

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
*CAMPUS* POÇOS DE CALDAS

**LUCAS MOREIRA FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$   
SOB EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE E TUNGSTÊNIO**

Poços de Caldas/MG

2016

**LUCAS MOREIRA FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$   
SOB EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE E TUNGSTÊNIO**

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

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

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

Co-orientador: Bruno Bacci Fernandes.

Poços de Caldas/MG

2016

F383a Ferreira, Lucas Moreira.

Avaliação da estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$  sob efeito da adição de cobre e tungstênio / Lucas Moreira Ferreira. – Poços de Caldas, 2016.

72 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.

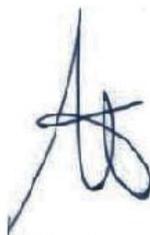
CDD: 620.11

**LUCAS MOREIRA FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO COMPOSTO  $Ti_6Si_2B$   
SOB EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE E TUNGSTÊNIO**

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 - *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 26 de fevereiro de 2016.



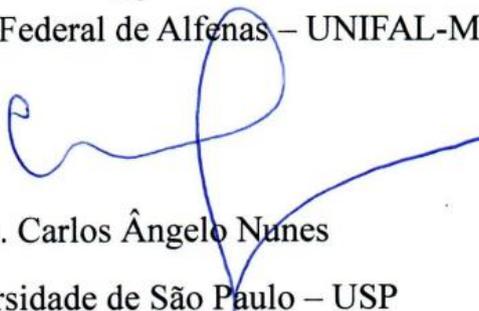
Prof(a.) Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dra. Neide Aparecida Mariano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Carlos Ângelo Nunes

Instituição: Universidade de São Paulo – USP

*Dedico a Deus, a minha família e a Aline,  
pelo apoio incondicional durante cada  
conquista e por estarem ao meu lado em  
todos os momentos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Ricardo Leal Neto e ao Dr. Carlos Ângelo Nunes pela contribuição para que o trabalho fosse possível.

Ao Co-Orientador Dr. Bruno Bacci Fernandes pelo apoio e tempo dedicados a realização deste estudo.

Ao Orientador Dr. Alfeu Saraiva Ramos pelo incentivo, dedicação e todo conhecimento transmitido desde a Iniciação Científica.

Ao amigo Luiz Otávio Vicentin Maruya pelas longas conversas, viagens e tempo destinados à conclusão deste trabalho.

Aos professores e à Universidade Federal de Alfenas pelo incentivo à pesquisa e à formação acadêmica.

Às instituições DEMAR/EEL/USP, UNIVAP, INPE e IPEN pelas oportunidades e parcerias concedidas.

## RESUMO

Vários trabalhos têm indicado que ligas de titânio formadas por  $Ti_{ss}$  (ss -solução sólida) e  $Ti_6Si_2B$  apresentam potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas e para fabricação de implantes ortopédicos devido ao baixo coeficiente de anisotropia cristalográfica do composto  $Ti_6Si_2B$  e às características de integração óssea da liga Ti-10Si-5B (%at.), respectivamente. Entretanto, o composto  $Ti_6Si_2B$  tem sua região monofásica restrita e próxima da composição Ti-22,2Si-11,1B (%at.) e o uso de elementos ligantes pode contribuir para estender sua região de estabilidade, evitando assim a possibilidade de formação de  $Ti_5Si_3$ . Nesse contexto, o presente trabalho avalia o efeito da adição do cobre e do tungstênio na estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$ , variando suas quantidades em 2 e 6 %at. Para obter as homogeneidades química e microestrutural, as ligas quaternárias foram produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização. As transformações de fases ocorridas nas amostras dos pós moídos e também nas ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B tratadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). Em pós de Ti-Cu-Si-B, os picos de silício e cobre desapareceram após 180min de moagem, sugerindo que ocorreu a dissolução desses elementos na estrutura cristalina do titânio, enquanto que a fase  $Ti_6Si_2B$  foi formada nas amostras sinterizadas. Contudo, a fase  $Ti_5Si_3$  e outras regiões ricas em ferro foram também identificadas na microestrutura da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B tratada. Nas misturas de Ti-W-Si-B, foram identificadas as fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$  em todos os tempos de moagem, incluindo as ligas provenientes dos pós aderidos aos meios de moagem. Apenas a mistura Ti-2W-22Si-11B (%at.) moída por 7 h obteve uma densificação quase completa após sinterização. Nessa mesma liga, uma fase com estequiometria próxima a  $Ti_2W$  foi identificada por microanálise via EDS. As demais ligas do sistema Ti-W-Si-B estudadas apresentaram quantidade significativa de poros em suas microestruturas. O tungstênio foi preferencialmente dissolvido na fase desconhecida e em  $Ti_5Si_3$ . Teores de ferro foram detectados com maior evidência em ligas produzidas por moagem durante 10 h.

**Palavras-chaves:** Moagem de alta energia. Transformação de fases. Sinterização. Ligas de titânio.

## ABSTRACT

Various works have indicated that the titanium alloys formed by  $Ti_{ss}$  (ss-solid solution) and  $Ti_6Si_2B$  present potential for high-temperature structural applications and fabrication of orthopedic implants due to the low crystallographic anisotropy of  $Ti_6Si_2B$  and osseointegration features of the Ti-10Si-5B alloy (at.-%), respectively. However, the  $Ti_6Si_2B$  compound exists in a narrow single-phase region close to the Ti-22,2Si-11,1B composition alloy (at.-%) and the alloying addition can contribute to extend its stability region avoiding the formation of  $Ti_5Si_3$ . In this regard, the present work evaluates the effect of copper or tungsten addition on the  $Ti_6Si_2B$  stability, varying their amounts in 2 and 6 at.-%. To obtain the chemical and microstructural homogeneities the quaternary alloys were produced by high-energy ball milling and subsequent sintering. The phase transformations occurred during milling and sintering of the Ti-Cu-Si-B and Ti-W-Si-B powders were evaluated by the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometry (EDS). In the Ti-Cu-Si-B powder mixtures, the peaks of silicone and copper disappeared after 180 min of milling suggesting that occurred their dissolution into the titanium lattice whereas the  $Ti_6Si_2B$  phase was formed in the sintered samples. However, the  $Ti_5Si_3$  phase and others iron-rich regions were also identified in microstructure of the sintered Ti-2Cu-22,2Si-11,1B alloy. In Ti-W-Si-B mixtures, the  $Ti_6Si_2B$  and  $Ti_5Si_3$  phases were identified in all milling times, including alloys produced by adhered powders on the milling tools. Only the Ti-2W-22Si-11B at.-% mixture milled for 300 min got a nearly full densification after sintering. In the same alloy, a phase with stoichiometry close to  $Ti_2W$  was identified by microanalysis via EDS. The other alloys from the Ti-W-Si-B system showed a significant amount of pores in their microstructures. Tungsten is preferably dissolved in the unknown and  $Ti_5Si_3$  phases. Iron contents were detected with greater evidence in alloys produced by milling for 10 h.

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

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Seção isotérmica à 1250°C do sistema Ti-Si-B, determinada experimentalmente.....	18
Figura 2 –	Imagens obtidas por MEV das microestruturas das ligas (a,b) Ti-2Ta-22Si-11B e (c,d) Ti-6Ta-22Si-11B após sinterização a 1100 °C por 4 h. ....	20
Figura 3 –	Imagens obtidas por MEV das ligas (a) Ti-6Nb-22Si-11B e (b) Ti-2Nb-22Si-11B produzidas por moagem de alta energia e prensagem a quente. A amostra (b) sofreu ataque químico durante polimento.....	21
Figura 4 –	Diagrama de fases do sistema binário Cu-Ti.....	23
Figura 5 –	Diagrama de fases do sistema binário Ti-W.....	24
Figura 6 –	Esquema do movimento das esferas/pós dentro do moinho de bolas planetário. ....	26
Figura 7 –	Esquema representando a região de colisão de duas esferas nas partículas de pós conhecida como “hot spot”.....	27
Figura 8 –	Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	29
Figura 9 –	Difratograma de raios X dos pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem. ....	33
Figura 10 –	Difratograma de raios X dos pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem. ....	34
Figura 11 –	Efeito do tempo de moagem e da composição no: a) parâmetro de rede a; b) parâmetro de rede c; c) volume da célula unitária do Ti- $\alpha$ . ....	36
Figura 12 –	Efeito do tempo de moagem e da composição no a) pico principal do Ti- $\alpha$ ( $2\theta$ ); b) FWHM; e c) tamanho do cristalito. ....	37
Figura 13 –	Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) moídos por: a) 20, b) 60, c) 180, d) 420, e) 600 e f) 620 minutos. ....	38
Figura 14 –	Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) moídos durante a) 20, b) 60, c) 180, d) 420, e) 600 e f) 620 minutos.....	40

Figura 15 – Imagens obtidas por MEV das misturas de pós moídos após 620 minutos das ligas a) Ti-2Cu-22,2Si-11,1B e b) Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.).	41
Figura 16 – Difrátogramas das amostras de Ti-2-Cu-22Si-11B e Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) após sinterização a 1100 °C por 4 h.	42
Figura 17 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.	43
Figura 18 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.	44
Figura 19 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.	45
Figura 20 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.	46
Figura 21 – Difrátogramas dos pós de Ti-2W-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem.	47
Figura 22 – Difrátogramas dos pós de Ti-6W-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem.	48
Figura 23 – Difrátogramas dos pós de Ti-2W-22,2Si-11,1B e Ti-6W-22Si-11B aderidos aos meios de moagem em 5 h e 7 h.	49
Figura 24 – Efeito do tempo de moagem e da composição no: a) parâmetro de rede a; b) parâmetro de rede c; c) volume da célula unitária do Ti- $\alpha$ .	50
Figura 25 – Efeito do tempo de moagem e da composição no a) pico principal do Ti- $\alpha$ , 2 $\theta$ ; b) FWHM; e c) tamanho do cristalito.	51
Figura 26 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-2W-22Si-11B em (a,b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h, (e) 7 h e (f) 10 h de moagem.	52
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-6W-22Si-11B em (a,b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h, (e) 7 h e (f) 10 h de moagem.	53
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV dos pós de (a,b) Ti-2W-22Si-11B e (c,d) Ti-6W-22Si-11B, moídos por 3 h.	54

Figura 29 – Imagens obtidas por MEV dos pós (aderidos aos meios de moagem) moídos por (a,c) 5 h e (b,d) 7 h, das ligas (a,b) Ti-2W-22Si-11B e (c,d) Ti-6W-22Si-11B.....	55
Figura 30 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-2W-22Si-11B (%at.) (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	56
Figura 31 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-2W-22Si-11B (%at.) (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	58
Figura 32 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-2W-22Si-11B (%at.) (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	59
Figura 33 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (%at.) (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	60
Figura 34 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (%at.) (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	62
Figura 35 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (%at.) (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	63
Figura 36 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (%at.) (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela com a indicação das amostras coletadas para caracterização de acordo com o tempo de moagem das ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B. O símbolo (*) indica as amostras sinterizadas. ....	31
Tabela 2 – Teores de titânio, silício, cobre e ferro medidos através de microanálise via EDS das ligas produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização à 1100°C por 4h, sob atmosfera de argônio. ....	43
Tabela 3 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h. ....	57
Tabela 4 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h. ....	57
Tabela 5 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h. ....	60
Tabela 6 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h. ....	61
Tabela 7 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h. ....	63
Tabela 8 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h. ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ASM</b>	– <i>American Society of Metals.</i>
<b>DEMAR/EEL/USP</b>	– Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Materiais/Universidade de São Paulo.
<b>DRX/XRD</b>	– Difração de Raios X/ <i>X-Ray Diffraction.</i>
<b>EDS</b>	– <i>Energy Dispersive Spectroscopy.</i>
<b>ERE</b>	– Elétrons Retroespalhados.
<b>ES</b>	– Elétrons Secundários.
<b>FWHM</b>	– <i>Full Width at Half Maximum.</i>
<b>INPE</b>	– Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
<b>IPEN</b>	– Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
<b>JCPDS</b>	– <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards.</i>
<b>MA</b>	– <i>Mechanical Alloying.</i>
<b>MAE</b>	– Moagem de Alta Energia
<b>MEV</b>	– Microscopia Eletrônica de Varredura.
<b>ODS</b>	– <i>Oxide Dispersion Strengthened.</i>
<b>Ticp</b>	– Titânio comercialmente puro.
<b>UNIVAP</b>	– Universidade do Vale do Paraíba.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
2	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	15
2.1	TITÂNIO E SUAS LIGAS .....	15
2.2	LIGAS DE TITÂNIO PARA IMPLANTES .....	16
2.3	LIGAS DE TITÂNIO RESISTENTES À CORROSÃO .....	16
2.4	FASE TERNÁRIA $Ti_6Si_2B$ .....	17
2.5	EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTO LIGANTE NA ESTABILIDADE DE $Ti_6Si_2B$ .....	18
2.6	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Cu-Ti .....	22
2.7	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Ti-W .....	23
2.8	PROCESSAMENTO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	24
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
3.1	PREPARAÇÃO DAS LIGAS DOS SISTEMAS Ti-Cu-Si-B E Ti-W-Si-B.....	30
3.2	CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO DE MOAGEM.....	30
3.3	CONSOLIDAÇÃO DOS PÓS PRODUZIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	30
3.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS .....	31
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
4.1	LIGAS Ti-Cu-Si-B.....	33
4.2	LIGAS Ti-W-Si-B.....	46
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	66
6	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	68
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	69

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas são vastamente usados para a fabricação de diferentes componentes utilizados nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, química, militar e de energia, devida a elevada relação resistência mecânica-massa específica e boa resistência à corrosão desses materiais (CHANDRASEKARAN; XIA, 2005; SHUTZ; WATKINS, 1998; ZHAN et al., 2009).

Na área biomédica, o uso do titânio e suas ligas como biomateriais tem aumentado devido às suas propriedades atrativas tais como excelente biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e características favoráveis para a integração óssea (CHOE; SAJI; KO, 2009; LIU; CHU; DING, 2004; WEN; YAMADA; HODGSON, 2006; ZHOU et al., 2007).

