

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**  
***CAMPUS POÇOS DE CALDAS***

**LUIZ OTÁVIO VICENTIN MARUYA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO E DE MAGNÉSIO NA  
ESTABILIDADE DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$**

Poços de Caldas/MG

2016

**LUIZ OTÁVIO VICENTIN MARUYA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO E DE MAGNÉSIO NA  
ESTABILIDADE DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: ligas metálicas para aplicações tecnológicas. Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos

Poços de Caldas/MG

2016

M389e Maruya, Luiz Otávio Vicentin.

Efeito da adição de alumínio e de magnésio na estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$  / Luiz Otávio Vicentin Maruya. – Poços de Caldas, 2016.

73 f. –

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Moagem de alta energia. 2. Sinterização. 3. Ligas de titânio. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD: 620.11

**LUIZ OTÁVIO VICENTIN MARUYA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO E DE MAGNÉSIO NA  
ESTABILIDADE DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$**

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: 23 de fevereiro de 2016.

Prof(a.) Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Prof(a.) Dra. Neide Aparecida Mariano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Prof(a.) Dr. Bruno Bacci Fernandes

Instituição: Universidade Braz Cubas

Dedicamos este trabalho a Luciana, aos meus familiares, ao meu melhor amigo e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais e meus irmãos por todo o apoio, desde o começo da minha graduação até esse ponto.

Gostaria de agradecer ao parceiro e amigo, Lucas Moreira Ferreira, por compartilhar essa jornada acadêmica, com muito companheirismo, humor, um grande espírito de amizade e por toda ajuda com a dissertação.

Agradeço ao Professor Dr. Alfeu Saraiva Ramos, orientador, pela dedicação, disposição e apoio. Aos professores do PPG-CEM, pelos ensinamentos. E a todas as instituições que auxiliaram no projeto (UNIFAL-MG/POÇOS DE CALDAS, DEMAR/ELL/USP, INPE/SJC, FAPEMIG, CNPQ).

Aos meus amigos é claro também não poderia deixar de agradecer, por todos os momentos de alegrias compartilhados durante anos. Meu muitíssimo obrigado, em ordem alfabética: Bruníssimo, Diegão, Du (Andrade), Du (Cabeção), Elvis, Flavião, Logan, Miguel, Neto (meu primo!!!), Otávio, Vitinho e Tonzíssimo. Não poderia deixar de agradecer ao responsável por eu escrever estes agradecimentos e melhor amigo, Flávio de Oliveira Neto, um cara que não dá para descrever em palavras, mas se conseguisse seria, “O cara mais foda do mundo”.

E como agradecimento final, a pessoa que eu chamaria de minha futura esposa, se ela já não fosse, Luciana de Pádua Paro, por todo amor, carinho, momentos maravilhosos, puxões de orelha e por toda ajuda com meu crescimento pessoal. Muito obrigado por estar sempre do meu lado e que para assim sempre continue.

"Nesse mundo não existem coincidências, só o inevitável."

(Ichihara Yuuko, xxxHolic)

## RESUMO

Ligas Ti-Si-B contendo a fase  $Ti_6Si_2B$  possuem potencial para aplicações estruturais em elevadas temperaturas, pois apresentam boa resistência à oxidação e baixos valores de anisotropia cristalográfica. O presente trabalho visa investigar o efeito da adição de Al e de Mg na estabilidade da fase  $Ti_6Si_2B$  e na resistência a oxidação de ligas de  $(67-x)Ti-xAl-22Si-11B$ ,  $(67-x)Ti-xMg-22Si-11B$  produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização. Os teores de Al e Mg variaram em 2 e 7 %-at. As misturas de pós elementares foram preparadas em um moinho de bolas planetário. Para entender o efeito da moagem de alta energia nas transformações de fases, as misturas de pós foram processadas por diferentes tempos: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 minutos. Amostras moídas por 600 minutos foram usadas para preparar pastilhas cilíndricas de 6 mm de diâmetro, por meio de compactação uniaxial seguido de sinterização em atmosfera de argônio (à 1100°C durante 240 min). Os pós moídos e as amostras sinterizadas foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). Para determinar a resistência à oxidação das ligas sinterizadas, as amostras foram aquecidas à 900 por 900 min, enquanto que medidas de dureza Vickers foram feitas para determinar a homogeneidade química e microestrutural desses materiais. Os resultados de DRX indicaram que soluções sólidas supersaturadas foram formadas durante a moagem das misturas de pós Ti-Al-Si-B e Ti-Mg-Si-B. No caso das ligas Ti-Mg-Si-B sinterizadas, notou-se a quantidade reduzida de  $Ti_6Si_2B$  com o aumento do teor de magnésio na liga, e as fases  $Ti_5Si_3$  e TiB foram preferencialmente formadas durante a sinterização. Para as ligas contendo alumínio, observou-se uma redução na formação da fase  $Ti_6Si_2B$  com o aumento dos teores do elemento adicionado, havendo a formação da fase  $Ti_5Si_3$  para a liga contendo 7 (at.%) de alumínio.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia. Transformações de fases. Sinterização. Ligas de titânio.

## ABSTRACT

Ti-Si-B alloys containing the  $Ti_6Si_2B$  phase have potential for high-temperature structural applications, because exhibit oxidation resistance and low crystallographic anisotropy. The presented work aims to investigate the effect of Al and Mg addition on the  $Ti_6Si_2B$  stability and oxidation resistance of the  $(67-x)Ti-xAl-22Si-11B$ ,  $(67-x)Ti-xMg-22Si-11B$  alloys produced by high-energy ball milling and subsequent sintering. The Al and Mg contents varied in 2 and 7%-at. The elemental powder mixtures were prepared in a planetary ball mill. The powder mixtures were processed at different times: 20, 60, 180, 300, 420 and 600 min, to understand on effect of high-energy milling. Powders milled for 600 minutes were used to prepare round samples with 6 mm diameter by uniaxial pressing followed by sintering in argon atmosphere (1100°C for 240 min). The milled powders and the sintered samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques. Heating in air up to 900 and 1100 °C for 240 min was conducted to determine the oxidation resistance of the sintered alloys, while the Vickers hardness measurements were performed in order to determine the chemical and microstructural homogeneities of these materials. XRD results indicated the presence of extended solid solution during milling of Ti-Al-Si-B and Ti-Mg-Si-B powder mixtures. In the sintered Ti-Mg-Si-B alloys, it was noted the reduced  $Ti_6Si_2B$  amount with increase of Mg content in alloy, and the  $Ti_5Si_3$  and TiB phases were preferentially formed during sintering. For alloys containing aluminum, there was a reduction in  $Ti_6Si_2B$  phase's formation with the increasing of added element content, having the  $Ti_5Si_3$  phase's formation for the alloy containing 7(at.%) of aluminum.

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

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Moinho de Bolas Planetário Fritsch P-5.....	20
Figura 2	- Moinho SPEX 8000.....	21
Figura 3	- Moinho de Atrito.....	22
Figura 4	- Moinho de bolas comercial usado para MA.....	23
Figura 5	- Esquema representativo da região denominada “hot spot”, onde os pós.....	28
Figura 6	- Diagrama de fases do sistema Ti-Al.....	30
Figura 7	- Diagrama de fases do sistema Ti-Mg.....	31
Figura 8	- Projeção líquida na região rica em titânio do sistema Ti-Si-B.....	32
Figura 9	- Variação de massa (mg/cm <sup>2</sup> ) das ligas Ti <sub>88</sub> Si <sub>12</sub> , Ti <sub>86</sub> Si <sub>12</sub> B <sub>2</sub> e Ti <sub>85</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>5</sub> aquecidas ao ar durante 12, 24 e 48 horas à 900°C (a) e 1100°C (b).....	33
Figura 10	- MEV da liga de Ti <sub>85</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>5</sub> após tratamento térmico à 1200° C durante 16h.....	34
Figura 11	- Fluxograma representativo dos materiais e métodos.....	37
Figura 12	- Difratogramas de raios X das misturas de pós de (a) Ti-2Mg-22Si-11B e (b) Ti-7Mg-22Si-11B moídas em diferentes tempos: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 min.....	39
Figura 13	- Efeito do tempo de moagem no ângulo de difração e na largura a meia altura do pico principal de Ti (1 0 1) nos pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B (at-%).....	41
Figura 14	- Efeito da composição e do tempo de moagem nos valores do volume da célula e dos parâmetros de rede do TiSS nos pós de Ti-2Mg-22Si-11B(at- %) e Ti-7Mg-22Si-11B (at.%).....	43
Figura 15	- Imagens de MEV dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20(A), 60(B), 180(C), 300(D), 420(E), 600(F).....	46
Figura 16	- Imagens de MEV dos pós de Ti-7Mg-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 60 (A), 180 (B), 300 (C), 420 (D), 600 (E) .....	47
Figura 17	- Imagens de MEV das ligas (A, B) Ti-2Mg-22Si-11B e (C,D) Ti-7Mg-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min.....	48

Figura 18 - Difractogramas de raios X da liga sinterizada de Ti-2Mg-22Si-11B, mostrando a presença de picos de (a) $Ti_5Si_3$ e (b) $Ti_6Si_2B$ .....	50
Figura 19 - Difractogramas de raios X da liga sinterizada de Ti-7Mg-22Si-11B, mostrando a presença de picos de (a) $Ti_5Si_3$ (a) e (b) $Ti_6Si_2B$ .....	51
Figura 20 - Padrões de DRX dos pós de Ti-2Al-22Si-11B (a) e Ti-7Al-22Si-B (b) moídos em diferentes tempos: 20, 60, 180, 300, 420, 600.....	53
Figura 21 - Comparação da análise de DRX do pó de Ti-2Al-22Si-11B moído durante o tempo de 600 minutos com picos de $Ti_6Si_2B$ .....	54
Figura 22 - Comparação da análise de DRX do pó de Ti-7Al-22Si-11B moído durante o tempo de 180 (A), 300 (B), 420 (C) e 600 (D) minutos com picos de $Ti_5Si_3$ .....	55
Figura 23 - Efeito do tempo de moagem no ângulo de difração na largura a meia altura do pico principal de Ti e no tamanho de cristalito (D) nos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B (at-%).....	56
Figura 24 - Efeito da composição e do tempo de moagem nos valores do volume da célula e dos parâmetros de rede do TiSS nos pós de Ti-2Al-22Si-11B(at-%) e Ti-7Al-22Si-11B (at.-%).....	57
Figura 25 - Imagens de MEV com ampliação de 200 vezes dos pós de Ti-2Al-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20 (A), 60 (B), 180 (C), 300 (D), 420 (E), 600 (F) min.....	60
Figura 26 - Imagens de MEV com ampliação de 200 vezes dos pós de Ti-7Al-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20 (A), 60 (B), 180 (C), 300 (D), 600 (E) min.....	61
Figura 27 - Imagens de MEV das ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min com aumentos de 2500x.....	62
Figura 28 - Imagem de MEV das ligas Ti-7Al-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min com aumentos de 4.000x.....	63
Figura 29 - Imagens de MEV das ligas Ti-2Al-22Si-11B oxidadas à 900°C por 9 h.....	65
Figura 30 - Imagem de MEV das ligas Ti-7Al-22Si-11B oxidadas à 900°C por 9 h.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Capacidades de diferentes tipos de moinhos.....	24
Tabela 2	-	Resultados de EDS das superfícies das partículas dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B, em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420, 600 min.....	44
Tabela 3	-	Resultados de EDS na superfícies das partículas dos pós de Ti-7Mg-22Si-11B, em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420, 600 min.....	45
Tabela 4	-	Teores de Ti, Mg, Si, e Fe (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B sinterizadas.....	49
Tabela 5	-	Valores de porcentagem atômica obtidos por EDS de (Ti, Si, Mg, Fe, Cr, Mn e Ni) no pó de Ti-2Al-22Si-11B (at.%) em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420, 600 minutos.....	58
Tabela 6	-	Valores de porcentagem atômica obtidos por EDS de (Ti, Si, Mg, Fe, Cr, Mn e Ni, Cu) no pó de Ti-7Al-22Si-11B (at.%) em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 600 minutos.....	59
Tabela 7	-	Teores de Ti, Al, Si, e Fe (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas.....	62
Tabela 8	-	Teores de Ti, Al, Si, e Fe (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas.....	64
Tabela 8	-	Resultados de ganho de massa das ligas de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B.....	64
Tabela 10	-	Teores de Ti, Al, Si, Fe e O (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Al-22Si-11B oxidadas.....	66
Tabela 11	-	Teores de Ti, Al, Si, Fe e O (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-7Al-22Si-11B oxidadas.....	67

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DEMAR/ELL/USP	– Departamento de Engenharia de Materiais/ Escola de Engenharia de Lorena/ Universidade de São Paulo.
INPE/SJC	– Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/ São José dos Campos.
Me	– Metal.
DRX	– Difração de raios X.
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura.
EDS	– Energy-dispersive X-ray spectroscopy.
INCO	– <i>International Nickel Corporation.</i>
MA	– <i>Mechanical Alloying.</i>
MM	– <i>Mechanical Milling.</i>
MG	– <i>Mechanical Grinding.</i>
MAA	– <i>Mechanically Activated Annealing.</i>
dMA	– <i>Double Mechanical Alloying.</i>
MASHS	– <i>Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis.</i>
SHS	– <i>Self-propagating high-temperature synthesis.</i>
PCA	– <i>Process control agent.</i>
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura.
FWHM	– Full Width at Half Maximum.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1	MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	15
<b>2.1.1</b>	<b>Terminologias usadas sobre técnicas de moagem de alta energia.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Processo de moagem de alta energia.....</b>	<b>18</b>
2.1.2.1	Matérias primas.....	18
2.1.2.2	Tipos do Moinho.....	19
2.1.2.2.1	<u>Moinho de bolas Planetário.....</u>	<u>19</u>
2.1.2.2.2	<u>Moinhos Misturadores do Tipo SPEX.....</u>	<u>20</u>
2.1.2.2.3	<u>Moinhos de atrito.....</u>	<u>21</u>
2.1.2.2.4	<u>Moinhos Comerciais.....</u>	<u>22</u>
<b>2.1.3</b>	<b>Variáveis do processo de moagem.....</b>	<b>23</b>
2.1.3.1	Tipos de Moinho.....	24
2.1.3.2	Vaso de Moagem.....	24
2.1.3.3	Velocidade de Moagem.....	25
2.1.3.4	Tempo de moagem.....	25
2.1.3.5	Esfera de Moagem.....	25
2.1.3.6	Relação de Massas Esferas/Pós.....	26
2.1.3.7	Atmosfera de Moagem.....	26
2.1.3.8	Agentes Controladores de Processo (PCA).....	27
2.1.3.9	Temperatura de Moagem.....	27
2.2	MECANISMOS DA TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	28
2.3	LIGAS TI-AL E TI-MG.....	29
2.4	SOBRE O COMPOSTO TI <sub>6</sub> SI <sub>2</sub> B.....	31
2.5	COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO EM LIGAS DE TI-SI-B.....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>38</b>
4.1	SOBRE LIGAS TI-MG-SI-B.....	38

4.2	SOBRE LIGAS DE TI-AL-SI-B.....	52
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
6	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de ligas multicomponentes tem sido considerado para atender a todos os requisitos para aplicações estruturais em altas temperaturas, que incluem elevados pontos de fusão, resistência à oxidação e resistências mecânicas em altas e baixas temperaturas. Nesse contexto, as ligas de Me-Si-B (metal refratário – Mo, Nb e Ta) têm sido consideradas (ANTON, 1994; BEHRANI, et al., 2006; CHOE, 2001; GORSSE et al., 1998; NOWOTNY et al. 1960 NUNES, 2000; MURAKANI, 1999).

Em estudos experimentais com ligas do sistema Ti-Si-B, foi verificada a existência de uma nova fase ternária que apresenta estequiometria próxima de  $Ti_6Si_2B$ , a qual foi formada em ligas no estado bruto de fusão e após tratamento térmico (RAMOS et al. 2004; YANG, 2005; COLINET, 2011) . Em outros trabalhos, este composto ternário e ligas  $Ti+Ti_6Si_2B$  foram preparados por moagem de alta energia e posterior sinterização (SILVA, A. 2006; SILVA, G. 2007).

No que diz respeito ao diagrama de fases ternário do sistema Ti-Si-B, é possível visualizar que a nova fase  $Ti_6Si_2B$  é formada por uma reação classe III, tipo peritética ( $L+TiB+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$ ) (RAMOS, 2004). Sua região monofásica fica restrita a uma composição próxima à Ti-22,2Si-11,1B (%.at). A microestrutura bifásica  $Ti+Ti_6Si_2B$  pode ser formada após a solidificação e/ou tratamento térmico, dependendo da composição da liga Ti-Si-B utilizada (RAMOS, 2003).

Estudos cristalográficos da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  mostrou que ela possui uma estrutura hexagonal, cujos parâmetros de rede são  $a = 6.8026 \text{ \AA}$  e  $c = 3.3374 \text{ \AA}$ , grupo espacial P-62m e é isomorfa à fase  $Ni_6Si_2B$  (RAMOS, 2004). A entalpia de formação do  $Ti_6Si_2B$  à 0k é de -62,5 kJ/mol [10]. Outras características também determinadas foram os coeficientes de expansão térmica do  $Ti_6Si_2B$  que apresenta  $\alpha_a = (9,7 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = (9,6 \pm 0,6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto o  $Ti_5Si_3$   $\alpha_a = (5,9 \pm 0,2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_c = (16,9 \pm 0,6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [14]. No caso do composto  $Ti_5Si_3$ , em decorrência de sua alta anisotropia cristalográfica, tensões internas serão geradas (em particular, na interface com o titânio) e trincas de solidificação (ou provenientes de variações térmicas) podem ser normalmente formadas em ligas de titânio (matriz) contendo a fase  $Ti_5Si_3$ . Ao

contrário, a fase  $Ti_6Si_2B$  apresenta uma baixa anisotropia cristalográfica, o que favorece o uso de ligas  $Ti_6Si_2B$  para aplicações em altas temperaturas.

Ligas Ti-Si-B formadas pelas fases Ti e  $Ti_6Si_2B$  apresentaram superior resistência à oxidação do que as ligas binárias formadas pelas fases Ti e  $Ti_5Si_3$ . Estudos recentes em ligas Ti-Zr-Si-B e formadas pelas fases Ti e  $Ti_6Si_2B$  indicaram que a adição de zircônio de até 6 %-at. contribuiu para aumentar a resistência a oxidação, em relação às ligas Ti-Si-B. No caso de ligas Ti-Mo-Si-B, uma menor quantidade de molibdênio próxima de 2 %-at. ficou dissolvida na estrutura do composto  $Ti_6Si_2B$ , e quantidades maiores favoreceram a formação de  $Ti_5Si_3$  e TiB. Dessa forma, torna-se interessante o desenvolvimento de ligas multicomponentes e baseadas na fase  $Ti_6Si_2B$ . No entanto, não foram encontradas informações na literatura sobre a estabilidade de fases ligas de Ti-Al-Si-B e Ti-Mg-Si-B produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização.

Desta forma, o presente trabalho visa estudar o efeito da adição de alumínio e magnésio na estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$ , bem como as características oxidativas das ligas Ti-Al-Si-B e Ti-Mg-Si-B.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia consiste no processamento de pós no estado sólido envolvendo repetidos processos de soldagem, fratura e re-soldagem das partículas de pós, a qual é realizada em moinhos específicos.

A primeira patente sobre moagem de alta energia foi feita por Mr. Ewan C MacQueen, representante da empresa *International Nickel Corporation (INCO)*, a qual foi nomeada como *Mechanical Alloying*. Inicialmente, essa técnica foi usada para a preparação de superligas à base de níquel e de ferro endurecidas por dispersão de óxidos. Atualmente, o uso de moagem de alta energia tem ocorrido para a preparação de diferentes materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos (SURYANARAYANA, 2001).

Dependendo das características composicionais das misturas de pós reagentes, alguns atributos podem ser atingidos durante o processamento de pós por moagem de alta energia:

- Extensão do limite de solubilidade sólida;
- Refinamento dos tamanhos de grão em escala manométrica;
- Formação de novas fases cristalinas ou semi-cristalinas;
- Desordenamento de compostos intermetálicos;
- Induzir reações químicas em baixas temperaturas;
- Aumentar a escala de produção, de escala laboratorial para escala industrial;
- Desenvolvimento de fases amorfas; e
- Produção de particulados finos, geralmente misturas de pós cerâmicos.

