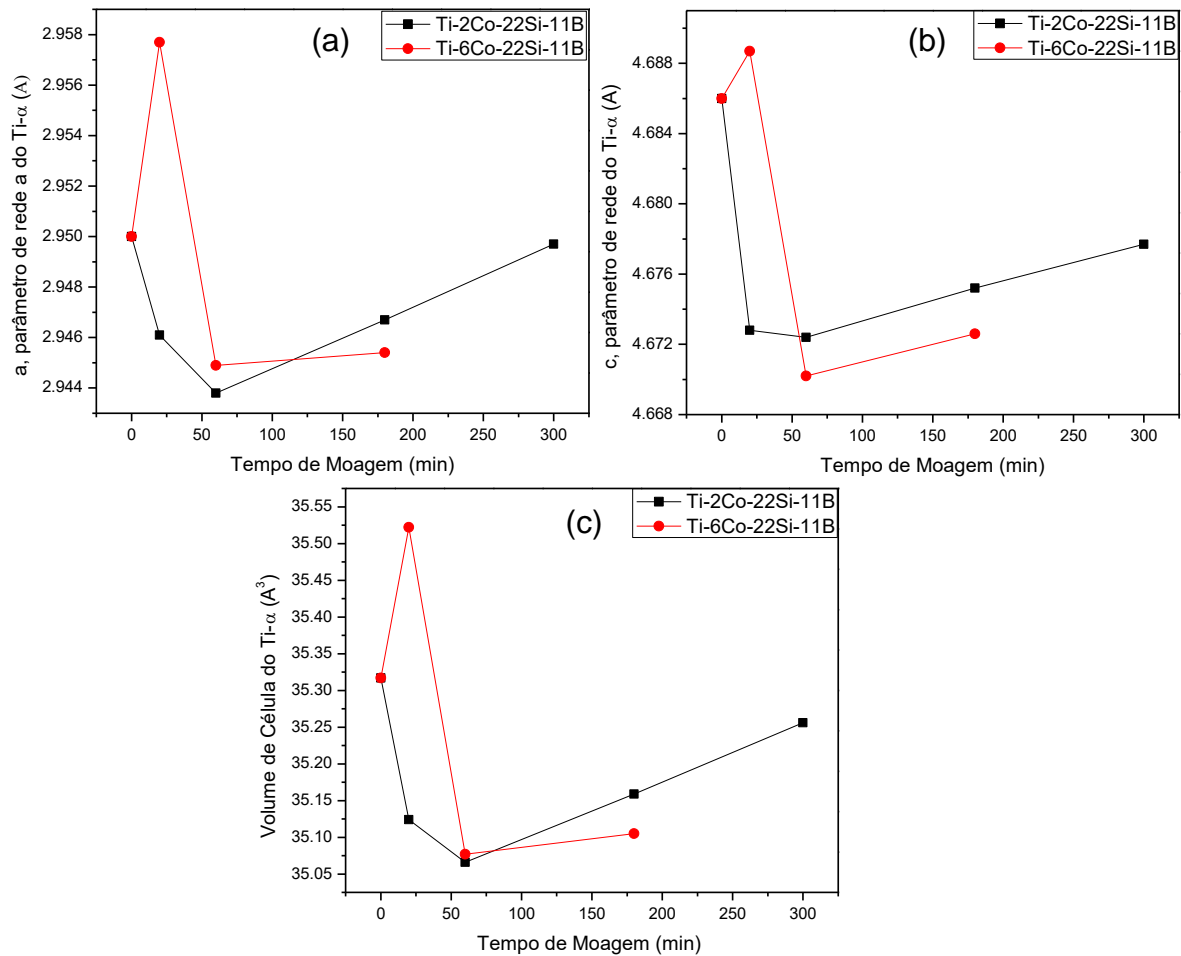


Figura 13 – Efeitos da adição de cobalto e do tempo de moagem nos (a,b) parâmetros de rede e no (c) volume de célula do Ti-α em misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B.

Fonte: Do autor.

As figuras 14 e 15 mostram as micrografias de MEV das partículas de pós de Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B, respectivamente. Para ambas as misturas de pós, os resultados indicaram que os tamanhos das partículas foram aumentados em pós moídos até 180 min, os quais foram posteriormente reduzidos após moagem por 300 min. Esse efeito foi mais pronunciado com o aumento da quantidade de cobalto na mistura de pós reagente, o que está relacionado com a formação de Ti_5Si_3 , com características frágeis. Independentemente da

quantidade de cobalto na mistura de pós, foi notada a presença de partículas com morfologia arredondada em pós moídos por 300 min.

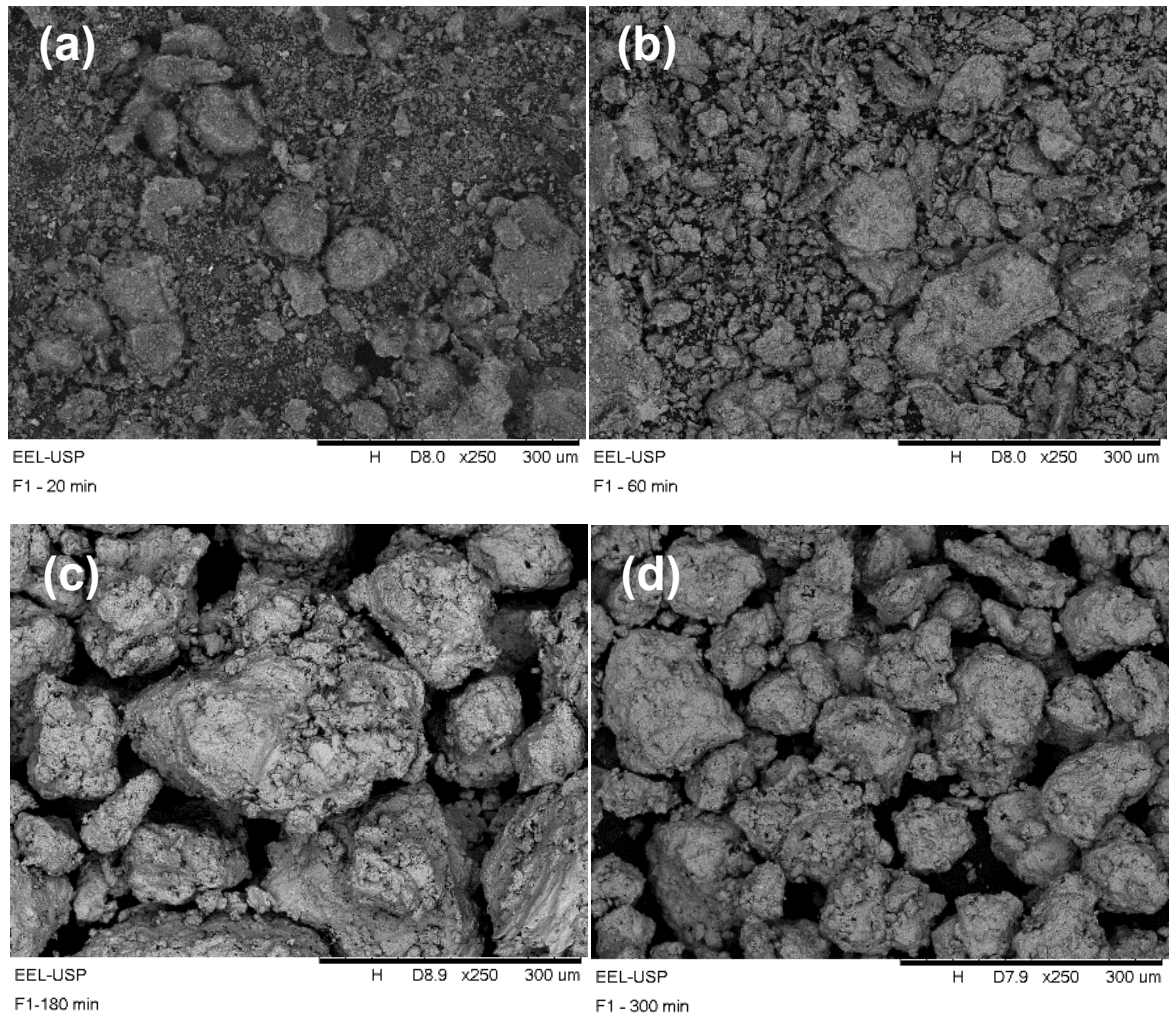


Figura 14 – Imagens de MEV das misturas de pós de Ti-2Co-22Si-11B produzidos por diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min, (c) 180 min, (d) 300 min.

Fonte: Do autor.

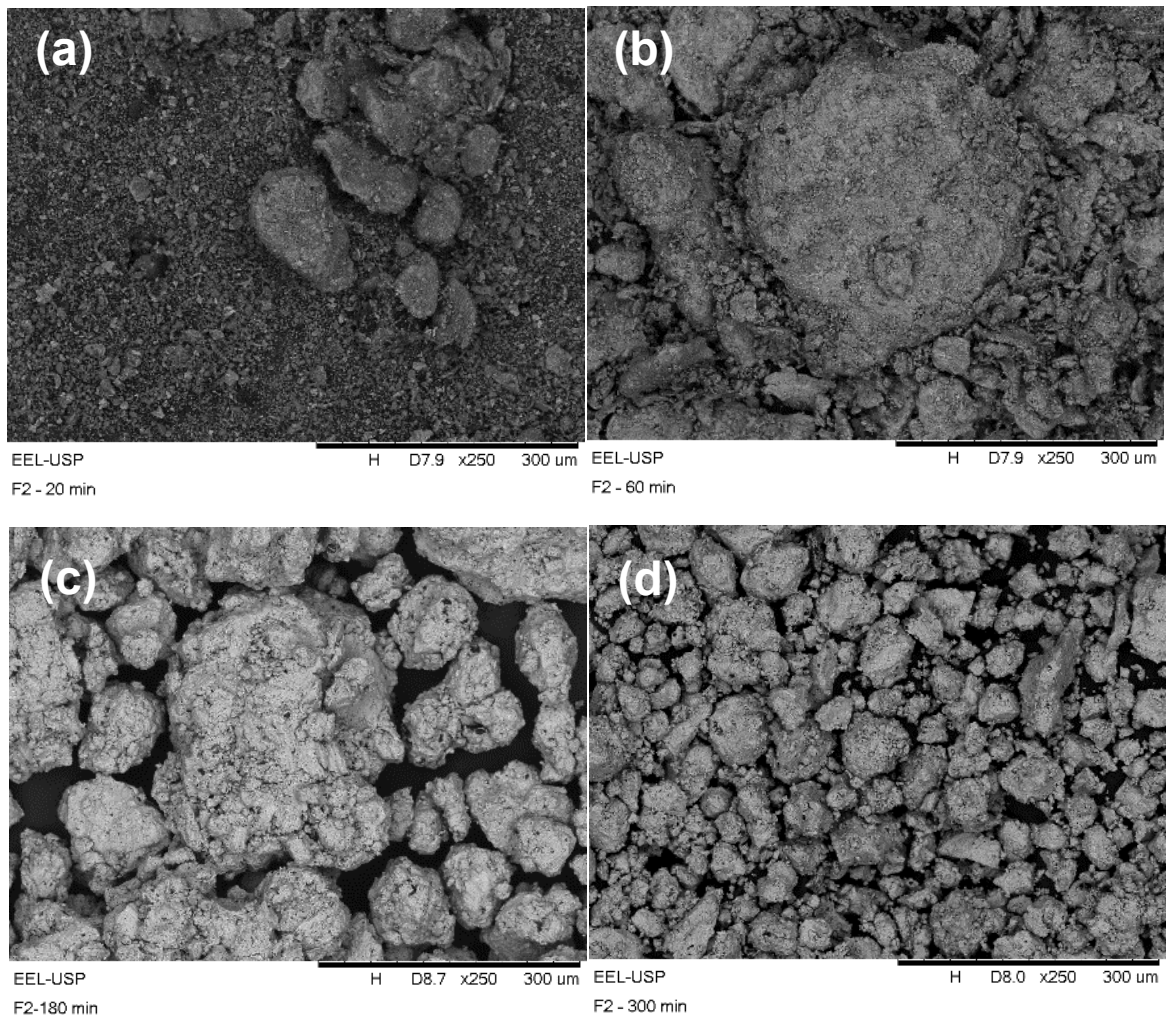


Figura 15 – Imagens de MEV das misturas de pós de Ti-6Co-22Si-11B produzidos por diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min, (c) 180 min, (d) 300 min.

Fonte: Do autor.

6.2 Sinterização a plasma e caracterização microestrutural das ligas Ti-Co-Si-B

A figura 16 mostra os difratogramas de raios X das ligas Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B produzidas por sinterização a plasma, a partir de misturas processadas por diferentes tempos de moagem, os quais indicaram a presença majoritária de picos de $Ti_5Si_3/TiB/Ti_6Si_2B$. Foi notado um pico intenso localizado próximo de $2\theta=26,6^\circ$ no difratograma de raios X da mistura de pós de Ti-2Co-22Si-11B moída por 20 min, o qual pode estar relacionado com a orientação cristalográfica preferencial do plano (110) da fase

Ti_6Si_2B . Deve ser destacado que as medidas foram realizadas com amostras monolíticas (apenas lixadas) e que foram avaliadas todas as fichas disponíveis de fases dos sistemas O-Ti [52] e Co-Ti [18], além das fichas das matérias-primas utilizadas, sem qualquer indexação dos picos presentes nessa faixa angular.

Os detalhes sobre a indexação dos difratogramas de raios X das ligas Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 60 min e 300 min de moagem e subsequente sinterização a plasma estão mostrados nas figuras 17 e 18, respectivamente. Conforme já discutido, ambas as ligas indicaram a presença de picos majoritários de Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB. Pode ser notado que a intensidade dos picos de Ti_6Si_2B foi reduzida enquanto os picos de Ti_5Si_3 ficaram mais intensos com o aumento da quantidade de cobalto na composição nominal da liga. No caso da liga Ti-6Co-22Si-11B previamente moída por 60 min e 300 min, a fase CoTi foi também indexada.

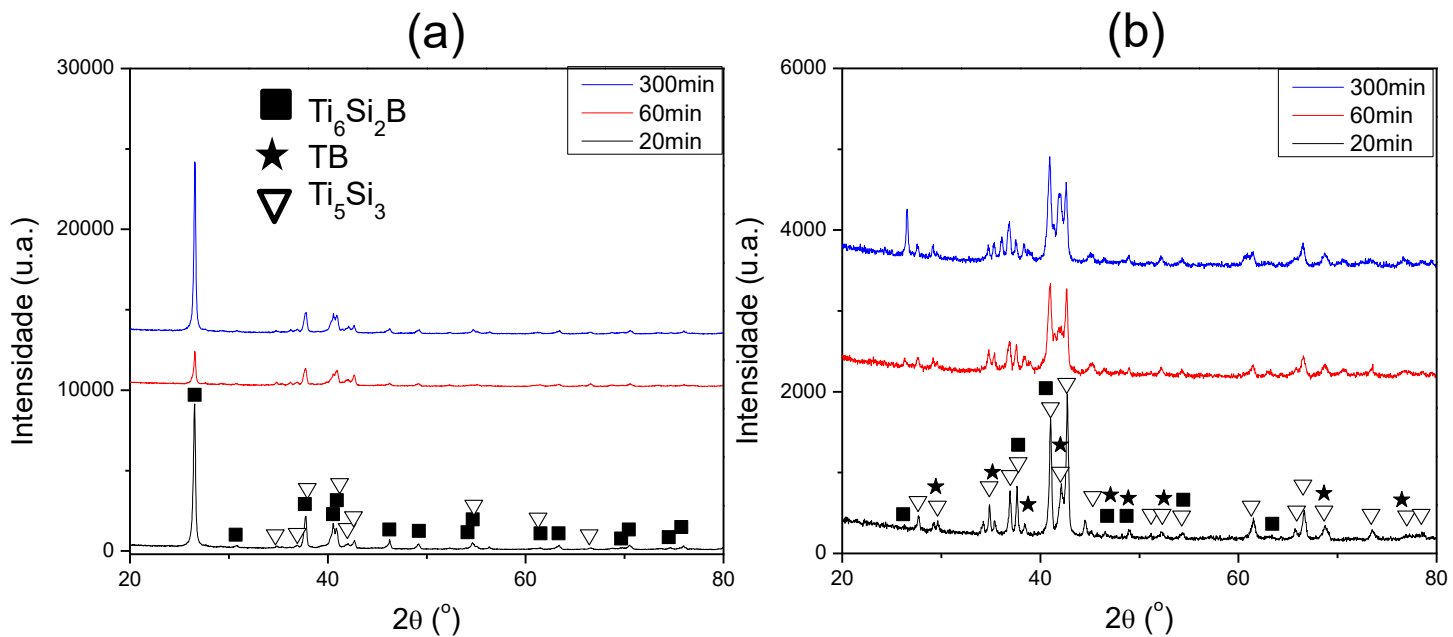


Figura 16 – Difratograma de raios X das ligas (a) Ti-2Co-22Si-11B e (b) Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 20 min., 60 min. e 300 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