Ligas dos sistemas Me-Si-B (Me – metal refratário – Mo, Nb, Ti) tem sido consideradas para aplicações estruturais em altas temperaturas, sendo que estes materiais contém fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária que ajudam a alcançar propriedades adequadas para esse fim (FERNANDES et al., 2007).

Estudos sobre a determinação de diagramas de fases do sistema Ti-Si-B, projeção *liquidus* e seção isotérmica à 1250°C, indicou a existência de uma nova fase ternária com estequiometria próxima a  $Ti_6Si_2B$  e de uma região bifásica  $Ti+Ti_6Si_2B$  (RAMOS, 2001). Além disso, esses estudos revelaram que o composto  $Ti_6Si_2B$  apresenta uma menor anisotropia cristalográfica do que o composto  $Ti_5Si_3$ , o que reduz tensões internas geradas nas interfaces dos grãos com a variação da temperatura, o que torna as ligas Ti-Si-B mais atrativas do que as ligas Ti-Si para aplicações estruturais em altas temperaturas. Todavia, o uso de ligas multicomponentes torna-se necessário para aplicações em altas temperaturas, de forma a atender a todos os requisitos mecânicos, químicos e físicos.

Vários trabalhos têm indicado que o uso de técnicas de moagem de alta energia pode contribuir para a preparação de materiais homogêneos, sob o ponto de vista químico e microestrutural, enquanto que as fases de equilíbrio podem ser formadas durante a sinterização (SURYANARAYANA, 2001). O composto  $Ti_6Si_2B$  e ligas  $Ti+Ti_6Si_2B$  foram preparadas com êxito por moagem de alta energia e

subsequente sinterização (FERNANDES et al., 2013; SILVA, 2006; SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007).

Deve ser ressaltada a quantidade limitada de informações existentes na literatura sobre a estabilidade de fases em sistemas quaternários Ti-Me-Si-B (Me=metal), em particular próximo da região de estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$ .

Nesse contexto, o presente trabalho investiga o efeito da adição do cobre e do tungstênio na estabilidade do composto ternário  $Ti_6Si_2B$ , a partir de ligas quaternárias produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização, com o intuito de acrescentar informações à literatura envolvendo compostos quaternários à base de titânio.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

A seguir, estão dispostos as informações encontradas na literatura pertinentes ao estudo do titânio e suas ligas, da técnica de processamento de pós utilizada, bem como os diagramas de fases dos sistemas Cu-Ti, Ti-W e Ti-Si-B, importantes para identificação das possíveis fases formadas.

### 2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio é um dos elementos de transição do grupo IV do quarto período da tabela periódica, possui número atômico 22, massa atômica de 47,9 e configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^24s^2$ . Por apresentar a camada de valência incompleta, o titânio consegue formar soluções sólidas com elementos substitucionais que apresentam diferença de tamanho de até 20%. Na sua forma elementar, o titânio tem um ponto de fusão de 1668 °C, possui estrutura cristalina hexagonal compacta (Ti- $\alpha$ ) até 882,5 °C e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (Ti- $\beta$ ) acima dessa temperatura.

As ligas de titânio podem ser classificadas em  $\alpha$ , quase- $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\beta$ -metaestável e  $\beta$ -estável, dependendo da microestrutura na temperatura ambiente. Pode-se encontrar elementos ligantes do tipo  $\alpha$ -estabilizadores, tais como Al, O, N e C, do tipo  $\beta$ -estabilizadores, tais como Mo, V, Nb, Ta (isomorfos), Fe, W, Cr, Si, Co, Mn e H (eutetóides) e neutros, como por exemplo o Zr. Os  $\beta$ -estabilizadores apresentam maior resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. Cada tipo de elemento ligante tem um papel a desempenhar nas propriedades finais da liga. Tais propriedades dependem da composição, da proporção entre fases  $\alpha$  e  $\beta$ , do tratamento térmico e das condições de processamento (LIU; CHU; DING, 2004).

## 2.2 LIGAS DE TITÂNIO PARA IMPLANTES

Uma das primeiras ligas à base de Ti a serem estudadas foi do sistema Ti-Ni, que apresenta o fenômeno de memória de forma, o qual permite ao material recuperar espontaneamente a forma após ser sujeito à deformação macroscópica maior que o limite de elasticidade. Essa liga é usada na fixação de implantes em tecido vivo, na forma de *stents* em tratamentos cirúrgicos, entre outros. Ligas como  $\alpha$  (TiCp) e  $\alpha + \beta$  (Ti-6Al-4V) são comercialmente reconhecidas na área de biomateriais para implantes.

Pesquisadores tem desenvolvido recentemente ligas  $\beta$ -metaestáveis para implantes ortopédicos. Nesse sentido, a resistência à corrosão da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr produzida por fusão à arco e posterior tratamento térmico foi comparada com a liga Ti-6Al-4V e exibiu valor levemente inferior à liga comercial (LIU; CHU; DING, 2004).

Em outro estudo, a liga amorfa de estequiometria TiZr foi produzida por moagem de alta energia e posterior tratamento térmico a 1300 °C por 2h, e apresentou resultados satisfatórios para uso como implantes ortopédicos (WEN; YAMADA; HODGSON, 2006).

Implantes ortopédicos feitos da liga Ti-10Si-5B tratada, contendo uma microestrutura bifásica de Ti (matriz) e  $Ti_6Si_2B$ , apresentou superiores valores de adesão e de integração óssea quando comparado com o TiCp (KATO et al., 2009).

## 2.3 LIGAS DE TITÂNIO RESISTENTES À CORROSÃO

Aplicações estruturais em altas temperaturas requerem materiais que possuam alto ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica baixo, além de resistência mecânica e à oxidação elevadas, tendo esta última propriedade papel decisivo. Ligas do sistema Ti-Si-B tem sido avaliadas e consideradas potenciais para essa aplicação (FERNANDES, 2007).

Embora não se tenha conhecimento completo do mecanismo de oxidação de ligas de Ti-Si e Ti-B, sabe-se que a adição de silício e boro melhoram a resistência à oxidação quando comparadas ao titânio puro. De acordo com Vojtech, Bártová e Kubatík (2003), o silício quando em solução sólida no rutilo ( $TiO_2$ ) atua como barreira

para o oxigênio, pois reduz a concentração de vacâncias de oxigênio impedindo a difusão atômica desse componente pela camada oxidada. Com relação às ligas de Ti-B, estas possuem combinações de propriedades que as tornam favoráveis para aplicações estruturais em altas temperaturas, como por exemplo, em absorção de nêutron na indústria nuclear (MURTHY et al., 2009).

## 2.4 FASE TERNÁRIA $Ti_6Si_2B$

Em estudo envolvendo a determinação de diagrama de fases do sistema Ti-Si-B, partindo de ligas no estado bruto de solidificação, uma nova fase ternária ( $Ti_6Si_2B$ ) foi encontrada. Sua região monofásica se restringe próxima a composição 66,7Ti-22,2Si-11,1B (%at.) e é formada pela reação peritética  $L+TiB+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$ . (RAMOS et al., 2004; YANG; CHANG; TAN, 2005). Estudos cristalográficos revelaram que esta fase ternária possui estrutura cristalina hexagonal, grupo espacial  $P-62m$ , parâmetros de rede  $a = 6.8026 \text{ \AA}$  e  $c = 3.3374 \text{ \AA}$ , e é isomorfo à fase  $Ni_6Si_2B$  (RAMOS et al., 2004). A fase  $Ti_6Si_2B$  exibe uma entalpia de formação a 0 K de  $-62.5 \text{ kJ/mol}$  de átomos e sua densidade eletrônica total foi também determinada (COLINET; TEDENAC, 2011; SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007). 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  $\alpha_c = (16.9 \pm 0.6) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , indicando que a fase  $Ti_6Si_2B$  possui menor anisotropia cristalográfica, o que é um fator importante para o desenvolvimento de materiais estruturais submetidos a variação térmica (RODRIGUES, 2006).

A seção isotérmica à  $1250^\circ\text{C}$  do sistema Ti-Si-B foi determinada experimentalmente por RAMOS (2001) (Figura 1) e indicou a existência dos seguintes campos trifásicos da região estudada:  $Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$ ,  $Ti_{ss}+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$ ,  $TiB+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$ ,  $TiB+Ti_3B_4+Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3B_4+TiB_2+Ti_5Si_3$ ,  $TiB_2+Ti_5Si_3+Ti_5Si_4$ ,  $TiB_2+Ti_5Si_4+TiSi$ ,  $TiB_2+TiSi+TiSi_2$ ,  $TiB_2+TiSi_2+Si_{ss}$ . Deve ser ressaltada a existência da região bifásica formada pelas fases Ti e  $Ti_6Si_2B$ . Contudo, a microestrutura grosseira formada na liga Ti-22,2Si-11,1B, no estado bruto de solidificação, dificultou a obtenção de grandes quantidades de  $Ti_6Si_2B$  (RAMOS, 2001). No entanto, microestruturas mais refinadas contribuem para a ocorrência de

difusão atômica durante o tratamento térmico subsequente. Nesse sentido, o uso de técnicas de moagem de alta energia tem contribuído para a obtenção de microestruturas de equilíbrio (FERNANDES, 2006).

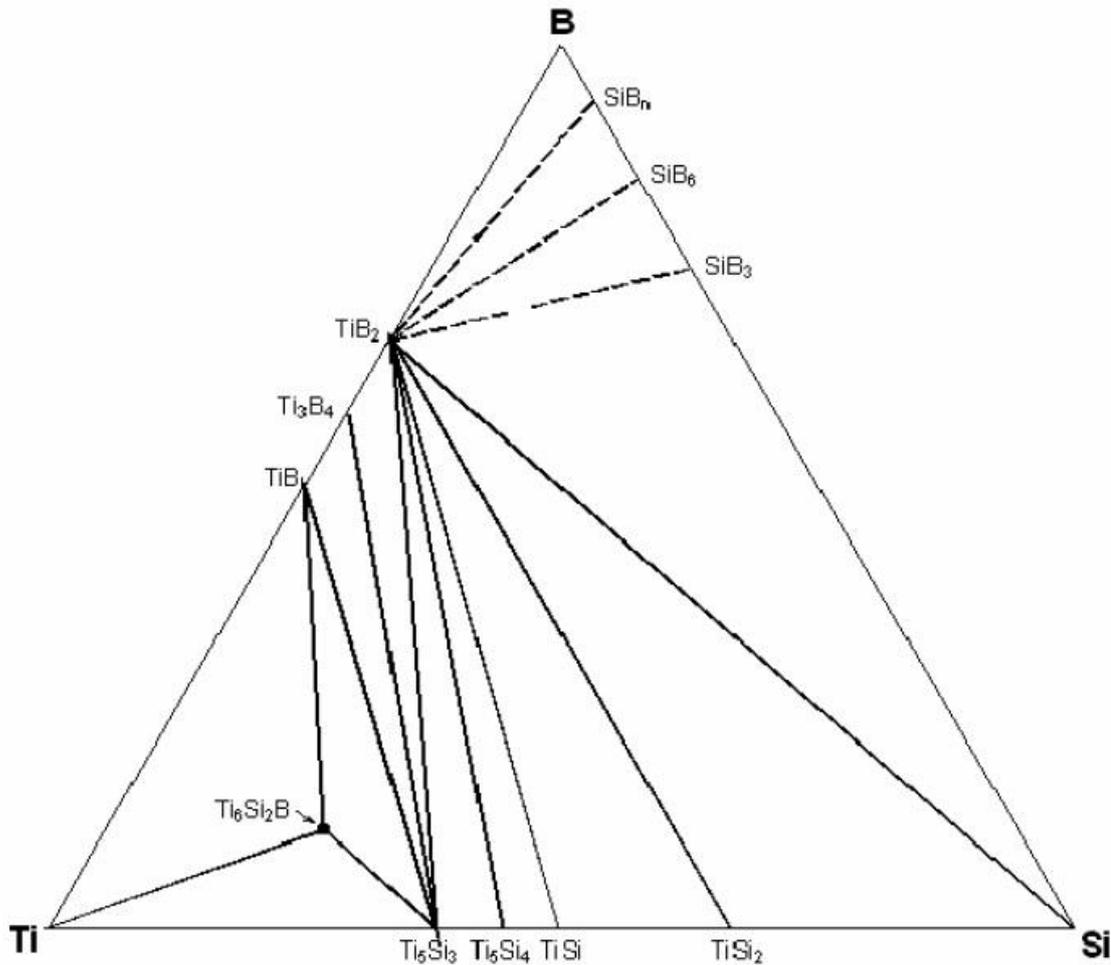


Figura 1 – Seção isotérmica à 1250°C do sistema Ti-Si-B, determinada experimentalmente. Fonte: RAMOS (2001).

## 2.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTO LIGANTE NA ESTABILIDADE DE $Ti_6Si_2B$

Em trabalhos recentes, foi avaliado o efeito da adição de diferentes elementos químicos nas transformações de fases e estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$ , sendo que as ligas foram preparadas por técnicas convencionais de fusão a arco e subsequente tratamento térmico ou por moagem de alta energia seguido de sinterização (NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012; RAMOS et al., 2012).

Em ligas  $(66,7 - x)\text{Ti}-x\text{Zr}-22,2\text{Si}-11,1\text{B}$  ( $x < 20\%$  at.) produzidas por fusão a arco e posterior tratamento térmico, notou-se que o composto  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$  se manteve estável com adição de Zr em até  $7\%$ at., enquanto que para teores maiores do ligante as fases  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e  $\text{TiB}$  foram preferencialmente formadas (RAMOS et al., 2012).

Em estudo relacionado às ligas  $(66,7 - x)\text{Ti}-x\text{Mo}-22,2\text{Si}-11,1\text{B}$ , o composto  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$  foi formado com adição de molibdênio em até  $2\%$  at., enquanto que as fases  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e  $\text{TiB}$  foram formadas para teores maiores que  $2\%$  at. (NUNES; RAMOS; RAMOS, 2012).