### 2.1.1 Terminologias usadas sobre técnicas de moagem de alta energia

Existem diferentes termos comumente empregados para descrever o processo de moagem de alta energia. *Mechanical Alloying* (MA) consiste no processamento de diferentes materiais e a ocorrência de transferência de massa, com a finalidade de obter ligas homogêneas ou compostos, na forma de pós. *Mechanical Milling* (MM) é um termo usado para o processamento de materiais com composições uniformes, nos quais objetiva-se a redução dos tamanhos de partículas e não existe a ocorrência de transferência de massa, como no caso do processamento de substâncias puras, ligas ou compostos. O termo *Mechanical Grinding* (MG) é usado para o processamento em moinhos que prevalecem mecanismos de atrito (cisalhamento) atuantes e pode ser utilizada para ambos os tipos de processo MA e MM.

O termo “*milling*” é utilizado para o processamento em moinhos que prevalecem a ocorrência de mecanismos de impacto, como no caso de moinho de bolas planetários. Uma vantagem do MM sobre o MA é o menor tempo de processamento necessário, pois o primeiro processo é realizado apenas para uma redução das partículas (Suryanarayana, 2001).

Outros termos são usados na literatura para processos de moagem que envolvem transferência de massa, ou seja, *Mechanical Alloying*, os quais dependem das variações adotadas durante o processamento para objetivos específicos, como segue:

*Moagem Reativa*: consiste em um processo de transferência de massa, no qual há reação no estado sólido, que ocorre sem a utilização de agentes controladores de processos. Alguns exemplos: moagem dos pós de Ti e B para a síntese de  $TiB_2$ ; moagem de pós metálicos para a produção de nitretos, carbetos e óxidos, na presença de um sólido/líquido/gás (que possibilite a reação química); preparação de materiais metálicos por dispersão de carbetos ou óxidos.

*Síntese Mecanoquímica*: é o nome dado ao processo de moagem de pós no qual ocorre reações químicas durante o processo. Processo que visa a produção de metais puros, ligas e compostos, através da redução de óxidos e cloretos.

Moagem Criogênica: processo de moagem realizado em temperaturas criogênicas. Apresenta vantagens como: redução do tamanho de partículas em intervalos de tempo extremamente curtos e eficiência na moagem de pós dúcteis.

Moagem em moinho de barras: esta técnica, de origem japonesa, visa diminuir a contaminação do processo dos pós durante a moagem. Hastes fixadas a um eixo principal substituem as esferas de moagem, com intuito de favorecer as forças cisalhantes.

Recozimento Ativado Mecanicamente (*Mechanically Activated Annealing - M2A*): Combina curtos períodos de moagem com uma etapa de recozimento em temperaturas baixas e constantes. Esta etapa de recozimento dentro do recipiente, visa reduzir as possíveis contaminações atmosféricas.

*Double Mechanical Alloying (dMA)*: como o próprio nome já diz, existem duas etapas de moagem. A primeira etapa de moagem é realizada para reduzir o tamanho dos pós elementares e distribuí-los uniformemente. Após a primeira etapa, visa-se formar fases intermetálicas então os pós são tratados termicamente a altas temperaturas. A segunda etapa de moagem é realizada a fim de refinar o produto intermetálico do tratamento térmico e reduzir o tamanho das partículas.

Síntese de Alta Temperatura Ativada Mecanicamente Auto Propagável (*Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis - MASHS*): este processo basicamente é a combinação de *mechanical alloying (MA)* e *self-propagating high-temperature synthesis (SHS)*. Primeiramente, os pós são moídos com intuito de se produzir uma estrutura nanocristalina sendo a reação do SHS ativada através de um subsequente tratamento térmico.

### **2.1.2 Processo de moagem de alta energia**

Na etapa inicial de moagem de alta energia, ocorre a mistura e a homogeneização dos pós, o que é normalmente feito com o auxílio de esferas, geralmente constituídas de aço. O processo de moagem pode ser considerado como terminado quando a composição da partícula formada é igual à composição inicial da

mistura dos pós. As variáveis importantes para o processo de moagem de alta energia são: as matérias primas, as variáveis do moinho e o tipo do moinho.

#### 2.1.2.1 Matérias primas

As matérias primas são normalmente produtos comerciais, com tamanhos de partículas de 1-200  $\mu\text{m}$ . Estas devem possuir um tamanho menor que as esferas utilizadas no moinho. As matérias primas empregadas na moagem de alta energia são: metais puros, compostos refratários e pós previamente ligados. Com relação as características dos componentes a serem processados, esses podem ser do tipo frágil-frágil, frágil-dúctil, dúctil-dúctil.

#### 2.1.2.2 Tipos do Moinho

Existem diferentes tipos de moinhos, que se diferem na eficiência de moagem, sua capacidade, além de alguns detalhes adicionais como sistema de aquecimento, vaso refrigerado, entre outros. Dentre eles, podem ser destacados os moinhos de bolas planetário, moinhos misturadores tipo SPEX, moinhos de atrito, moinhos comerciais e novos projetos de moinho.

##### 2.1.2.2.1 Moinho de bolas Planetário

Este tipo de moinho é o mais utilizado para realização de experimentos de moagem de alta energia. Seu princípio de funcionamento baseia-se em minimizar o efeito da força centrífuga sobre os pós, a partir do movimento rotacional da base e do jarro em sentidos opostos.

Dentro do moinho, ocorrem sucessivas colisões das esferas entre si e das esferas com as paredes do recipiente e, assim, pequenas quantidades de pós são aprisionadas, diminuindo assim o tamanho das partículas e proporcionando uma homogeneização química. Neste tipo de moinho as forças de impacto prevalecem, mas forças cisalhantes estão também presentes.

Normalmente, são utilizados vasos de nitreto de silício, ágata, carbetto de tungstênio, aço endurecido, zircônia e aço inoxidável. Dependendo do moinho de bolas planetário, sistemas com 1, 2 e 4 vasos são disponíveis, sendo que componentes de medição de temperatura e pressão dentro dos recipientes podem ser também utilizados. Velocidade de moagem pode variar até 1000 rpm. Em alguns equipamentos, existe a possibilidade de programação de operação de moagem reversa e do tempo de moagem. Vasos de moagem podem ser adaptados com válvulas para operações em atmosfera controlada/inerte.



Figura 1 - Moinho de Bolas Planetário Fritsch P-5.

Fonte: SURYANARAYANA (2001).

#### 2.1.2.2.2 Moinhos Misturadores do Tipo SPEX

Este tipo de moinho é também muito utilizado em pesquisas laboratoriais, com capacidade de processamento de 10-20 gramas de material. É constituído apenas de um vaso que pode ser de alumina, carbetto de tungstênio, aço endurecido, aço inoxidável, nitreto de silício, zircônia, policarbonato ou ágata. Outra característica

deste tipo de moinho é sua baixa quantidade de esferas, que realizam movimentos em forma de infinito (“oito deitado”), realizados milhares de vezes por minuto. Como ele possui uma amplitude de 5 cm e sua velocidade de rotação pode chegar a 1200 rpm, a velocidade que as bolas alcançam é alta o que propicia a introdução de uma energia de impacto elevada. Misturados tipo SPEX podem ser considerados como os moinhos que propiciam a introdução de maiores energias.



Figura 2 - Moinho SPEX 8000.

Fonte: SURYANARAYANA (2001).

#### 2.1.2.2.3 Moinhos de atrito

O moinho de atrito apresenta certas características como: velocidade de moagem até 1500 rpm, vaso de moagem aço inox revestidos (alumina, carbetto de silício, zircônia, poliuretano e nitreto de silício), possibilidade de operação com atmosfera inerte e com sistema de refrigeração com água ou nitrogênio líquido e, além disso, é capaz de produzir grandes quantidades de pós (0,5 - 40 kg).

Seu funcionamento consiste na rotação do eixo posicionado na vertical, com hastes acopladas, que possuem anglos inferiores a 90°. Este movimento irá deslocar as esferas que irão se chocar entre si, com as paredes do vaso e com a superfície das hastes, proporcionando a redução dos tamanhos de partículas. A ocorrência de mecanismos de cisalhamento prevalece neste tipo de moinho.

Um fato interessante a ser citado é que os moinhos de atrito laboratoriais realizam o processo de *mechanical alloying* dez vezes mais rápido que os moinhos de bolas convencionais.



Figura 3 - Moinho de Atrito.

Fonte: SURYANARAYANA (2001).

#### 2.1.2.2.4 Moinhos Comerciais

Os moinhos comerciais utilizados no processo de MA apresentam dimensões muito maiores e podem processar uma grande quantidade de massa, essa massa se aproxima do valor de 1250 kg.

Suryanarayana explica o tempo de moagem de um moinho comercial como “se um processo ocorre em poucos minutos em um moinho SPEX, poderá ocorrer em horas em um moinho de atrito e em dias, em um moinho comercial” (SURYANARAYANA, 2001).

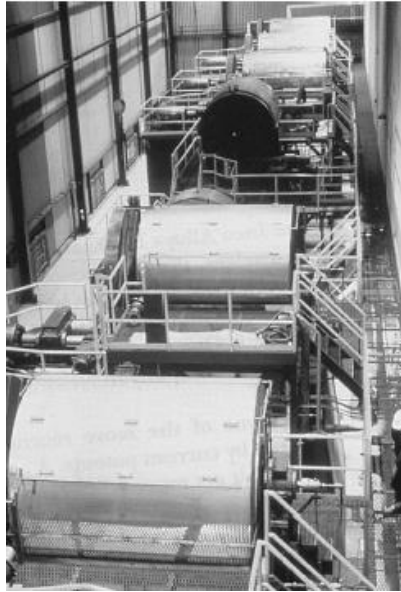


Figura 4 - Moinho de bolas comercial usado para MA.

Fonte: SURYANARAYANA (2001).

### 2.1.3 Variáveis do processo de moagem

Para se executar um processo de *Mechanical Alloying* é necessário otimizar um grande número de variáveis que pode influenciar algumas características do produto e sua microestrutura. Suryanarayana cita alguns parâmetros importantes que afetam o produto final da moagem e são eles:

- a) tipo do moinho;
- b) vaso de moagem;
- c) velocidade de moagem;
- d) tempo de moagem;
- e) tipo, tamanho e distribuição dos tamanhos das esferas;
- f) relação de massas esferas/pós;
- g) relação entre massa total de pós e o volume do vaso de moagem;
- h) atmosfera de moagem;
- i) agentes controladores de processo;
- j) temperatura de moagem.

### 2.1.3.1 Tipos de Moinho

Conforme mencionado anteriormente, os diferentes tipos de moinhos se diferem pelas suas dimensões, materiais do vaso e das esferas, mecanismos e formas de introdução de energia e nas suas capacidades, conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Capacidades de diferentes tipos de moinhos.

Tipos de Moinho	Peso da Amostra
Moinhos misturadores	até 2x20g
Moinhos Planetário	até 4x250g
Moinho de Atrito	05-100kg
Uni-ball mil	até 4x2000g

Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA (2001).

### 2.1.3.2 Vaso de Moagem

O vaso deve ser projetado para resistir aos impactos e cisalhamento causados pelas esferas, devido a possibilidade de contaminação. Nesse sentido, o uso de vaso e esferas do mesmo material que será processado evitará a contaminação.

Os materiais comumente utilizados para a fabricação dos vasos são: aço endurecido, aço inoxidável, nitreto de silício, cobre, titânio, entre outros. Outro fator importante é o formato interno do vaso, entre eles temos o arredondado e o plano. Superfícies internas planas nos cantos inferiores do vaso possibilitam o acúmulo de materiais que não sofrem a ação das esferas e, portanto, podem gerar regiões de heterogeneidades químicas e microestruturais.

### 2.1.3.3 Velocidade de Moagem

Em teoria, quanto maior a velocidade, maior a energia a ser introduzida no sistema. No entanto, existe uma velocidade crítica a partir da qual, a força centrífuga supera a força gravitacional e faz com que as esferas fiquem “fixas” nas paredes do vaso de moagem, ocasionando uma diminuição da eficiência do processo.

O aumento da velocidade de moagem é vantajoso quando se pensa em homogeneização e MA dos pós, mas é desvantajoso por acelerar transformações de fases, gerando fases metaestáveis ou decomposição de soluções sólidas supersaturadas.

### 2.1.3.4 Tempo de moagem

Segundo Suryanarayana, o tempo de moagem é a variável mais importante. O tempo de moagem ideal é aquele em que os mecanismos de fratura e de soldagem acontecem em equilíbrio.

Os fatores que influenciam no tempo de moagem são: o tipo do moinho, a intensidade da moagem, a temperatura da moagem e a relação de massa entre esferas e pós.

### 2.1.3.5 Esfera de Moagem

Assim como o material do vaso, a seleção do material da esfera também é importante, no que diz respeito a contaminação e, sempre que possível, devem ser os mesmos do que está sendo processado. Além disso, esferas maiores e mais densas podem introduzir maiores valores de energia e acelerar a ocorrência da homogeneização química e microestrutural.

### 2.1.3.6 Relação de Massas Esferas/Pós

A relação de massas esferas-pós (BPR - Ball to Powder Ratio ou CR - Charge Ratio) influencia diretamente a introdução de energia durante a moagem. Quando essa relação aumenta, a frequência de colisões por partícula aumenta, o que aumenta a introdução de energia ao material. Altos valores de BPR tendem a formar fases mais estáveis, enquanto em baixos valores destes parâmetros proporcionam a formação de fases metaestáveis.

Em moinhos convencionais, SPEX e planetários, a relação de massas esferas-pós usada é normalmente de 10:1. Em um moinho de atrito, essa relação chega à 100:1.

### 2.1.3.7 Atmosfera de Moagem

O processo de moagem de alta energia geralmente é conduzido sob vácuo ou em atmosfera inerte (gás passa previamente sob um processo de purificação), visando minimizar a contaminação dos pós. Normalmente, a manipulação dos pós é realizada no interior de uma cabina (*Glove Box*) que opera de acordo com a atmosfera de interesse.

A utilização de  $N_2$ ,  $O_2$  ou  $H_2$ , podem acarretar na formação de nitretos, óxidos ou hidretos, o que pode ser indesejável. Em alguns casos, utilizam-se atmosferas de nitrogênio para minimizar o processo de oxidação do pó (exceto em materiais refratários).

### 2.1.3.8 Agentes Controladores de Processo (PCA)

Os agentes controladores de processo (PCA) são utilizados em processos que prevalecem a soldagem excessiva das partículas de pós, principalmente quando os componentes são dúcteis. Estes agentes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos (ex: metanol, etanol, hexano, ácido esteárico ou bórico, entre outros).

Os agentes controladores de processos diminuem as tensões superficiais e, por isso, também são conhecidos como surfactantes ou lubrificantes. Além disso, eles proporcionam um aumento dos mecanismos de endurecimento por dispersão, o que proporciona um aumento da resistência e da dureza do material.

A quantidade de PCA adicionado fica em torno de 1 a 5% da massa dos pós utilizados e seu uso depende da natureza do pó e da pureza final desejada, já que ele se incorpora ao produto final formando óxidos e/ou carbonetos.

### 2.1.3.9 Temperatura de Moagem

Os valores de temperatura de moagem definem a constituição do produto final. O aumento da temperatura de moagem geralmente promove uma diminuição do limite de solubilidade sólida estendida, pois os defeitos previamente formados são eliminados (SURYANARAYANA, 2001).

Diferentes comportamentos são notados para diferentes sistemas de ligas. No caso de pós de Cu-37%-Ag moídos a temperatura ambiente, fases amorfas e fases cristalinas foram formadas, enquanto que uma solução sólida se formou durante moagem à 200°C. Em pós de Ni-Ti e Ni-Zr, uma fase amorfa foi somente formada durante moagem a 200°C (SURYANARAYANA, 2001).

## 2.2 MECANISMOS DA TÉCNICA DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Existe a tendência de redução das partículas dos pós durante o processo de moagem de alta energia, ocorrendo principalmente em casos onde os componentes particulados tem características frágil- frágil. Para misturas com componentes de característica dúctil-frágil, ocorre achatamento das partículas dúcteis por meio das colisões dentro do moinho e enquanto isso as partículas frágeis vão sendo fragmentadas e começam a incrustar na superfície das de característica dúctil (SURYANARAYANA, 2001).

Dependendo dos parâmetros de moagem e também da composição das misturas de pós utilizados podem ocorrer reações exotérmicas durante o processo de moagem. A região onde normalmente se inicia o processo de reação é chamado de “hot spot” e ocorre durante o impacto entre as esferas, nesta região a temperatura pode chegar a temperaturas elevadas.

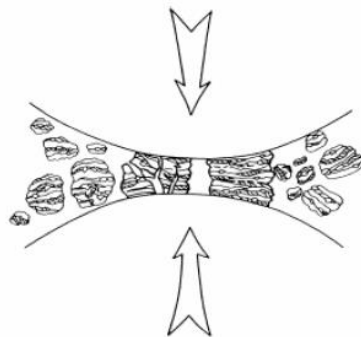


Figura 5 - Esquema representativo da região denominada “hot spot”, onde os pós sofrem impacto de duas esferas.

Fonte: SURYANARAYANA (2001).

Quando se fala em moagem de alta energia pode haver a formação de soluções sólidas supersaturadas, que tende a aumentar juntamente com o aumento do tempo de moagem, até chegar ao ponto de alcançar um limite de supersaturação. Um fator importante para que essas soluções sólidas supersaturadas ocorram é a geração de defeitos, pois as dissoluções de um componente em outro podem ocorrer através do

mesmo, substitucionalmente ou intersticialmente, ou seja, mediante a este processo pode haver alteração nos parâmetros de rede.

Em processos onde existem pós dúcteis, existe a prevalência dos mecanismos conhecidos como soldagem a frio, onde estes componentes são aderidos a superfícies dos vasos e das esferas, ocasionando em um aumento do tamanho médio das partículas. É interessante ressaltar que o processo de soldagem a frio pode ajudar a minimizar a contaminação já que ela de certa forma blinda as esferas e o vaso com um componente desejado. No entanto, quando não há possibilidade de formação de fases frágeis, os mecanismos de soldagem a frio são executados de forma contínua e, portanto, há uma redução na recuperação dos pós com o decorrer da moagem.

Havendo a introdução de defeitos, lineares e pontuais ocasionados pela deformação plástica durante o processo de moagem, ocorre a redução das distâncias necessárias para difusão, bem como, a redução do tamanho do cristalito. Durante o processo de moagem pode haver um endurecimento por deformação, contribuindo para um aumento nos mecanismos de fratura e conseqüentemente reduzindo o tamanho dos particulados (LU; LAI; ZHANG, 1997).

Como citado anteriormente, os mecanismos de soldagem a frio podem dificultar a obtenção de material para ser analisado. Desta forma, podem ser utilizados agentes controladores de processo, com o intuito de minimizar estes mecanismos.

### 2.3 LIGAS TI-AL E TI-MG

Ligas Ti-Al contendo as fases  $Ti_3Al$  ( $\alpha'$ ) e  $TiAl$  ( $\gamma$ ) são vastamente estudadas devido às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, as quais apresentam potencial para aplicações em altas temperaturas. Esses materiais têm sido processados por diferentes técnicas, tais como solidificação direcional e metalurgia do pó (CHEN et al., 2008; DUAN, 2010; MORRIS, 1997; OHNUMA et al., 2000; VAJPAI, 2013).

Estudos de ligas Ti-Al-Si preparadas por moagem de alta energia indicaram a formação de estruturas metaestáveis (soluções sólidas supersaturadas de titânio

dissolvendo alumínio e silício), as quais foram decompostas durante o aquecimento para a formação de fases dos sistemas Ti-Al e Ti-Si, dependendo da composição da mistura adotada (RAO, 2002; ZHOU, 2003).