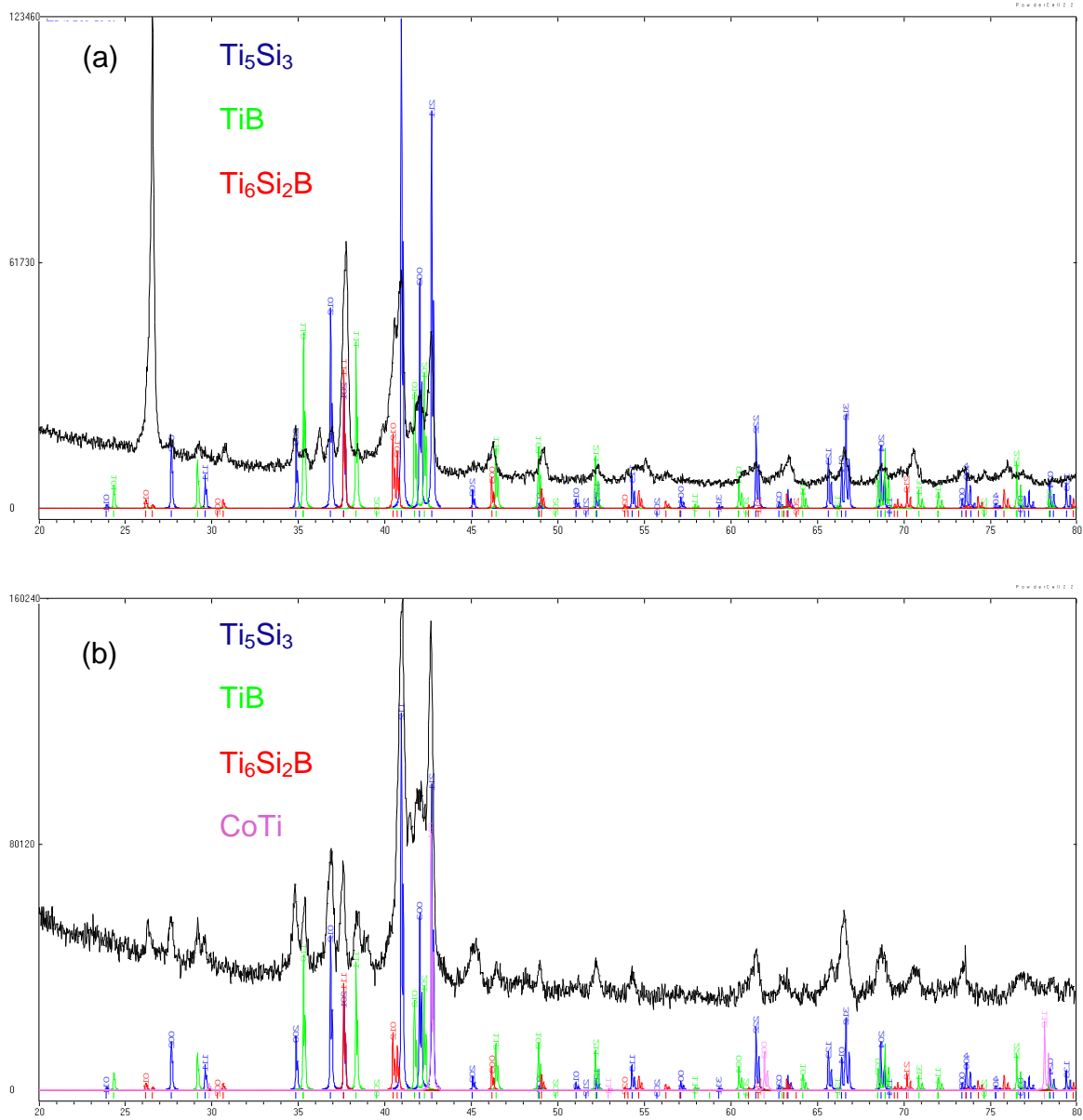


Figura 17 - Difratoformas de raios X das ligas (a) Ti-2Co-22Si-11B e (b) Ti-6Co-22Si-11B

produzidas após 60 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

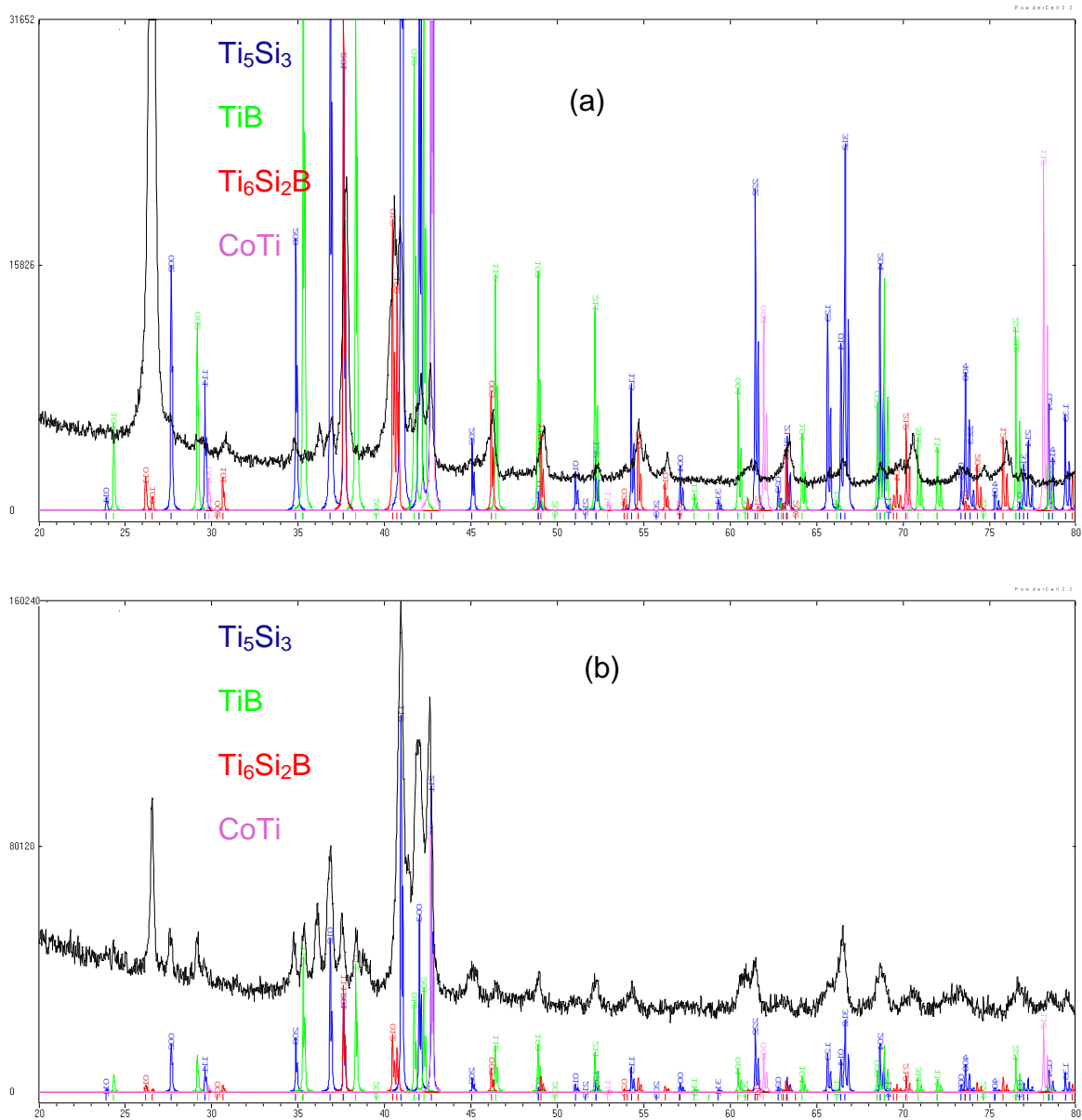


Figura 18 - Difratomogramas de raios X das ligas (a) Ti-2Co-22Si-11B e (b) Ti-6Co-22Si-11B produzidas após moagem por 300 min. e sinterizadas a plasma.

Fonte: Do autor.

As imagens obtidas por microscopia óptica das ligas Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B moídas por 20 min e sinterizadas a plasma estão apresentadas na figura 19. Ambas as ligas apresentaram microestruturas densas contendo zonas de reações e matrizes formadas por estruturas de grãos. Foi notada que a presença das zonas de reações está relacionada com

a presença de partículas grosseiras dos materiais de partida, o que propicia a formação de pares de difusão.

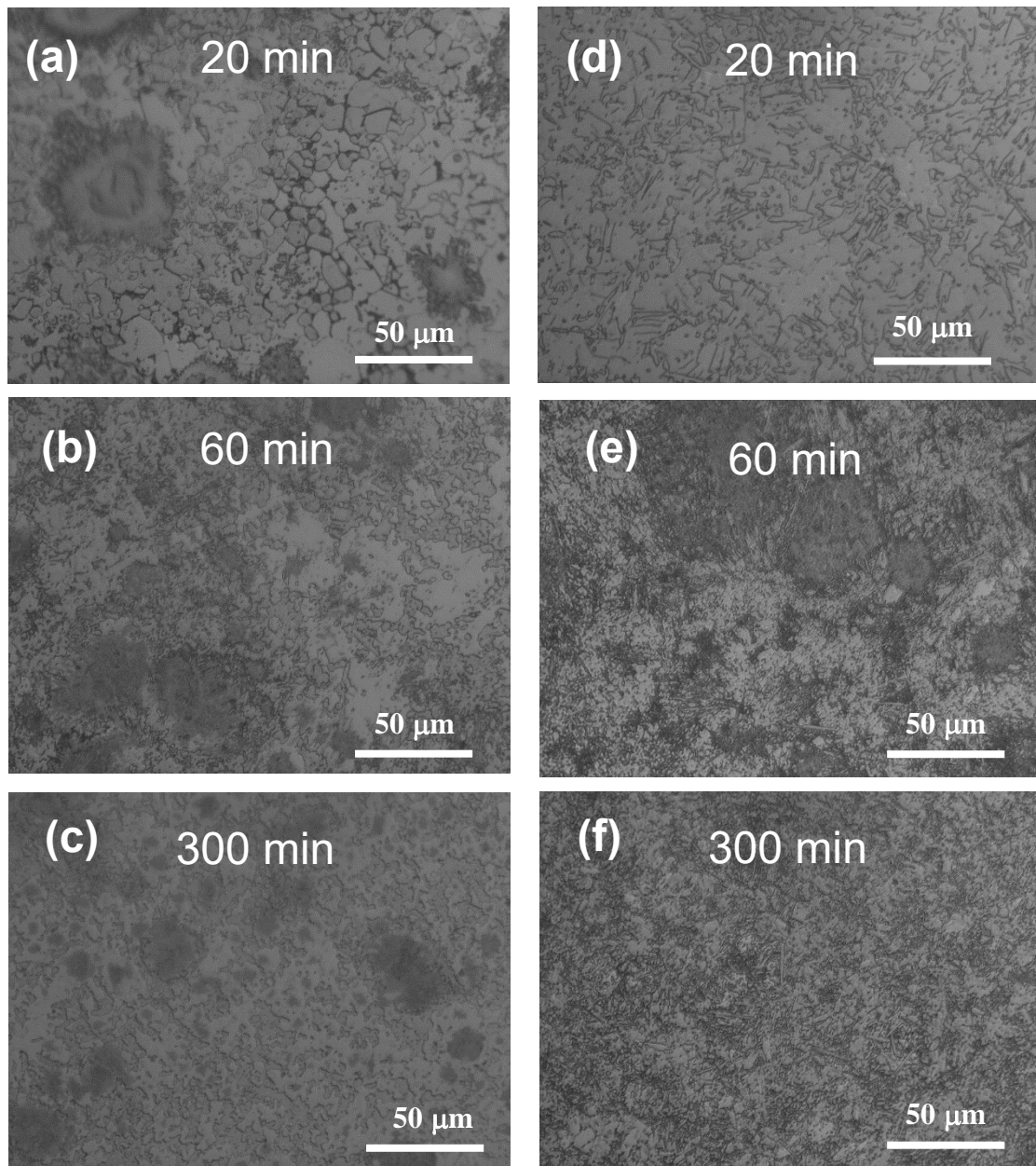


Figura 19 - Imagens de microscopia óptica das ligas (a-c) Ti-2Co-22Si-11B e (d-f)

Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 20 min., 60 min. e 300 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

As micrografias de MEV obtidas no modo de elétrons retroespalhados das ligas Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B produzidas após sinterização a plasma e a partir de diferentes tempos

de moagem estão mostradas nas figuras 20 e 21, respectivamente. As ligas apresentaram microestruturas densas e contendo uma pequena quantidade de poros. Apesar dos tempos curtos de moagem (20 min) e de sinterização (12 min), os mecanismos de difusão atômica aconteceram e diferentes fases foram formadas nas microestruturas dessas ligas: Ti, Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB. Com o aumento do tempo de moagem até 300 min, o cobalto ficou preferencialmente dissolvido na fase TiB e em regiões brancas. No caso da liga Ti-6Co-22Si-11B, foi também identificada a presença de trincas que são normalmente relacionadas com o Ti_5Si_3 , devidos seus elevados coeficientes de expansão térmica (alta anisotropia cristalográfica) quando comparado com o titânio [11]. A fase Tiss (ss – solução sólida) dissolvendo silício e cobalto foi também identificada na microestrutura dessa liga moída por 20 min. Da mesma forma, a fase ternária Ti_6Si_2B não foi identificada na microestrutura das ligas Ti-6Co-22Si-11B previamente moídas por 60 e 300 min, enquanto que o cobalto ficou dissolvido no TiB e em regiões brancas.

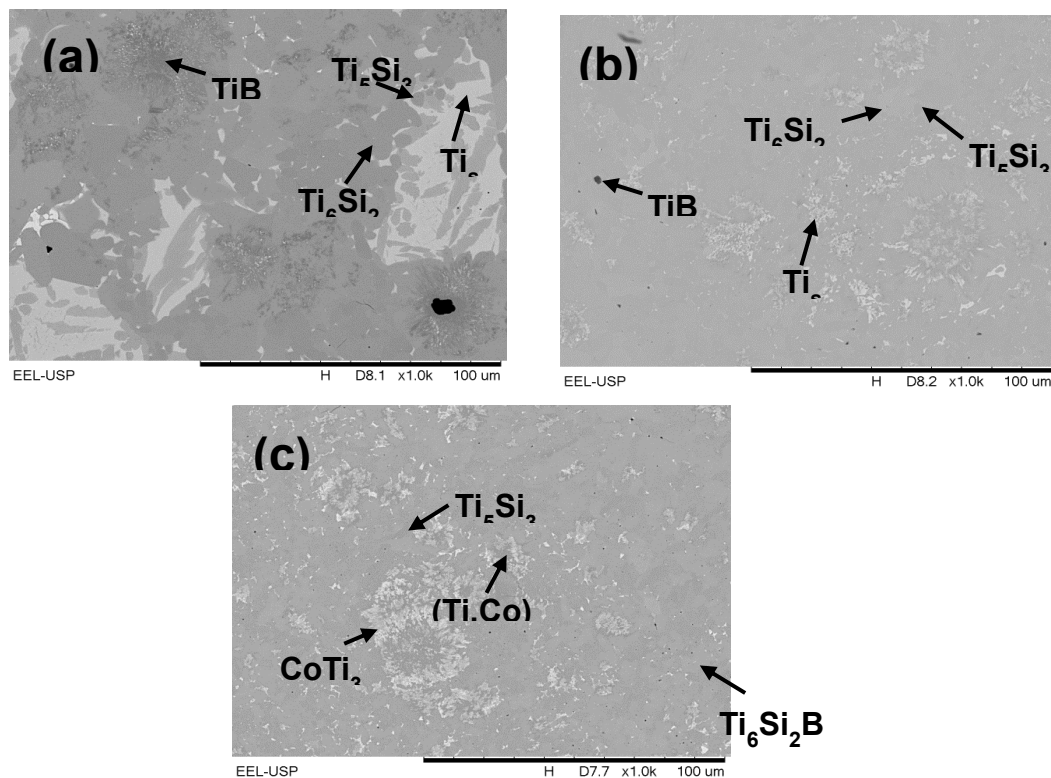


Figura 20 - Imagens de MEV da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após sinterização a plasma (1100oC por 12 min e 20 MPa) e diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min e (c) 300 min

Fonte: Do autor.