Resultados similares foram encontrados em ligas  $\text{Ti}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$  (PEREIRA et al., 2014). Quantidades maiores (próximas de  $6\%$  at.) de nióbio ou de tântalo foram dissolvidos na estrutura cristalina do composto  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$  em detrimento da formação parcial de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  e  $\text{TiB}$  (FERREIRA et al., 2014; ZANARDO et al., 2014).

As Figura 2a-d mostram as microestruturas das ligas  $\text{Ti}-2\text{Ta}-22\text{Si}-11\text{B}$  e  $\text{Ti}-6\text{Ta}-22\text{Si}-11\text{B}$ , indicando a presença significativa de poros formados após sinterização a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h .

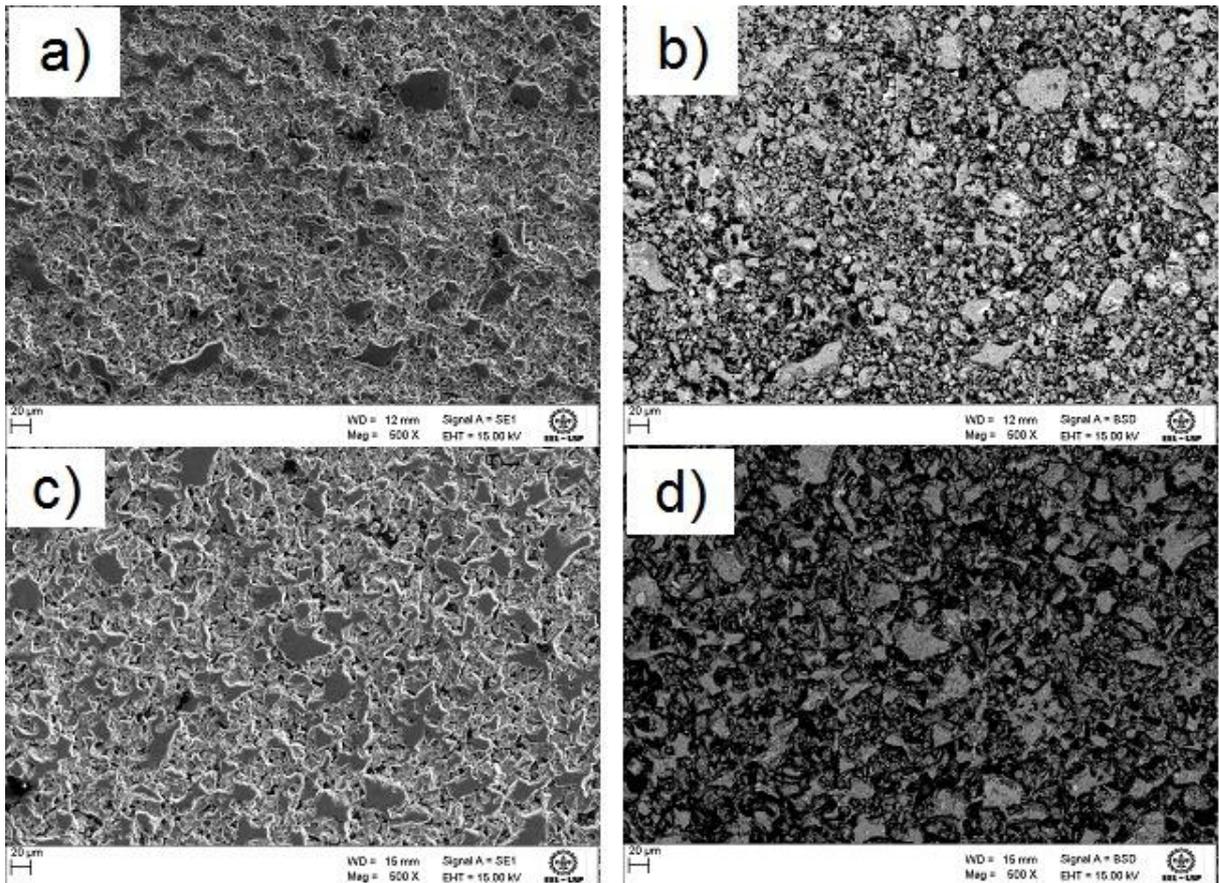


Figura 2 – Imagens obtidas por MEV das microestruturas das ligas (a,b) Ti-2Ta-22Si-11B e (c,d) Ti-6Ta-22Si-11B após sinterização a 1100 °C por 4 h.

Fonte: Adaptado de FERREIRA et al. (2014).

A figura 3 indica a presença dos compostos  $Ti_6Si_2B$ ,  $Ti_5Si_3$  e boreto em ligas Ti-2Nb-22Si-11B e Ti-6Nb-22Si-11B após prensagem a quente a 1100 °C por 1 h.

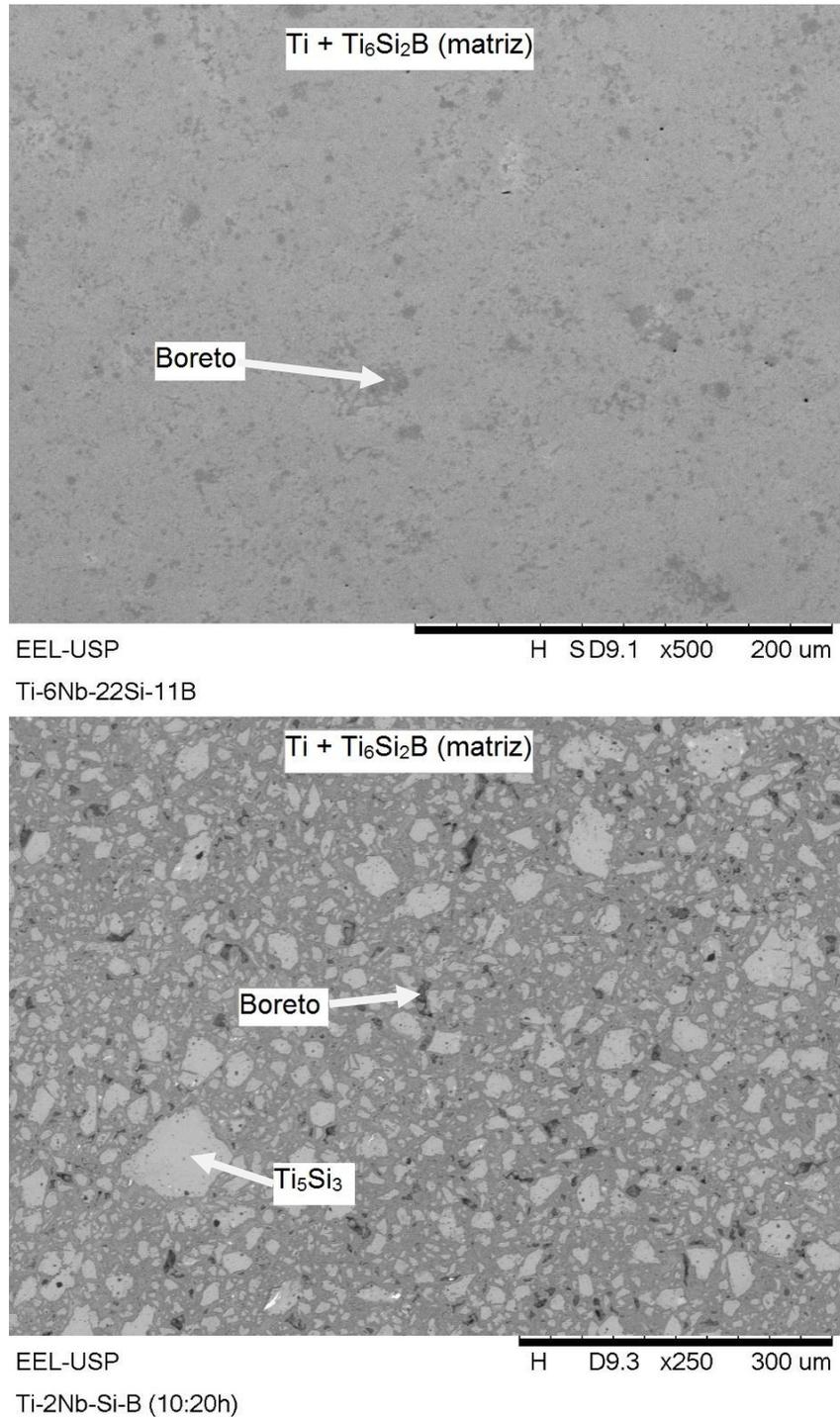


Figura 3 – Imagens obtidas por MEV das ligas (a) Ti-6Nb-22Si-11B e (b) Ti-2Nb-22Si-11B produzidas por moagem de alta energia e prensagem a quente. A amostra (b) sofreu ataque químico durante polimento.

Fonte: Adaptado de ZANARDO et al. (2014).

As ligas dos sistemas Ti-X-Si-B (X = Mo, Fe, Nb e Ta) foram preparadas por moagem de alta energia e subsequente sinterização.

## 2.6 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Cu-Ti

O diagrama de fases do sistema Cu-Ti, conforme mostrado na Figura 4, indica a presença das seguintes fases sólidas estáveis: Ti,  $\text{CuTi}_2$ , CuTi,  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  e Cu. De acordo com o diagrama, o titânio e o cobre apresentam solubilidade desprezível de Cu e Ti, respectivamente. Os compostos  $\text{CuTi}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  são formados pelas respectivas reações peritéticas:  $\text{L}+\text{CuTi} \leftrightarrow \text{CuTi}_2$ ,  $\text{L}+\text{CuTi} \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{L}+\text{Cu}_4\text{Ti}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_2$  e  $\text{L}+\text{Cu}_3\text{Ti}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{Ti}$ . Já o composto CuTi é formado por transformação congruente,  $\text{L} \leftrightarrow \text{CuTi}$ . Outra fase,  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ , que também é formada por reação peritética ( $\text{L}+\text{Cu}_3\text{Ti}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Ti}$ ) é estável apenas em altas temperaturas.

Estudos têm mostrado que ligas Ti-Cu (contendo até 50%-at.) preparadas por moagem de alta energia podem formar estruturas amorfas (JENG et al., 2002; MURTY; RANGANATHAN; RAO, 1992). Ligas Ti-Cu-B e outras à base de cobre foram preparadas por técnicas de metalurgia do pó e indicaram a formação primária de  $\text{TiB}_2$  durante a solidificação dos pós atomizados, o que contribuiu para promover o endurecimento dessas ligas (BOŽIĆ et al., 2011; RUŽIĆ et al., 2013). No caso da liga Ti-20Cu-24Ni-4Si-2B (%-at) preparada por moagem de alta energia, foi identificada a formação de uma estrutura amorfa (ZHANG; XU, 2002).

## Cu-Ti

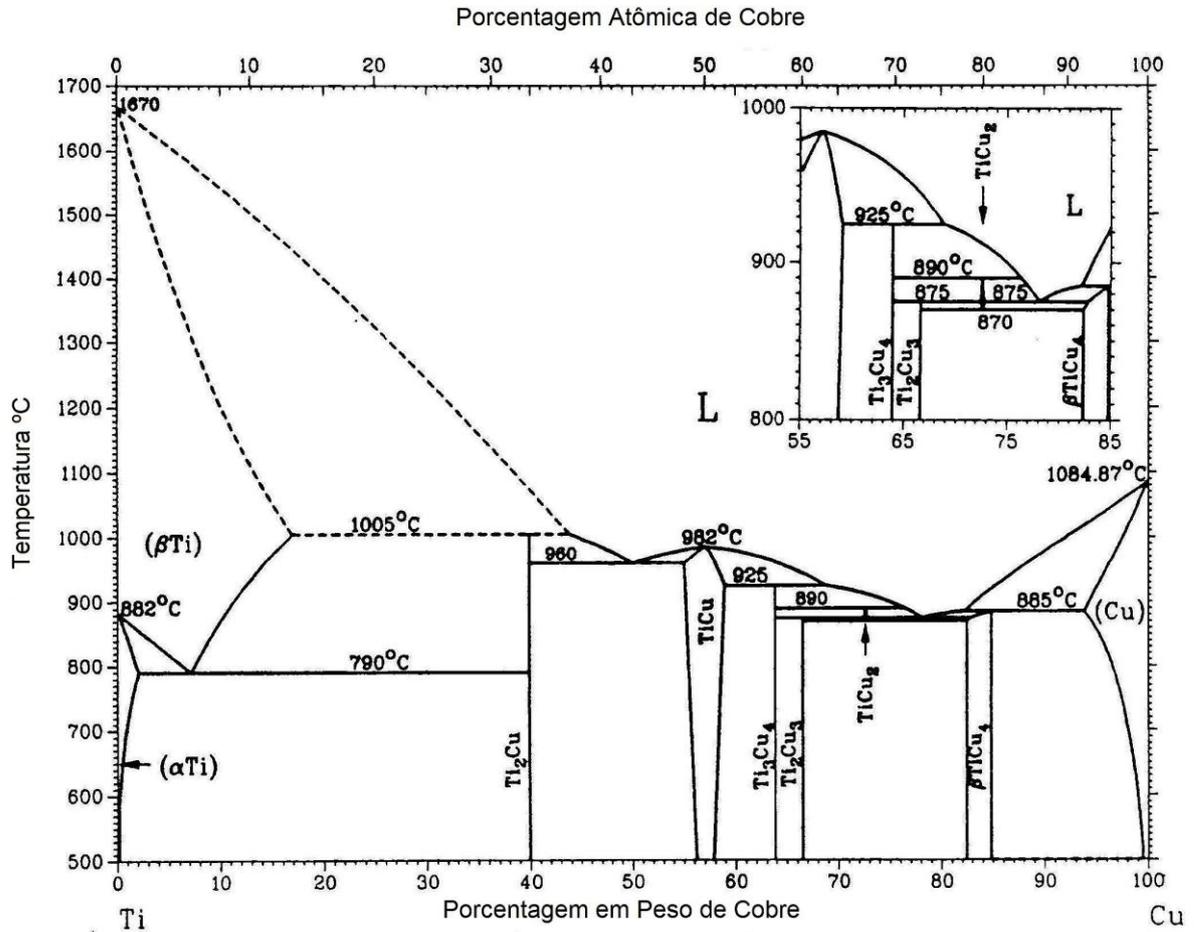


Figura 4 – Diagrama de fases do sistema binário Cu-Ti.