A Figura 6 apresenta o diagrama de fases do sistema Ti-Al. Pode ser notado que a temperatura de transformação  $\alpha$ - $\beta$  é aumentada com o aumento da quantidade de alumínio na liga, indicando que esse elemento estabiliza a fase Ti- $\alpha$ . Ainda, o limite de solubilidade sólida do alumínio no Ti- $\alpha$  à 500 °C é próximo de 11 %-at., enquanto que a solubilidade do titânio no alumínio é desprezível, o que pode ser explicado com base nas regras de solubilidade descritas por Hume-Rothery. Dependendo da composição, as fases  $Ti_3Al$  e  $TiAl$  são formadas a partir de transformação congruente [ $Ti-\alpha \leftrightarrow Ti_3Al$ ] e da reação peritética  $L+Ti-\beta \leftrightarrow TiAl$ , respectivamente. Outras duas fases são propostas nesse diagrama de fases,  $TiAl_2$  e  $\delta$ , as quais são formadas pelas reações peritéticas  $L+\delta \leftrightarrow TiAl_2$  e  $L+TiAl \leftrightarrow \delta$ , respectivamente, além da fase  $TiAl_3$  com formação proposta a partir da reação  $L+\delta \leftrightarrow TiAl_3$ . As fases  $Ti_3Al$  e  $TiAl$  exibem extensas regiões monofásicas, enquanto que os compostos  $TiAl_2$  e  $\delta$  são praticamente estequiométricos.

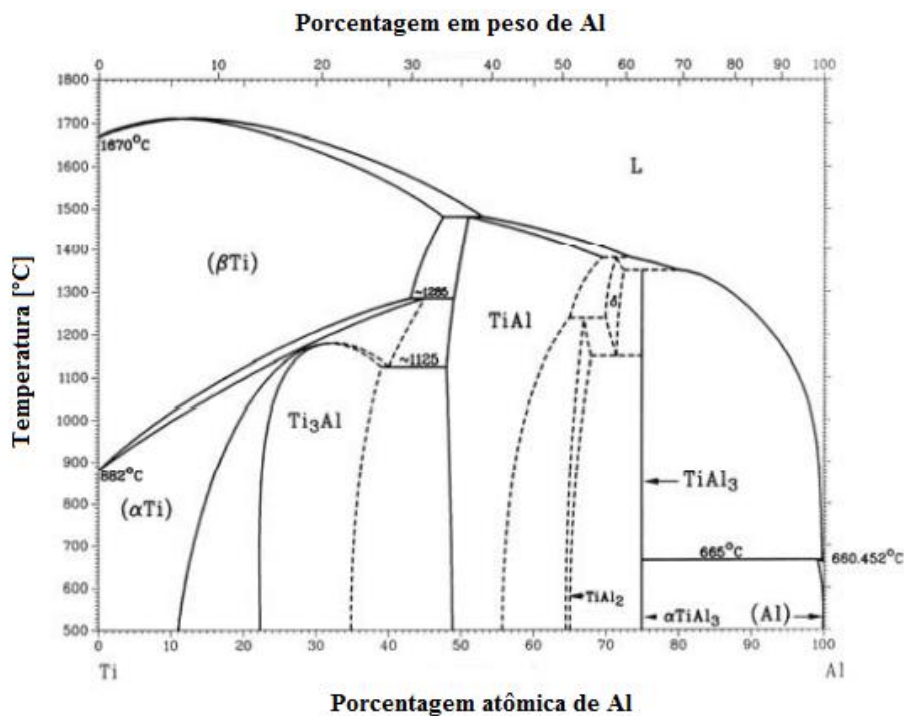


Figura 6 - Diagrama de fases do sistema Ti-Al.

Fonte: MASSALSKI (1990).

De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Mg representado na Figura 7, esses elementos são imiscíveis (Massalski, 1990). Em ligas Ti-13Mg-12Si (%-at) preparadas por moagem de alta energia, notou-se a formação de uma solução sólida de Ti(Mg,Si) e, durante o subsequente aquecimento próximo de 550°C, a fase (Ti,Mg)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> é identificada. Para temperaturas superiores (600-700°C), a fase Mg<sub>2</sub>Si é formada a partir da decomposição do (Ti,Mg)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (DIAS et al., 2004).

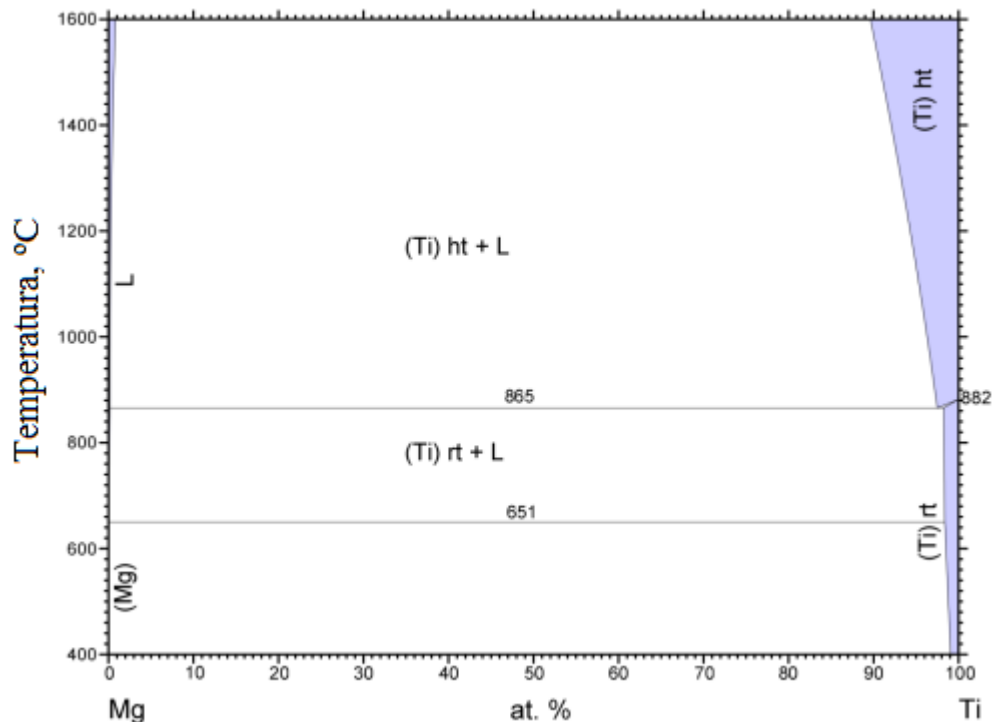


Figura 7 - Diagrama de fases do sistema Ti-Mg.

Fonte: EAM POTENTIALS. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/eampotentials/MgTi>>. Acesso em: 01/03/2016.

## 2.4 SOBRE O COMPOSTO Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B

Segundo Ramos et al., em estudos para a determinação de diagramas de fases do sistema Ti-Si-B, as ligas preparadas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico apresentaram a existência do composto Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e de microestruturas bifásicas (Ti<sub>15</sub>Si<sub>3</sub>+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) e trifásicas (Ti<sub>15</sub>Si<sub>3</sub>+TiB+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, Ti<sub>15</sub>Si<sub>3</sub>+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e TiB+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B), na região rica em titânio desse diagrama ternário. No entanto, a

obtenção de microestruturas de equilíbrio durante tratamentos térmicos foi dificultada pela presença de fases grosseiras formadas durante a solidificação.

Nesse contexto, o uso de técnicas de moagem de alta energia contribuiu para a obtenção de amostras homogêneas e diminuiu as distâncias necessárias para a difusão atômica, o que facilitou a obtenção do composto  $Ti_6Si_2B$  e de fases  $Ti+Ti_6Si_2B$  (SILVA, 2006; RAMOS, 2003; SILVA, 2004). Nos experimentos realizados, foram produzidas três ligas distintas,  $Ti-22,2Si-11,1B$ ,  $Ti-20Si-10B$  e  $Ti-10Si-5B$  (%-at), a partir de moagem dos pós elementares por 600 minutos, prensagem uniaxial e posterior sinterização à  $1100^\circ$  por 4 horas. Foi relatada a presença majoritária de  $Ti_6Si_2B$  na liga de  $Ti-22,2Si-11,1B$  enquanto as ligas  $Ti-20Si-10B$  e  $Ti-10Si-5B$  exibiram matrizes formadas pelas fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti$ , respectivamente (RAMOS, 2003 ;SILVA, 2006). A Figura 8, mostra a seção isotérmica de  $1250^\circ$  do diagrama de fase do sistema  $Ti-Si-B$ .

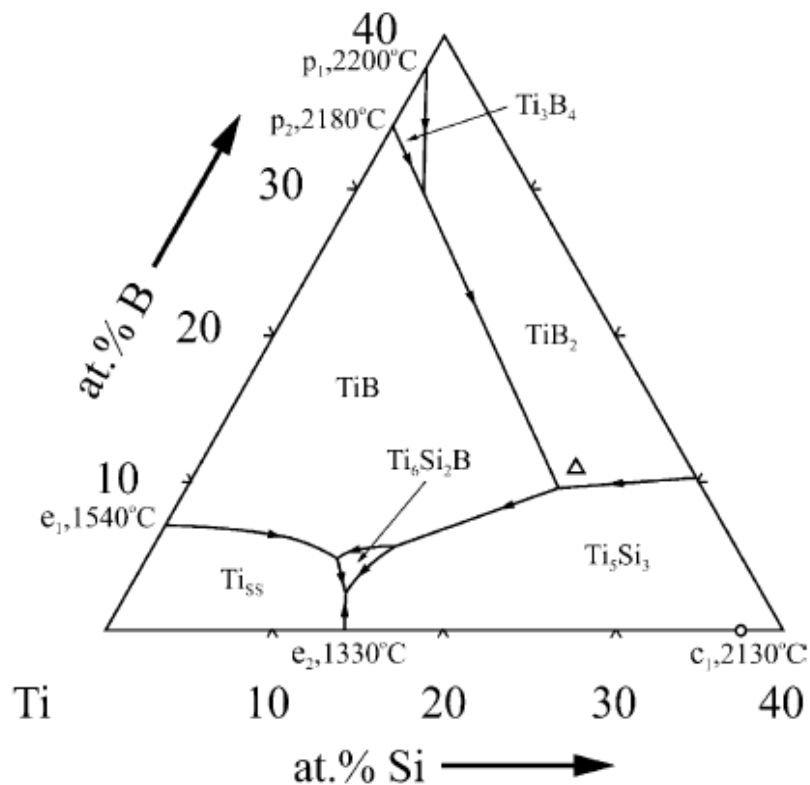


Figura 8 - Projeção líquida na região rica em titânio do sistema  $Ti-Si-B$ .

Fonte: RAMOS (2001).

Conforme já ressaltado, um número limitado de informações sobre ligas  $Ti-Al-Si-B$  e  $Ti-Mg-Si-B$  são encontrados na literatura.

## 2.5 COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO EM LIGAS DE TI-SI-B

Ramos et al. realizaram experimentos com ligas de Ti-Si e Ti-Si-B. As ligas de  $Ti_{88}Si_{12}$  e  $Ti_{86}Si_{12}B_2$  apresentaram estruturas compostas pelas fases  $Ti_{15}Si_3$  e  $Ti_{15}Si_3 + Ti_6Si_2B$ , respectivamente, enquanto as fases de  $Ti_{15}Si_3$  e  $Ti_6Si_2B$  (com precipitados uniformes de  $TiB$ ) foram encontradas na liga de  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  com tratamento térmico. A Figura 9 apresenta a variação de massa em função do tempo.

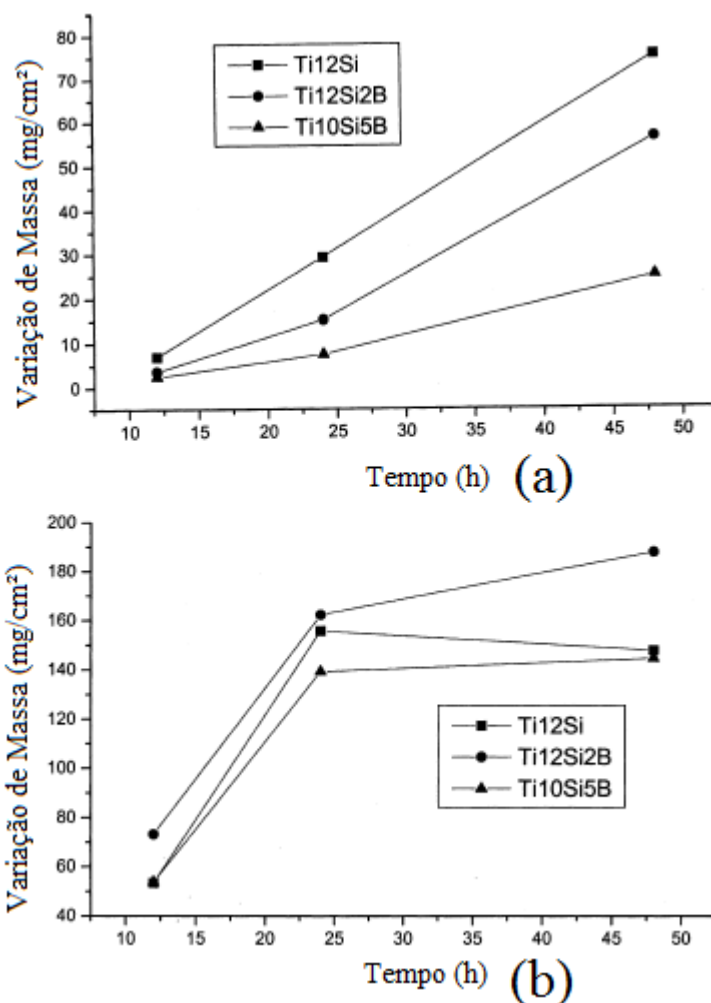


Figura 9 - Variação de massa (mg/cm<sup>2</sup>) das ligas  $Ti_{88}Si_{12}$ ,  $Ti_{86}Si_{12}B_2$  e  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  aquecidas ao ar durante 12, 24 e 48 horas à 900°C (a) e 1100°C (b).

Fonte: RAMOS et al. (2003).

Pode-se perceber pelo experimento que a liga que menos apresentou ganho de massa  $Ti_{85}Si_{10}B_5$ , ou seja, demonstrando a menor taxa de oxidação. Acredita-se que esta melhor resistência a oxidação se deve ao fato da amostra de  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  apresentar uma grande quantidade da fase  $Ti_6Si_2B$  (RAMOS et al., 2003), como pode ser observado na Figura 10.

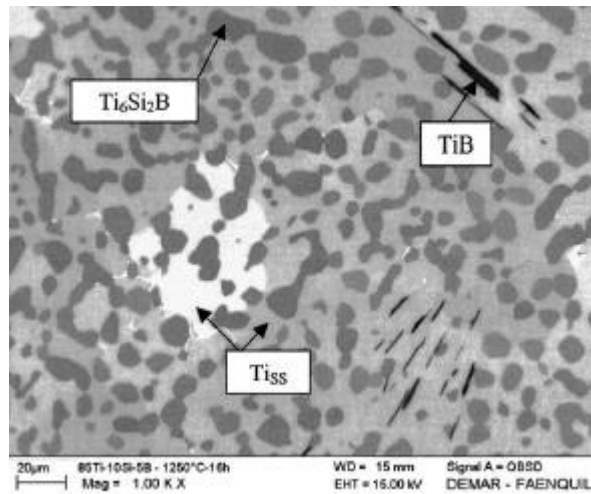


Figura 10 - MEV da liga de  $Ti_{85}Si_{10}B_5$  após tratamento térmico à  $1200^\circ$  durante 16h.  
Fonte: RAMOS et al. (2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As misturas de pós de  $(67-x)\text{Ti-xAl-22Si-11B}$  e  $(67-x)\text{Ti-xMg-22Si-11B}$  foram previamente preparadas por moagem de alta energia, utilizando-se um moinho de bolas, variando-se a quantidade do alumínio em 2 e 7% e a do magnésio em 2 e 6%. O processamento dos pós no estado sólido foi realizado sob atmosfera de argônio em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 usando vasos (225 mL) e esferas (19 mm de diâmetro) de aço endurecido, velocidade de rotação de 300 rpm e proporção mássica esfera-pós de 10:1. Para minimizar a contaminação atmosférica, os pós foram manipulados no interior de uma cabina (*glove box*) que opera sob atmosfera de argônio. Para avaliar o efeito do tempo de moagem nas transformações de fases das misturas de pós de  $\text{Ti-xAl-22Si-11B}$  e  $\text{Ti-xMg-22Si-11B}$ , amostras foram coletadas do interior dos vasos após diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 minutos.

Amostras dos pós de  $(67-x)\text{Ti-xAl-Si-B}$  e  $(67-x)\text{Ti-xMg-Si-B}$  moídas por 600 min foram usadas para a preparação de pastilhas com 6mm de diâmetro, por compactação uniaxial, para posterior sinterização ( $1100^\circ\text{C}$  por 4h, em atmosfera de argônio). As transformações de fases ocorridas nos materiais produzidos por moagem de alta energia e nas amostras sinterizadas foram monitoradas com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). Medidas de dureza Vickers e ensaios de oxidação foram também realizados para relacionar com as microestruturas formadas nas ligas  $\text{Ti-Al-Si-B}$  e  $\text{Ti-Mg-Si-B}$ , após sinterização.

Os detalhes das estruturas formadas durante o processo de moagem de alta energia e subsequente sinterização foram obtidos através da aquisição de imagens de MEV, utilizando os detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, para a obtenção de informações morfológicas e composicionais para a identificação de fases (baseado na diferença de contraste). Desta forma, as imagens foram obtidas em equipamento instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As análises de EDS foram realizadas em termos de Ti, Si, Fe e X (sendo X, alumínio ou

magnésio), para a identificação dos teores das fases presentes nas amostras sinterizadas. Para essas análises de *EDS*, as amostras foram lixadas (lixas de SiC, sequência de 320, 400, 600 e 1200#) e polidas com auxílio de uma solução aquosa de alumina 0,5  $\mu\text{m}$ .

Os experimentos de DRX foram realizados à temperatura ambiente e utilizando radiação Cu-K $\alpha$  e um filtro de Ni, em um difratômetro Philips instalado no INPE usando 40 kV, 30 mA, ângulo de varredura ( $2\theta$ ), variando de 20 a 80°, passo angular de 0,05° com tempo de contagem por passo de 3s. Foram usados materiais na forma de pós. Com auxílio do banco de dados cristalográficos de fases contidas nos registros JCPDS (JCPDS, 1988), as fases presentes nas amostras foram identificadas. Para a indexação das fases e a determinação dos parâmetros de rede e do volume de célula do Tiss (ss - solução sólida), foi utilizado o programa de computador Powdercell (KRAUS, 1996). A posição principal do pico do titânio e a largura máxima à meia altura foram determinadas pelo método da integral usando uma função Gaussiana. Os valores do tamanho de cristalito foram obtidos a partir da equação de Scherrer [ $D=0,9.\lambda/(\beta.\cos\theta)$ ].

Para a avaliação da resistência à oxidação das ligas quaternárias sinterizadas, amostras foram aquecidas ao ar por 9 h à 900 °C. Essa etapa foi feita em um forno disponível no ICT-UNIFAL.