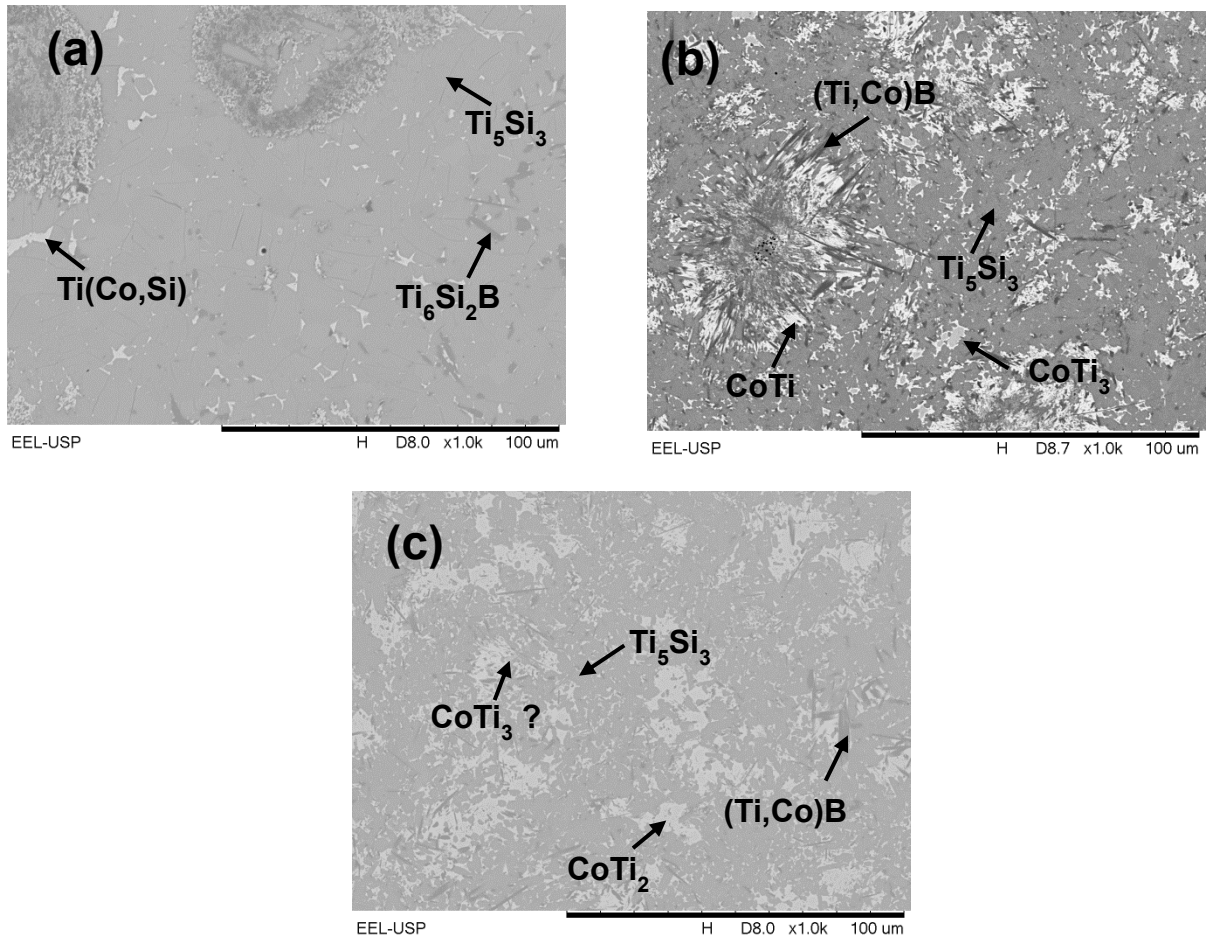


Figura 21 - Imagens de MEV da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após sinterização a plasma (1100°C por 12 min e 20 MPa) e após diferentes tempos de moagem: (a) 20 min, (b) 60 min e (c) 300 min

Fonte: Do autor.

O mapeamento de raios X das ligas Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B produzidas após 20 min de moagem seguido de sinterização a plasma estão mostradas nas figuras 22 e 23, respectivamente. As regiões mais claras (incluindo as zonas de reações e outras localizadas nas matrizes) apresentaram maiores teores de cobalto, boro e titânio, quando comparado com outras regiões vizinhas. Ainda, os resultados revelaram que as regiões ricas em silício estão localizadas ao redor dessas regiões mais claras.

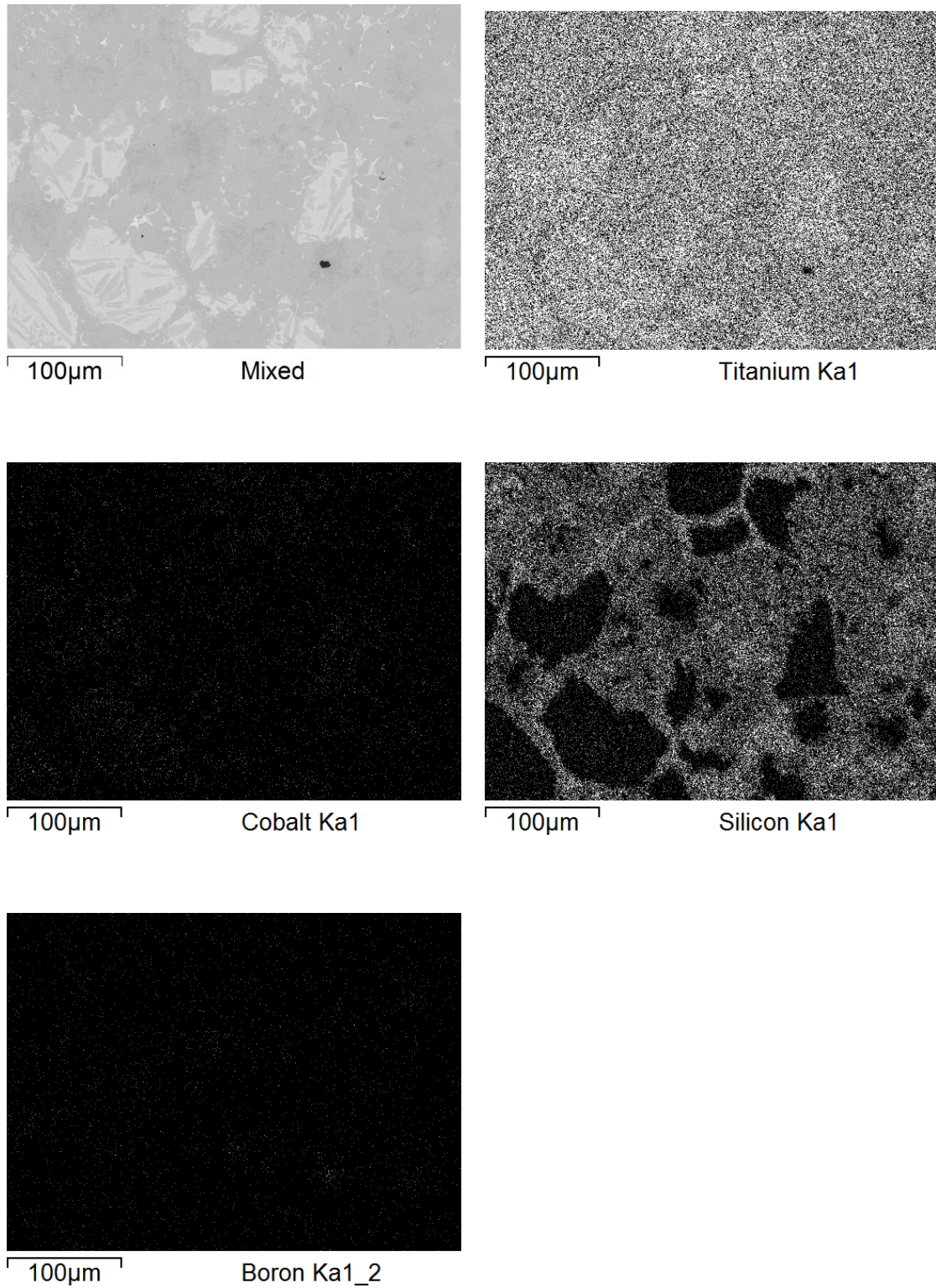


Figura 22 - Mapeamento de raios X realizado em termos de Ti, Co, Si e B, de uma região típica da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após 20 min. de moagem e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

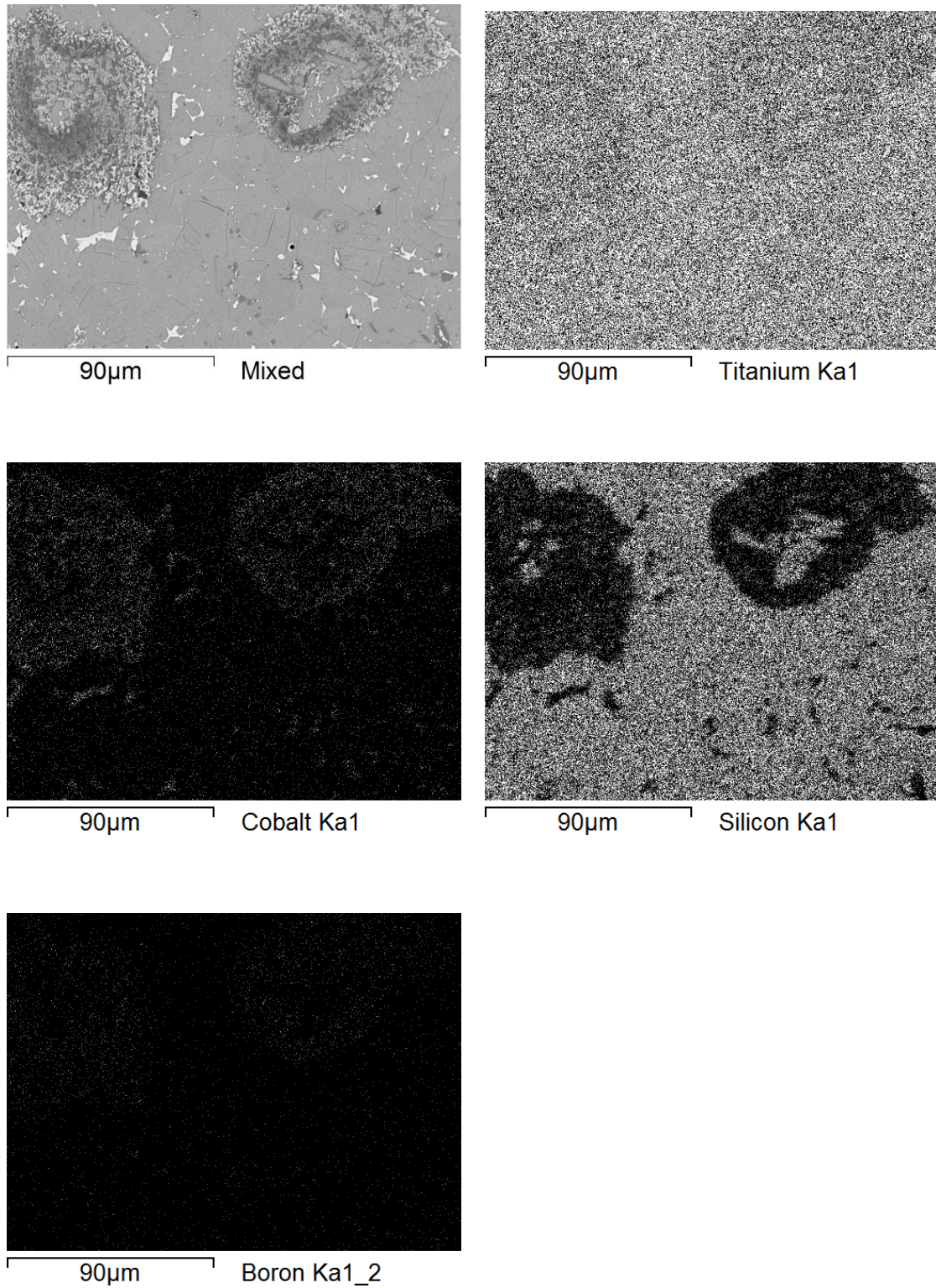


Figura 23 - Mapeamento de raios X realizado em termos de Ti, Co, Si e B, de uma região típica da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após 20 min de moagem e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

As Tabelas 3 e 4 mostram os teores típicos de Ti, Co e Si medidos por EDS, de fases encontradas nas microestruturas das ligas Ti-2Co-22Si-11B e Ti-6Co-22Si-11B moídas por 20 min e sinterizadas a plasma. Em concordância com os resultados encontrados por DRX, as seguintes fases foram detectadas por EDS na microestrutura dessas ligas, respectivamente: Ti/TiB/Ti₆Si₂B/Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B/Ti₅Si₃. No caso da liga Ti-2Co-22Si-11B, a fase ternária indicou maiores teores de cobalto em regiões mais claras, enquanto que o Ti₆Si₂B e o Ti₅Si₃ dissolveram teores de até 1,7 e 0,6 %-at. Co, respectivamente. Regiões ricas em cobalto e silício com teores acima da solubilidade sólida sob condições de equilíbrio foram também identificadas, o que pode estar relacionado com a presença e a quantificação elementar de fases vizinhas e ricas em cobalto, com pequenas dimensões. Todavia, os teores elementares da amostra (indicado na Tabela como global) ficaram próximos da composição nominal da liga.

Tabela 3 - Teores de Ti, Co e Si (%-at.) medidos por EDS das fases presentes em região típica da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após 20 min de moagem e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti (%-at.)	Si (%-at.)	Co (%-at.)
TiB	98,146 - 94,292	1,657 - 5,708	0,197 - 0
Ti	97,981 - 93019	1,692 - 3,728	0,327 - 3,253
Ti₆Si₂B	77,123 - 72,22	21,583 -27,499	5,044* - 0,773
Ti₅Si₃	68,031	31,417	0,552
ND	89,219 - 89,842	2,755 - 5,527	8,026 - 4,63
Global	75,523	22,812	1,665

* Teores acima daqueles encontrados em condições de equilíbrio termodinâmico.

ND...não determinada.

Fonte: Do autor

No caso da liga Ti-6Co-22Si-11B, o Ti₆Si₂B e o Ti₅Si₃ dissolveram até 0,5 e 1,7 %-at. Co, respectivamente, enquanto que a fase CoTi dissolveu cerca de 4,6 %-at (Tabela 4). Maiores

teores de silício foram detectados nas regiões mais claras da microestrutura dessa liga, enquanto que a composição química da área analisada indicou teores de Si ligeiramente acima da composição nominal, o que pode ter contribuído para aumentar a concentração de cobalto nessas regiões.

Tabela 4- Teores de Ti, Co e Si (%-at.) medidos por EDS das fases presentes em região típica da liga Ti-6Co-22Si-11B sinterizada a plasma e previamente moída por 20 min.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Co
Ti₆Si₂B	82,315	17,199	0,486
Ti₅Si₃	61,444 - 63,161	36,817 - 35,532	1,739 - 1,308
CoTi	52,248 - 54,114	4,733 - 4,621	43,019 - 41,265
Global	65,579	29,337	5,084

Fonte: Do autor.

O mapeamento de raios X da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min e subsequente sinterização a plasma está mostrado na figura 24 e indica as mesmas tendências observadas para a liga processada por 20 e 60 min. de moagem; ou seja, as regiões mais escuras são ricas em boro enquanto que as regiões cinzas e outras mais claras são ricas em silício e cobalto, respectivamente.