Fonte: Adaptado de ASM (1991a).

## 2.7 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Ti-W

O diagrama de fases do sistema Ti-W está mostrado na Figura 5 e apresenta uma extensa região de miscibilidade do titânio no tungstênio. Por outro lado, a dissolução de tungstênio no titânio é desprezível, o que pode ser explicado simplesmente com base no maior tamanho atômico do tungstênio. Estudo envolvendo a adição de W em ligas Ti-Ni indicou a presença de fases amorfas e nanocristalinas, sendo estas preparadas por moagem de alta energia (JARA et al., 2014).

## Ti-W

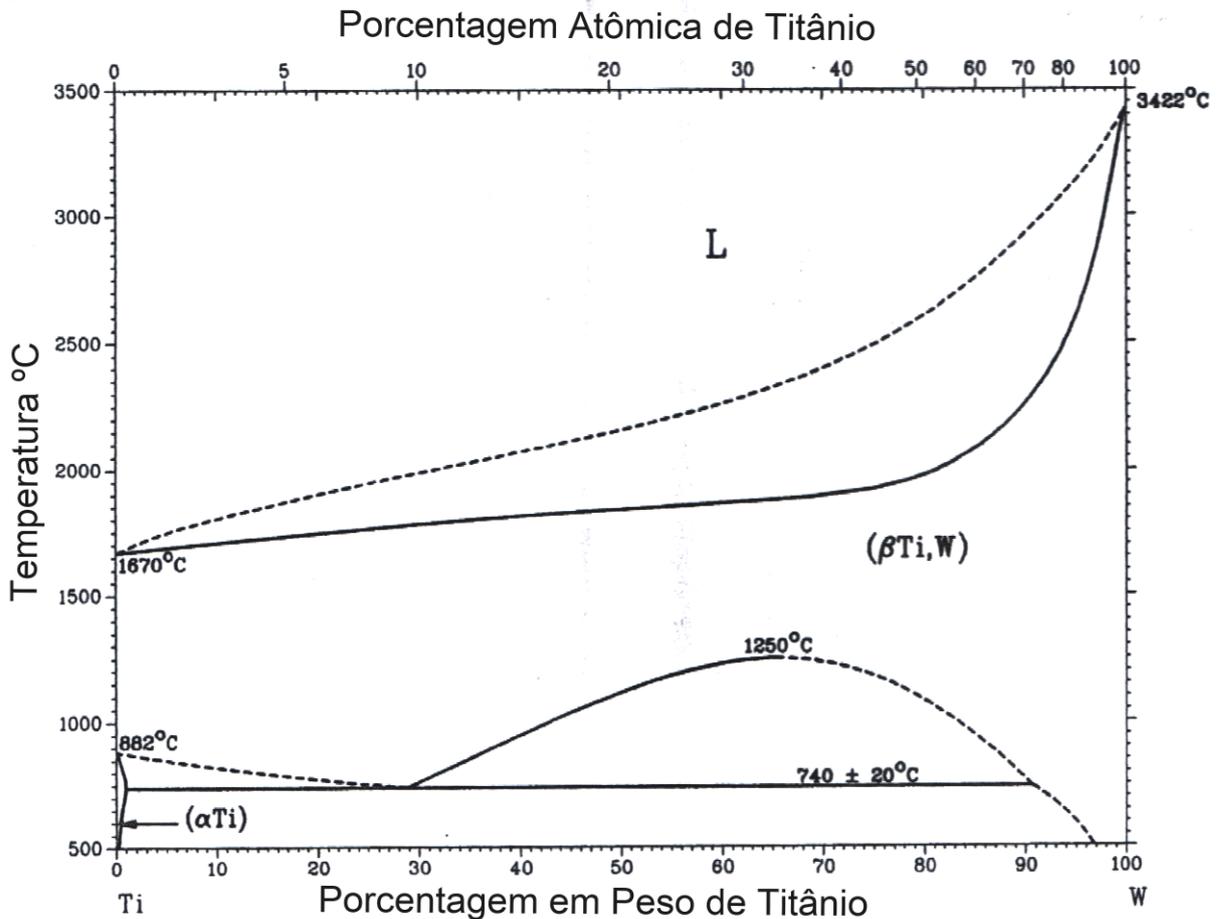


Figura 5 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-W.

Fonte: Adaptado de ASM (1991b).

## 2.8 PROCESSAMENTO DE PÓS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A técnica de processamento de pós no estado sólido conhecida como “*Mechanical Alloying – MA*”, ou simplesmente Moagem de Alta Energia (MAE), é caracterizada por envolver mecanismos de soldagem, fratura e resoldagem de pós em um moinho de bolas de alta energia. Essa técnica consegue sintetizar várias fases de equilíbrio e fora do equilíbrio termodinâmico, partindo de misturas de pós elementares ou de pós previamente ligados (SURYANARAYANA, 2001).

O início do uso de técnicas de moagem de alta energia aconteceu em escala industrial para a produção de superligas de níquel e de ferro do tipo ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*), as quais são endurecidas por dispersão de óxido (SURYANARAYANA, 2001). Recentemente, diversos estudos têm sido conduzidos

por essas técnicas por serem efetivas e simples, como etapa inicial para síntese de pós metálicos, cerâmicos e poliméricos (BORCHERS et al., 2015; CAVALIERI; PADELLA; BOURBONNEUX, 2002; SAHA et al., 2015; WU; ZHANG; SAKKA, 2013). MAE tem sido utilizada também para produzir materiais nanocristalinos e estruturas metaestáveis tais como soluções sólidas supersaturadas e materiais amorfos (AL-JOUBORI; SURYANARAYANA, 2015; SURYANARAYANA, 2001; SURYANARAYANA, 2011).

Compostos intermetálicos e ligas de metais refratários com alto ponto de fusão têm sido produzidos durante a moagem (SENKOV; CAVUSOGLU; FROES, 2000).

No caso do processamento de pós de partida com características dúcteis, os mecanismos de soldagem e fratura são afetados, ou seja, os mecanismos de soldagem a frio ficam mais acentuados com o aumento do tempo de moagem, o que aumenta o tamanho das partículas dos pós e a quantidade de pós aderidos nas superfícies das esferas e do vaso, diminuindo a quantidade de pós no interior do vaso. Isso pode, além de reduzir o rendimento do processo de moagem, alterar a composição nominal do pós restantes no interior do vaso (SURYANARAYANA, 2001). Caso ocorra a formação de fases frágeis durante a moagem, os mecanismos de fratura podem ser acentuados e os tamanhos das partículas podem ser reduzidas. O uso de moagem em meio líquido contribui para a remoção das partículas previamente aderidas nas superfícies das esferas e do vaso. Entretanto, esses materiais removidos podem apresentar heterogeneidades química e microestrutural, tendo em vista que foram aderidos em diferentes tempos de moagem e, talvez, de forma preferencial (RAMOS et al. 2009; SILVA et al., 2006).

No caso de misturas de pós contendo componentes dúcteis e frágeis, as partículas frágeis são rapidamente fragmentadas e ficam incrustadas na superfície das partículas dúcteis, o que pode contribuir para acentuar a ocorrência dos mecanismos de fratura. Contudo, a efetividade desse precipitado durante a moagem dependerá da tendência de sua dissolução na matriz dúctil.

Em misturas de pós com componentes frágeis, os componentes mais duros ficam incrustados na superfície daqueles de menor dureza e a homogeneização química e microestrutural é feita. Entretanto, em vasos de moagem verticais, os tamanhos das partículas dos pós são rapidamente reduzidos e os pós ficam

compactados na parte inferior do vaso, o que pode contribuir para diminuir a efetividade/homogeneidade da moagem.

Dentre os equipamentos usados para experimentos de moagem de alta energia se destacam os moinhos misturadores tipo SPEX, os moinhos de atrito e os moinhos de bolas planetário. Este último recebe este nome visto que o movimento rotacional dos seus vasos se assemelha ao movimento dos planetas, de tal forma que o suporte do vaso gira em torno de seu eixo fazendo um movimento contrário ao da base dos vasos. Esse movimento faz com que as esferas de moagem sejam lançadas de um lado para o outro dentro do vaso, sem que estas fiquem aderidas nas paredes do vaso (Figura 6). Assim, mecanismos de cisalhamento e de impacto são criados durante a moagem, possibilitando a redução do tamanho das partículas. O material constituinte do vaso pode ser de ágata, nitreto de silício, carbetto de tungstênio, zircônia, aço ao cromo e aço inoxidável. (SURYANARAYANA, 2001, apud FERNANDES, 2006). Para evitar contaminação, é desejável que o material do vaso/esfera seja o mesmo daquele que está sendo processado.

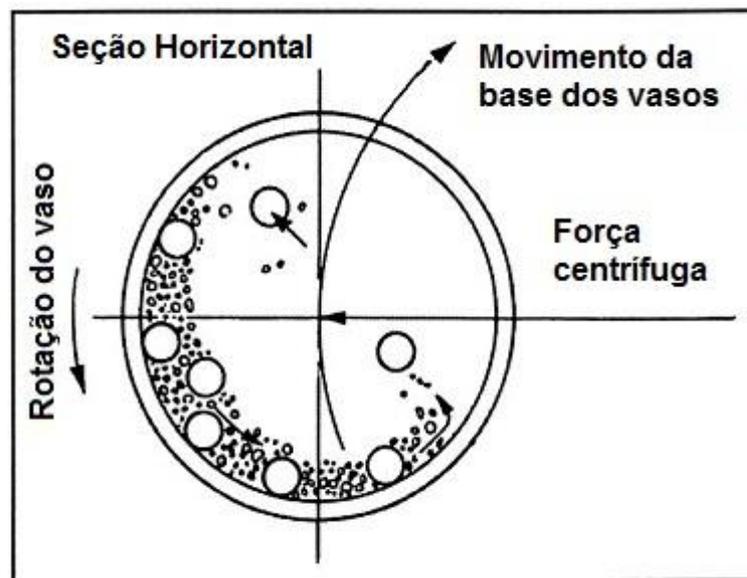


Figura 6 – Esquema do movimento das esferas/pós dentro do moinho de bolas planetário.

Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA (2001).

O processo de moagem de alta energia tende a produzir partículas com estrutura refinada devido a deformações severas introduzidas no processo. A Figura 7 indica a região conhecida como “hot spot”, onde as partículas de pós sofrem a colisão entre duas esferas (ou esfera e parede do vaso) e promovem um aumento

significativo na temperatura local, podendo iniciar uma ignição de reações exotérmicas. No caso de moagem de alta energia e mistura de pós metálicos, torna-se necessário o processamento dos pós sob atmosfera de argônio e sua manipulação no interior de uma cabina “*glove box*” que opera também sob atmosfera inerte (normalmente argônio), para evitar a contaminação com oxigênio e evitar uma ignição espontânea (SURYANARAYANA, 2001, apud FERNANDES, 2006).

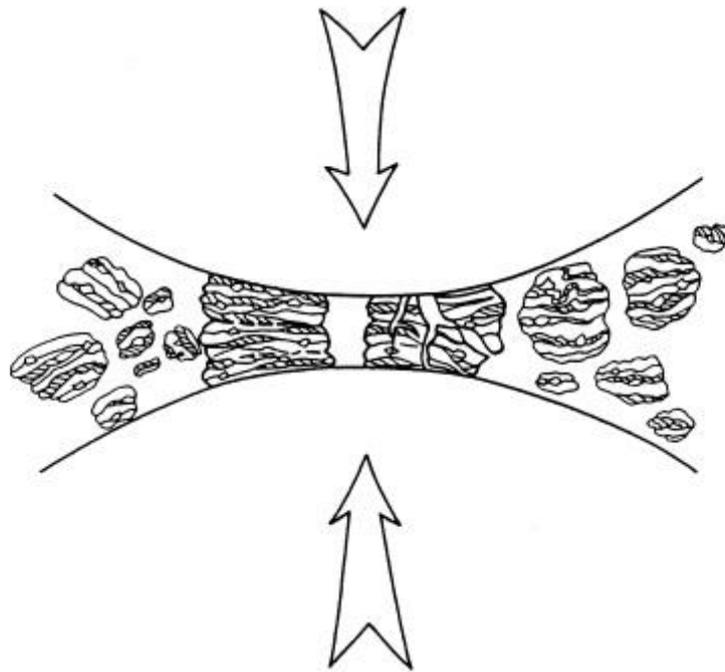


Figura 7 – Esquema representando a região de colisão de duas esferas nas partículas de pós conhecida como “hot spot”.

Fonte: SURYANARAYANA (2001).

Normalmente, o processo de moagem de alta energia contribui para a extensão da solubilidade sólida, quando comparada às condições de equilíbrio termodinâmico. Esse fato ocorre devido a maior quantidade de posições atômicas disponíveis na estrutura da partícula a partir da geração de defeitos pontuais, lineares, planares e volumétricos gerados durante a moagem. Com um aumento da temperatura durante a moagem, seja pelos mecanismos de impacto e/ou cisalhamento ou pela ocorrência de uma reação exotérmica, parte dos defeitos cristalinos anteriormente gerados são aniquilados, o que reduz o limite de solubilidade sólida estendido. Normalmente, esses fatos geram variações nos parâmetros de rede, volume de célula, largura máxima à meia altura (FWHM – *Full*

*Width at Half Maximum*) e tamanho de cristalito durante a moagem. Por outro lado, o aumento da temperatura durante a moagem pode contribuir para a ocorrência de mecanismos de difusão atômica. Todavia, é importante ressaltar que nem sempre é interessante obter o composto (ou liga estável) durante a moagem, pois a energia introduzida durante a moagem pode ser aproveitada para reduzir a energia necessária para a consolidação durante a sinterização (SURYANARAYANA, 2001).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os procedimentos experimentais adotados nesse estudo estão ilustrados na Figura 8.