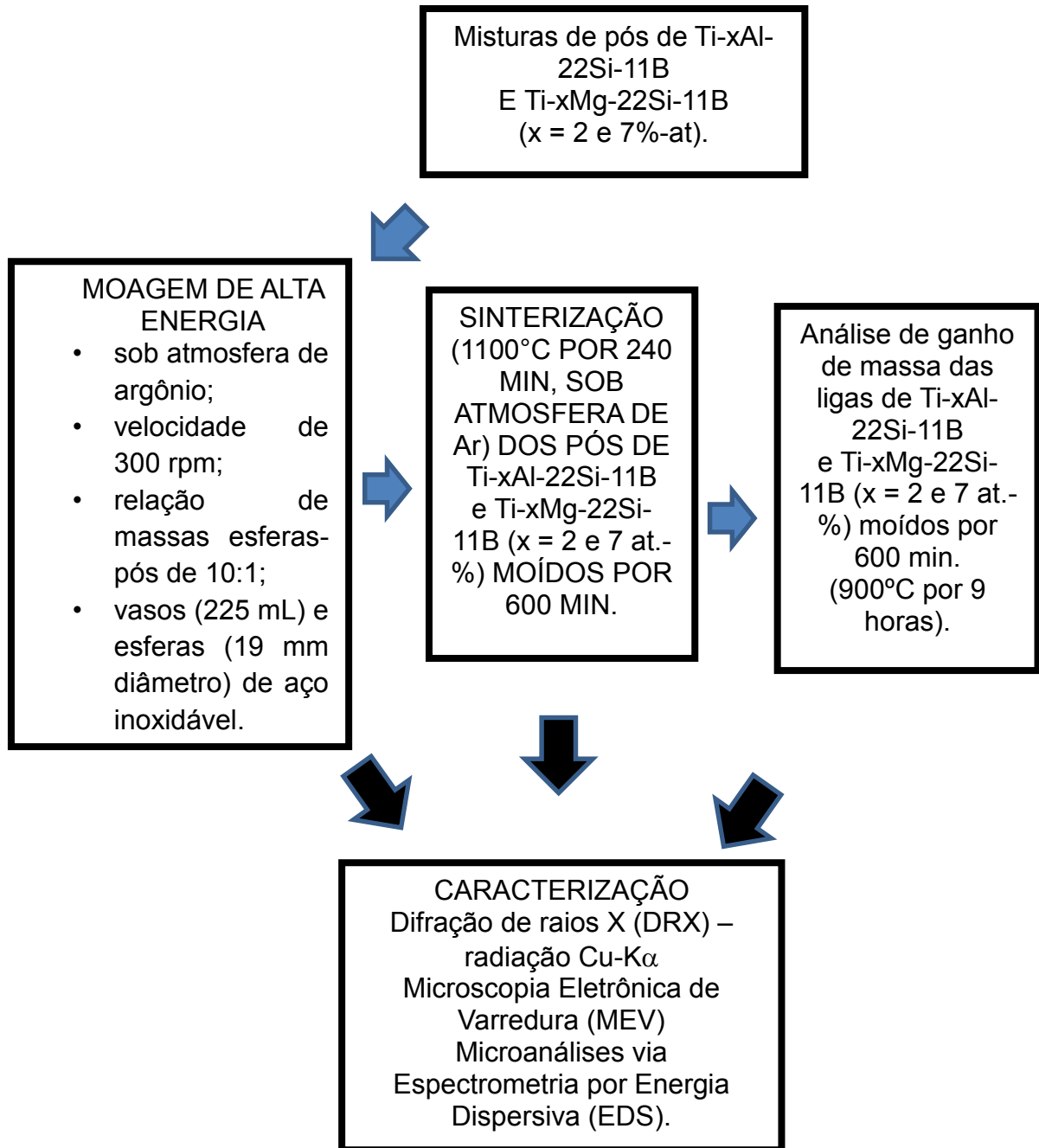


Figura 11 - Fluxograma representativo dos materiais e métodos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 SOBRE LIGAS TI-MG-SI-B

Os difratogramas de raios X dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-B (at-%) moídos em diferentes tempos estão apresentados na Figura 12. Foi notado um comportamento similar nos tempos iniciais de moagem; ou seja, os picos de Ti, Mg e Si foram identificados nos pós moídos por 20 min, enquanto os picos de Mg desapareceram após 60 min de moagem. Picos de Si pouco intensos foram ainda notados no DRX dos pós de Ti-7Mg-22Si-11B moídos por 600 min. Esses resultados têm sugerido que os átomos de silício e de magnésio foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio formando soluções sólidas supersaturadas. Notou-se que os picos de Ti tiveram suas intensidades reduzidas e foram alargados, em ambas as misturas de pós, com o aumento do tempo de moagem. No caso de pós de Ti-2Mg-22Si-11B, picos de  $Ti_5Si_3$  foram identificados após moagem por 420 min e 600 min, enquanto que somente picos de titânio foram indexados em pós de Ti-7Mg-22Si-11B moídos até 600 min.

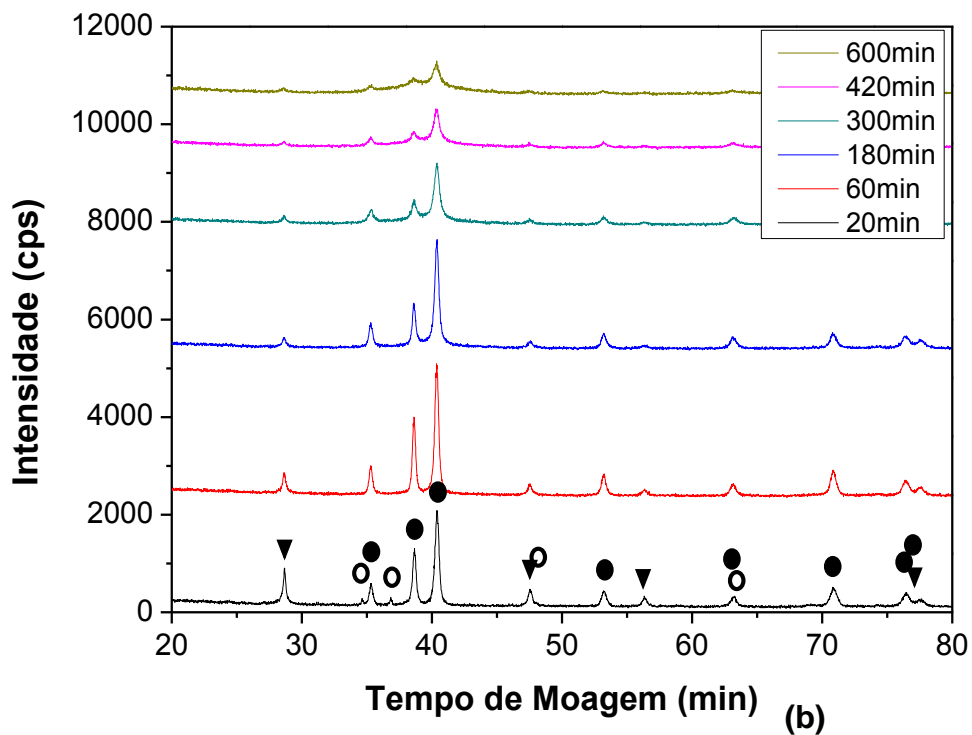
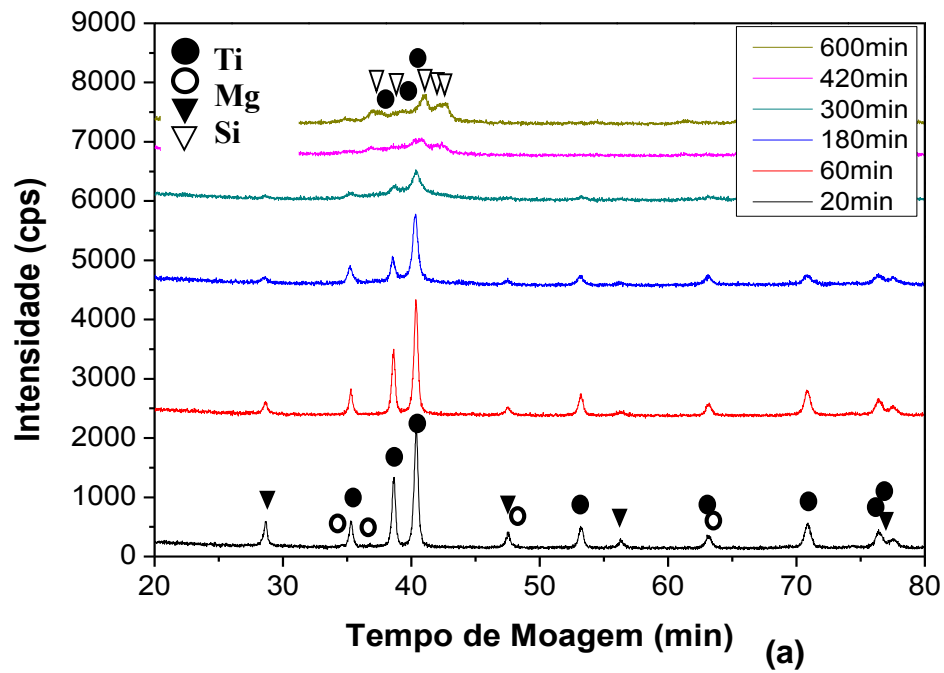


Figura 12 - Difratomogramas de raios X das misturas de pós de (a) Ti-2Mg-22Si-11B e (b) Ti-7Mg-22Si-11B moídas em diferentes tempos: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os átomos de Ti, Si, B e Mg apresentam raio atômico (calculado)/covalente de 140(176)/136, 111/111, (87)/82 e 160/141±7 pm, respectivamente. A Figura 13 mostra os efeitos das composições e do tempo de moagem na posição do pico principal ( $2\theta$ ) do Ti- $\alpha$  (101), na largura máxima à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) e no tamanho do cristalito do titânio presente nas misturas de pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B (%at). Quando comparado com a posição original do pico principal do Ti- $\alpha$ , (101), notou-se que ambas as misturas de pós apresentaram um deslocamento desse pico para a direção de maiores ângulos de difração. Exceto para a mistura de pós de Ti-2Mg-22Si-11B moída por 300 min, esses deslocamentos foram reduzidos com o aumento do tempo de moagem, enquanto que o deslocamento do pico foi mais acentuado durante toda moagem para a mistura de pós de Ti-7Mg-22Si-11B, o que pode estar relacionado com a maior quantidade de magnésio na mistura de pós. De forma coerente, a dissolução substitucional de átomos com raios atômicos menores, na estrutura cristalina do titânio, diminui a distância interplanar e aumenta o ângulo de difração de Bragg.

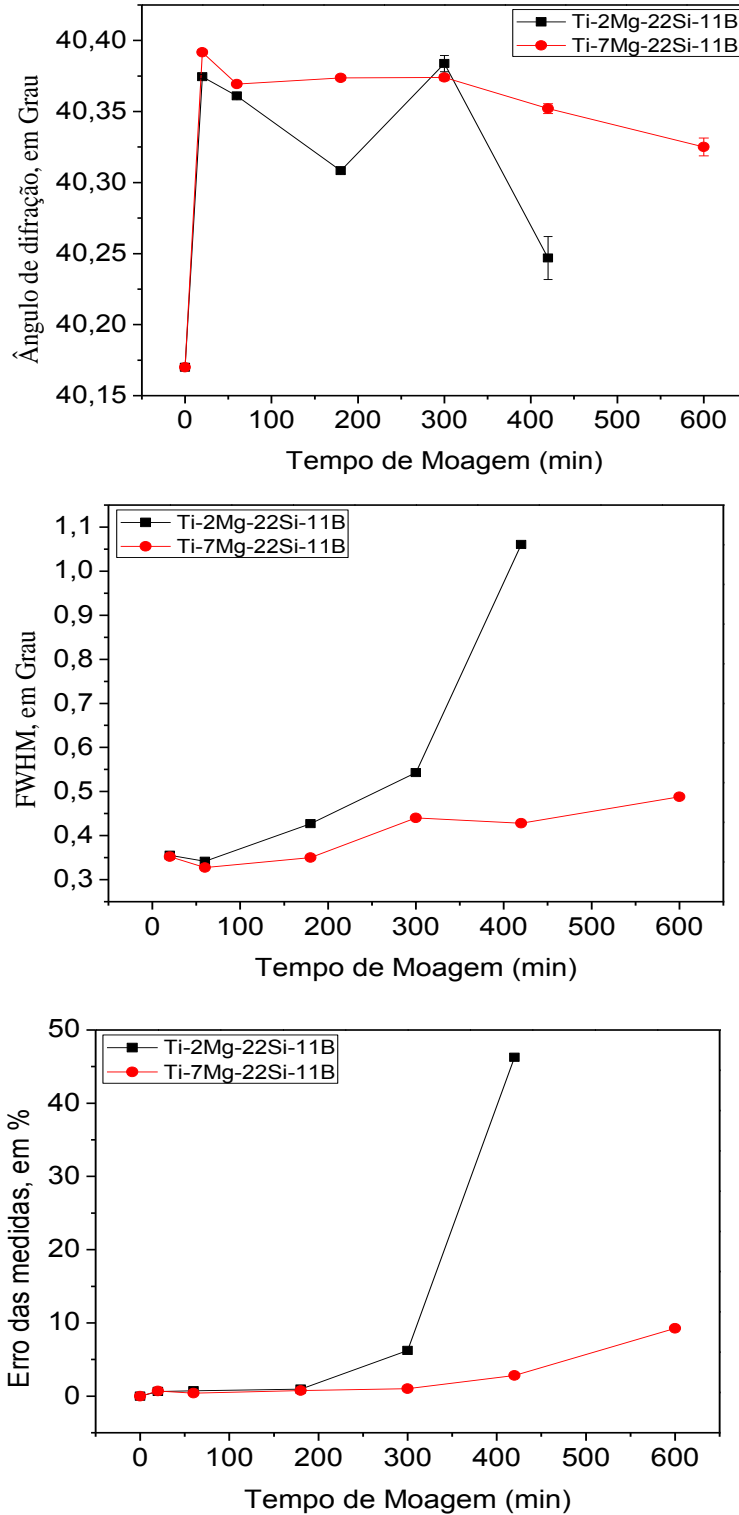


Figura 13 - Efeito do tempo de moagem no ângulo de difração e na largura a meia altura do pico principal de Ti (1 0 1) nos pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B (at-%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de FWHM foram continuamente aumentados durante moagem da mistura de pós de de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B por até 600 min, conforme está mostrado na Figura 13. No entanto, a mistura de pós contendo a menor quantidade de magnésio apresentou, para um mesmo tempo de moagem, maiores valores de FWHM. Exceto para a mistura de pós de Ti-2Mg-22Si-11B moída por 420 min, os erros das medidas do ângulo de difração e dos valores de FWHM foram inferiores a 10% dos seus valores médios.

Os efeitos da composição e do tempo de moagem nos valores dos parâmetros de rede e do volume da célula do Ti- $\alpha$  estão mostrados na Figura 14. Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  do Ti- $\alpha$  são, de acordo com a ficha JCPDS #194, 2,95 Å e 4,686 Å, respectivamente, enquanto que seu volume de célula é de 35,317 Å<sup>3</sup>. Magnésio apresenta um raio atômico calculado e covalente de 160 e 141 pm, respectivamente, enquanto o titânio possui um raio atômico(calculado) e covalente de 140(176) e 136 pm, respectivamente. Além disso, como anteriormente mencionado, o silício e o boro também apresentam raios atômicos menores. Os resultados indicaram, para ambas as misturas de pós, que o parâmetro de rede  $a$  do Ti- $\alpha$  foi reduzido com o aumento do tempo de moagem e, de forma mais acentuada, para a mistura de pós contendo menor teor de magnésio, após moagem por 180 min. Foi também notada uma redução do parâmetro de rede  $c$  do Ti- $\alpha$ , para ambas as misturas de pós, em relação ao valor de referência. No entanto, a mistura de pós de Ti-2Mg-22Si-11B apresentou uma redução contínua dessa parâmetro até 300 min de moagem, enquanto que um aumento ocorreu para a mistura de pós de Ti-7Mg-22Si-11B, seguido de uma diminuição até 600 min. Provavelmente, essas variações dos parâmetros de rede devem estar associado com a maior facilidade de difusão devido os menores valores de raio atômico do silício e do boro. Além disso, o aumento ocorrido para a mistura de pós de Ti-7Mg-22Si-11B pode estar relacionado com a dissolução do magnésio na estrutura cristalina do Ti- $\alpha$ . Exceto para a mistura de pós de Ti-7Mg-22Si-11B moída por 300 min, o volume da célula unitária do Ti- $\alpha$  foi reduzida em relação ao valor de referência. Após moagem por 20 min, os valores foram levemente aumentados em pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B moídos por 180 min e 300 min, respectivamente, seguido de diminuição até 420 e 600 min. Esses resultados sugerem que o aumento ocorrido nos tempos iniciais está relacionado com a dissolução do magnésio.

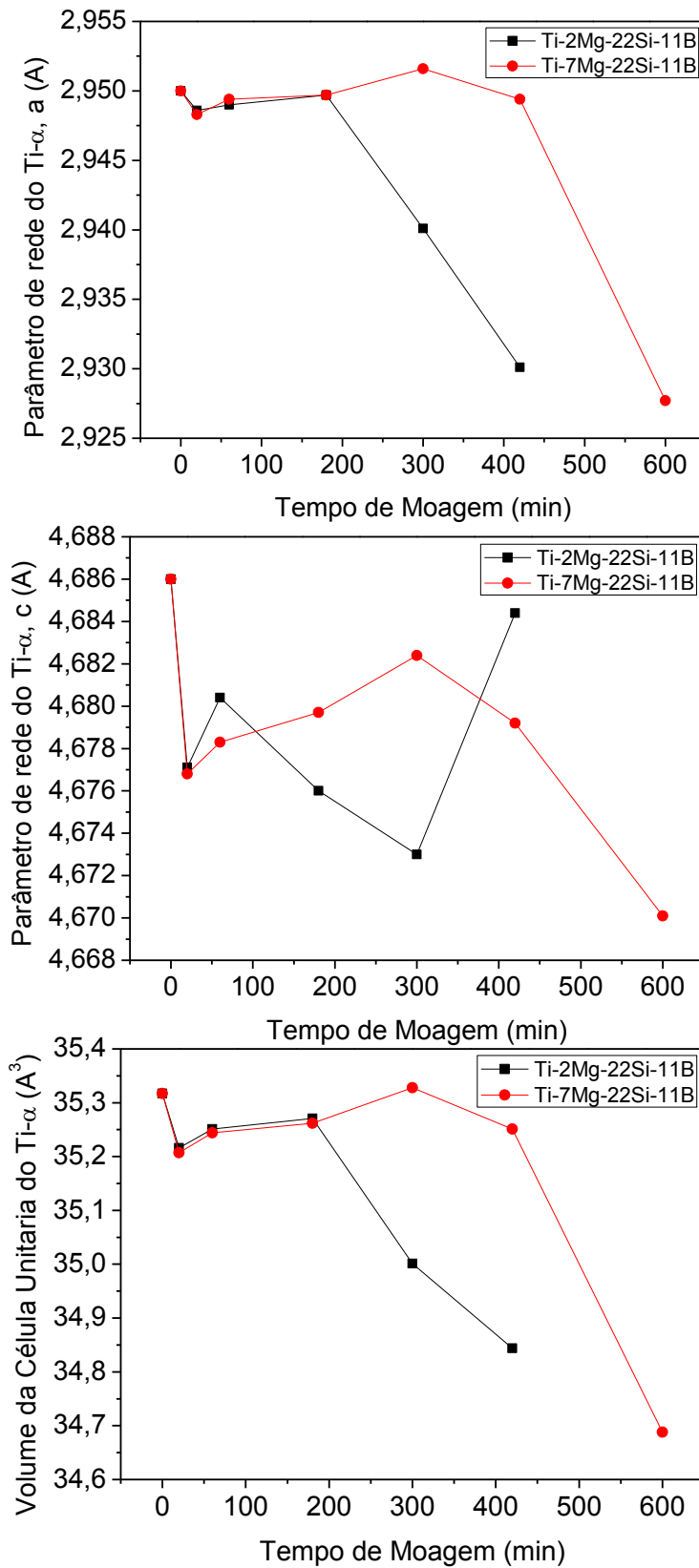


Figura 14 - Efeito da composição e do tempo de moagem nos valores do volume da célula e dos parâmetros de rede do Tiss nos pós de Ti-2Mg-22Si-11B(at-%) e Ti-7Mg-22Si-11B (at.%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Tabelas 2 e 3 mostram os teores de Ti, Mg, Si, Fe, Cr e Ni medidos por análises de *EDS* das superfícies das partículas dos pós em diferentes tempos de moagem. Apesar da limitação da técnica para medição a partir de superfícies irregulares das partículas, os resultados indicaram que a homogeneização química foi acontecendo durante a moagem, e valores próximos das composições nominais das misturas de pós foram encontrados. Além disso, foi notada que a contaminação com ferro foi mais acentuada com o aumento do tempo de moagem e para a mistura de pós de Ti-2Mg-22Si-11B. A menor contaminação ocorrida na mistura de pós de Ti-7Mg-22Si-11B pode ser explicado pela excessiva aderência das partículas de pós de magnésio nas superfícies do vaso e das esferas, nos estágios iniciais de moagem, que atuou como uma barreira para a difusão e incorporação do Fe (Cr, Mn e Ni).