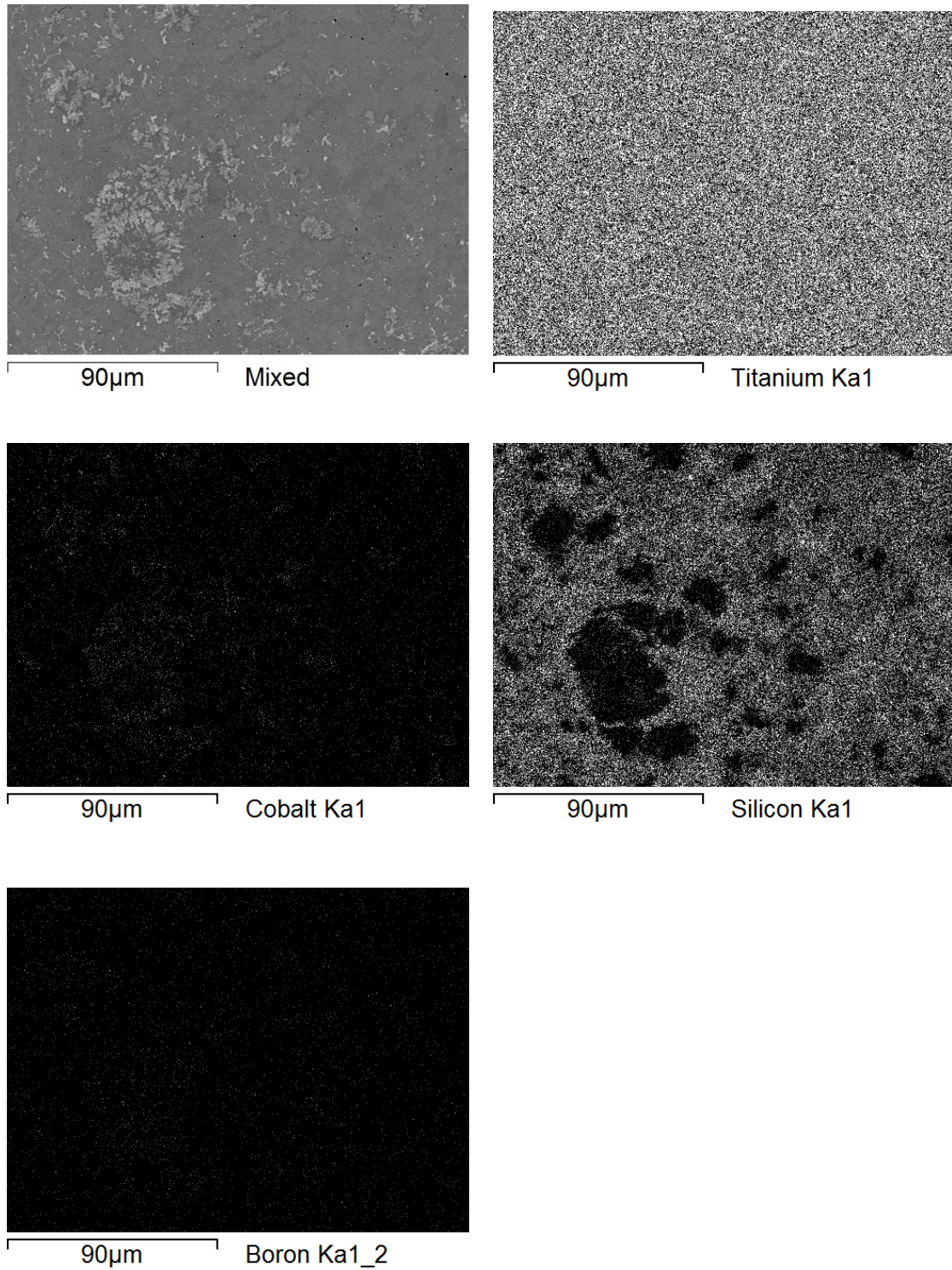


Figura 24 - Mapeamento de raios X da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

Os teores de Ti, Co e Si das fases presentes na microestrutura da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após 300 min de moagem e subsequente sinterização a plasma estão apresentados na Tabela 5. Os resultados indicaram que o Ti_6Si_2B e o Ti_5Si_3 dissolveram teores de cobalto inferiores a 1 %-at. Contudo, teores próximos de 2,7 %-at. foram medidos em regiões (cinza mais claro) e relacionados com a fase ternária. As medidas de EDS de uma região significativa da amostra indicaram que os teores de silício e de cobalto ficaram próximos daqueles da composição nominal da liga. A região mais clara apresentou teores próximos de 20-25 %-at, sugerindo que a fase Co_2Ti_3 ou $CoTi_3$ pode ter sido formada nessa liga quaternária. Entretanto, o diagrama de fases do sistema Co-Ti indica que a fase intermediária mais rica em titânio é $CoTi_2$ [38]. Assim, algumas hipóteses que poderiam justificar tais resultados: (i) as medidas foram influenciadas pelas fases vizinhas e pobres em cobalto; (ii) uma fase estabilizada por silício; (iii) condições fora das condições de equilíbrio. Entretanto, deve ser ressaltado que regiões com dimensões bidimensionais superiores a 5 mm foram selecionadas, minimizando o efeito de quantificação de regiões vizinhas. Todavia, menores distâncias atômicas deveriam ser necessárias para a obtenção de microestruturas de equilíbrio a partir do material produzido com um maior tempo de moagem (300 min) e superior homogeneização química e refinamento microestrutural.

Tabela 5 – Teores de Ti, Co e Si (%-at.) das fases formadas na microestrutura da liga Ti-2Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Co
Ti_6Si_2B	74,532 - 72,302	25,447 - 24,973 (branco)	0,021 - 2,725
Ti_5Si_3	62,978	36,195	0,827
ND	81,702 - 77,413	1,562 - 2,032	16,736 - 20,555
Global	71,702	26,421	1,877

ND...não determinada.

Fonte: Do autor.

O mapeamento de raios X da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após 300 min de moagem e subsequente sinterização a plasma está mostrado na figura 25. Os resultados confirmaram que os maiores teores de silício e cobalto estão presentes nas regiões cinzas e claras, respectivamente.

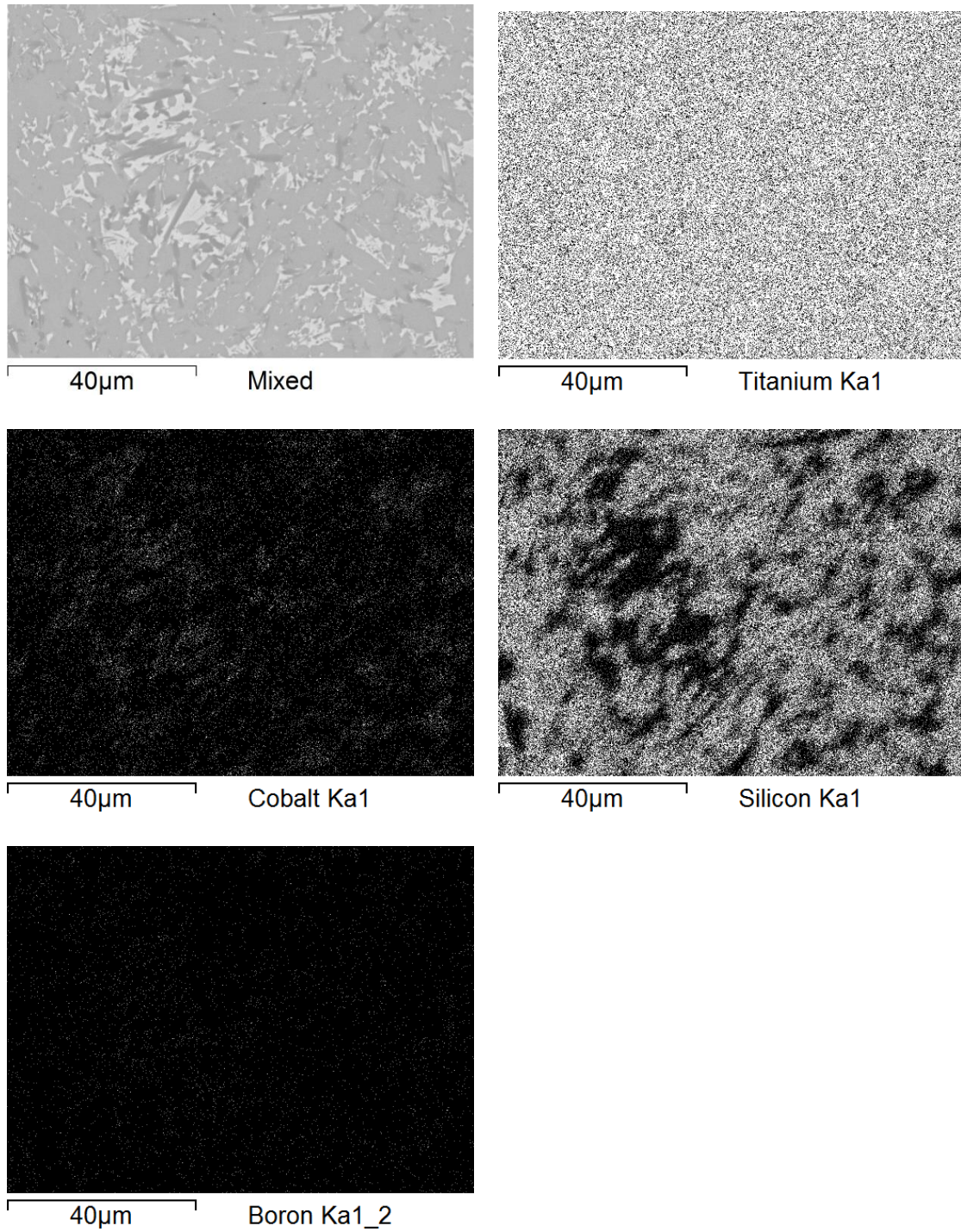


Figura 25 - Mapeamento de raios X da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e sinterizada a plasma.

Fonte: Do autor.

Os resultados das análises de EDS de fases presentes na microestrutura da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após 300 min de moagem e subsequente sinterização a plasma estão mostrados na Tabela 6. Ao contrário do que foi identificado no difratograma de raios X dessa liga, os teores de silício medidos a partir de diferentes regiões cinzas, com diferentes tonalidades, não foram relacionados com a fase Ti_6Si_2B , enquanto que o Ti_5Si_3 dissolveu entre 1,9 e 4,2 %-at. Co. De acordo com as medidas de EDS realizadas em regiões escuras, os precipitados de TiB dissolveram entre 0,9 e 2,6 %-at. Co. No entanto, os teores de Si e Co dessas regiões podem ter tido a contribuição de regiões vizinhas, tendo em vista que os boretos tendem a dissolver pequenas quantidades de silício [1]. A fase $CoTi_2$ foi identificada nas regiões mais claras enquanto que outra fase desconhecida com teores próximos da estequiometria de $CoTi_3$ (dissolvendo entre 1,8-2 %-at. Si) foi medida nas regiões claras. No entanto, conforme mencionado anteriormente, a fase intermediária mais rica em titânio do sistema Co-Ti é $CoTi_2$ [38].

Tabela 6 – Teores de Ti, Co e Si (%-at.) das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Co-22Si-11B produzida após sinterizada a plasma e prévia moagem por 300 min.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Co
TiB	97,77 - 91,839	1,053 - 5,489	1,176 - 2,672
Ti₅Si₃	62,891 - 65,153	35,714 - 30,619	1,935 - 4,228
ND	74,881 - 78,542	2,072 - 2,094	23,047 - 19,364
CoTi₂	69,479 - 67,687	4,36 - 16,736	26,161 - 15,576

ND...não determinada.

Fonte: Do autor.

6.3 Moagem de alta energia das misturas de pós de Ti-Zn-Si-B

A figura 26 mostra os difratogramas de raios X das misturas de pós de (a,b) Ti-2Zn-22Si-11B e (c,d) Ti-6Zn-22Si-11B após diferentes tempos de moagem. Em (b) e (d), os detalhes dos picos principais do Ti- α . Quando comparado com os resultados das misturas de pós de Ti-Co-Si-B, foi notado comportamento similar durante a moagem de misturas de pós de Ti-Zn-Si-B; ou seja, ocorreu uma diminuição da intensidade dos picos de titânio, do silício e do zinco com o aumento do tempo de moagem. Para ambas as misturas de pós moídas por 180 min, os resultados de difração de raios X indicaram a ausência de picos de zinco, sugerindo que átomos desse elemento foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio. De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Zn, o titânio dissolve até 6 %-at. Zn [34]. Picos pouco intensos de silício podem ser ainda notados em pós de Ti-Zn-Si-B moídos por 300 min. Ao contrário do que foi observado nos pós de Ti-Co-Si-B, não foi notada a presença de picos de fases intermetálicas em pós de Ti-Zn-Si-B moídos por 300 min. De forma semelhante, os picos de titânio foram deslocados para a direção de maiores ângulos de difração com o aumento do tempo de moagem.

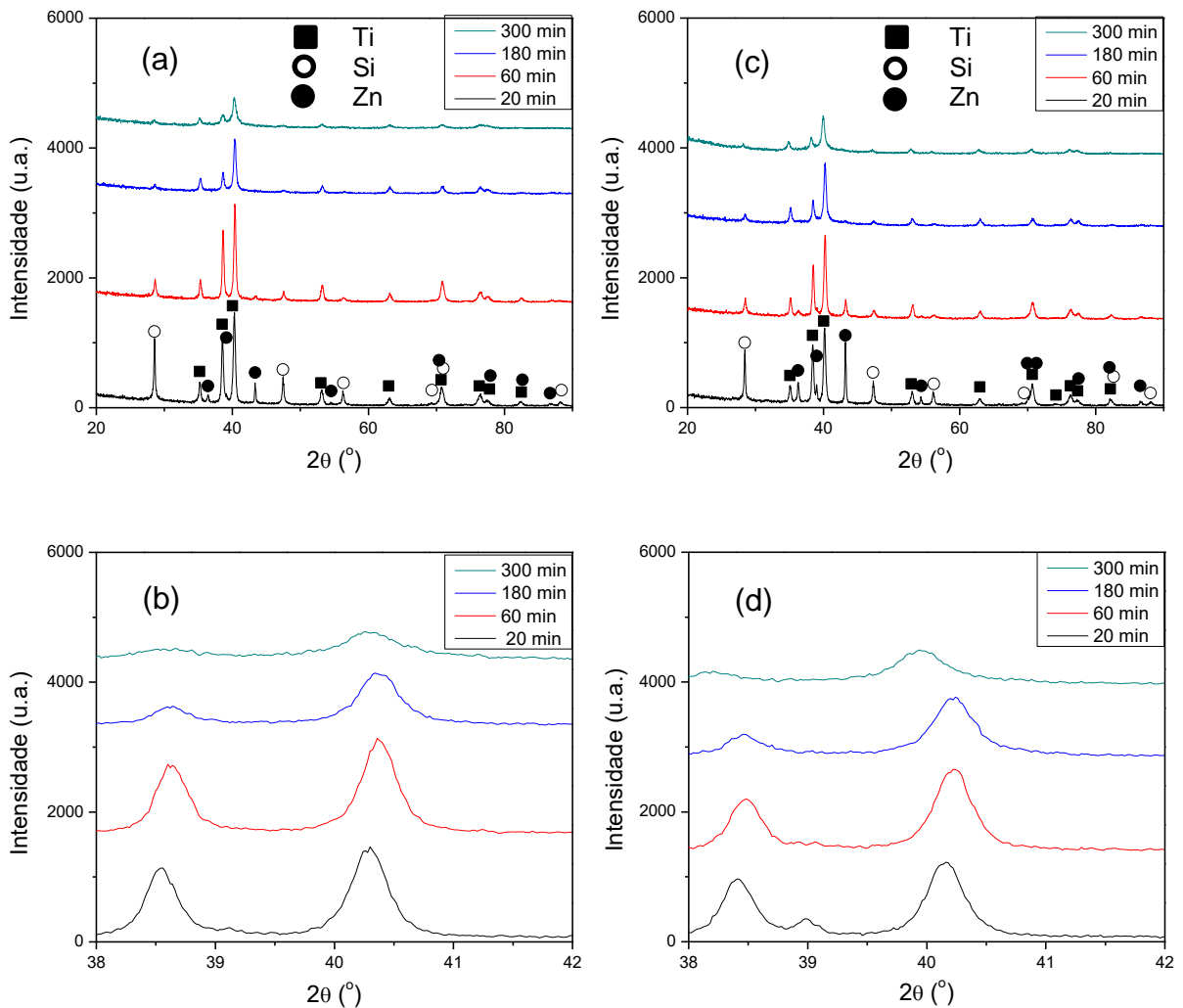


Figura 26 – Difratomogramas de raios X das misturas de pós de (a,b) Ti-2Zn-22Si-11B e (c,d) Ti-6Zn-22Si-11B após diferentes tempos de moagem. Em (b) e (d), os detalhes dos picos principais do Ti- α .

Fonte: Do autor.

Os valores da largura máxima à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B moídas por diferentes tempos estão mostrados na Tabela 7 e ilustrados na figura 27. Exceto pelos pós de Ti-2Zn-22Si-11B moídos por 60 min, pode ser notado que ocorreu um aumento dos valores de FWHM do pico de Ti- α com o aumento do tempo de moagem. Como já foi mencionado anteriormente, este fato está relacionado com a deformação plástica e a dissolução atômica ocorrida na estrutura cristalina ocorrida durante a moagem. Da mesma

forma do que foi observado em ligas Ti-2Co-22Si-11B, as misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B apresentaram maiores valores de FWHM devido aos mecanismos de deformação plástica e distorções cristalográficas mais acentuados. Ambas misturas de pós de Ti-Zn-Si-B indicaram que os picos do Ti- α foram deslocados para a direção de maiores ângulos de difração em pós-moídos até 180 min, e diminuíram em pós-moídos por 300 min. O zinco possui raios atômico e covalente de 134 pm e 122 pm, respectivamente. De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Zn [34], o titânio dissolve até 6 %-at. Zn. Provavelmente, esse fato está relacionado com a dissolução preferencial de átomos de silício e boro nos estágios iniciais de moagem e com a dissolução de zinco para tempos prolongados de moagem.

Tabela 7 – Valores da largura máxima à meia altura (FWHM) e do ângulo de difração (2θ) do pico principal do titânio em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B, para diferentes tempos de moagem.