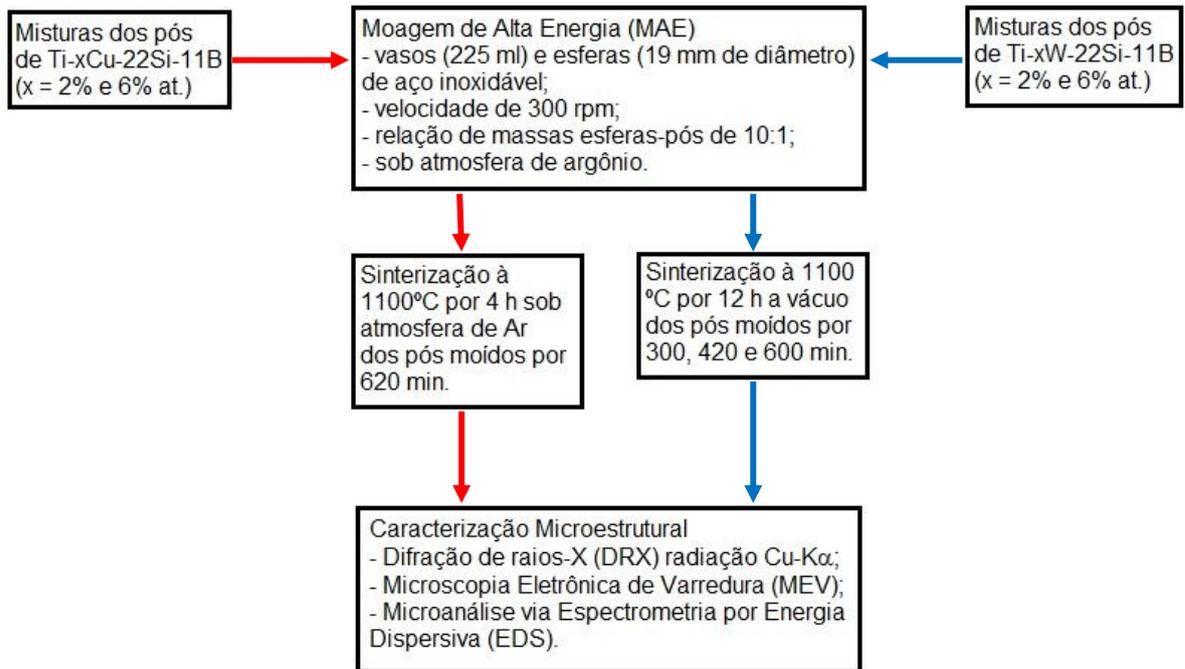


Figura 8 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

Fonte: Do autor.

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS DOS SISTEMAS Ti-Cu-Si-B E Ti-W-Si-B

Para verificar o efeito da adição de cobre e tungstênio na estabilidade do composto  $Ti_6Si_2B$ , pós de Ti (99,9% peso; esférico; < 150 mesh), Cu (99,9% peso), W (99,9% peso), Si (99,999% peso; irregular; <150 mesh) e B (99,5% peso; angular; < 150 mesh) foram utilizados para preparação das misturas Ti-2Cu-22,2Si-11,1B, Ti-6Cu-22,2Si-11,1B, Ti-2W-22,2Si-11,1B e Ti-6W-22,2Si-11,1B (% at.). As misturas de pós elementares foram processadas em moinhos de bolas planetário, modelo Fritsch Pulverisette-5, instalados no IPEN-SP e UNIVAP. Os pós foram moídos em uma cabina tipo “*glove box*” sob atmosfera de argônio com o objetivo de evitar, principalmente, acidente devido à ignição espontânea e possível contaminação do material.

### 3.2 CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO DE MOAGEM

Os seguintes parâmetros de moagem foram adotados: vasos (225 mL) e esferas (19 mm diâmetro) de aço inoxidável, velocidade de 300 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 10:1. Amostras foram coletadas nos seguintes tempos de moagem: 20, 60, 180, 300, 420 e 600 min. Tendo em vista a ocorrência de uma aglomeração excessiva de pós nas superfícies das esferas e do vaso após 600 min de moagem, foi adotado um tempo de moagem adicional de 20 minutos em meio líquido (álcool isopropílico) nas misturas Ti-2Cu-22Si-11B Ti-6Cu-22Si-11B (%at.), com o intuito de aumentar a recuperação de pós no interior do vaso.

### 3.3 CONSOLIDAÇÃO DOS PÓS PRODUZIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A partir das misturas de pós de Ti-2Cu-22Si-11B e Ti-6Cu-22Si-11B (%at.) moídas por 600 e 620 minutos, respectivamente, pastilhas foram compactadas uniaxialmente para a obtenção de corpos verdes com 6 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de altura.

Com relação às misturas de pós de Ti-2W22Si-11B e Ti-6W-22Si-11B (%at.) moídas por 300 min (pós aderidos e soltos), 420 min (pós aderidos e soltos) e 600 min, essas foram compactadas por prensagem uniaxial produzindo pastilhas com 10 mm de diâmetro e 2-3 mm de espessura. A sinterização das amostras do sistema Ti-Cu-Si-B ocorreu à 1100 °C por 4 h sob atmosfera de argônio. Já as amostras do sistema Ti-W-Si-B, foram sinterizadas sob vácuo à 1100 °C por 12 h.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS

As misturas dos pós processados por moagem de alta energia, assim como os materiais que passaram por sinterização, foram avaliados pelas seguintes técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises via EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). As amostras coletadas e analisadas por DRX de acordo com o tempo de moagem estão descritas na Tabela 1. Todas as amostras dos pós selecionadas por um X foram caracterizadas por DRX e MEV. Os dados de DRX dos pós de Ti-2Cu-22Si-11B (%at.) moídos por 300 min não foram coletados pois os pós recuperados eram insuficientes para a análise.

Tabela 1 – Tabela com a indicação das amostras coletadas para caracterização de acordo com o tempo de moagem das ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B. O símbolo (\*) indica as amostras sinterizadas.

Tempo de moagem (min)	Amostras coletadas para análise de acordo com o teor do elemento ligante (%at.)			
	2 (Cu)	6 (Cu)	2 (W)	6 (W)
20	X	X	-	-
60	X	X	X	X
180	X	X	X	X
300	-	X	X*	X*
420	X	X	X*	X*
600	X	X	X*	X*
620	X*	X*	-	-

Fonte: Do autor.

Os experimentos de DRX dos pós previamente moídos e dos produtos sinterizados foram realizados à temperatura ambiente, usando radiação Cu-K $\alpha$  e um filtro de níquel, em equipamento marca Philips. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo ( $2\theta$ ) com variação entre 20 e 100 °C, além de passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 3s. Estes experimentos foram realizados com os materiais na forma de pó.

As estruturas presentes nas amostras foram identificadas com o auxílio dos dados cristalográficos de fases contidas nos registros JCPDS (JCPDS, 1988) e no Pearson's Crystal Data (VILLARS; CENZUAL, 2007 e 2008). O programa de computador Powdercell® (KRAUS; NOLZE, 1999), que utiliza o método de Rietveld, foi também utilizado para a indexação das fases contidas nas amostras, bem como no refinamento dos parâmetros de rede adotando geometria de difração Bragg-Brentano e função de perfil Pseudo-Voigt. Medidas da largura máxima à meia altura (FWHM) dos picos principais de Ti- $\alpha$  em misturas dos pós previamente moídos por diferentes tempos, foram obtidas pelo método da integral usando a função Gaussiana, enquanto que os valores do tamanho do cristalito (D) foram calculados a partir da equação de Scherrer  $D = (0,9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta)$ , onde  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação usada,  $\beta$  é a largura do pico na metade da intensidade máxima, e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (SURYANARAYANA, 2001).

Detalhes das estruturas formadas durante a moagem de alta energia e subsequente sinterização foram obtidos a partir da aquisição de imagens por MEV, nos modos elétrons secundários (ES) e elétrons retroespalhados (ERE), em função da necessidade de informações morfológicas e da identificação de fases (baseado na diferença de contraste).

Para a identificação de fases formadas nas ligas sinterizadas, as amostras foram lixadas (lixas de SiC, na sequência de 220, 320, 400, 600 e 1200#) e polidas com o auxílio de solução de alumina. Microanálises via EDS foram realizadas em termos de Ti, Si, Fe, Cu, e W para a identificação dos teores das fases existentes nas amostras sinterizadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da caracterização das amostras (análises por DRX, micrografas por MEV e microanálises via EDS) e a discussão dos mesmos estão divididos de acordo com a liga quaternária estudada.

### 4.1 LIGAS Ti-Cu-Si-B

Os difratogramas de raios X das misturas de pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B e Ti-6Cu-22Si11B %at., processadas por diferentes tempos de moagem estão mostrados nas Figuras 9 e 10.

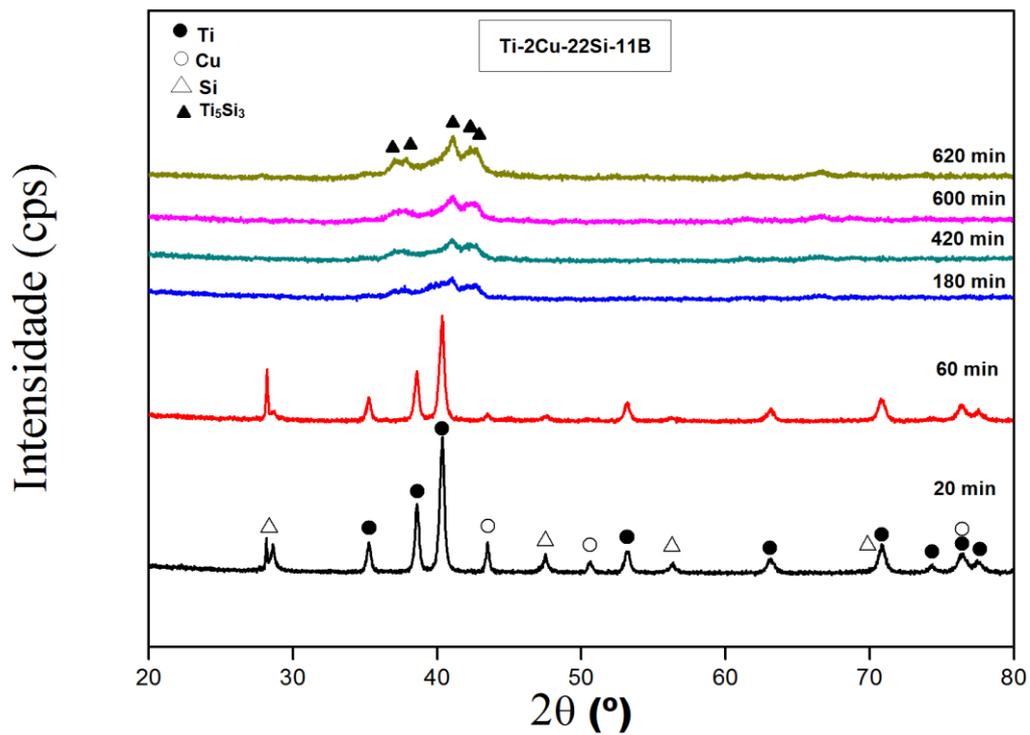


Figura 9 – Difratograma de raios X dos pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Do autor.

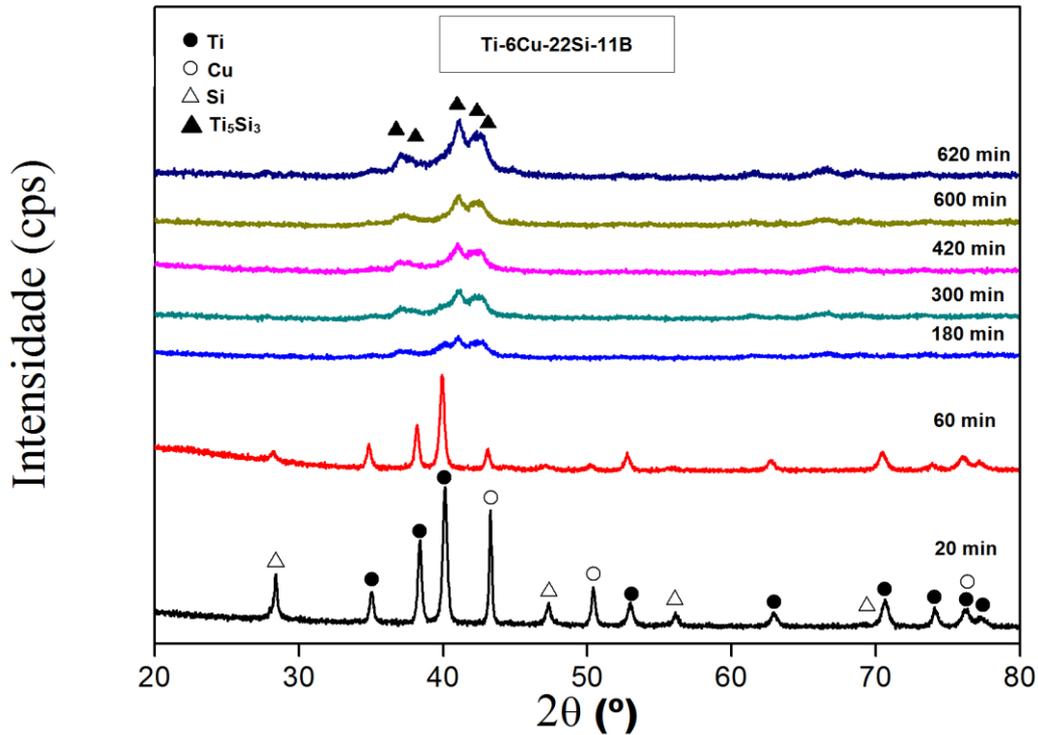


Figura 10 – Difratoograma de raios X dos pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Do autor.