Tabela 2 – Resultados de *EDS* das superfícies das partículas dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B, em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420, 600 min.

Elemento (%-at.)	Tempo de moagem (min)					
	20	60	180	300	420	600
<b>Ti</b>	61,43±2,05	41,62±1,52	76,95±2,35	79,15±2,42	79,69±2,22	79,33 ± 2,23
<b>Si</b>	30,81±0,95	49,32±1,51	18,28±0,55	16,64±0,54	16,12±0,45	15,54 ± 0,44
<b>Mg</b>	6,89±0,34	8,65±0,4	3,14±0,17	2,85±0,20	1,33±0,14	1,91 ± 0,16
<b>Fe</b>	0,59±0,13	0,39±0,11	1,04±0,13	1±0,17	2,73±0,15	2,75 ± 0,15
<b>Cr</b>	0,23±0,08	0,02±0,04	0,27±0,07	0,36±0,10	0,04±0,04	0,11 ± 0,05
<b>Mn</b>	0,05±0,05	0	0,07±0,05	0	0	0
<b>Ni</b>	0	0,01±0,04	0,24±0,08	0	0,1±0,06	0,36 ± 0,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Resultados de EDS na superfícies das partículas dos pós de Ti-7Mg-22Si-11B, em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420, 600 min.

Elemento (%-at.)	Tempo de moagem (min)					
	20	60	180	300	420	600
<b>Ti</b>	36,23±1,27	55,04±1,97	71,63±2,25	75,87±2,32	76,58±2,35	77,41±2,42
<b>Si</b>	46,18±1,43	30,92±1,01	19,79±0,61	17,79±0,53	17,15±0,51	16,49±0,51
<b>Mg</b>	16,91±0,62	13,53±0,56	7,74±0,33	5,96±0,25	5,62±0,24	5,39±0,24
<b>Fe</b>	0,37±0,07	0,35±0,09	0,43±0,09	0,35±0,07	0,46±0,08	0,55±0,09
<b>Cr</b>	0,14±0,05	0,07±0,05	0,16±0,0,6	0,020±0,04	0,08±0,04	0,07±0,04
<b>Mn</b>	0,06±0,04	0,06±0,05	0	0	0	0
<b>Ni</b>	0,11±0,05	0,04±0,05	0,25±0,08	0	0,11±0,05	0,08±0,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens de MEV dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B moídos em diferentes tempos de moagem estão representadas nas Figuras 15 e 16, respectivamente. A mistura de pós de Ti-2Mg-22Si-11B apresentou uma distribuição de tamanhos de partículas mais uniforme durante os tempos de moagem avaliados, enquanto que uma maior quantidade de partículas finas foram encontradas na mistura de pós de Ti-7Mg-22Si-11B. Apesar da tendência de uma aglomeração excessiva das partículas dúcteis nas superfícies do vaso e das esferas nos estágios iniciais de moagem, indicando característica dúctil das partículas, os resultados sugerem que os mecanismos de fratura foram atuantes até 600 min de moagem de ambas as misturas de pós. A formação de soluções sólidas supersaturadas e mecanismos de endurecimento por deformação contribuíram para a manutenção dos mecanismos de fratura durante a moagem.

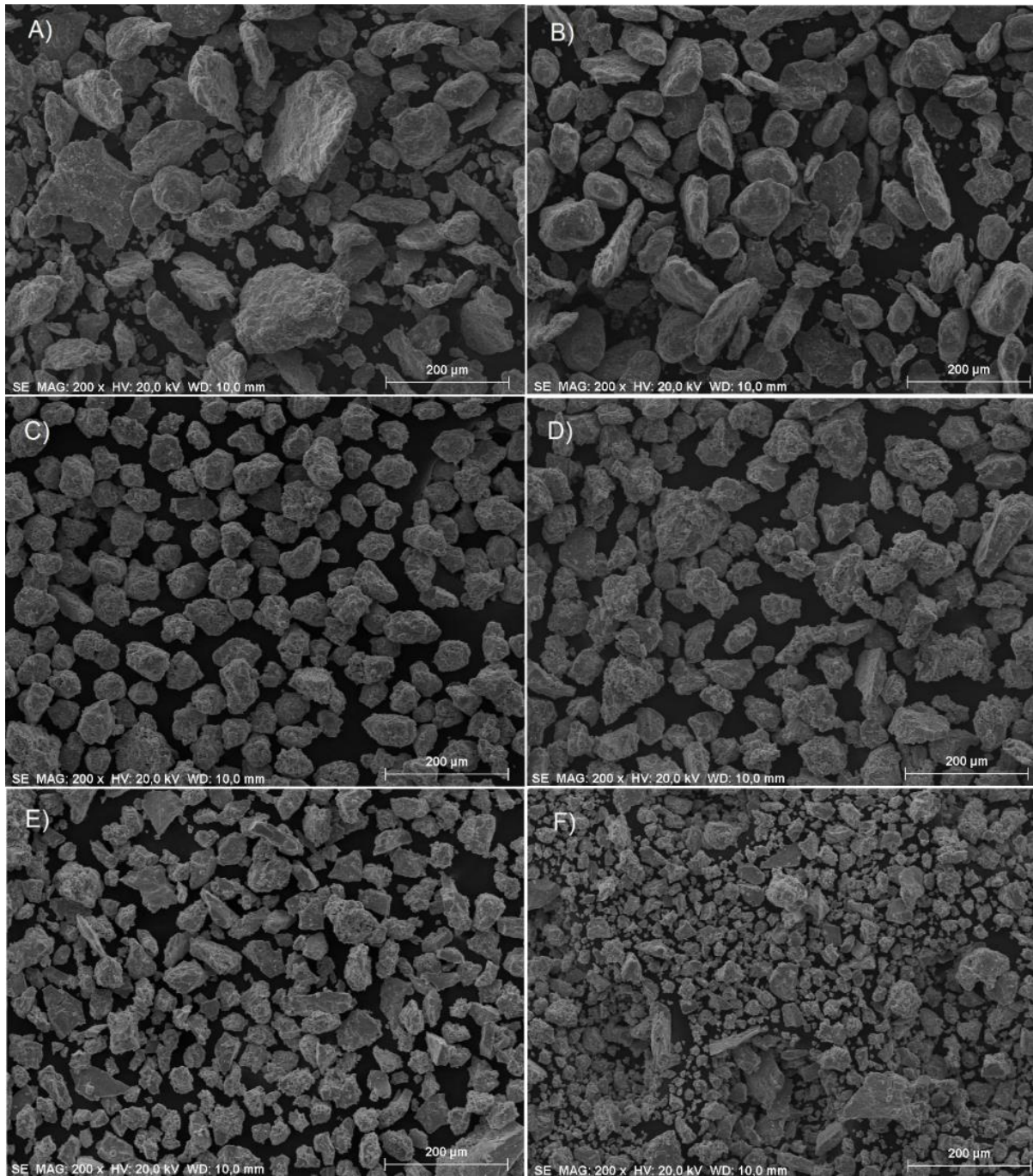


Figura 15 - Imagens de MEV dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20 (A), 60 (B), 180 (C), 300 (D), 420 (E), 600 (F).

Fonte: MEV- INPE/São José dos Campos – Laboratório Associado de Sensores.

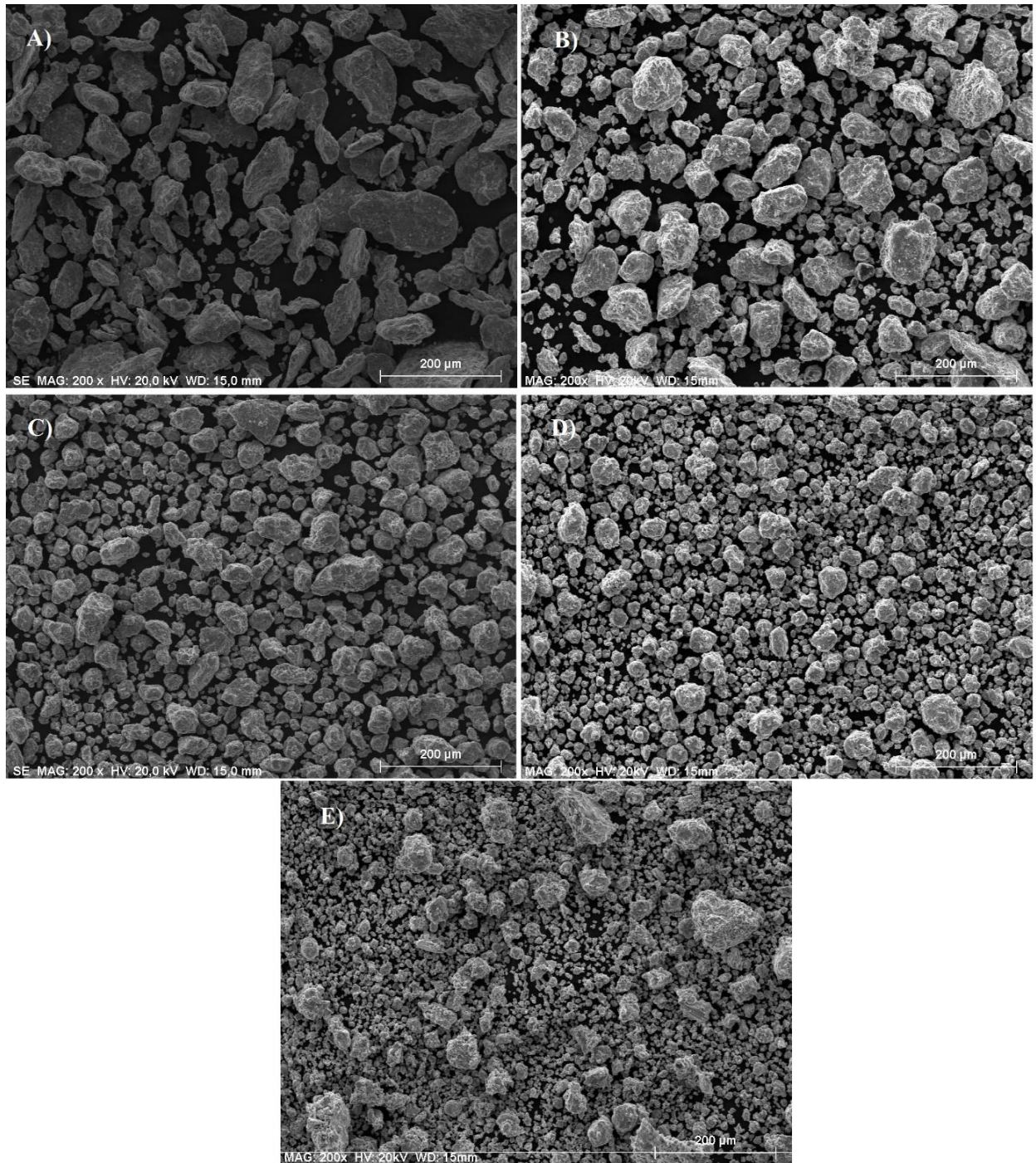


Figura 16 - Imagens de MEV dos pós de Ti-7Mg-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 60 (A), 180 (B), 300 (C), 420 (D), 600 (E).

Fonte: MEV- INPE/São José dos Campos – Laboratório Associado de Sensores.

As imagens de MEV das ligas de Ti-2Mg-22Si-11B (a,b) e Ti-7Mg-22Si-11B (c, d) produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização à 1100 °C por

240 min estão mostradas na Figura 17. As microestruturas dessas ligas se mostraram homogêneas e indicaram a presença de uma matriz e, baseado na diferença de contraste, diferentes fases precipitadas. A microestrutura da liga Ti-2Mg-22Si-11B indicou a presença de uma maior quantidade de regiões brancas.

A Tabela 4 apresenta os teores de Ti, Si, Mg e Fe (%at.) das fases formadas de cada uma das ligas, Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B, obtidos por análise de EDS. Esses resultados indicaram que as ligas Ti-2Mg-22Si-11B/Ti-7Mg-22Si-11B são formadas por uma matriz de  $Ti_6Si_2B$ , que apresentou teores de Mg e Fe próximos de 1,65/3,47 0,31/0,36 %-at., respectivamente. As regiões brancas indicaram teores de Ti, Si e Fe próximas de 77, 13, 10 %-at., dissolvendo ainda pequenas quantidade de magnésio, 0,28 %-at. A fase  $Ti_5Si_3$  dissolveu uma grande quantidade de magnésio e ferro, cerca de 9 e 0,46 %-at., respectivamente.

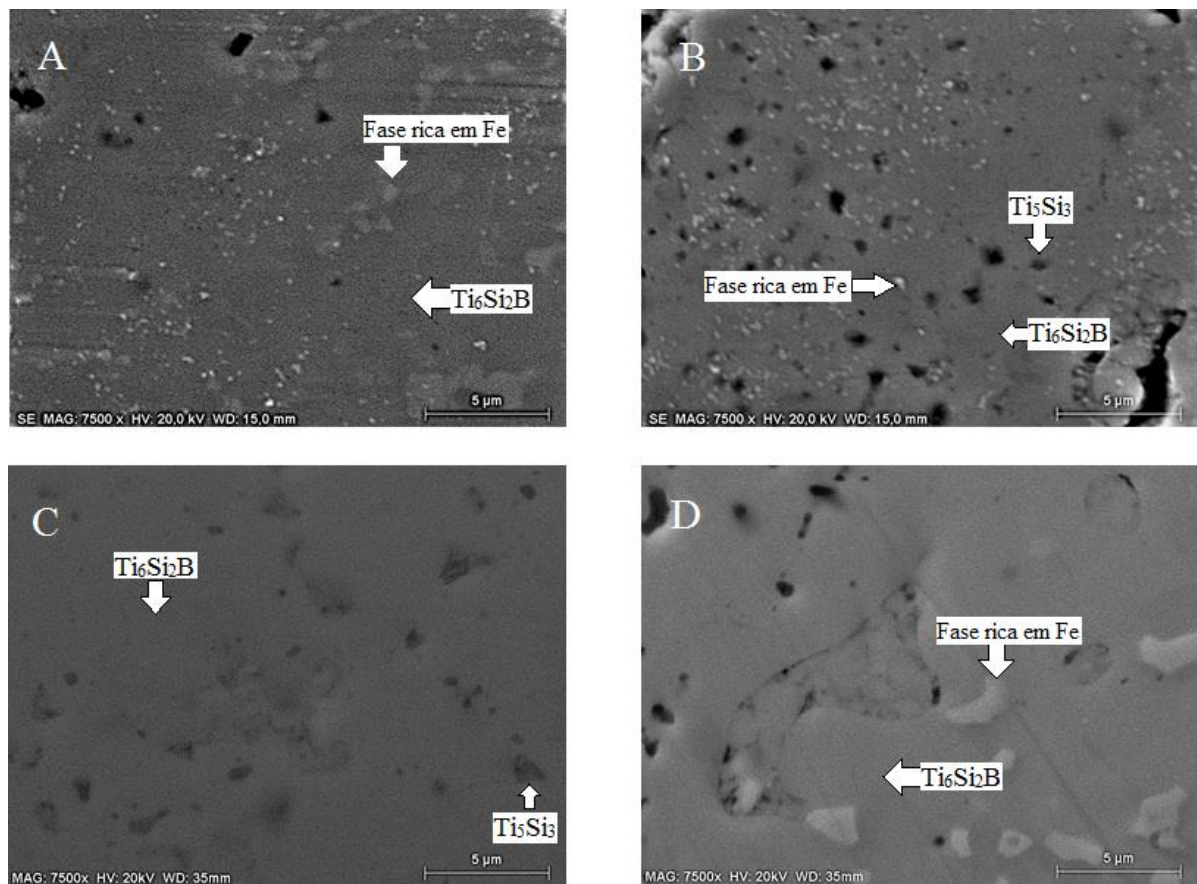


Figura 17 - Imagens de MEV das ligas (A, B) Ti-2Mg-22Si-11B e (C,D) Ti-7Mg-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min.

Fonte: MEV- INPE/São José dos Campos – Laboratório Associado de Sensores.

Tabela 4 - Teores de Ti, Mg, Si, e Fe (%-at) obtidos por análises de *EDS* das fases formadas em ligas Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B sinterizadas.

Liga (%-at)	Fase	Ti (%-at.)	Si (%-at.)	Mg (%-at.)	Fe (%-at.)
Ti-2Mg-22Si-11B	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	74,72±2,24	23,01±0,65	1,65±0,09	0,31±0,05
	Fase rica em Fe	76,36±2,11	12,98±0,35	0,28±0,04	10,4±0,32
Ti-7Mg-22Si-11B	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B (matriz)	75,13±2,37	21,04±0,64	3,47±0,18	0,36±0,12
	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	69,43±2,25	21,13±0,68	8,99±0,41	0,46±0,11

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 18 e 19 mostram os difratogramas de raios X das ligas sinterizadas de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B, usando as fichas cristalográficas das fases Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B. De forma coerente com os resultados de *EDS*, os resultados de DRX confirmaram a coincidência dos picos e, portanto, a indexação dessas fases nas ligas Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B.



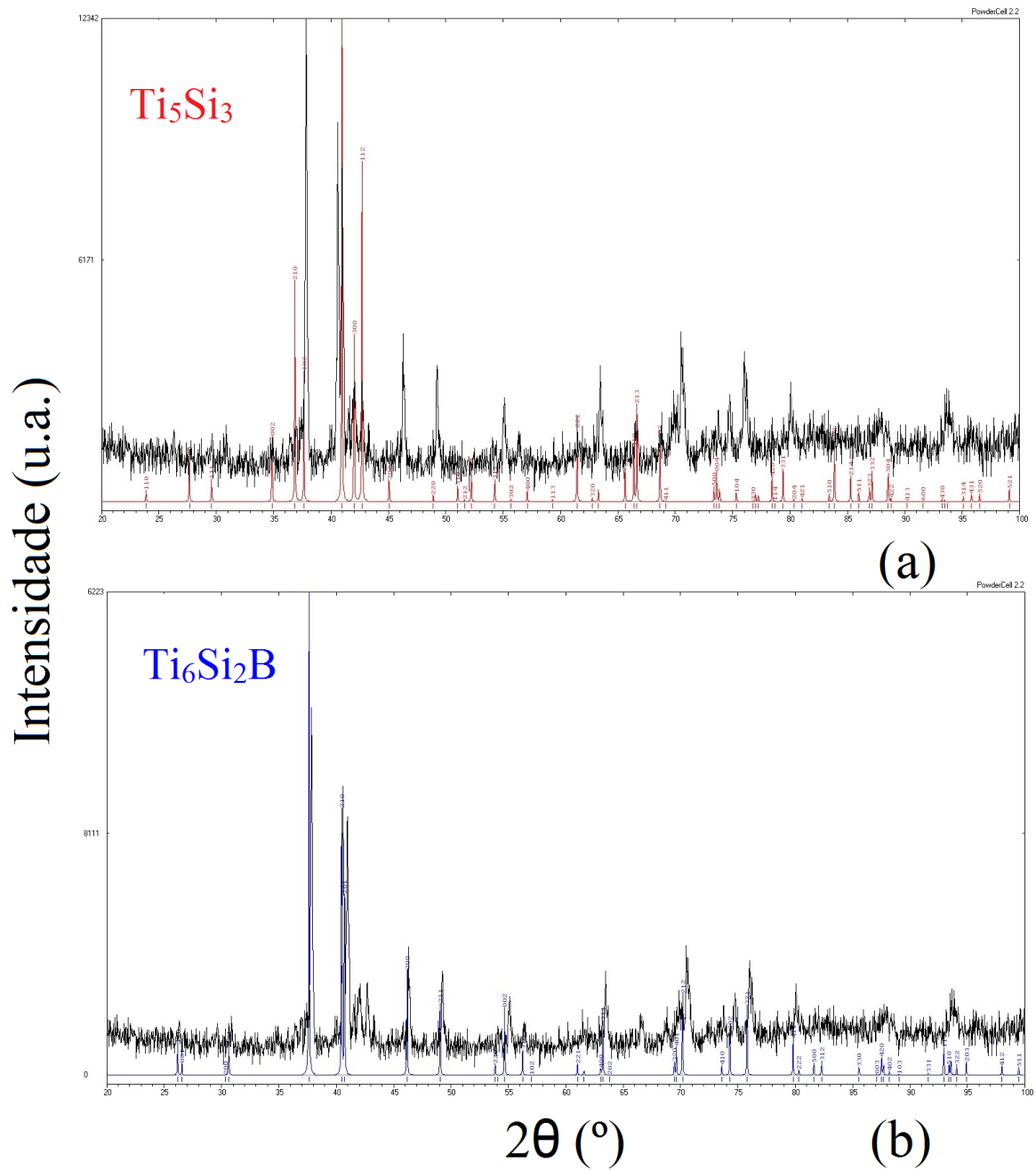


Figura 19 - Difractogramas de raios X da liga sinterizada de Ti-7Mg-22Si-11B, mostrando a presença de picos de (a)  $Ti_5Si_3$  (a) e (b)  $Ti_6Si_2B$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.2 SOBRE LIGAS DE TI-AL-SI-B

Os difratogramas de raios X dos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-B (at.%) moídos em diferentes tempos estão apresentados na Figura 20. Foi notado um comportamento similar nos tempos iniciais de moagem; ou seja, os picos de Ti, Al e Si foram identificados nos pós moídos por 20 min, enquanto os picos de Al desapareceram após 60 min de moagem, bem como o Silício para a mistura de pós contendo 7%.at de alumínio, enquanto que para a mistura de pós contendo 2%.at o silício desapareceu após um tempo de moagem de 180 minutos. Apesar dos picos  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  do Ti- $\alpha$  e  $\langle 0\ 0\ 2 \rangle$  do alumínio serem extremamente próximos acreditasse que o pico que aparece próximo a  $38,5^\circ$  seja de Ti- $\alpha$  devido a sua intensidade. Esses resultados têm sugerido que os átomos de silício e de alumínio foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio. Notou-se que os picos de Ti tiveram suas intensidades reduzidas e foram alargados, em ambas as misturas de pós, com o aumento do tempo de moagem.