Ti-2Zn-22Si-11B	2θ (°)	Desvio padrão (°)	FWHM (°)
20 min (0.99374)	40.29142	0.00165	0.36686
60 min (0.99416)	40.37498	0.00153	0.34822
180 min (0.99166)	40.37129	0.00196	0.39538
300 min (0.97655)	40.30561	0.00385	0.52154
Ti-6Zn-22Si-11B	2θ (°)	Desvio padrão (°)	FWHM (°)
20 min (0.99533)	40.15562	0.00142	0.35876
60 min (0.99549)	40.22113	0.0014	0.36296
180 min (0.99327)	40.22507	0.00175	0.38538
300 min (0.98913)	39.94905	0.00245	0.45978

Nota: a precisão do ajuste da função de Gauss utilizada para o refinamento da curva utilizada para a obtenção das medidas de 2θ e FWHM estão mostradas entre parênteses.

Fonte: Do autor.

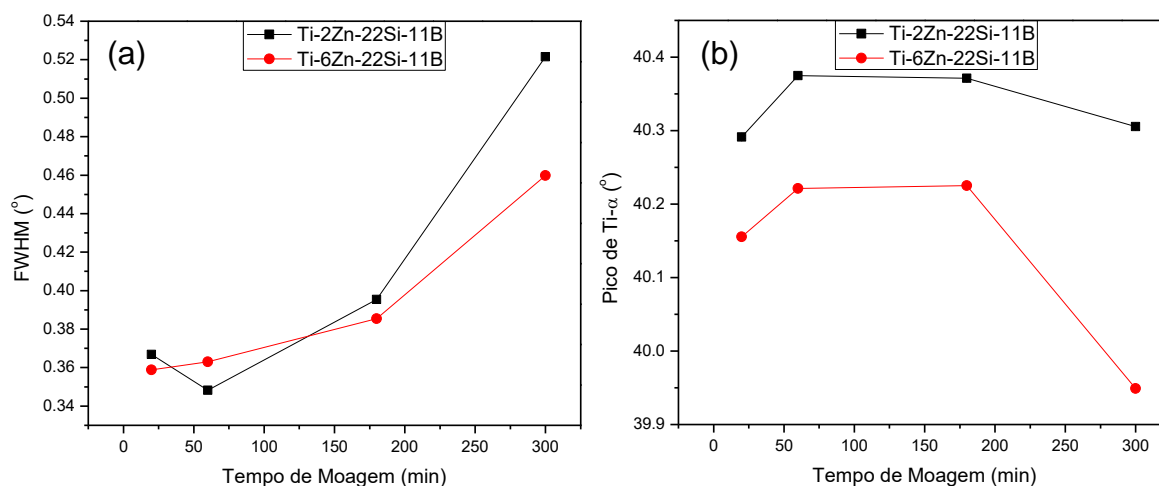


Figura 27 – Efeito da adição de zinco e do tempo de moagem (a) na largura máxima à meia altura (FWHM) e (b) no ângulo de difração (2θ) do pico principal do titânio em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B.

Fonte: Do autor.

A figura 28 mostra o efeito da adição de zinco e do tempo de moagem (a) nos parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B. No caso da mistura de pós de Ti-6Zn-22Si-11B, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária do Ti- α foram reduzidos com o aumento do tempo de moagem, indicando que átomos de Zn, Si e B foram dissolvidos durante moagem de alta energia. Em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B, esses valores foram inicialmente aumentados após moagem por 20 min e subsequentemente reduzidos em pós-moídos por 60 min e 180 min, quando comparado aos seus valores iniciais. Com o aumento do tempo de moagem, 300 min, esses valores ficaram próximos dos valores da estrutura considerada pura e isenta de deformação plástica, sugerindo que eventos de recuperação e/ou recristalização e/ou formação parcial e localizada de fases intermetálicas exotérmicas podem ter ocorrido, o que ocasiona a decomposição de defeitos e a redução do limite da solubilidade sólida estendida e reduzindo as distorções geradas na estrutura cristalina do Ti- α . Apesar dessa mistura de pós de Ti-2Zn-22Si-11B moída por 300 min apresentar maior valor de FWHM do que a mistura de Ti-6Zn-22Si-11B, esses resultados sugerem que a redução dos parâmetros de rede e do volume do Ti- α foi mais pronunciado devido ao aumento da adição de zinco na mistura de pós reagente.

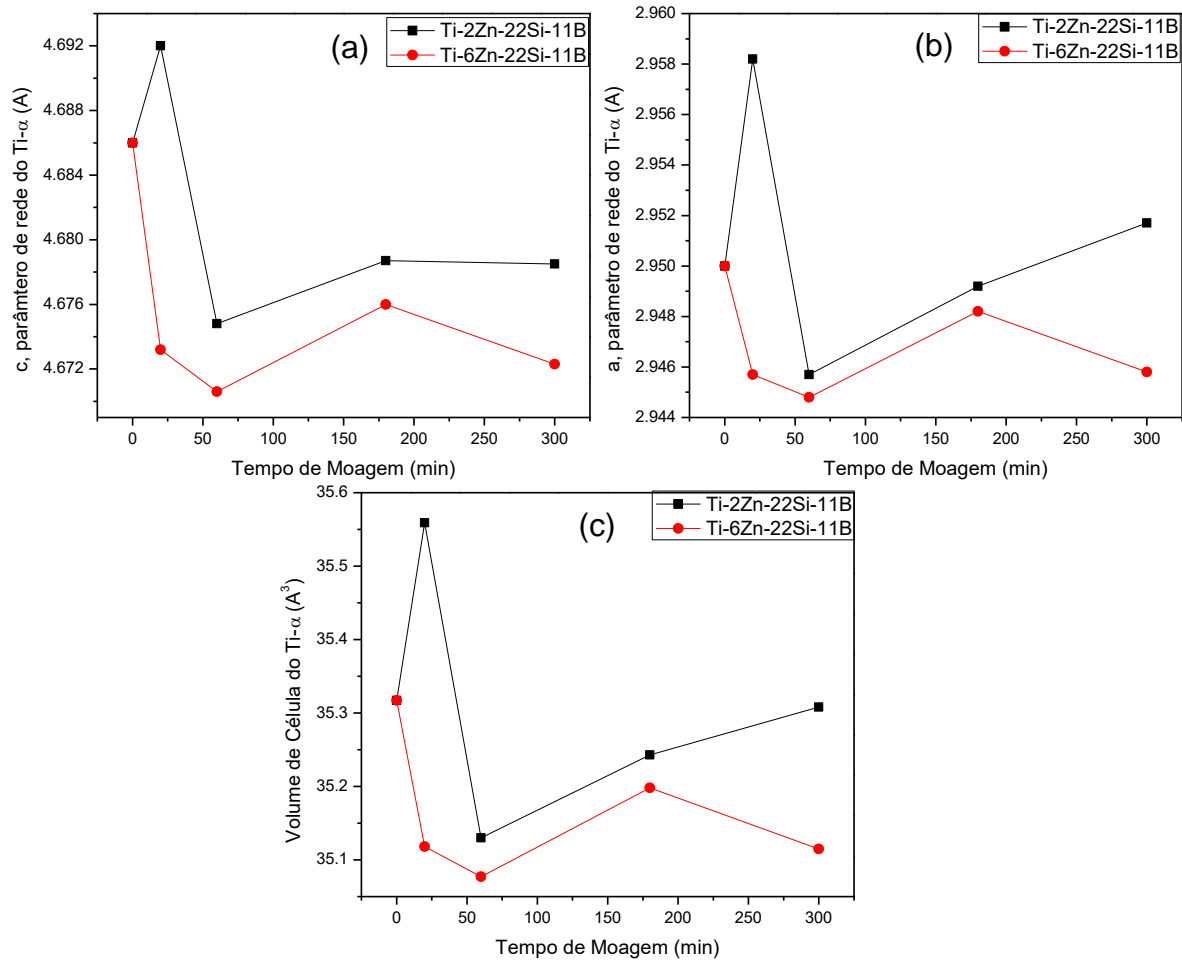


Figura 28 – Efeito da adição de zinco e do tempo de moagem (a,b) nos parâmetros de rede e (c) volume da célula unitária do Ti- α em misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B.

Fonte: Do autor.

As imagens de microscopia óptica das misturas de pós de Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B produzidos após diferentes tempos de moagem estão mostradas na figura 29. Semelhante ao notado durante o processamento das misturas de Ti-Co-Si-B, os tamanhos das partículas foram aumentados com o prolongamento do tempo de moagem até 180 min, sendo reduzidos após moagem de 300 min. Pode ser observada uma distribuição de tamanhos de partículas heterogêneas e a presença de partículas achatadas após 20 min de moagem, enquanto que a distribuição de tamanhos se tornou mais uniforme e o formato das partículas ficou arredondado após moagem por 300 min, sugerindo que os mecanismos de fratura ficaram mais acentuados do que os de soldagem a frio. Ainda, pode ser notada a presença de partículas contendo agregados durante todo o processo, o que é característico do processo com componentes dúcteis.

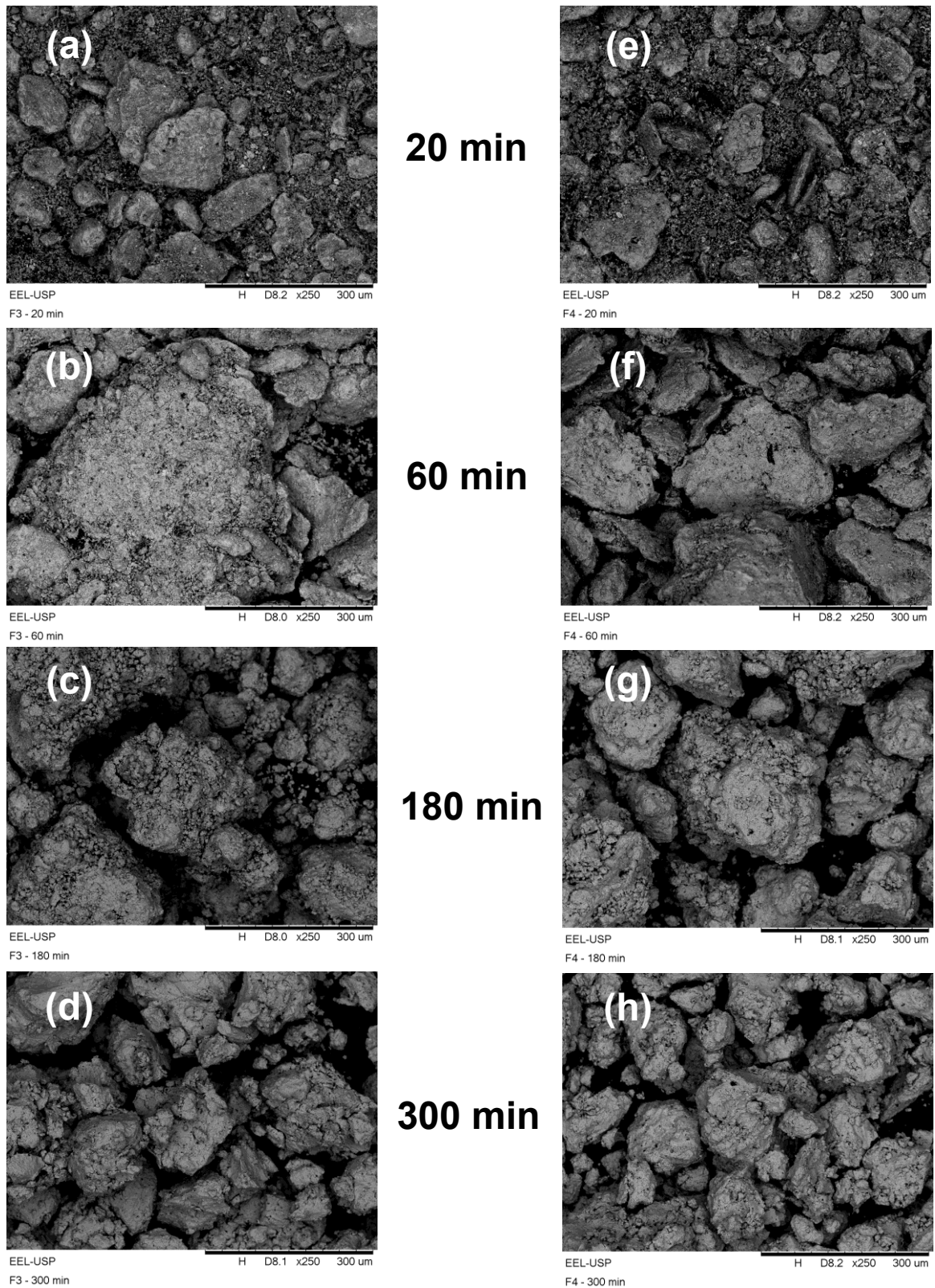


Figura 29 – Imagens de microscopia óptica das misturas de pós de (a-d) Ti-2Zn-22Si-11B e (e-h) Ti-6Zn-22Si-11B após diferentes tempos de moagem: (a, e) 20, (b, f) 60, (c, g) 180 e (d, h) 300 min

Fonte: Do autor.

A Figura 30 mostra os difratogramas de raios X das ligas Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B produzidas após diferentes tempos de moagem (20, 60, 180 e 300 min). Independentemente do tempo de moagem, as ligas apresentaram picos de Ti, Ti_5Si_3 , TiB e Ti_6Si_2B . Os picos de Ti e de Ti_5Si_3 ficaram deslocados para a direção de menores ângulos de difração, o que ficou mais pronunciado para as ligas contendo 6 %-at de zinco, sugerindo que átomos desse elemento ficaram dissolvidos preferencialmente na estrutura cristalina dessas fases. Ainda, foi notado o aumento da intensidade dos picos de TiB e Ti_5Si_3 e uma diminuição da intensidade relativa dos picos de Ti_6Si_2B com o aumento da quantidade de zinco na composição nominal da liga, sugerindo que a fase ternária é preferencialmente decomposta. Ainda, alguns outros picos de menor intensidade que não foram indexados com o aumento da quantidade de zinco na composição nominal da liga, sugerindo a existência de uma outra fase presente nas amostras. Da mesma forma do que foi observado em ligas Ti-Co-Si-B avaliadas nesse trabalho, foi identificado um pico intenso de Ti_6Si_2B relacionado com os planos cristalográficos (100) e (001), sugerindo que pode estar relacionado com uma orientação cristalográfica preferencial (texturização) promovida durante a sinterização a plasma.

As imagens de microscopia óptica das ligas Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B sinterizadas a plasma e previamente moídas por diferentes tempos de moagem estão mostradas na figura 31. Independentemente do tempo de moagem e da quantidade de zinco adicionada, as microestruturas das ligas revelaram uma pequena quantidade de poros, indicando que os parâmetros de processo foram eficientes para a densificação dos materiais. No entanto, as ligas previamente moídas por 20 min e 60 min apresentaram microestruturas grosseiras e a presença de colônias contendo grãos alongados (coloração branca), o que foi reduzido com o aumento da quantidade de zinco na composição nominal da liga. Microestruturas mais homogêneas foram encontradas em ligas previamente processadas por 180 min e 300 min devida a eficiência do processo de moagem. As ligas Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B produzidas após 60 min. de moagem indicaram regiões escuras e claras ricas em B e Zn, respectivamente,

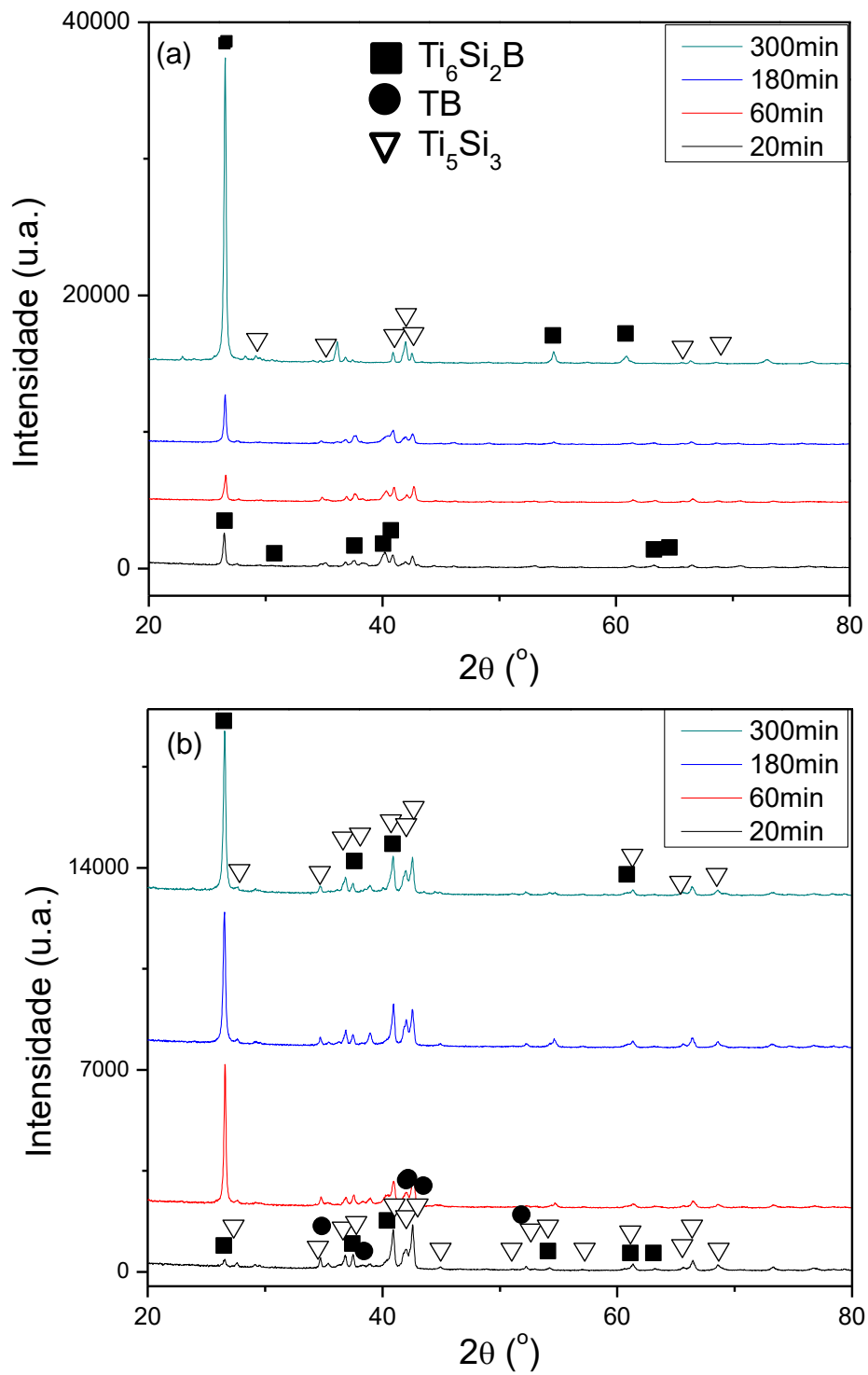


Figura 30 – Difratoogramas de raios X das ligas (a) Ti-2Zn-22Si-11B e (b) Ti-6Zn-22Si-11B produzidas após diferentes tempos de moagem.