Inicialmente, apenas picos de titânio, silício e cobre foram identificados. Após 60 min de moagem, picos de titânio, silício e cobre ainda puderam ser observados em ambas as misturas. A partir de 180 min de moagem, os picos de cobre e silício não foram detectados e apenas picos de titânio e da fase  $Ti_5Si_3$  foram observados, sugerindo que ocorreram processos de homogeneização química e estrutural (SURUYANARAYANA, 2001). Picos de  $Ti-\alpha$  ficaram alargados e com suas intensidades reduzidas em pós moídos por 180 min, os quais permaneceram até os últimos tempos de moagem. Isso pode ter ocorrido devido à deformações plásticas severas e à dissolução dos elementos silício, boro e cobre na estrutura cristalina do titânio. Além disso, pode contribuir para o alargamento dos picos a formação exotérmica de  $Ti_5Si_3$ .

A redução da intensidade e o alargamento dos picos de  $Ti_5Si_3$  com o aumento do tempo de moagem podem estar relacionados com o desordenamento atômico desse composto. Quando comparado com pós moídos por 600 min, em ambas as

misturas do sistema Ti-Cu-Si-B foi notado que esses picos foram mais intensos em pós moídos por 620 min. Isso ocorreu pelo fato de que os pós recuperados foram submetidos a tempos menores de moagem, ou seja, essas partículas continham uma menor quantidade de energia introduzida e, portanto, com uma estrutura menos refinada.

As Figuras 11a-c e 12a-c mostram o efeito da composição e do tempo de moagem nos parâmetros de rede **a** e **c** e no volume da célula unitária do Ti- $\alpha$ , no ângulo de difração ( $2\theta$ ), no tamanho do cristalito e no FWHM das misturas de pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B e Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.).

Os resultados das Figuras 11a-c indicaram uma redução dos parâmetros de rede e do volume de célula do Ti, para ambas as misturas de pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B e Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) até 300 min de moagem, sugerindo que átomos de cobre, silício e boro foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio para formar soluções sólidas estendidas, estando de acordo com as análises por DRX indicadas nas Figuras 9 e 10. Na sequência, esses valores foram aumentados, o que provavelmente está relacionado com a maior quantidade de  $Ti_5Si_3$  que se formou durante a moagem, reduzindo o limite de solubilidade sólida dos elementos ligantes no titânio, uma vez que o calor liberado a partir da sua formação exotérmica diminui a quantidade de defeitos (aniquilação de discordâncias) e expulsa átomos de silício e boro da estrutura cristalina do titânio. Os resultados também indicaram uma tendência de que os valores dos parâmetros de rede e do volume da célula do titânio foram maiores em pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B comparados aos pós de Ti-2Cu-22Si-11B %at., tendo em vista que uma maior quantidade de átomos de cobre pode estar sendo dissolvida na estrutura cristalina do titânio, ao invés de átomos de silício e/ou boro. Esses valores também estão coerentes, visto que o raio atômico e covalente do cobre, 145 pm e 138 pm, respectivamente, são maiores que o raio atômico e o raio covalente do silício (ambos 111 pm) e do boro (87 pm e 82 pm, respectivamente).

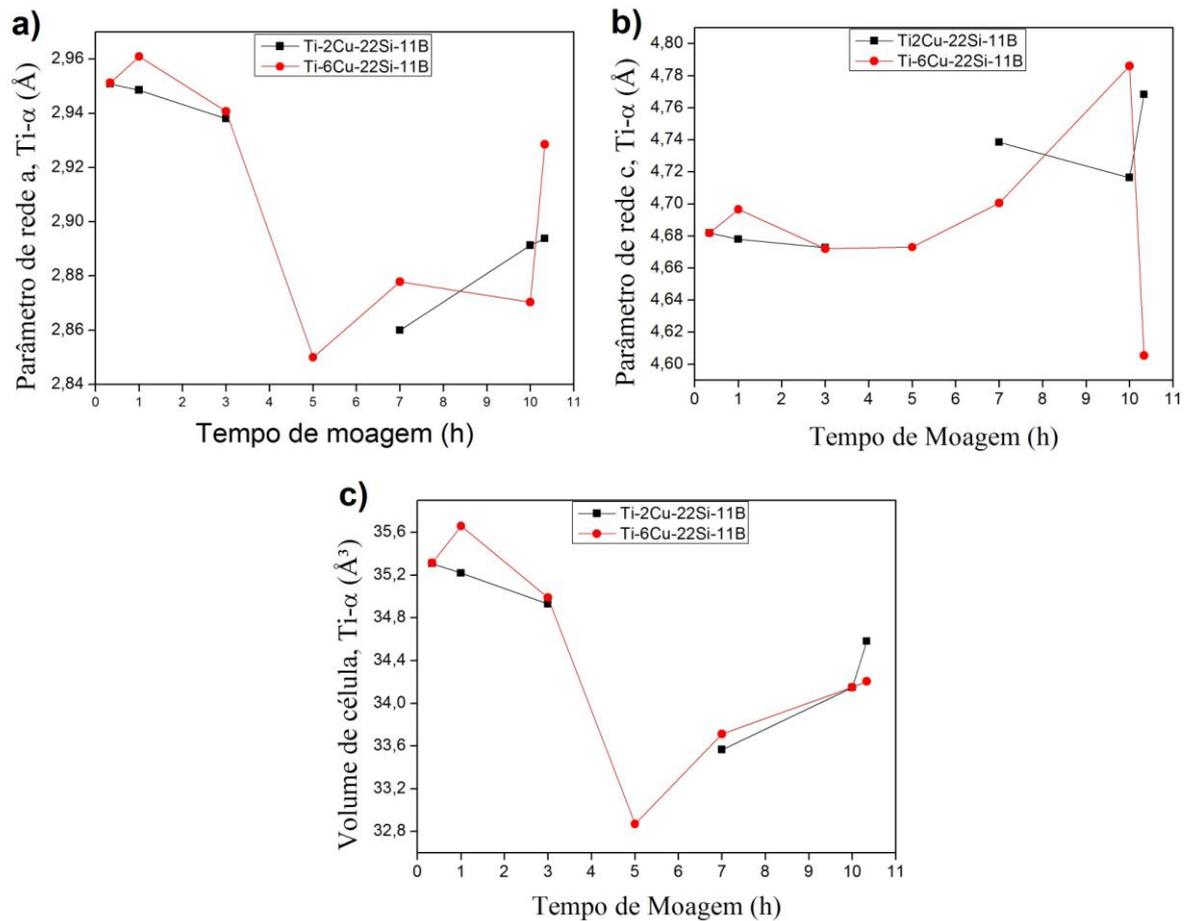


Figura 11 – Efeito do tempo de moagem e da composição no: a) parâmetro de rede a; b) parâmetro de rede c; c) volume da célula unitária do Ti- $\alpha$ .

Fonte: Do autor.

Os efeitos da composição e do tempo de moagem na posição do pico principal do Ti- $\alpha$  estão mostrados na Figura 12a. O deslocamento para maiores ângulos de difração do pico principal do titânio colabora com a afirmação de que a formação de solução sólida estendida e/ou fases amorfas esteja ocorrendo. Assim, a dissolução atômica é facilitada para os elementos de menores raios atômicos em tempos iniciais de moagem. Portanto, nos estágios finais de moagem e com o aumento da quantidade de defeitos introduzidos, a dissolução de cobre passa a ser facilitada.

As variações ocorridas a partir de 180 min de moagem podem estar relacionadas com a formação contínua de  $Ti_5Si_3$  e com a aniquilação de parte da energia interna introduzida durante o processo de moagem.

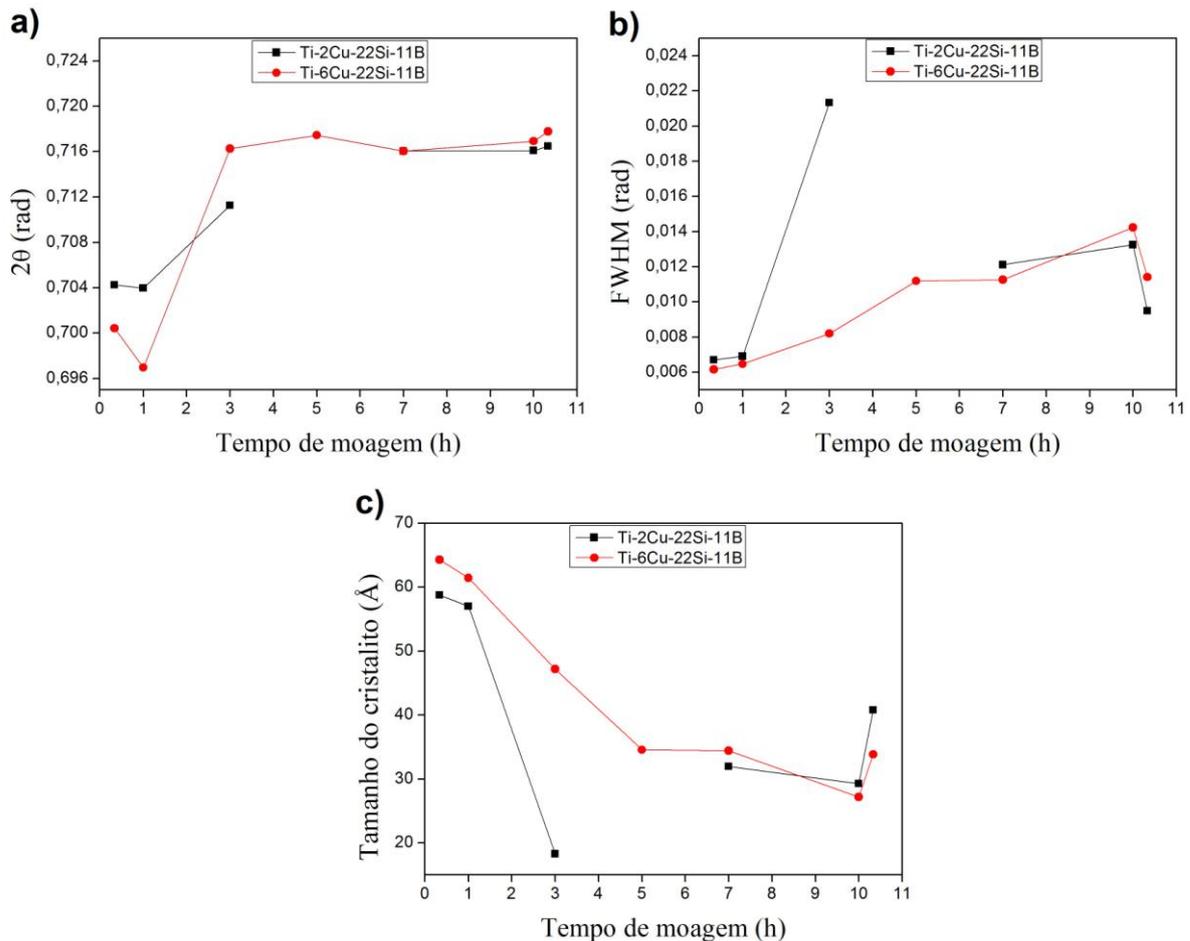


Figura 12 – Efeito do tempo de moagem e da composição no a) pico principal do Ti- $\alpha$  ( $2\theta$ ); b) FWHM; e c) tamanho do cristalito.

Fonte: Do autor.

As Figuras 12b e 12c mostram os efeitos da composição e do tempo de moagem nos valores de FWHM do pico principal do Ti- $\alpha$  e do tamanho do cristalito. Pode ser notado que o FWHM foi continuamente aumentado e o tamanho do cristalito foi continuamente reduzido em pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B em até 600 min de moagem. No caso da mistura de pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B, os valores máximos e mínimos, respectivamente, de FWHM e do tamanho de cristalito, ocorreram após moagem por 180 min. Tendo em vista que parte desses resultados são decorrentes da dissolução atômica estendida na estrutura cristalina do titânio, a formação exotérmica do Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> contribuiu para modificar esses valores em tempos de moagem mais longos.

As micrografias obtidas por MEV da mistura de pós Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) em diferentes tempos de moagem estão mostradas na Figura 13.

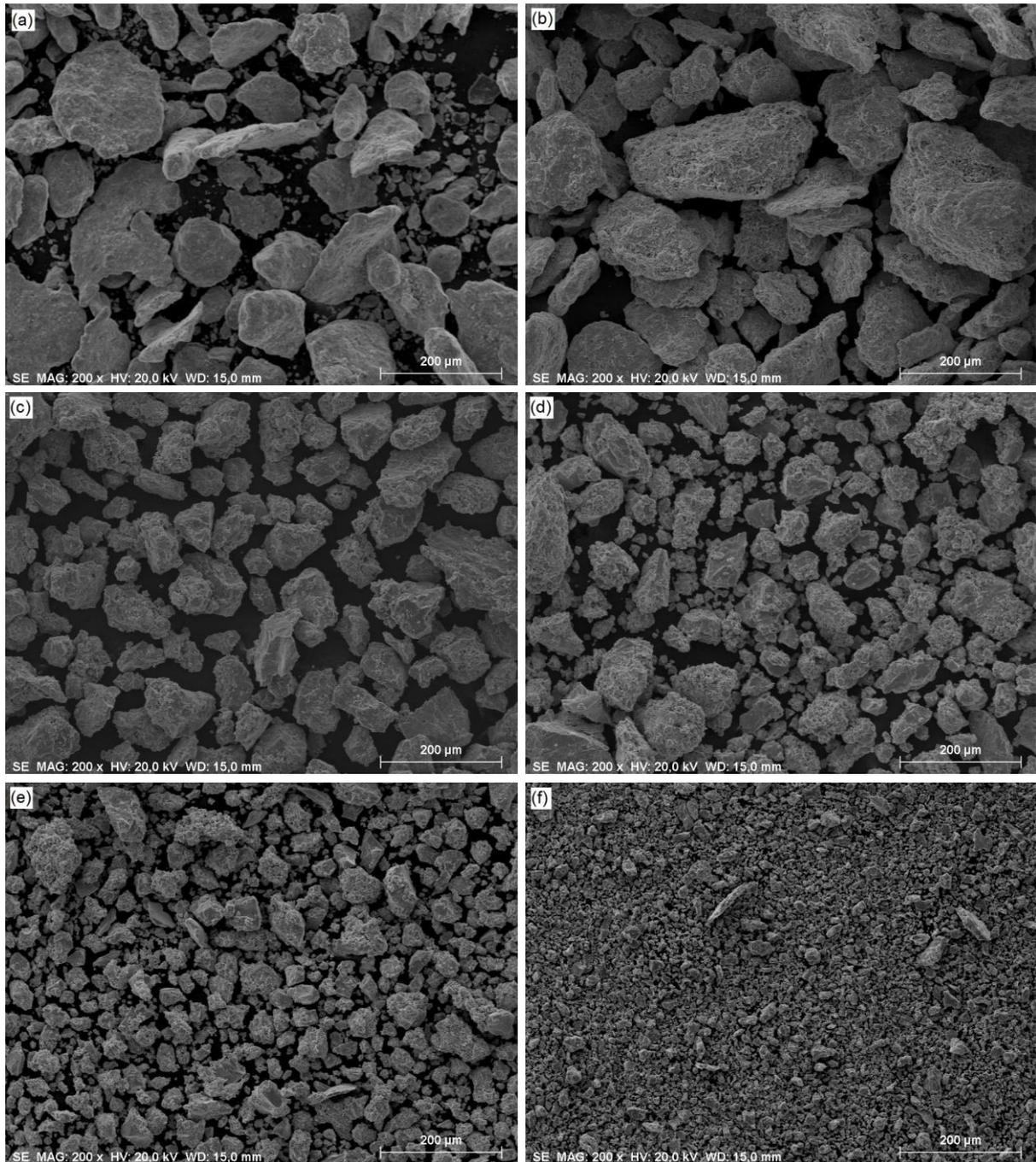


Figura 13 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) moídos por: a) 20, b) 60, c) 180, d) 420, e) 600 e f) 620 minutos.