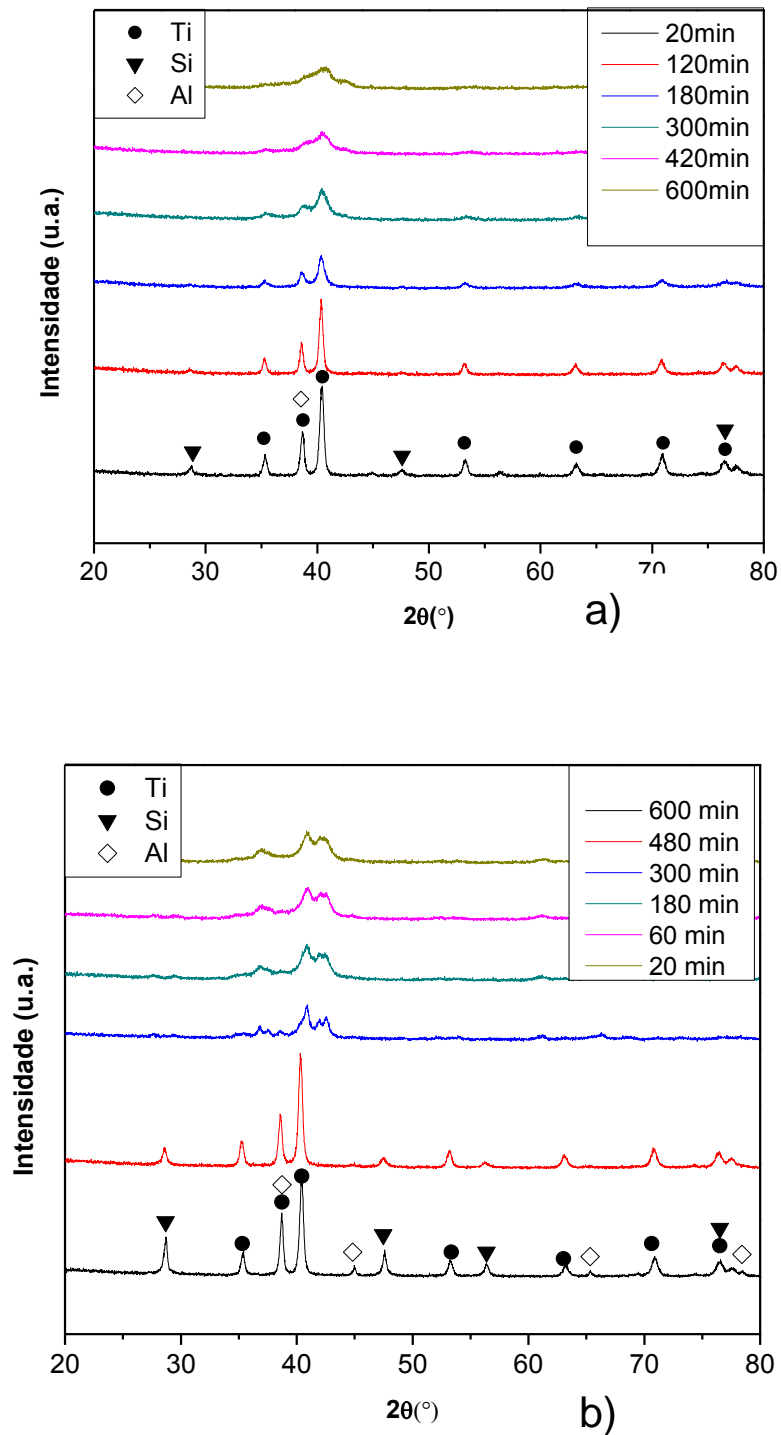


Figura 20 - Padrões de DRX dos pós de Ti-2Al-22Si-11B (a) e Ti-7Al-22Si-B (b) moídos em diferentes tempos: 20, 60, 180, 300, 420, 600.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 21 podemos observar a presença da fase  $Ti_6Si_2B$  na mistura de pós de Ti-2Al-22Si-11B moídos por 600 minutos, enquanto que na Figura 21, observamos que houve uma predominância da fase frágil  $Ti_5Si_3$  a partir do tempo de 180 até 600 minutos de moagem para a misturas de pós de Ti7Al-22Si-11B.

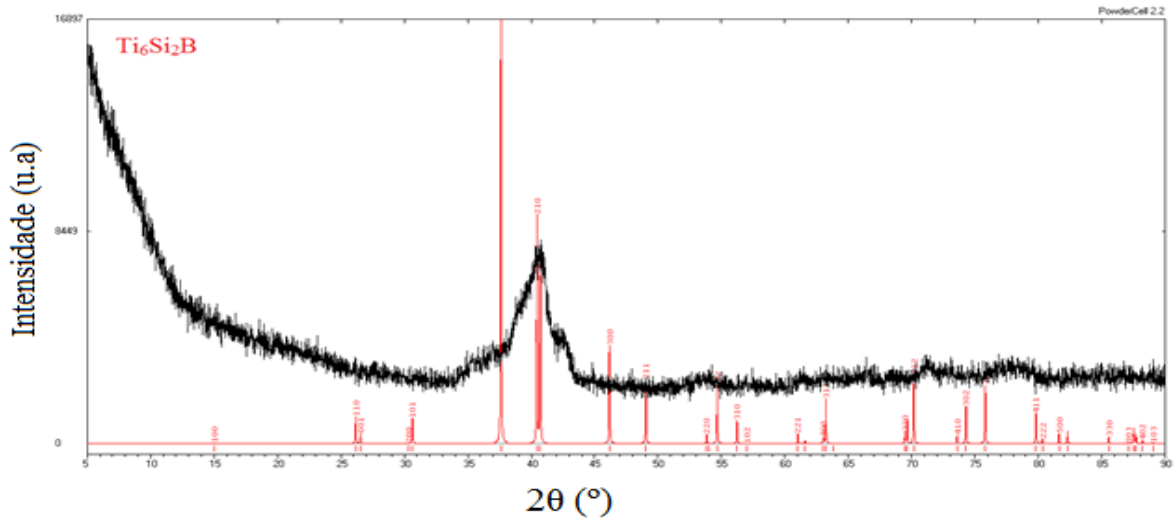


Figura 21 - Comparação da análise de DRX do pó de Ti-2Al-22Si-11B moído durante o tempo de 600 minutos com picos de  $Ti_6Si_2B$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

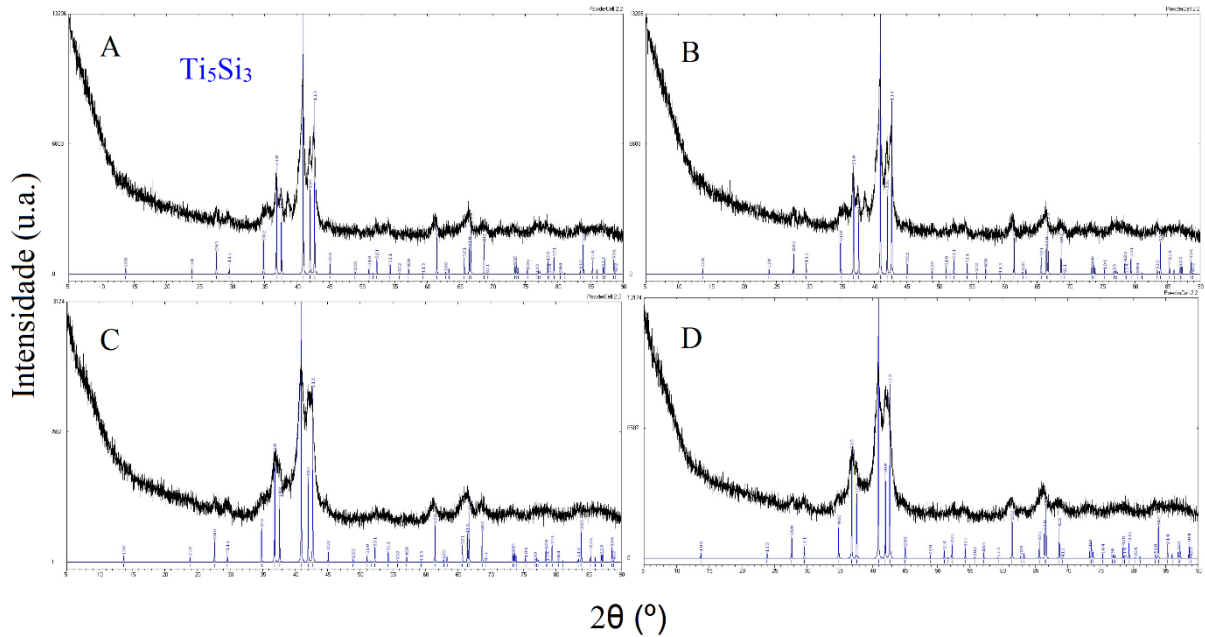


Figura 22 - Comparação da análise de DRX do pó de Ti-7Al-22Si-11B moído durante o tempo de 180 (A), 300 (B), 420 (C) e 600 (D) minutos com picos de  $Ti_5Si_3$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 23 apresenta os efeitos das composições e do tempo de moagem na posição do pico de Ti- $\alpha$  (101), na largura a meia altura do pico principal de Ti e no tamanho do cristalito para os pós das misturas de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B (%at). Pode-se observar em Ti-2Al-22Si-11B até o tempo de 420 minutos um deslocamento do pico principal de Ti- $\alpha$  para maiores ângulos de difração ( $2\theta$ ), isto se deve provavelmente a dissolução preferencial dos átomos de alumínio, silício e de boro na estrutura do Ti. Ao atingir 600 min observou-se que houve uma redução dos valores de ( $2\theta$ ), uma razão para isso foi a formação exotérmica da fase  $Ti_5Si_3$ , que provocou redução do limite de solubilidade, já que existe uma diminuição das discordâncias, assim ocorrendo a precipitação dos átomos que foram dissolvidos na estrutura do Ti. Já para os pós de Ti-7Al-22Si-11B, houve uma pequena variação dos ângulos de difração, estas variações podem ser devido aos mecanismos de dissolução e precipitação contínua durante o processo de moagem.

Analisando agora o tamanho do cristalito, pode-se observar que houve uma tendência na redução do mesmo em ambos os pós de Ti-Al-Si-B, tendo em vista que

os raios atômicos e covalentes de Al (118 e 126 pm), Si (111 e 116 pm) e B (87 e 85 pm) são menores que o do Ti (176 e 136 pm), existe novamente a possibilidade de ter-se, com isso, uma maior certeza de que os átomos de Al, Si e B estão sendo dissolvidos na estrutura do Ti e formando soluções sólidas supersaturadas.

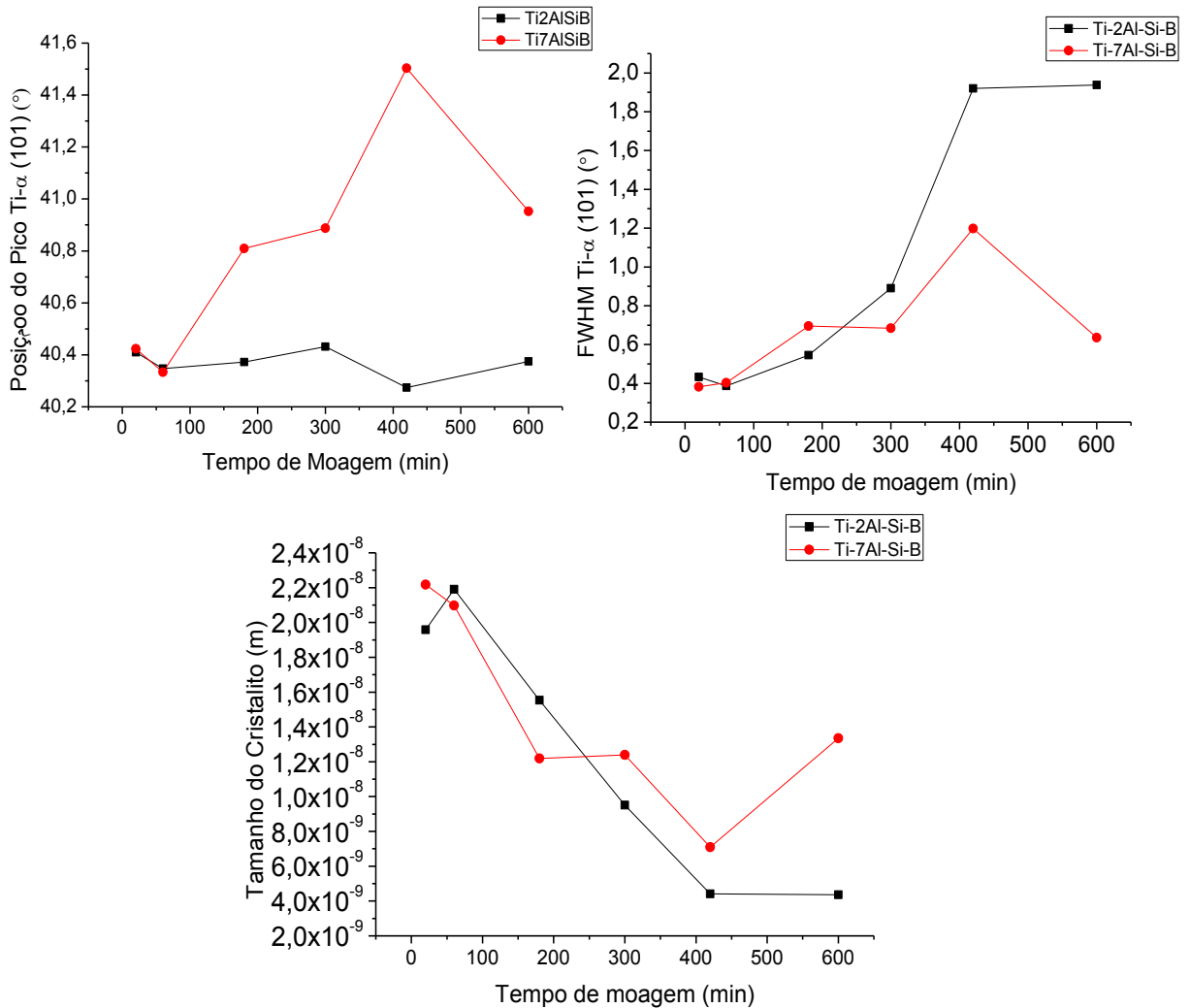


Figura 23 - Efeito do tempo de moagem no ângulo de difração na largura a meia altura do pico principal de Ti e no tamanho de cristalito (D) nos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B (at-%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Contidos na Figura 24 estão os dados sobre efeito da composição e do tempo de moagem nos valores dos parâmetros de rede e do volume da célula do TiSS nos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B (at.-%), nos gráficos podemos perceber que

houve uma tendência do aumento do parâmetro de rede (a) e, conseqüentemente, do volume da célula. Apesar dos raios atômicos serem menores do Al, Si e B serem menores, como descrito anteriormente, o que pode estar acontecendo neste caso é que os átomos podem estar entrando nos interstícios da estrutura do titânio e desta forma proporcionando uma elevação no parâmetro de rede (a) e no volume da célula já que há uma distorção rede do Ti. O mesmo pode ser observado para o parâmetro de rede (c) da liga de Ti-7Al-22Si-11B, enquanto que para a liga de Ti-2Al-22Si-11B, observou-se uma redução deste parâmetro, o que pode ter ocorrido é a substituição dos átomos de titânio, por um dos outros elementos de menor raio. Mesmo assim o que pode-se observar, no que diz respeito ao volume da célula, é que a sua tendência foi aumentar.

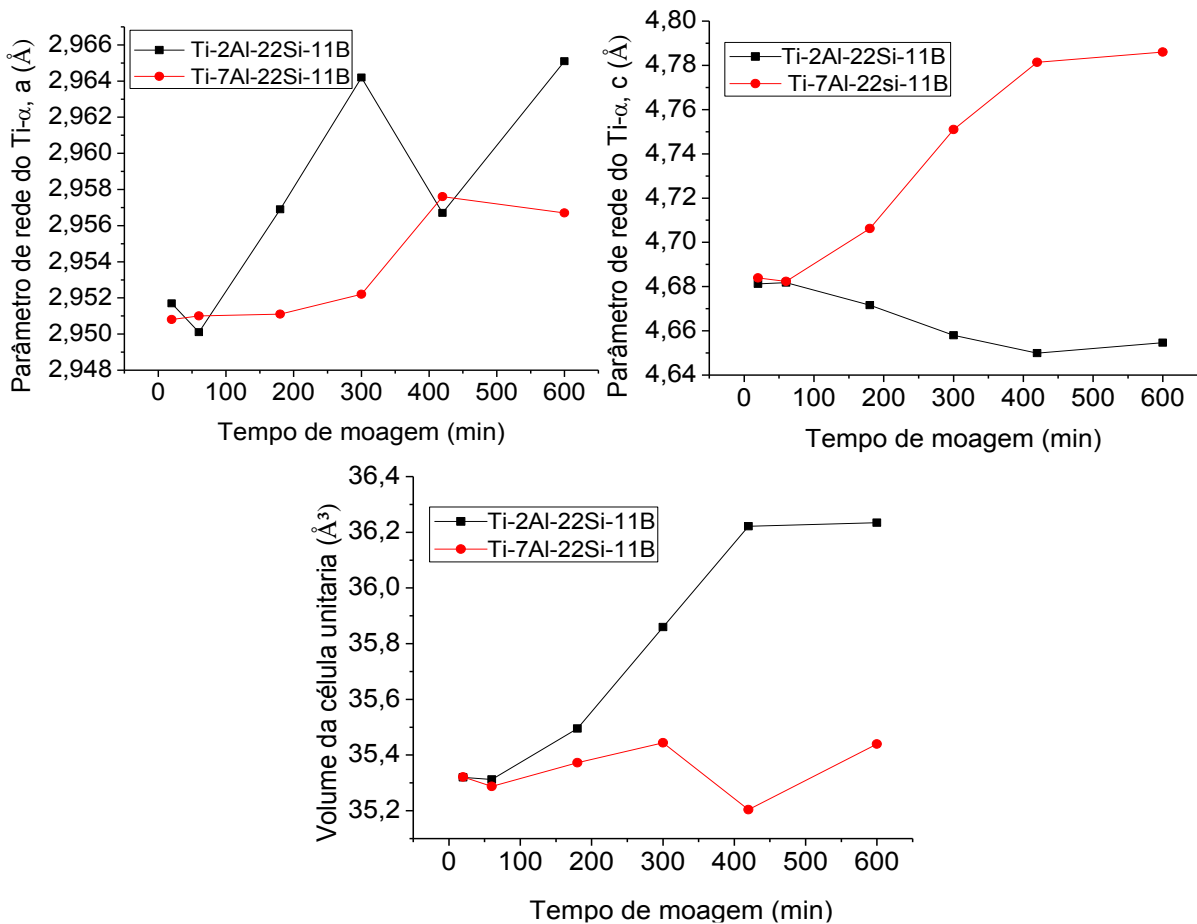


Figura 24 - Efeito da composição e do tempo de moagem nos valores do volume da célula e dos parâmetros de rede do Tiss nos pós de Ti-2Al-22Si-11B(at-%) e Ti-7Al-22Si-11B (at.-%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se através dos dados obtidos durante o decorrer da moagem houve uma tendência a homogeneização química, sendo encontrados nas misturas de pós valores próximos as composições nominais. Pode-se perceber que houve maior contaminação nos maiores tempos de moagem e também para as ligas de Ti-2Al-22Si-11B. Assim como no caso das primeiras ligas contendo magnésio, o que pode ter ocorrido é uma aderência das partículas de alumínio nas superfícies das esferas e do vaso, atuando como uma barreira para a difusão e dificultando a incorporação do Fe.