Fonte: Do autor.

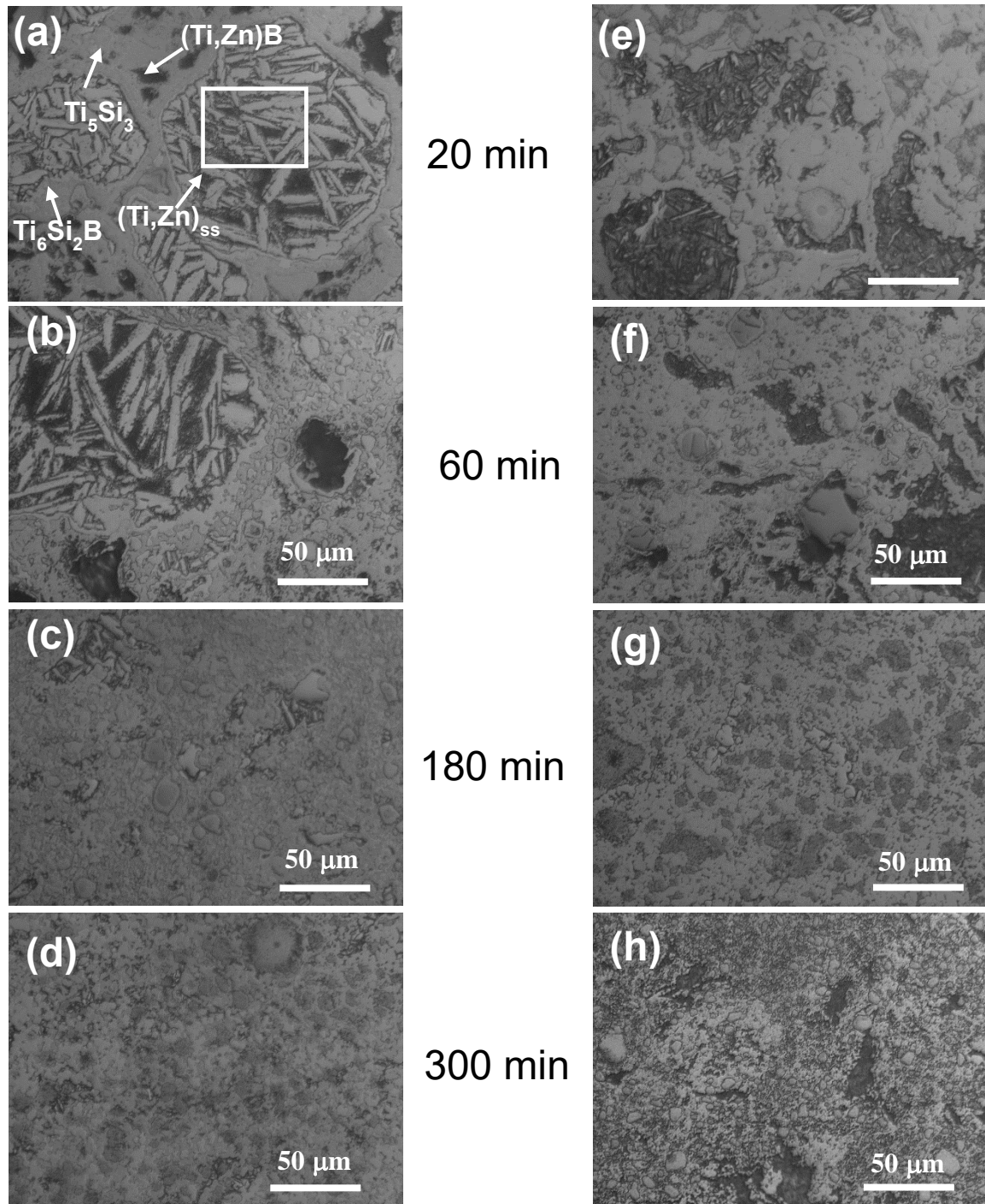


Figura 31 – Imagens obtidas por microscopia óptica das ligas (a-d) Ti-2Zn-22Si-11B e (e-h) Ti-6Zn-22Si-11B sinterizadas a plasma a partir de diferentes tempos de moagem: (a, e) 20 min., (b, f) 60 min, (c, g) 180 min e (d, h) 300 min.

Fonte: Do autor.

As imagens de MEV das ligas Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B sinterizadas a plasma a partir de diferentes tempos de moagem estão apresentadas na figura 32. De acordo com as observações feitas por microscopia óptica, as microestruturas das ligas apresentaram uma pequena quantidade de poros, independentemente do tempo de moagem. Foi notada uma redução de regiões claras microestrutura da liga sinterizada, as quais ficaram uniformemente distribuídas com o aumento do tempo de moagem. Detalhes similares como depressões na superfície e regiões distintas (clara, cinza e escura) foram também identificadas na microestrutura dessas ligas. Algumas trincas podem ser também notadas em regiões cinzas, o que pode estar relacionado com a formação do Ti_5Si_3 . Os resultados indicaram que as fases $(Ti)_{ss}$, $(Ti,Zn)B$, $(Ti,Zn)_5Si_3$ e Ti_6Si_2B são preferencialmente formadas em ligas sinterizadas a partir de pós-moídos por 20 min, sendo que as regiões de Ti_6Si_2B ficaram reduzidas com o aumento do tempo de moagem e da quantidade de zinco adicionada na composição nominal da liga. A formação de colônias e outras regiões com zonas de reação indicaram que os pequenos tempos de moagem limitaram a dissolução dos elementos de partida, em particular o zinco, o que contribuiu para a formação inicial do Ti_6Si_2B . Por outro lado, a continuidade do processo de moagem até 300 min produziu ligas com microestruturas homogêneas e propiciou um aumento de regiões claras que ficaram reduzidas e uniformemente distribuídas na matriz das ligas.

Os mapeamentos de raios X das ligas Ti-2Zn-22Si-11B e Ti-6Zn-22Si-11B sinterizadas a partir de misturas de pós moídas por 20 min e 300 min estão apresentados nas figuras 33-36. Os resultados indicaram que as regiões mais escuras são ricas em boro, incluindo os halos que as formam, sugerindo tratar-se do TiB_2 e do TiB , respectivamente. As regiões mais claras se mostraram ricas em zinco, enquanto que o silício ficou mais presente nas regiões cinzas (matrizes) das ligas.

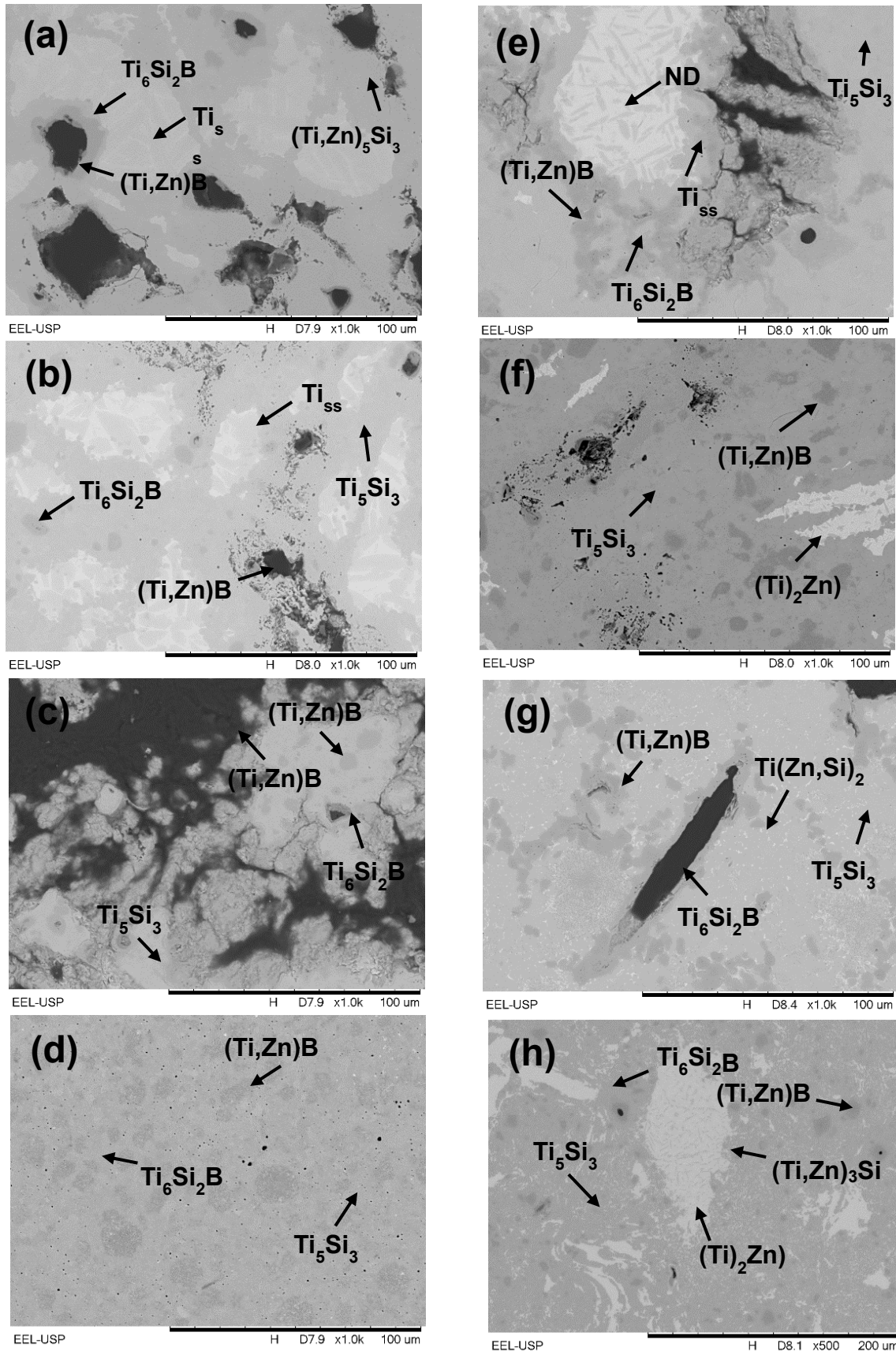


Figura 32 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 20 min. de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma

Fonte: Do autor.

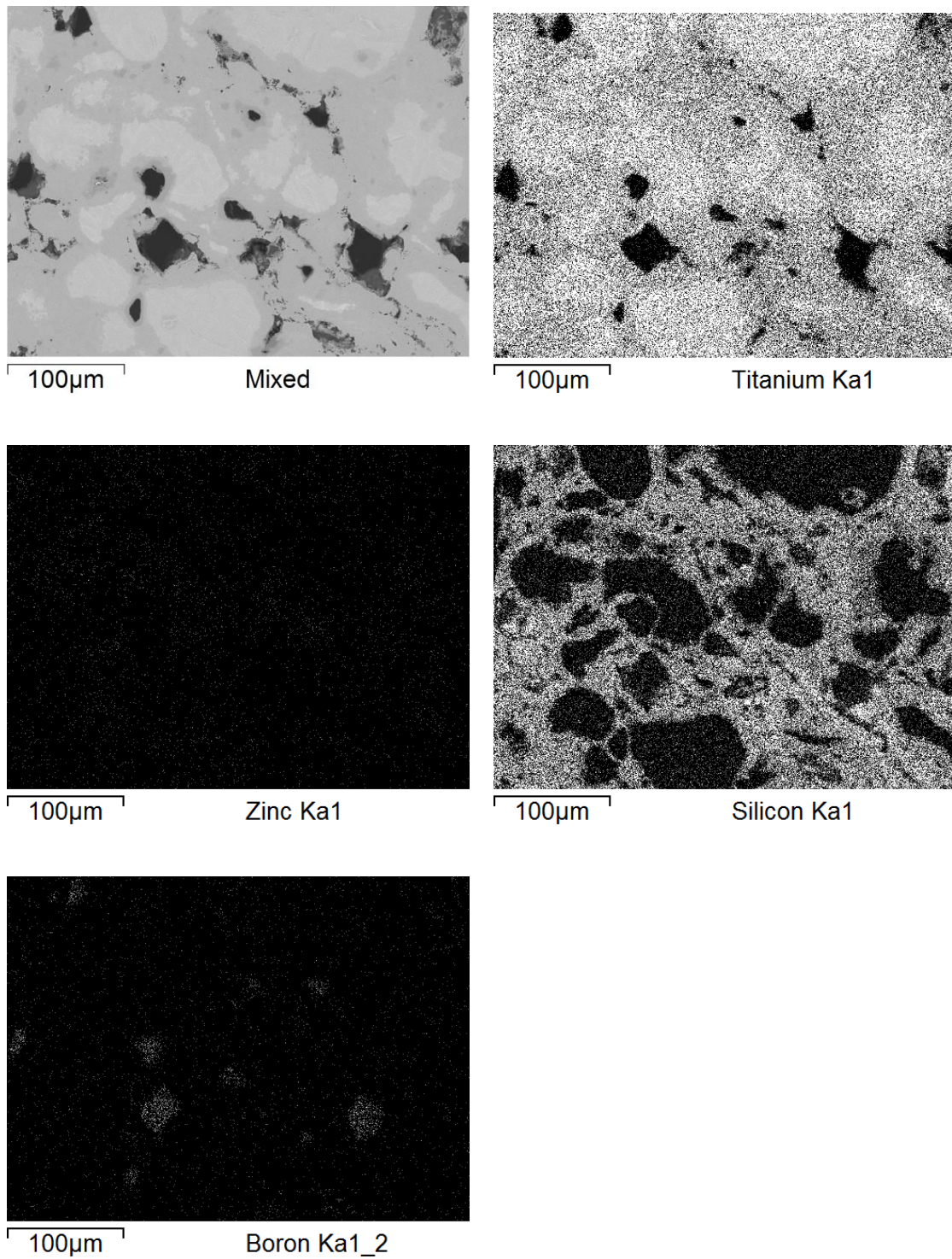


Figura 33 – Mapeamento de raios X da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após moagem por 20 min. e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