Fonte: Do autor.

Os pós moídos durante 60min apresentam um aumento no tamanho das partículas, o que está relacionado com a grande quantidade de partículas dúcteis na mistura de pós de partida, ou seja, os mecanismos de soldagem a frio são acentuados (SURYANARAYANA, 2001). Pode ser observado que a presença de

partículas não homogêneas e com formatos irregulares e achatados foram ainda identificados em pós-móidos por 60 min. Os tamanhos das partículas foram reduzidos em pós móidos por 600 e 620 min, indicando que os mecanismos de fratura ficaram mais acentuados (SURYANARAYANA, 2001). Provavelmente, este fato ocorreu devida a formação de fase frágil. Após a etapa de 20min de moagem em álcool isopropílico (total de 620 min), uma grande quantidade de partículas finas e arredondadas foi produzida.

A Figura 14 apresenta as micrografias de MEV dos pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) móidos por 20, 60, 180, 420, 600 e 620 min.

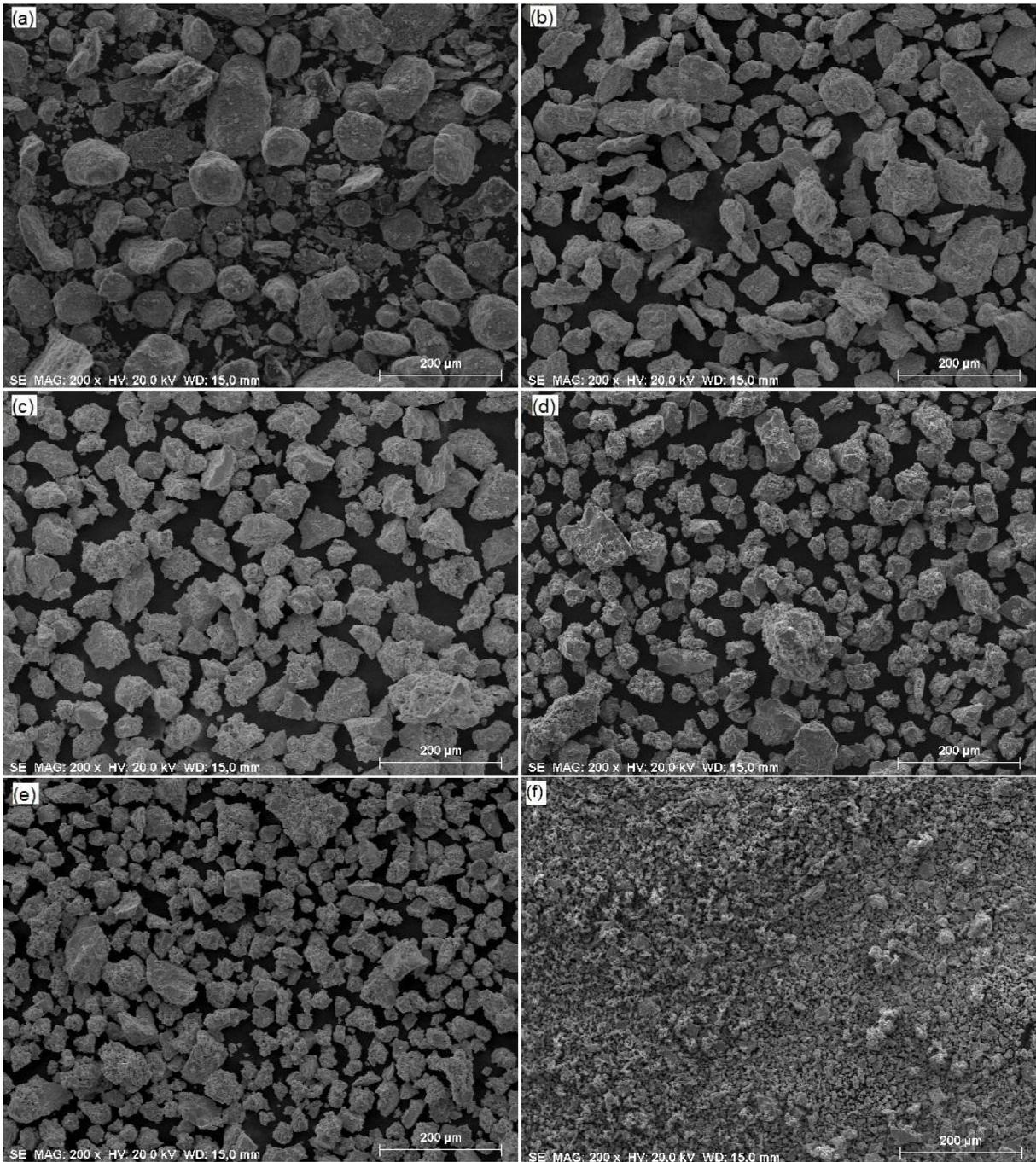


Figura 14 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) moídos durante a) 20, b) 60, c) 180, d) 420, e) 600 e f) 620 minutos.

Fonte: Do autor.

De forma similar, o tamanho das partículas foi continuamente reduzida com o aumento do tempo de moagem, pelos mesmos eventos ocorridos durante a moagem dos pós de Ti-2Cu-22Si-11B %at..

Os detalhes da morfologia dos pós moídos de ambas as misturas, após a etapa de moagem em meio líquido (álcool isopropílico) por 20 minutos, estão mostradas na Figura 15.

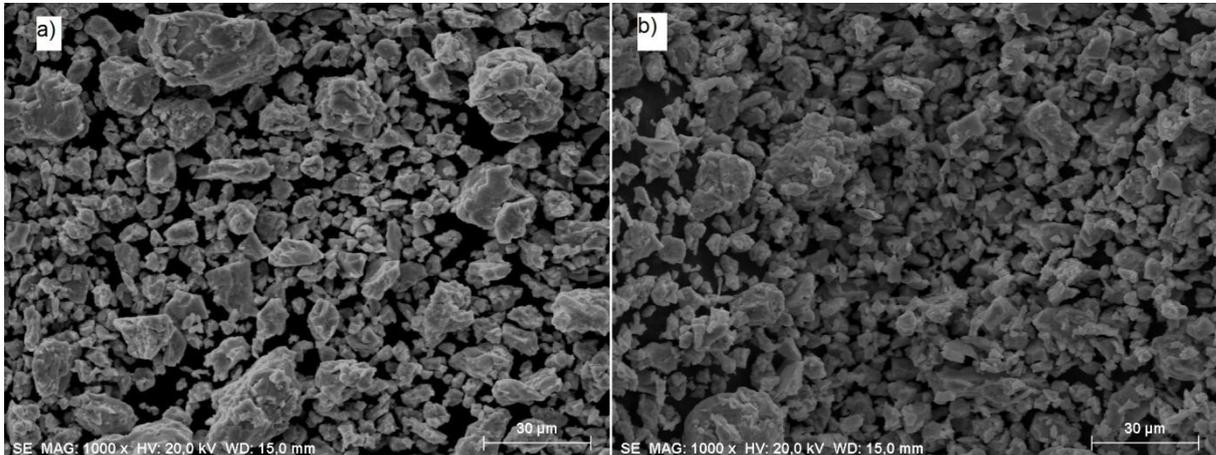


Figura 15 – Imagens obtidas por MEV das misturas de pós moídos após 620 minutos das ligas a) Ti-2Cu-22,2Si-11,1B e b) Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.).

Fonte: Do autor.

O tamanho relativamente pequeno das partículas ( $< 30 \mu\text{m}$ ) é resultado da moagem em meio úmido (álcool isopropílico) e da menor intensidade da moagem (20 min). Como esperado, a contaminação com ferro foi também aumentando com o tempo de moagem em até 2,07 %at. para a liga Ti-2Cu-22Si-11B e em até 2,74 %at. para a liga Ti-6Cu-22Si11B. O comportamento crítico de moagem (soldagem dos pós nos meios de moagem) é intensificado com a velocidade de 300 rpm e a presença de fases duras (FERNANDES, 2006). De acordo com o diagrama de fases Fe-Ti (ASM, 1992c), o titânio dissolve uma quantidade de ferro menor que 1 %at., e a fase FeTi é formada em ligas contendo Fe em até 50 %at. No entanto, a identificação de fases do sistema Fe-Ti é dificultada pela formação de uma microestrutura fina em ligas produzidas por moagem de alta energia e posterior tratamento térmico (SILVA et al., 2006).

Os difratogramas de raios X da ligas Ti-2Cu-22,2Si-11,1B e Ti-6Cu-22,2Si-11,1B sinterizadas estão indicados na Figura 16. Pode ser notada a presença de picos de  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$  e  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , os quais estão deslocados para a direção de maiores ângulos de difração. Ainda, traços de TiB foram também identificados, sugerindo que a composição nominal pode ter movido da região bifásica  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$  para a

região trifásica  $Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3B + TiB$ . Isso pode ter ocorrido devido a três fatores: à evaporação preferencial durante a sinterização, à contaminação por ferro no interior da liga, e perda de massa preferencial ocasionado pelos mecanismos de soldagem a frio durante a moagem (SILVA, 2006). O pico principal de  $Ti_6Si_2B$  ficou reduzido no DRX da liga sinterizada de Ti-6Cu-22,2Si-11,1B, indicando que o aumento da adição de cobre contribuiu para a decomposição da fase ternária.

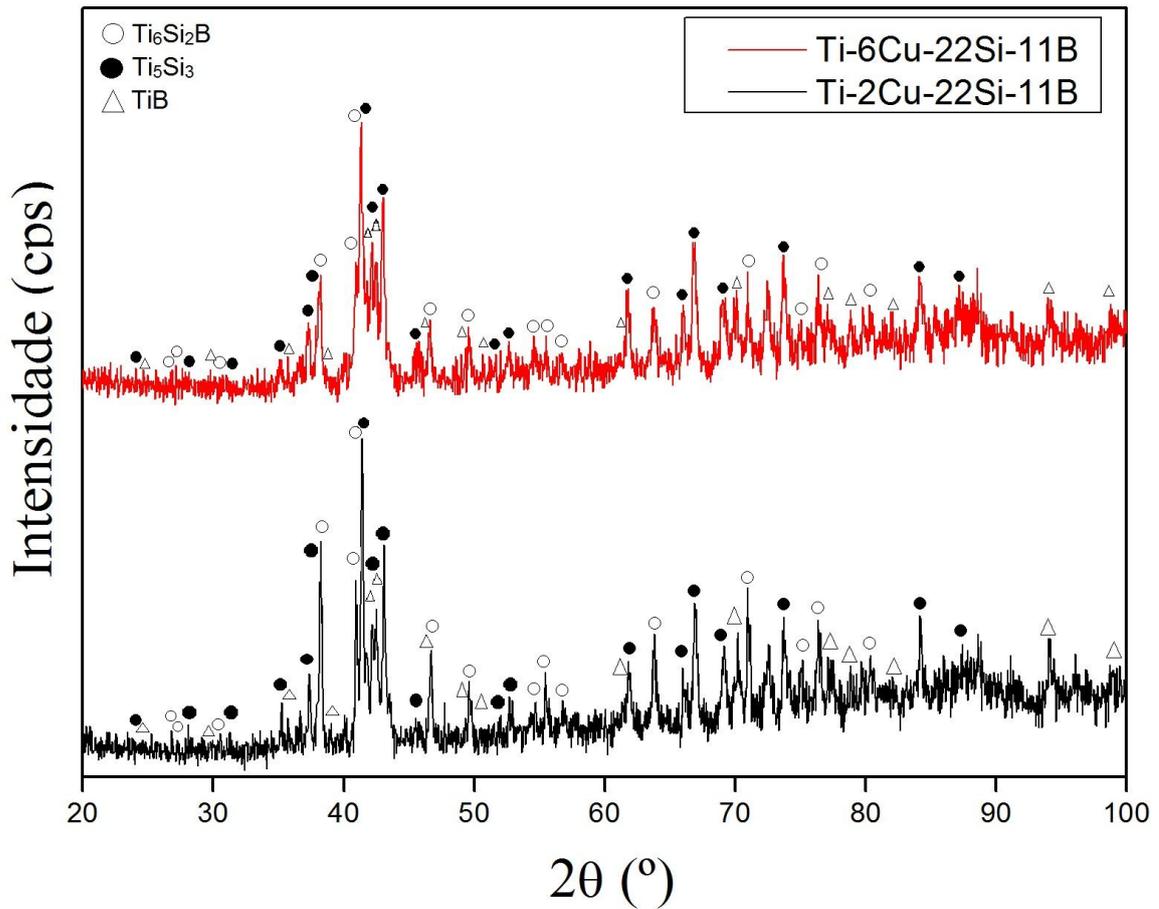


Figura 16 – Difratogramas das amostras de Ti-2-Cu-22Si-11B e Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) após sinterização a  $1100^\circ\text{C}$  por 4 h.