As Tabelas 5 e 6 mostram os teores de Ti, Mg, Si, Fe, Cr e Ni medidos por análises de *EDS* das superfícies das partículas dos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B, respectivamente, em diferentes tempos de moagem. Observou-se através dos dados obtidos durante o decorrer da moagem houve uma tendência a homogeneização química, sendo encontrados nas misturas de pós valores próximos as composições nominais. Pode-se perceber que houve maior contaminação nos maiores tempos de moagem e também para as ligas de Ti-2Al-22Si-11B. Assim como no caso das primeiras ligas contendo magnésio, o que pode ter ocorrido é para a liga contendo maior teor de alumínio foi aderência das partículas deste metal nas superfícies das esferas e do vaso, atuando como uma barreira para a difusão e dificultando a incorporação do Fe e também dos outros contaminantes.

Tabela 5 - Valores de porcentagem atômica obtidos por *EDS* de (Ti, Si, Mg, Fe, Cr, Mn e Ni) no pó de Ti-2Al-22Si-11B (at.%) em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420, 600 minutos.

Elemento (%-at.)	(at. %)					
	Tempo de moagem					
	20 min	60 min	180 min	300 min	420 min	600 min
Ti	52,39±1,95	78,33±2,77	85,72±2,61	86,16±2,56	86,55±2,72	87,81±2,46
Si	32,64±1,1	14,02±0,54	9,32±0,32	8,71±0,29	9,11±0,34	8,38±0,27
Al	13,22±0,55	5,42±0,31	3,31±0,17	3,39±0,16	3,09±0,18	2,61±0,14
Fe	0,96±0,16	1,67±0,25	1,31±0,15	1,28±0,14	1,08±0,16	1,2±0,13
Cr	0,3±0,09	0,2±0,09	0,07±0,05	0,12±0,05	0,18±0,07	0
Mn	0,28±0,09	0,01±0,04	0	0	0	0
Ni	0,21±0,09	0,36±0,14	0,27±0,09	0,33±0,09	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Valores de porcentagem atômica obtidos por EDS de (Ti, Si, Mg, Fe, Cr, Mn e Ni, Cu) no pó de Ti-7Al-22Si-11B (at.%) em diferentes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 600 minutos.

	(at. %)				
	Tempo de moagem				
Elemento (%-at.)	20 min	60 min	180 min	300 min	600 min
<b>Ti</b>	30,4 ± 1,21	53,18 ± 1,80	75,26 ± 2,33	77,17 ± 2,44	76,28 ± 2,66
<b>Si</b>	48,13 ± 1,56	31,71 ± 0,98	17,09 ± 0,53	15,78 ± 0,5	16,59 ± 0,64
<b>Al</b>	20,28 ± 0,77	13,59 ± 0,5	6,04 ± 0,25	5,82 ± 0,25	5,77 ± 0,35
<b>Fe</b>	0,17 ± 0,08	0,37 ± 0,09	0,73 ± 0,11	0,91 ± 0,12	0,51 ± 0,17
<b>Cr</b>	0,1 ± 0,06	0,1 ± 0,05	0,07 ± 0,05	0,2 ± 0,06	0,14 ± 0,09
<b>Mn</b>	0	0,12 ± 0,06	0,1 ± 0,05	0	0
<b>Ni</b>	0,03 ± 0,05	0,28 ± 0,09	0,17 ± 0,07	0,08 ± 0,06	0,37 ± 0,17
<b>Cu</b>	0,89 ± 0,21	0,65 ± 0,13	0,54 ± 0,12	0,04 ± 0,05	0,33 ± 0,19

Fonte: Elaborado pelo autor.

Representadas nas Figuras 25 e 26, estão respectivamente, as imagens de MEV dos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 min. Primeiramente, referente a Ti-2Al-22Si-11B pode-se notar um aumento no tamanho de partículas até o tempo de moagem de 180 minutos, isto se deve ao fato de estar ocorrendo uma aglomeração excessiva das partículas ducteis. Para tempos maiores de moagem, houve a redução nos tamanhos de partículas, principalmente para o último tempo de moagem (600 minutos), onde esta redução foi muito maior isto ocorreu devido a formação da fase  $Ti_5Si_3$ , que apresenta grande fragilidade e que contribuiu para esta redução.

No caso dos pós de Ti-7Al-22Si-11B, observou-se que houve uma diminuição no tamanho das partículas. Mesmo o alumínio apresentando uma característica mais dúctil, pode-se observa na Figura 22 que picos de  $Ti_5Si_3$  foram identificados a partir de 180 minutos, o que explica esta redução contínua do tamanho das partículas.

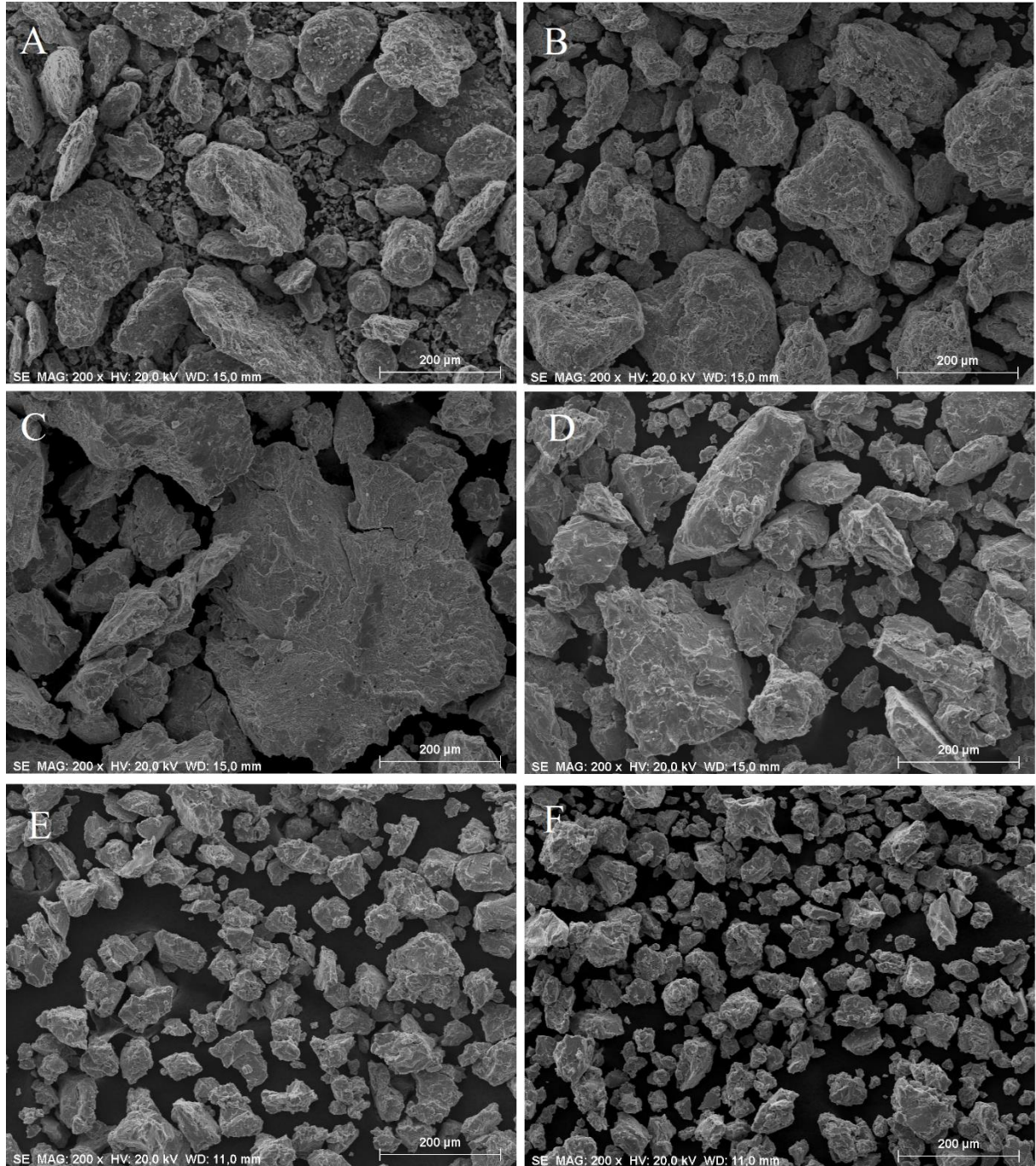


Figura 25 - Imagens de MEV com ampliação de 200 vezes dos pós de Ti-2Al-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20 (A), 60 (B), 180 (C), 300 (D), 420 (E), 600 (F) min.

Fonte: MEV- INPE/São José dos Campos – Laboratório Associado de Sensores

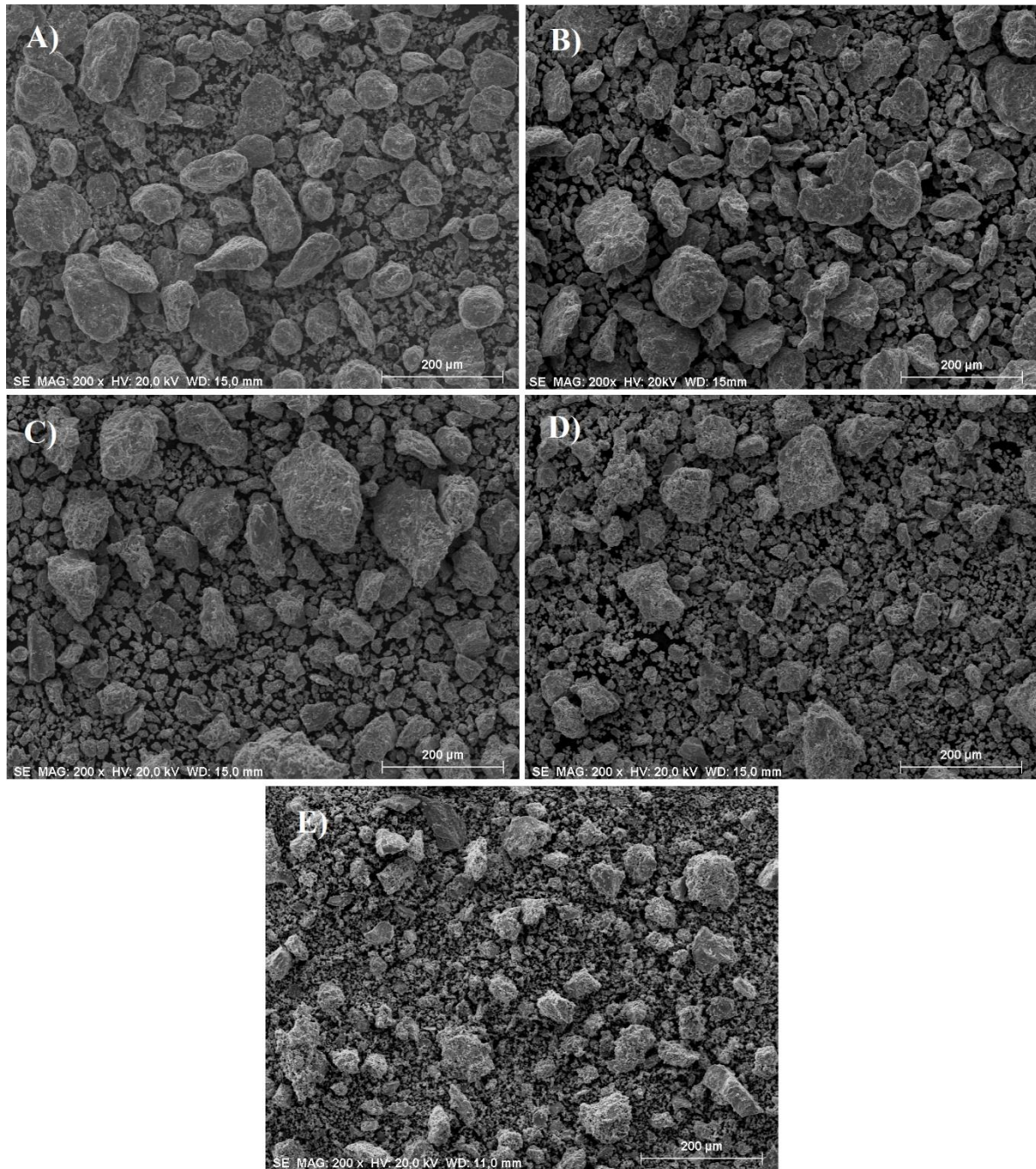


Figura 26 - Imagens de MEV com ampliação de 200 vezes dos pós de Ti-7Al-22Si-11B moídos em diferentes tempos: 20 (A), 60 (B), 180 (C), 300 (D), 600 (E) min.

Fonte: MEV- INPE/São José dos Campos – Laboratório Associado de Sensores

A figura 27 mostra as imagens de MEV das ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min. A microestrutura indica a presença de uma pequena quantidade de poros. De acordo com os resultados de *EDS* as seguintes fases foram

identificadas: Ti (regiões claras, TiB (regiões escuras,  $Ti_5Si_3$  (regiões cinzas e  $Ti_6Si_2B$  (cinza intermediária. O ferro proveniente da contaminação durante a moagem foi preferencialmente dissolvido no Ti e  $Ti_5Si_3$ .

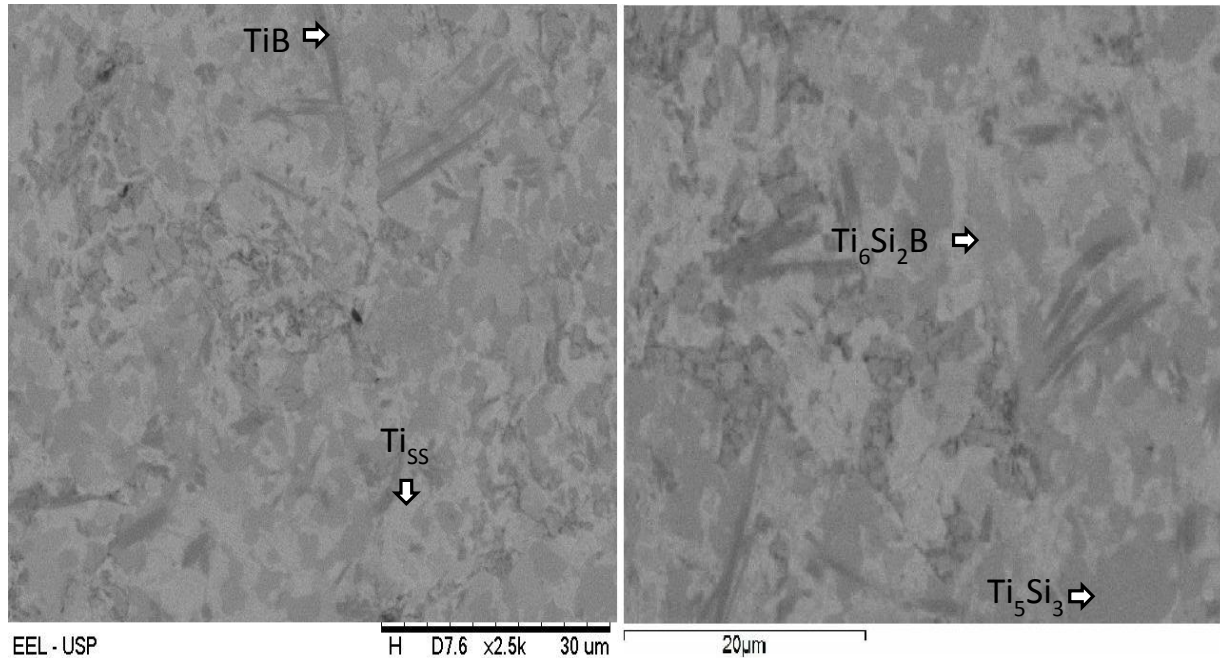


Figura 27 - Imagens de MEV das ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min com aumentos de 2500x.

Fonte: MEV- DEMAR/ELL/USP.

Tabela 7 - Teores de Ti, Al, Si, e Fe (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas.

Fase	Elemento			
	Ti (%-at)	Si (%-at)	Al (%-at)	Fe (%-at)
TiB	93.9 - 95.363	1.011 - 2.111	1.793 - 3.346	0.733 - 1.793
Ti <sub>SS</sub> *	91.505 - 94.093	1.432 - 3.29	4.475 - 5.205	< 2.5
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	72.484 - 76.828	18.214 - 22.159	2.998 - 3.414	1.194 - 2.211
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	62.565 - 64.013	33.385 - 35.087	1.926 - 1.946	0.422 - 0.656

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento da adição de alumínio na liga de 2%at para 7%at a quantidade de poros foi reduzida o que pode estar associado com o maior calor liberado durante o tratamento térmico da mistura de pós Ti-7Al-22Si-11B devida sua maior condição de metaestabilidade. Ainda o  $Ti_6Si_2B$  foi reduzido enquanto que a quantidade de  $Ti_5Si_3$  aumentou conforme está lustrado na figura 28. Dessa forma os resultados indicaram que a adição de alumínio contribuiu para a decomposição do composto  $Ti_6Si_2B$ .