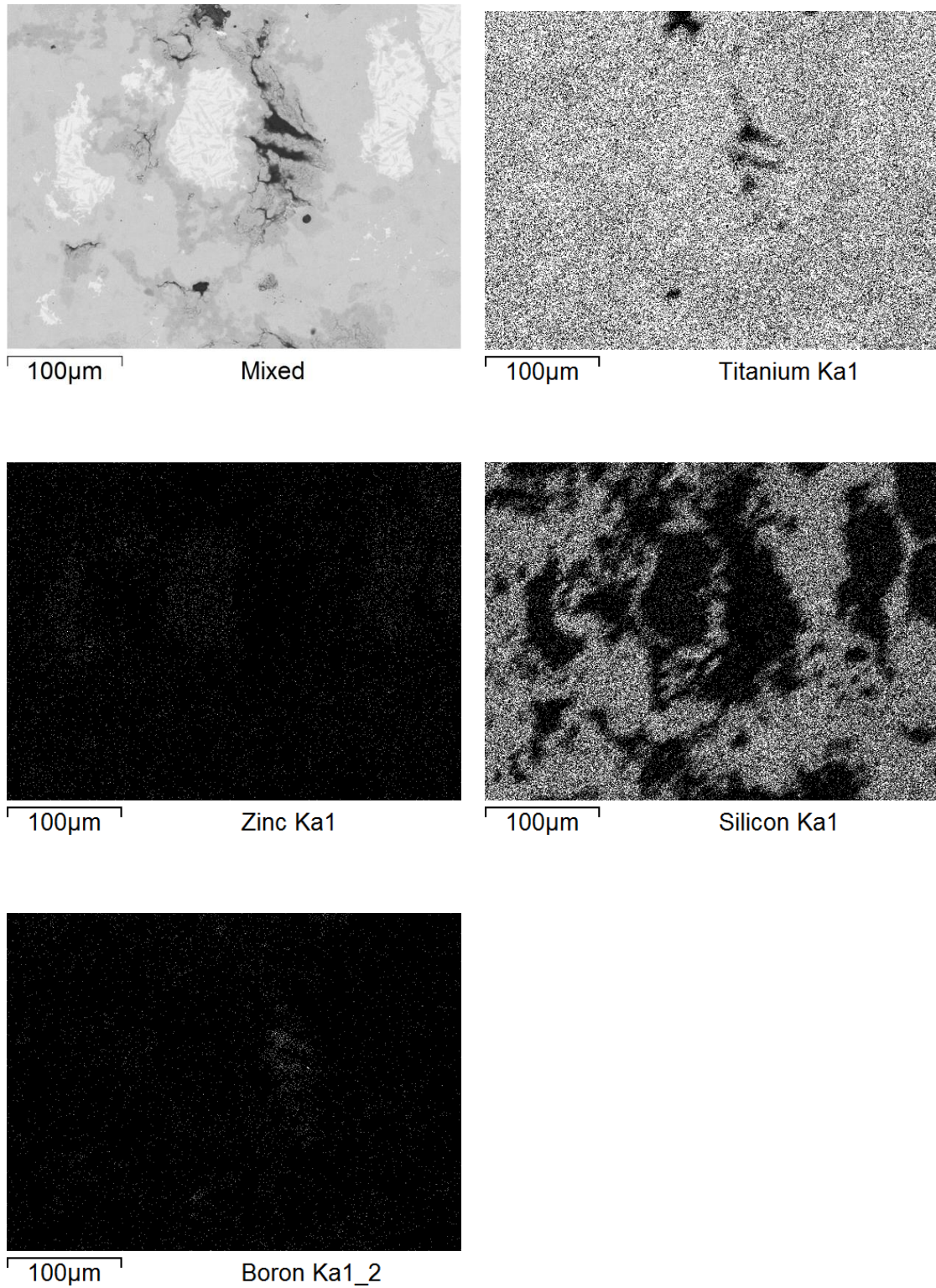


Figura 34 – Mapeamento de raios X da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após moagem por 20 min. e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

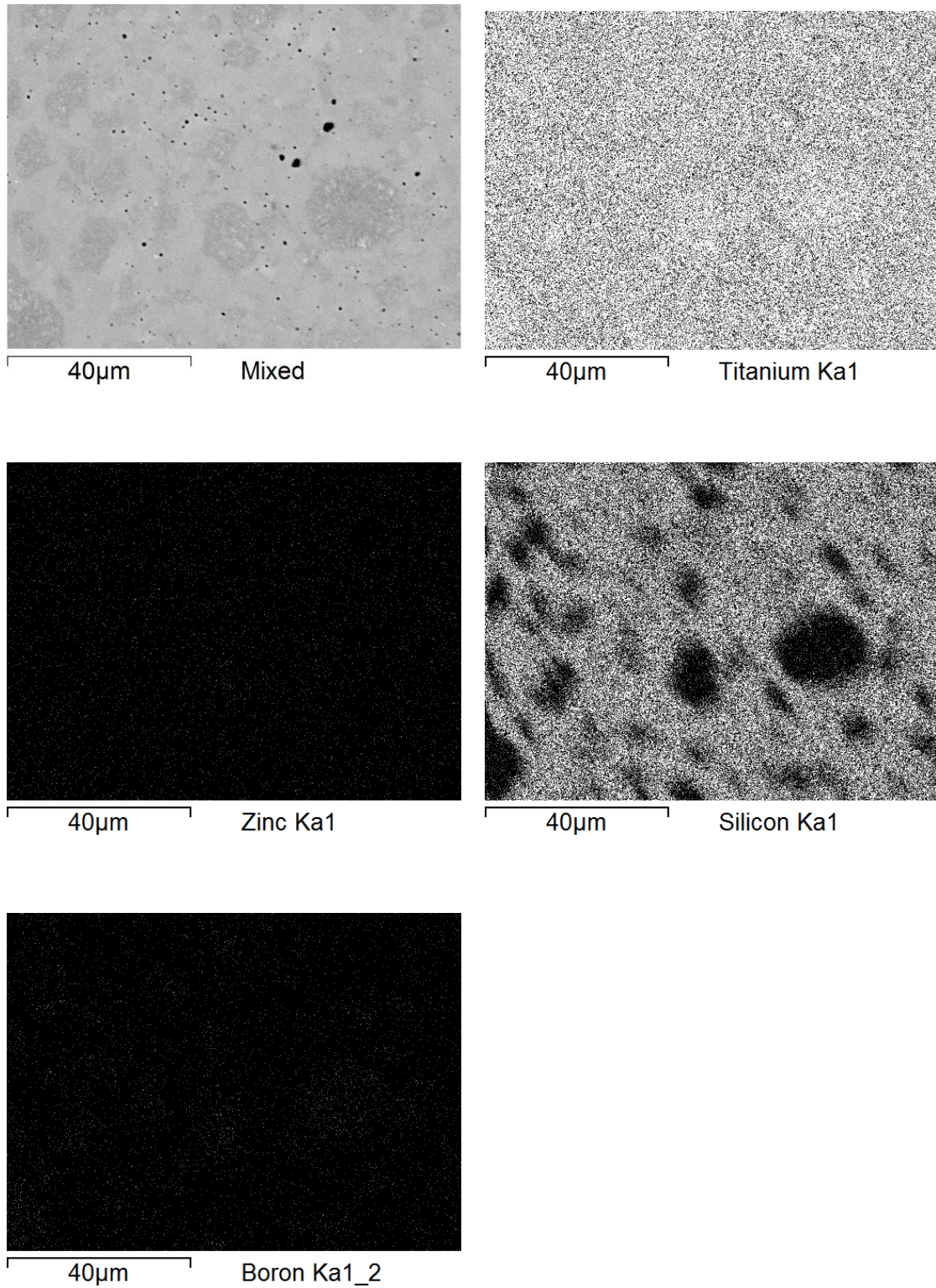


Figura 35 – Mapeamento de raios X da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

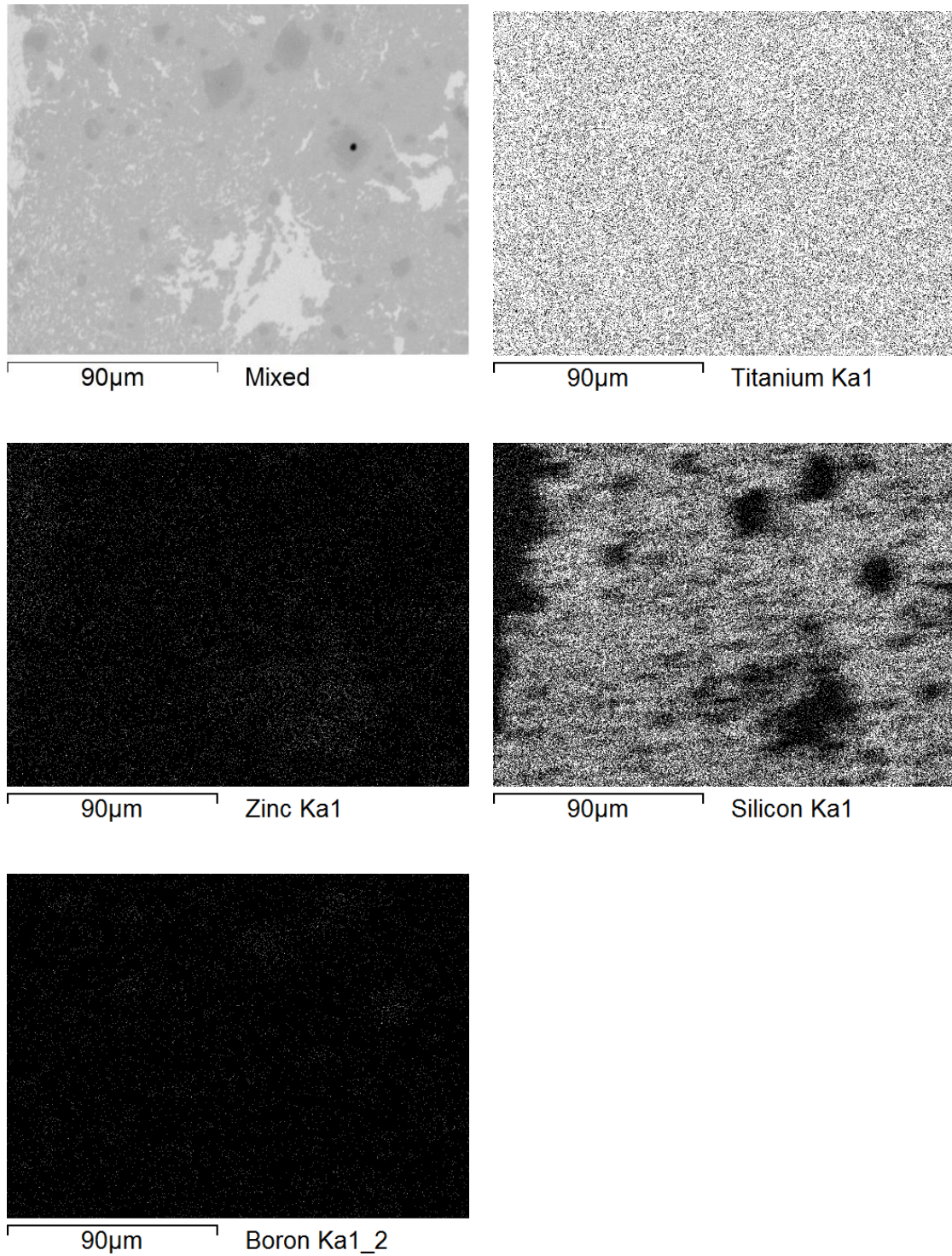


Figura 36 – Mapeamento de raios X da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após moagem por 300 min. e subsequente sinterização a plasma.

Fonte: Do autor.

Os teores de Ti, Zn e Si das fases formadas na microestrutura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 20 min de moagem e subsequente sinterização a plasma estão apresentados na Tabela 8. A região escura indicou a presença de TiB que dissolveu teores de silício e zinco de até 0,7 e 1,1 %-at., respectivamente. O titânio foi identificado nas regiões mais claras, as quais indicaram teores (%-at.) de silício e zinco entre 2,6-3,8 e 0,4-5,8, respectivamente. De acordo com os diagramas de fases dos sistemas Ti-Si [56] e Ti-Zn [44], o titânio dissolve teores até próximo de 2 %-at. Si e 6 %-at. Zn. As fases Ti_6Si_2B e Ti_5Si_3 dissolveram teores de zinco próximos de 1,0 e 1,5 %-at., respectivamente. No entanto, uma fase desconhecida contendo teores próximos da relação atômica próxima de $Ti_2Si_4Zn_4$ foi identificada próxima da região mais clara. Ainda, foi detectada a presença de $TiSi_2$ dissolvendo 0,2 %-at. Zn em algumas regiões da matriz, o que pode ter ocorrido pela presença de partículas grosseiras e das microestruturas produzidas fora das condições de equilíbrio termodinâmico devido os tempos curtos de moagem e de sinterização a plasma adotados, limitando a ocorrência de mecanismos de difusão atômica durante essas etapas.

Tabela 8 – Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) obtidos por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 20 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Zn
TiB	0,375 (98,204) - 0,47 (98,01)	0,545 - 0,435	0,876 - 1,085
Ti	94,322 - 91,865	2,614 - 3,826	3,064 - 4,309
Ti_6Si_2B	71,847	27,121	1,033
Ti_5Si_3	62,429 - 66,117	36,069 - 32,712	1,501 - 1,17
ND	18,521 - 15,674	31,921 - 43,942	49,558 - 40,384
$TiSi_2$	33,617	66,149	0,234

ND...não determinada.

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados de EDS apresentados na Tabela 9 e o difratograma de raios X da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida a partir de pós-moídos por 20 min, o TiB está presente nas regiões escuras e dissolveu teores de silício e zinco entre 0,9-1,3 %-at. Si e 0,4-3,8 %-at. Zn, respectivamente. As fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , regiões cinzas, dissolveram teores de até 1,29 e 3,2 %-at. Zn, respectivamente. Medidas de EDS indicaram menores teores de zinco do que sua quantidade na composição nominal da liga, inferiores a 4 %-at. A região mais clara indicou a presença de teores de zinco acima do seu limite de solubilidade sólida no titânio, de até 18 %-at. Zn. No entanto, o limite de solubilidade sólida do zinco no titânio fica próxima de 6 %-at., enquanto que a fase intermediária (intermetálica) mais rica em titânio do sistema Ti-Zn apresenta 33 %-at. Zn, com estequiometria de Ti_2Zn [44]. Tendo em vista os tempos curtos de moagem de alta energia e de sinterização a plasma, os resultados sugerem que tais condições de processamento podem ter propiciado a obtenção de uma microestrutura fora das condições de equilíbrio.

Tabela 9 – Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) medidos por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 20 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti	Si	Zn
TiB	98,586 - 94,799	0,918 - 1,355	0,46 - 3,846
Ti_6Si_2B	22,512	76,198	1,29
Ti_5Si_3	64,796 - 65,127	32,675 - 31,671	2,529 - 3,202
ND	81,499 - 78,838	2,491 - 2,322	16,009 - 18,839
ND	88,001	2,125	9,874
(Ti,Zn)ss	95,291	---	4,709
Global	69,977	26,11	3,912

ND...não determinada.

Fonte: Do autor.

A Tabela 10 mostra os resultados de EDS de fases presentes na microestrutura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 180 min de moagem e subsequente sinterização a plasma. Os resultados indicaram que o TiB dissolveu entre 0,5-3,9 %-at. Si e 0,2-0,8 %-at. Zn, enquanto que a fase ternária e o Ti_5Si_3 contendo até 1,2 e 4,3 %-at. Zn, respectivamente. Ainda, a região analisada apresentou até 1,2 %-at. Zn, inferior à quantidade nominal da liga.

Tabela 10 – Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) das fases formadas na liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 180 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti	Si	Zn
TiB	95,228 - 99,164	3,927 - 0,58	0,845 - 0,256
Ti₆Si₂B	73,016	25,695	1,289
Ti₅Si₃	60,541 - 62,68	35,104 - 36,495	4,355 - 0,825
Global	76,365	22,429	1,206

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados de EDS apresentados na Tabela 11, o TiB localizado nas regiões escuras da liga Ti-6Zn-22Si-11B previamente moída por 180 min dissolveu entre 0,5-1,2 %-at. Si e 0,5-1,0 %-at. Zn, enquanto que o Ti_5Si_3 entre 3,0-4,2 %-at. Zn. As regiões claras apresentaram teores de silício e zinco entre 20,3-27,7 %-at. Si e 3,8-10,4 %-at. Zn, sendo que os maiores teores de zinco estão relacionados com as regiões mais claras. De acordo com os diagramas de fases dos sistemas Ti-Si [56] e Ti-Zn [44], as fases Ti_3Si e Ti_2Zn podem ser formadas em função da composição química e da temperatura do sistema. Entretanto, as fichas disponíveis dessas fases não foram indexadas a partir dos resultados da difração de raios X dessa liga, o que sugere se tratar de uma fase ternária desconhecida. Em concordância com os resultados de difração de raios X, o Ti_6Si_2B não foi detectado por análises de EDS na microestrutura da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 180 min de moagem e subsequente sinterização a plasma, como está ilustrado na Tabela 11, indicando que o aumento da quantidade de zinco contribuiu para a decomposição da fase ternária.

Tabela 11 – Teores de Ti, Zn e Si das fases formadas na liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 180 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Zn
TiB	98,245 - 97,826	1,28 - 1,198	0,475 - 0,977
Ti₅Si₃	62,103 - 62,845	34,875 - 32,894	3,023 - 4,265
ND	73,115 - 66,141	20,066 - 23,494	6,819 - 10,365

ND...não determinada.

Fonte: Do autor.

Os teores de Ti, Si e Zn (%-at.) medidos por análises de EDS das fases presentes na microestrutura da liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 300 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma estão apresentados na Tabela 12. O titânio dissolveu entre 1,3-2,8 %-at. Si e 4,1-8,5 %-at. Zn, com teores acima dos seus limites de solubilidade sólida [34]. No caso do TiB, os teores de silício e de zinco variaram entre 1,1-1,5 %-at. e 2,6-3,3 %-at., respectivamente. O Ti₆Si₂B e o Ti₅Si₃ dissolveram entre 1,0-1,7 e 0,8-1,5 %-at. Zn, respectivamente. O teor de zinco na região analisada ficou próximo de 1,6 %-at.