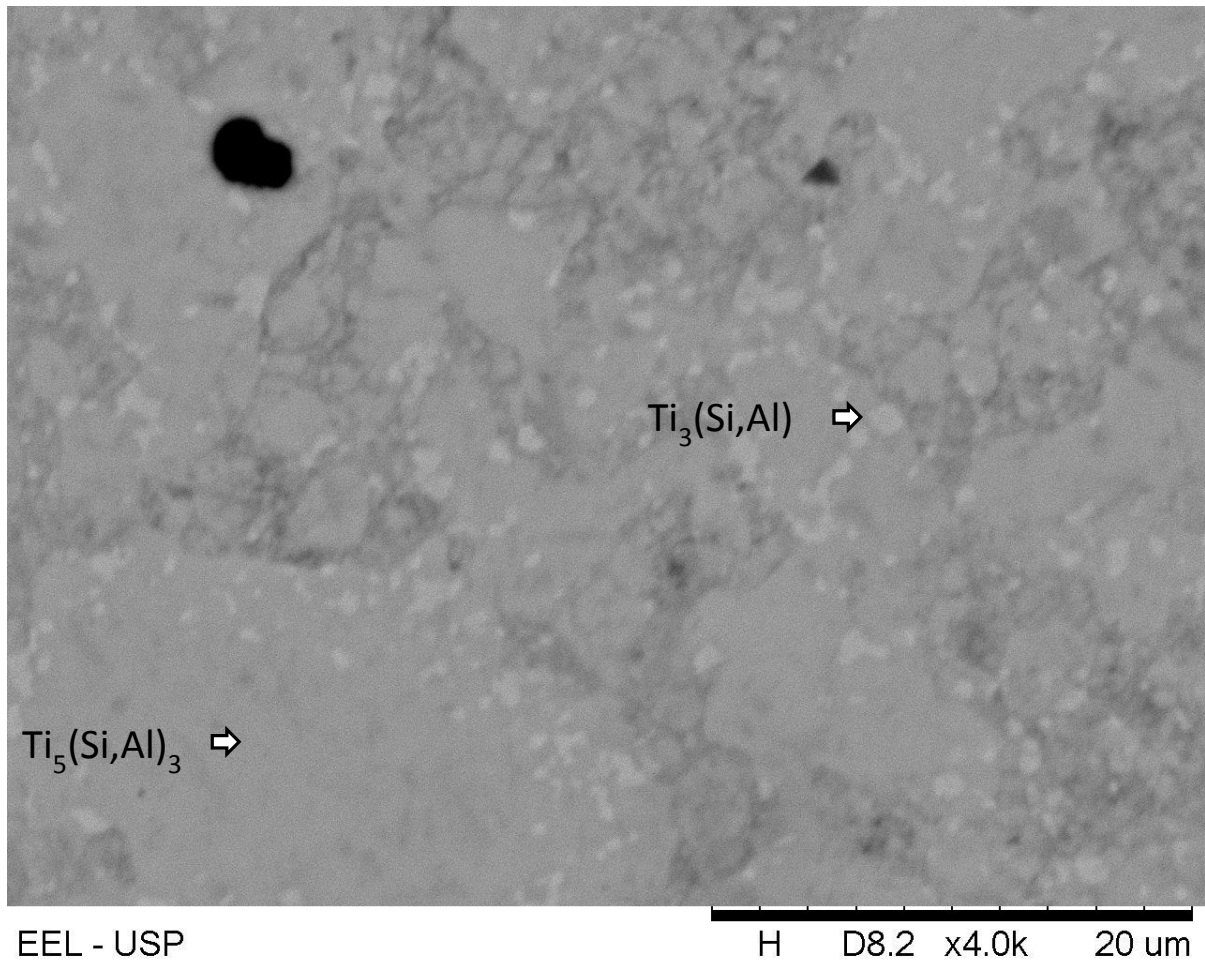


Figura 28 - Imagem de MEV das ligas Ti-7Al-22Si-11B sinterizadas à 1100°C por 240 min com aumentos de 4.000x.

Fonte: MEV- DEMAR/ELL/USP.

Tabela 8 - Teores de Ti, Al, Si, e Fe (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Al-22Si-11B sinterizadas.

Fase / Elemento	Elemento			
	Ti (%-at)	Si (%-at)	Al (%-at)	Fe (%-at)
TiB	NQ	NQ	NQ	NQ
Ti <sub>3</sub> (Si,Al) branca	68.998 - 70.502	8.303 - 14.387	10.279 - 12.578	6.336 - 8.618
Ti <sub>5</sub> (Si,Al) <sub>3</sub> * cinza	64.021 - 66.184	27.138 - 29.218	6.129 - 7.003	0.448 - 0.656

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na tabela 9 estão contidos os resultados dos ganhos de massa das ligas de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B. Pode-se observar que ambas as ligas tiveram um ganho de massa relativo muito próximo, ou seja, o teor de alumínio não causa uma grande diferença, quando são comparados os valores, no entanto ainda sim aparentemente, quanto maior a quantidade de Al maior a resistência a oxidação.

Tabela 9 - Resultados de ganho de massa das ligas de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B.

Ligas	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Ganho de massa relativo (%)
<b>Ti-2Al-22Si-11B (600 min)</b>	0,362	0,430	18,75
<b>Ti-7Al-22Si-11B (600 min)</b>	0,296	0,350	18,24

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após aquecimento a 1100°C por 12h a liga apresentou um ganho de massa relativo de 18,75%. A Figura 29 mostra as imagens de MEV das ligas Ti-2Al-22Si-11B oxidadas à 900°C por 9 horas. Como esperado óxidos metálicos foram formados na microestrutura da liga enquanto que a fase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> foi parcialmente consumida. No

entanto a fase  $Ti_5Si_4$  foi detectada em pequenas regoes devido ao enriquecimento de silício no volume não oxidado da liga.

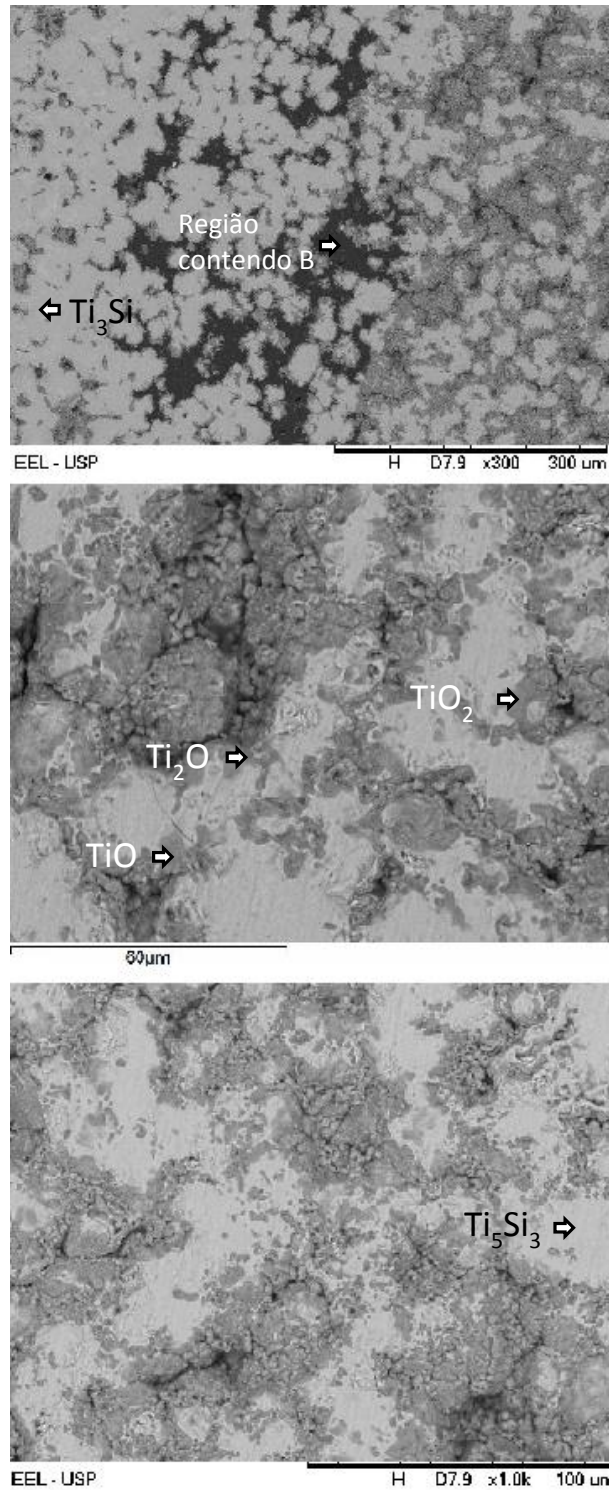


Figura 29 - Imagens de MEV das ligas Ti-2Al-22Si-11B oxidadas à 900°C por 9 h.  
Fonte: MEV- DEMAR/ELL/USP.

Tabela 10 - Teores de Ti, Al, Si, Fe e O (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-2Al-22Si-11B oxidadas.

Fase	Elemento			
	Ti (%-at)	Si (%-at)	Al (%-at)	Fe / O (%-at)
Ti <sub>3</sub> Si cinza +branca *	69.065 - 76.828	27.233 - 22.159	0.691 - 3.414	3.011 - 2.211
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> cinza claro	56.881 - 59.564	36.87 - 40.458	0.648 - 1.12	0.656 - 1.887
Ti <sub>2</sub> O	57.626	7.095	0.192	2.315 / 32.772
TiO	29.336 - 45.688	5.717 - 16.359	0.14 - 0.206	0.663 - 0.581 / 47.875 - 53.439
TiO <sub>2</sub>	20.339 - 14.854	13.218 - 2.493	0.177 - 3.572	0.557 - 0.451 / 69.677 - 73.181
Região preta (contendo boro)	4.701 - 4.703	7.796 - 12.241	1.201 - 2.03	0.086 - 0.247 / 80.781 - 86.214

Fonte: Elaborado pelo autor.

Duas regiões distintas foram identificadas na microestrutura da liga Ti-7Al-22Si-11B oxidadas à 900°C por 9 horas conforme esta lustrado na Figura 29. MeO<sub>2</sub> foi identificado em regiões mais escuras e próximas da superfície enquanto que a fase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> foi ainda encontrada em regiões internas da amostra. Com o aumento da adição de alumínio na liga de 2%at para 7%at a liga Ti-7Al-22Si-11B apresentou um ganho de massa de 18,24%.

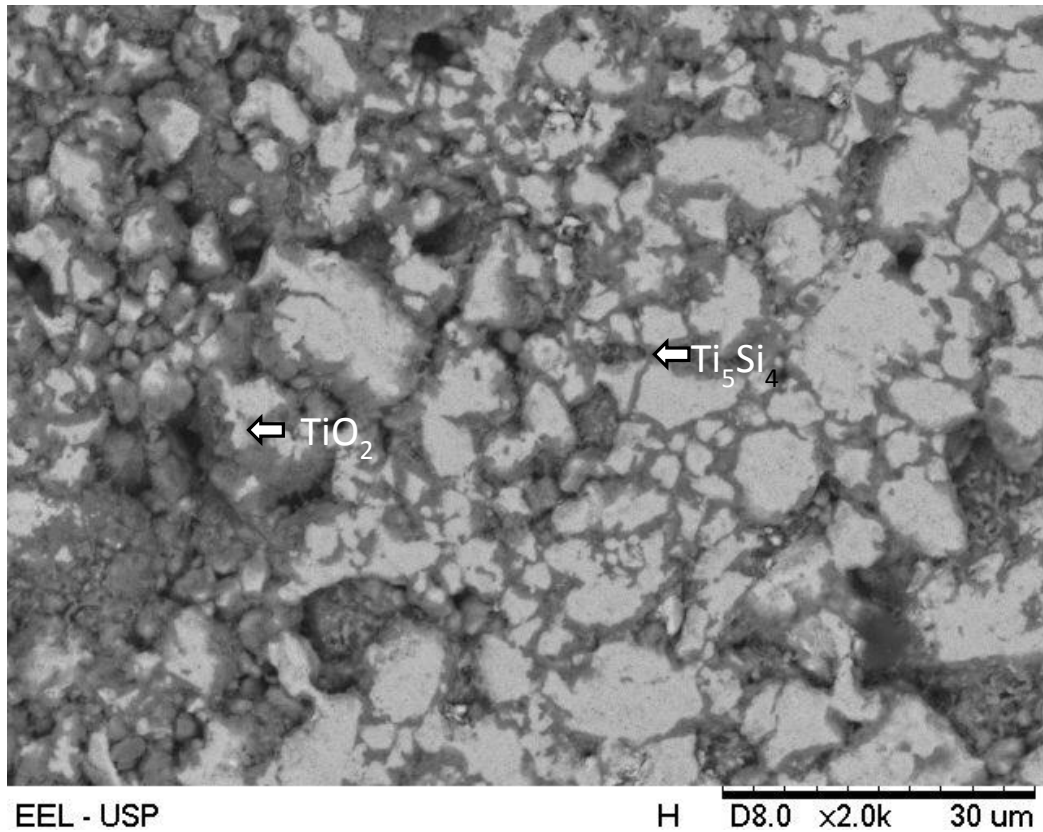


Figura 30 - Imagem de MEV das ligas Ti-7Al-22Si-11B oxidadas à 900°C por 9 h.

Fonte: MEV- DEMAR/ELL/USP.

Tabela 11 - Teores de Ti, Al, Si, Fe e O (%-at) obtidos por análises de EDS das fases formadas em ligas Ti-7Al-22Si-11B oxidadas.

Fase / Elemento	Elemento			
	Ti (%-at)	Si (%-at)	Al (%-at)	Fe / O (%-at)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> cinza +branca	52.190 - 57.669	36.717 - 43.418	3.414 – 6.571	1.103 – 0.381
TiO <sub>2</sub> cinza +escura	4.027 - 6.106	1.422 – 3.445	16.458 – 27.952	0.199 - 4.027/ 66.598 - 73.991

Fonte: Elaborada pelo próprio Autor.

## 5 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas sobre as ligas Ti-Mg-22Si-11B e Ti-Al-22Si-11B encontram-se a seguir:

### Ti-Mg-22Si-11B

Os picos de Mg desapareceram em misturas dos pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B moídas por 20 min e 60 min, respectivamente, indicando que soluções sólidas supersaturadas de Ti foram produzidas.

A fase  $Ti_5Si_3$  foi formada em pós de Ti-2Mg-22Si-11B por 420 min e 600 min, enquanto que somente picos de TISS (ss-solução sólida) foram identificados em pós de Ti-7Mg-22Si-11B moídos por 600 min.

Teores de Fe inferiores a 2,8% e 0,60 %-at foram detectadas por análises de EDS em misturas de pós de Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B moídas até 600 min, respectivamente, indicando que a aderência de partículas dúcteis sobre a superfície das esferas e do vaso contribuiu para minimizar a contaminação com ferro.

O aumento da quantidade de Mg na mistura de pós reagentes reduziu o tamanho das partículas. Contudo, os resultados de DRX indicaram que os pós de Ti-2Mg-22Si-11B foram mais deformados.

Uma grande quantidade de  $Ti_6Si_2B$  foi detectada nas microestruturas da liga Ti-2Mg-22Si-11B e Ti-7Mg-22Si-11B moídas e sinterizadas, as quais dissolveram até 1,65 e 3,57 %-at. Mg, respectivamente, enquanto que a fase  $Ti_5Si_3$  dissolveu até 8,99 %-at. Mg.

### Ti-Al-22Si-11B

Os picos de Al desapareceram em misturas dos pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B moídas por 60 min, indicando que o alumínio está se dissolvendo na estrutura do Ti.

Nas misturas de pós de Ti-2Al-22Si-11B observou-se a formação de  $Ti_6Si_2B$ , para o tempo de 600 minutos de moagem, enquanto que para os pós da mistura de Ti-7Al-22Si-11B a fase  $Ti_5Si_3$  foi detectada desde os 180 minutos de moagem até os 600 minutos.

Teores de Fe inferiores a 1,2% e 0,51 %-at foram detectadas por análises de EDS em misturas de pós de Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B moídas até 600 min, respectivamente, indicando que a aderência de partículas dúcteis sobre a superfície das esferas e do vaso contribuiu para minimizar a contaminação com ferro. Além disso, foi observado que as ligas que contem alumínio apresentaram uma menor contaminação que as ligas contendo magnésio.

A quantidade de Al também influenciou no tamanho das partículas, nos pós que continha uma maior quantidade do elemento, observou-se que houve uma redução do tamanho das partículas, que pode ser explicado também pela formação da fase frágil  $Ti_5Si_3$  a partir da moagem de 180 minutos.

Observou-se que a adição de alumínio na liga de Ti-Si-B proporcionou um aumento em sua resistência a oxidação, embora a quantidade de Al adicionada, não tenha apresentado tanta diferença no ganho relativo de massa. Além disso, observou-se que os óxidos de  $MeO_2$ , foram formadas em ambas as ligas (Ti-2Al-22Si-11B e Ti-7Al-22Si-11B).

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no trabalho e nos resultados obtidos no presente trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões para a continuidade da pesquisa:

- 1) Avaliação das propriedades mecânicas das ligas dos sistemas Ti-Al-22Si-11B e Ti-Mg-22Si-11B, realizando ensaios de compressão, tração flexão, fluência e fadiga e comparação com os dados já obtidos na literatura do sistema Ti-Si-B;
- 2) Realizar estudos de oxidação mais completos, com metodologias já utilizadas em outros trabalhos e estudos de corrosão em diferentes meios corrosivos;
- 3) Avaliar as características de biocompatibilidade das ligas dos sistemas Ti-Al-22Si-11B e Ti-Mg-22Si-11B;
- 4) Realizar análises de resistência ao desgaste das ligas dos sistemas Ti-Al-22Si-11B e Ti-Mg-22Si-11B, tendo em vista um possível aplicação biomédica.

## REFERÊNCIAS

- ANTON, D. L.; SHAH, D. M. **Prospects, promises and properties of refractory intermetallics**. In: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. Materials Research Society Symposium Proceedings, 288. EDS. I. V. Baker et al. Pittsburgh, 1994, p.41-150.
- BEHRANI, V.; THOM, A. J.; KRAMER, M. J.; AKINC, M. Microstructure and oxidation behavior of Nb–Mo–Si–B alloys. **Intermetallics**, v.14, p.24-32, 2004.
- CHEN, D.; CHEN, G.; NI, S.; CHEN, G.; YAN, H.; CHEN, Z. Phase formation regularities of ultrafine TiAl, NiAl and FeAl intermetallic compound powders during solid–liquid reaction milling. **J. Alloys Compd.**, v.457, p.292–295, 2008.
- CHOE, H.; CHEN, D.; SCHNEIBEL, J. H.; RITCHIE, R. O. Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo–12Si–8.5 B (at.%) intermetallic. **Intermetallics**, v.9, n.4, p.319-329, 2001.
- COLINET, C.; TEDENAC, J. C. An ab initio study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B and Ti<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>B with Fe<sub>2</sub>P -type structure. **Solid State Commun**, v.151, p.1018-1021, 2011.
- DIAS, L.; TRINDADE, B.; COELHO, C.; PATANKAR, S.; DRANEY, C.; FROES, F. H. S. Ti–Mg–Si alloys produced by non-equilibrium processing methods: mechanical alloying and sputtering. **Mater. Sci. Eng., A**, v.64, p.273–280, 2004.
- DUAN, Q.; LUAN, Q.; LIU, J.; PENG, L. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified high-Nb containing Ti–Al alloys. **Mater. Des.**, v.31, p.3499-3503, 2010.
- GORSSE, S.; CHAMINADE, J. P.; LE PETITCORPS, Y. **Composites Part A**, **29 A**, p.1229-1234, 1998.
- JCPDS: **International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File** (Inorganic Phases) two volumes, first ed., Swarthmore, 1988.
- KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **J. Appl. Cryst**, v.29, p.301–303, 1996.
- LU, L; LAI, M. O.; ZHANG, S. Diffusion in mechanical alloying. **Journal of Materials Process Technology**, v.67, p.100-104. 1997.

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

MORRIS, M. A.; Leboeuf, M. Grain-size refinement of  $\gamma$ -Ti-Al alloys: effect on mechanical properties. **Mater. Sci. Eng., A**, v.224 , p.1-11, 1997.

MURRAY, J. L. The Mg-Ti (Magnesium-Titanium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v.07, n.3, p.245, 1986.

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

NOWOTNY, H.; ET AL. Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen. **Mh. Chem. Bd.**, v. 91, p. 975-990, 1960.

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

OHNUMA, I.; FUJITA, Y.; MITSUI, H.; ISHIKAWA, K.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Phase equilibria in the Ti-Al binary system. **Acta Mater.**, v.48, p.3113-3123, 2000.

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

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

RAO, K. P.; DU, Y. J.; CHUNG, J. C. Y.; LAU, K. C. In situ composite formation in Ti-Al-Si ternary system. **J. Mater. Process. Technol.**, v.89-90, p.361-366, 1999.

RAO, K. P.; ZHOU, J. B. Characterization of mechanically alloyed Ti-Al-Si powder blends and their subsequent thermal stability. **Mater. Sci. Eng., A**, v.338, p.282-298, 2002.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; 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 .

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.

SILVA, G.; SUZUKI, P.A.; RAMOS, A.S. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v.20-21, p.145-150, 2004.

SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; RAMOS, A. S. Synthesis of the  $Ti_6Si_2B$  compound by mechanical alloying. **J. Alloys Compd.**, v.428, p.173-178, 2007.

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

VAJPAI, S. K.; AMEYAMA, K. A novel powder metallurgy processing approach to prepare fine-grained Ti-rich TiAl-based alloys from pre-alloyed powders. **Intermetallics**, v.42, p.146-155, 2013.

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.

ZHOU, J. B.; RAO, K. P.; CHUNG, C. Y. Preparation of metastable precursors with different compositions of Ti–Al–Si by mechanical alloying. **J. Mater. Process. Technol.** v.139, p.434–439, 2003.