Tabela 12 – Teores de Ti, Zn e Si das fases formadas na liga Ti-2Zn-22Si-11B produzida após 300 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Zn
Ti	94,479 (escura) - 88,61 (clara)	1,353 - 2,886	4,168 - 8,503
TiB	95,178 - 95,798	1,519 - 1,536	3,303 - 2,665
Ti₆Si₂B	72,086 - 73,894	26,909 - 24,317	1,005 - 1,789
Ti₅Si₃	63,256 - 62,309	35,929 - 36,188	0,815 - 1,503
Global	70,79	27,557	1,653

Fonte: Do autor.

Com o aumento do teor de zinco na composição nominal da liga, pode ser notada uma maior quantidade de regiões claras, conforme já foi comentado. A Tabela 13 mostra os teores de Ti, Si e Zn medidos em análises por EDS de fases presentes na microestrutura da liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 300 min de moagem e subsequente sinterização a plasma. Os resultados indicaram que os teores (%-at.) de silício e zinco do TiB variaram entre 0,4-1,4 e 1,1-3,5, respectivamente, enquanto que o Ti_5Si_3 dissolveu entre 3,1-4,8 %-at. Zn. Entretanto, as regiões claras apresentaram teores de silício e de zinco, que somados, ficam próximos da estequiometria $Ti_2(Zn,Si)$. Todavia, as medidas realizadas em regiões pequenas indicaram teores menores de Si e de Zn, provavelmente pelas dimensões pequenas das mesmas e a consequente obtenção de informações provenientes de regiões vizinhas.

Tabela 13 – Teores de Ti, Zn e Si (%-at.) obtidos por EDS das fases formadas na liga Ti-6Zn-22Si-11B produzida após 300 min de moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma.

Fase / Elemento	Ti (B)	Si	Zn
TiB	97,062 - 95,046	1,386 - 0,479	3,568 – 1,138
Ti₅Si₃	62,929 - 61,234	32,239 - 35,567	4,831 - 3,199
Ti₂(Zn,Si)	73,828 - 73,445	6,933 - 16,794	19,239 – 9,761
	66,11	23,792	10,098
	69,346	7,831	22,823
	67,25	27,037	5,713

Fonte: Do autor.

7 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram encontradas a partir do desenvolvimento desse estudo:

- O aumento do tempo de moagem contribuiu para a homogeneização química e microestrutural das misturas de pós de Ti-xCo-22Si-11B e Ti-xZn-22Si-11B (x = 2 e 6 %-at.), o que foi acompanhado da formação de soluções sólidas de titânio supersaturadas;
- A sinterização a plasma possibilitou a obtenção de ligas densas de Ti-xCo-22Si-11B e Ti-xZn-22Si-11B (x = 2 e 6 %-at.), enquanto que os tempos prolongados de moagem contribuíram para reduzir as distâncias necessárias para a ocorrência dos mecanismos de difusão atômica facilitando a obtenção de microestruturas de equilíbrio, apesar do tempo limitado que foi adotado para a sinterização.
- A quantidade de Ti_6Si_2B foi reduzida nas microestruturas das ligas Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B sinterizadas a plasma com o aumento da quantidade do cobalto e do zinco na composição nominal dessas ligas, o que limita a utilização desses elementos para o desenvolvimento de ligas Ti-Si-B multicomponentes para aplicações estruturais.
- As fases $Ti_{15}Si_3$, TiB, Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B formadas em ligas Ti-Co-Si-B produzidas a partir de diferentes tempos de moagem dissolveram teores de cobalto entre 0,3-3,2, 0,2-2,7, 0,5-4,2, 0,4-5,0 %-at., respectivamente. No caso das ligas Ti-Zn-Si-B, essas fases dissolveram entre 3,0-8,5, 0,4-3,8, 0,8-4,3 e 1,0-4,2 %-at. Zn, respectivamente.
- Além das fases Ti, TiB, Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B , as fases CoTi e Ti_2Zn foram também encontradas em microestruturas das ligas Ti-Co-Si-B e Ti-Zn-Si-B sinterizadas, respectivamente.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade aos estudos relacionado a esta pesquisa, os seguintes estudos são sugeridos para o desenvolvimento de trabalhos futuros, a partir dos materiais avaliados:

- a) Caracterização mecânica das amostras sinterizadas a plasma a partir de ensaios de dureza/microdureza Vickers e medidas do módulo de elasticidade transversal, do módulo de elasticidade ao cisalhamento e do coeficiente de Poisson.
- b) Ensaios de corrosão das amostras sinterizadas a plasma em diferentes meios (saliva, salina e SBF).
- c) Sinterização convencional, variando-se a temperatura e o tempo.

REFERÊNCIAS

- [1] NOWOTNY, H et al. Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen. *Mh. Chem.* Bd. 91 H.5, p.975-990, 1960.
- [2] ANTON, D.L.; SHAH, D. M. Prospects, Promises and Properties of Refractory Intermetallics. In: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 288. Eds. I. V. Baker et al. Pittsburgh, 1994, p.141-150.
- [3] NUNES, C.A.; SAKIDJA, R.; DONG, Z.; PEREPEZKO, J.H.. Liquidus projection for the Mo-rich portion of the Mo–Si–B ternary system. **Intermetallics**, v. 8, p.327-327, 2000.
- [4] MURAKANI, T; XU, C.N.; KITAHARA, A.; KAWAHARA, M.; TAKAHASHI, Y.; INUI, H.; YAMAGUSHI, M. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb-Si-B system prepared by spark plasma sintering. **Intermetallics**, v.7, p.1043-1048, 1999.
- [5] CHOE, H.; CHEN, D.; SCHNEIBEL, J.H.; RITCHIE, R.O. Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack behavior in Mo-12Si-8,5B. **Intermetallics**, v. 9 (4), p.319-329, 2001.
- [6] GORSSE, S.; CHAMINADE, JP; Le PETITCORPS, Y. Composites Part A, 29 A, p.1229-1234, 1998.
- [7] BEHRANI, V et al. Microstructure and oxidation behavior of Nb–Mo–Si–B alloys. **Intermetallics**, v. 14, p.24-32, 2006.
- [8] LONG, M; H. J. RACK, H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, Volume 19, Issue 18, September 1998, p. 1621-1639.
- [9] GRĄDZKA-DAHLKE, J.R; DĄBROWSKI, M; DĄBROWSKI, B. Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co-Cr-Mo alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 204, Issues 1–3, 11 August 2008, Pages 199-205.

- [10] SHUM, P.W.; ZHOU, Z.F.; LI, K.Y. Enhancement of adhesion strength and tribological performance of pure carbon coatings on Ti-6Al-4V biomaterials with ion implantation pre-treatments. **Tribology International**, v. 40, Issue 2, February 2007, Pages 313-318.
- [11] C.R.M. AFONSO, C.R.M.; ALEIXO, G.T.; RAMIREZ, A.J.; CARAM, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, Issue 4, 16 May 2007, Pages 908-913.
- [12] FERRANDINI, P.L.; CARDOSO, F.F.; SOUZA, S.A.; AFONSO, C.R.; CARAM, R. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, Issues 1-2, 16 May 2007, Pages 207-210.
- [13] SAMUEL, S.; NAG, S.; SCHARF, T.W.; BANERJEE, R. Wear resistance of laser-deposited boride reinforced Ti-Nb-Zr-Ta alloy composites for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, article in press.
- [14] NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical**, v. 1, n. 1, 2008, p. 30-42.
- [15] LONG, M. and RACK, H.J. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. **Wear**, v. 249, Issues 1-2, April 2001, Pages 157-167.
- [16] IWABUCHI, A.; LEE, J.W.; UCHIDATE, M. Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution. *Wear*, 16th International Conference on Wear of Materials, v. 263, n. 1-6, 2007, p. 492-500.
- [17] TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v.24, Issue 5, 1 November 2004, Pages 683-687.
- [18] NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 25, Issue 3, May 2005, Pages 357-362.
- [19] BOTTINO, M.C.; COELHO, P.G.; YOSHIMOTO, M.; KÖNIG JR, B., HENRIQUES, V.A.R.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. Histomorphologic evaluation of Ti-13Nb-13Zr alloys processed via powder metallurgy: a study in rabbits. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, Issue 2, 10 March 2008, Pages 223-227.

- [20] STENLUND, P.; OMAR, O.; BROHEDE, U.; NORGRÉN, S.; NORLINDH, B.; JOHANSSON, A.; LAUSMAA, J.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A. Bone response to a novel Ti-Ta-Nb-Zr alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 20, 1 July 2015, Pages 165-175.
- [21] RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; RODRIGUES, G.; P. A. SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; A. GRYTSIV; P. ROGL. Ti_6Si_2B , a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 12, p.487-491, 2004.
- [22] YANG, Y.; CHANG, Y.A.; TAN, L. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system. **Intermetallics**. v. 13, p.1110-1115, 2005.
- [23] COLINET, C.; TEDENAC, JEAN-CLAUDE. An ab initio study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of Ti_6Si_2B and Ti_6Ge_2B with Fe_2P -type structure. **Solid State Commun**, v.151, p.1018-1021, 2011.
- [24] RODRIGUES, G.; NUNES, C.A.; PSUZUKI, P.A.; G. C. COELHO, G.C. Thermal expansion of the Ti_5Si_3 and Ti_6Si_2B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, p. 236-240, 2006.
- [25] RAMOS, E.C.T.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; C. A. NUNES, C.A.; C. A. R. P. BAPTISTA, C.A.R.P. Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys. **Materials Science and Engineering**, A 363, p.297-306, 2003.
- [26] SURYANARAYANA, C. Progress in Material Science, v. 46. Issues 1-2, p.1-184, January 2001.
- [27] SILVA, G.; E. C. T. RAMOS, E.C.T.; RAMOS, A.S. Synthesis of the Ti_6Si_2B compound by mechanical alloying. **Journal Alloys Compounds**, v. 428, p.173-178, 2007.
- [28] SILVA, A.N.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; PASCHOAL, A.L.; RAMOS, E.C.T.; FILGUEIRA, M. Preparation of Ti+ Ti_6Si_2B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v. 14, p.585-591, 2006.

- [29] RAMOS, A.S.; MARZULO, A.C.M.; RAMOS, E.C.T.; SANTOS, D.R.; HENRIQUES, V.A.R. Structural Evaluation of Mechanically Alloyed (67-x)Ti-xZr-22Si-11B Powders. **Materials Science Forum**, v. 727, p.210-216, 2012.
- [30] NUNES, P.A.; RAMOS, A.S.; E. C. T. Ramos. Effect of Molybdenum on the Formation of Ti₆Si₂B in Mechanically Alloyed Ti-Mo-Si-B Powders. **Materials Science Forum**, v.727, p.216-221, 2012.
- [31] RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; RODRIGUES, G.; RAMOS, E.C.T. Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti-Zr-Si-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 94-99, 2014.
- [32] MARUYA, L.O.V.; SUZUKI, P.A.; RAMOS, A.S. Structural evaluation of Ti-Cr-Si-B powders produced by high-energy ball milling and sintering. **Materials Science Forum**, v. 899, p. 499-504, 2017.
- [33] FERREIRA, L.; FERNANDES, B.B.; UEDA, M.; RAMOS, A.S. High-energy Ball Milling and Subsequent Heat Treatment of Ti-Cu-Si-B Powders. **Materials Science Forum**, v. 899, p. 463-468, 2017.
- [34] MARUYA, L. O. V.; FERNANDES, B.B.; UEDA, M.; RAMOS, A.S. Phase Transformations in Mechanically Alloyed and Sintered Ti-XMg-22Si-11B (X = 2 and 7 at.-%at) Powders. **Materials Science Forum**, v. 899, p. 3-8, 2017.
- [35] ZANARDO, A. C.; MARIANO, N. A.; ALKMIN, L. B.; COSTA, A.M.S.; NUNES, C.A.; RAMOS, A.S. Phase Transformation in Mechanically Alloyed and Hot-Pressed Ti-2Nb-22Si-11B and Ti-6Nb-22Si-11B Powder Mixtures. **Materials Science Forum** (Online), v. 802, p. 9-13, 2014.
- [36] FERREIRA, L.M.; ALKMIN, L.B.; RAMOS, E.C.T.; NUNES, C.A.; RAMOS, A.S. High-Energy Ball Milling and Sintering of Ti-2Ta-22Si-11B and Ti-6Ta-22Si-11B Powders Mixtures. **Materials Science Forum** (Online), v. 802, p. 20-24, 2014.
- [37] PEREIRA, W.L.; BERTOLLI, I.R.; FRANZE, J.A.; RAMOS, A.S.; MARIANO, N. A.; NUNES, C.A.; RAMOS, E.C.T. Structural Evolution of Ti-Fe-Si-B Alloys Produced .by High-Energy Ball Milling and Sintering. **Materials Science Forum** (Online), v. 802, p. 3-8, 2014.

- [38] MURRAY, J.L. The Co-Ti (Cobalt-Titanium) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 3, Issue 1, P.74, 1982.
- [39] ISHIDA, K.; NISHIGAWA, T.; SCHLESINGER, M.E. The Co-Si (Cobalt-Silicon) System. **Bulletin of Alloy Journal of Phase Equilibria**, v.12, Issue 5, 1991.
- [40] LIAO, P.K.; SPEAR, K.E. The B-Co (Boron-Cobalt) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**,v. 9, Issue 4 , p. 452-457, 1988.
- [41] OMORI, S.; HASHIMOTO, Y. Partial Phase Diagram of the Ternary System Co-B-Si in the Co rich region. *Trans. JIM* 18, Issue 5, p. 347-352, 1977.
- [42] OKAMOTO, H. B-Zn (Boron-Zinc), Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, v. 1, 1990, p 559-560.
- [43] OLESINSKI, R.W.; ABBASCHIAN, G.J. The Si-Zn (Silicon-Zinc) System. **Bulletin of Alloy Diagram** ,v.6, Issue 6, P.545, 1985.
- [44] G. P. VASSILEV, G.P.; LIU, X.J.; ISHIDA, K. Reaction Kinetics and Phase Diagram studies in the Ti-Zn System. *Journal of Alloys and Compounds*, n.375, p.162-170, 2004.
- [45] MURRAY, J.L. Alloy Phase Diagrams, vol.5, p.52, 1984.
- [46] MASSALSKI, T. CD ROM: Binary Alloy Phase Diagrams, **ASM International**, OH, USA, 1996.
- [47] ONO, S.; OHTANI, H.; HASEBE, M.: in Proceeding of 9th Symposium on Microjoining na Assembly Technology in Eletronics, Yokohama, Japan, 6-7 February, 2003.
- [48] TROMBINI, V.et al. Spark Plasma Sintering of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites. **Cerâmica**, v.53, n.325,p.62-67, São Paulo, 2007.
- [49] TABRIZI, S.G.; BABAKHANI, A.; SAJJADI, S.A.; LÜ, WEI-JIE. Microstructural aspects of in-situ TiB reinforced Ti-6Al-4V composite processed by spark plasma sintering. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25 (5), 1460-1467, 2015.

- [50] ZHANG, ZHAO-HUI.; SHEN, S. XIANG-BO.; WANG, FU-CHI.; WEI, S.; LI, SHU-KUI.; CAI, HONG-NIAN. Microstructure characteristics and mechanical properties of TiB/Ti-1.5Fe-2.25Mo composites synthesized in situ using SPS process. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n.9, p.2598-2604, 2013.
- [51] XU, LI-JUAN.; XIAU, SHU-LONG; CHEN, YU-YONG; HUAN, J. Microstructure and mechanical properties of Ti-43Al-9V alloy fabricated by spark plasma sintering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 22 (4), p. 768-772, 2012.
- [52] ZHANG, L.; ZHANG, Y.Q.; JIANG, Y.H.; ZHOU, R. Mechanical behaviors of porous Ti with high porosity and large pore size prepared by one-step spark plasma sintering technique. **Vacuum**, v. 122A, p. 187-194, 2015.
- [53] HUSSEIN, M.A.; SURYANARAYANA, C.; AL-AGEELI, N. Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterials using spark plasma sintering. **Materials & Design**, v. 87 (15), p. 693-700, 2015.
- [54] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file inorganics phases: alphabetical index, inorganics phases**. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS/International Centre for Diffraction Data, 1988.
- [55] NOLZE, G.; KRAUSS, W. "PowderCell 2.0 for Windows", *Powder Diffr.* v. 13, p. 256, 1998.
- [56] FIORI, M.M.; BENEDEUCE NETO, F.; AZEVEDO, C.R.F. Assessment of the Ti-Rich Corner of the Ti-Si Phase Diagram: The Recent Dispute About the Eutectoid Reaction. **Materials Research** vol.19 n.4 /Aug. 2016.