Fonte: Do autor.

As imagens de MEV da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B sinterizada à  $1100^\circ\text{C}$  por 4 h estão mostradas na Figura 17 e 18. Pode ser notada a presença de três regiões com contrastes diferentes na microestrutura da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B. De acordo com os valores das microanálises via EDS apresentados na Tabela 2 e considerando os resultados de DRX, essas regiões devem ser formadas pelas fases

Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, além de outra região (mais clara) rica em titânio, que contém quantidades significativas de ferro e cobre segregados (SILVA et. al., 2006).

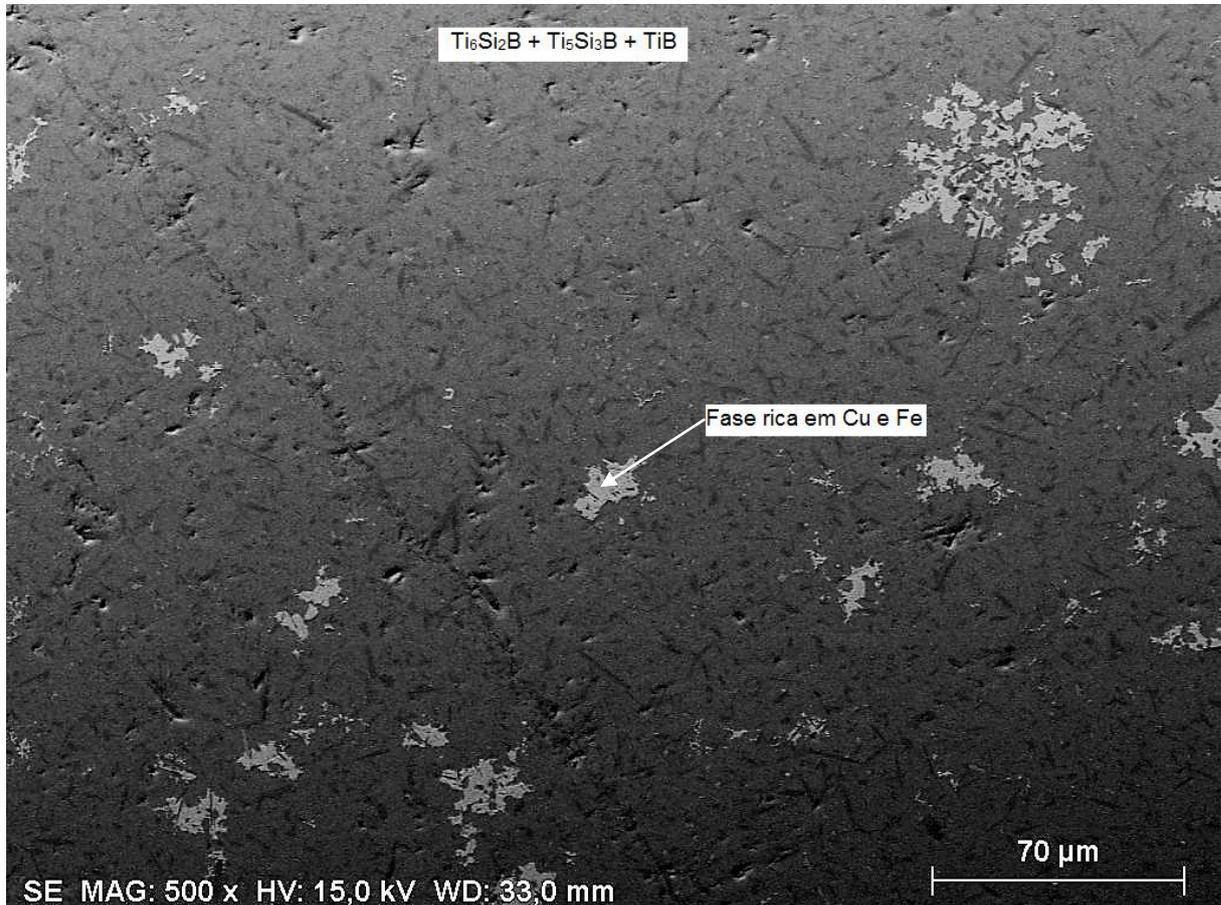


Figura 17 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.

Fonte: Do autor.

Tabela 2 – Teores de titânio, silício, cobre e ferro medidos através de microanálise via EDS das ligas produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização à 1100°C por 4h, sob atmosfera de argônio.

Ligas (%at.)	Fases	Ti (%at.)	Si (%at.)	Cu (%at.)	Fe (%at.)
<b>Ti-2Cu-22,2Si-11,1B</b>	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	70,02±2,05	26,92±0,74	2,21±0,18	0,85±0,09
	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	67,75±2,24	29,04±0,83	1,86±0,28	1,14±0,12
	Região clara	52,39±1,42	2,91±0,12	25,47±1,24	18,99 ±0,67
<b>Ti-6Cu-22,2Si-11,1B</b>	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B+Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +TiB	78,21±2,29	17,89±0,51	1,23±0,13	2,67±0,14
	Região clara	77,29±2,14	12,86±0,36	3,10±0,21	6,8±0,26

Fonte: Do autor.

Os resultados revelaram também que o cobre ficou dissolvido nas fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$  em teores próximos a 2%at., justificando o deslocamento dos seus picos nos difratogramas da liga sinterizada. Contudo, a fase  $TiB$  não foi detectada pelas análises de EDS.

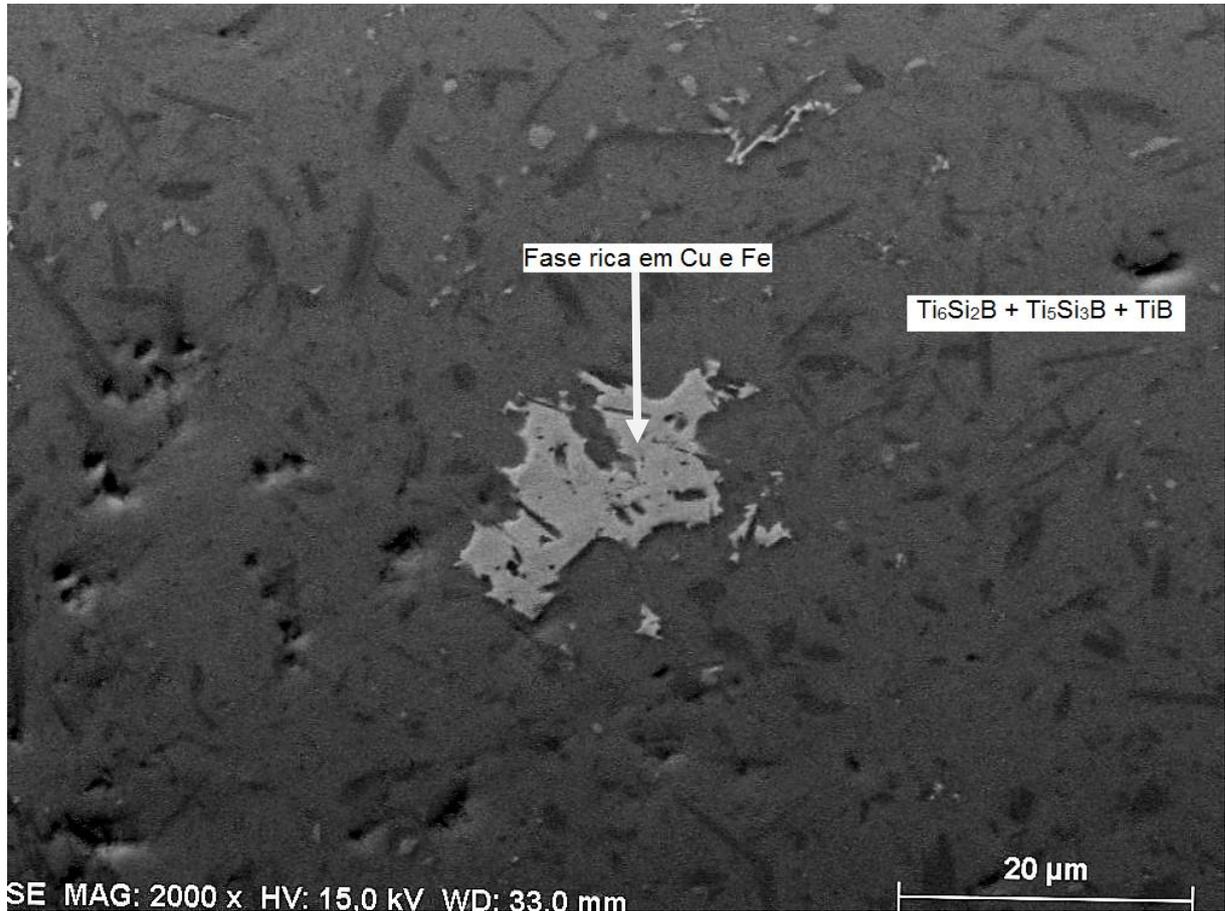


Figura 18 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.

Fonte: Do autor.

Figura 19 mostra a microestrutura da liga Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) sinterizada, a qual foi obtida por MEV e sugere a presença de duas regiões distintas. No entanto, a pequena diferença existente entre a massa atômica média das fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$  contribuiu para a pequena diferença do contraste entre elas, limitando assim sua visualização na microestrutura, sendo possível apenas com magnificações próximas de 10000X, como está mostrado na Figura 20. Os resultados de EDS da liga Ti-6Cu-22Si-11B indicaram teores de titânio e silício distintos da fase  $Ti_6Si_2B$  na região mais escura mostrada nas Figuras 19 e 20, o que

justifica a presença de picos adicionais nos difratogramas de raios X, sugerindo tratar-se da estrutura trifásica  $Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3+TiB$ .

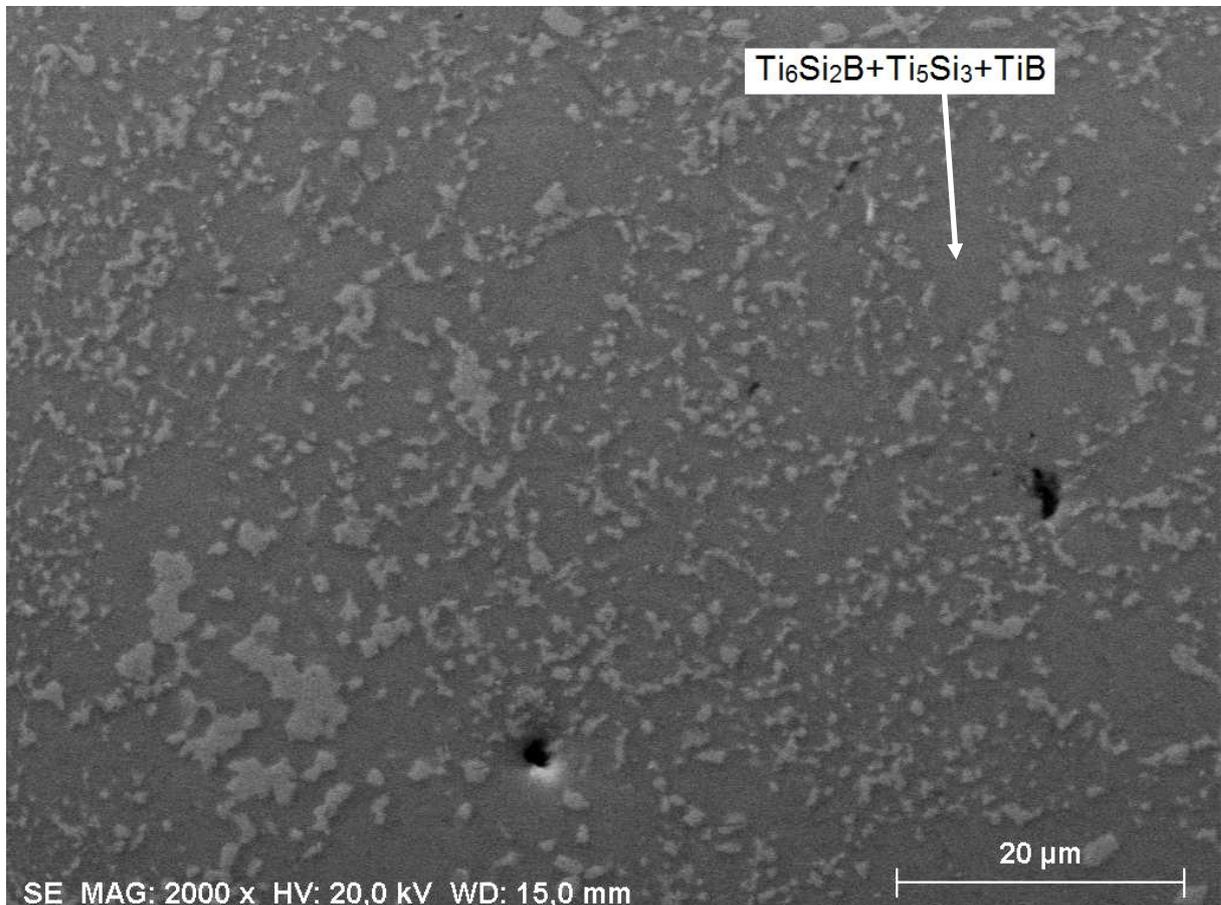


Figura 19 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados de EDS indicados na Tabela 2 da liga Ti-6Cu-22Si-11B, a fase ternária dissolveu cerca de 1 %at. de cobre e de 3 %at. de ferro, enquanto que teores maiores desses elementos foram detectados na região mais clara.

Ainda, pode ser notado que o aumento da adição de cobre na liga produziu uma microestrutura mais refinada contendo precipitados uniformemente dispersos. Contudo, isso ocorreu mediante a decomposição da fase  $Ti_6Si_2B$ .

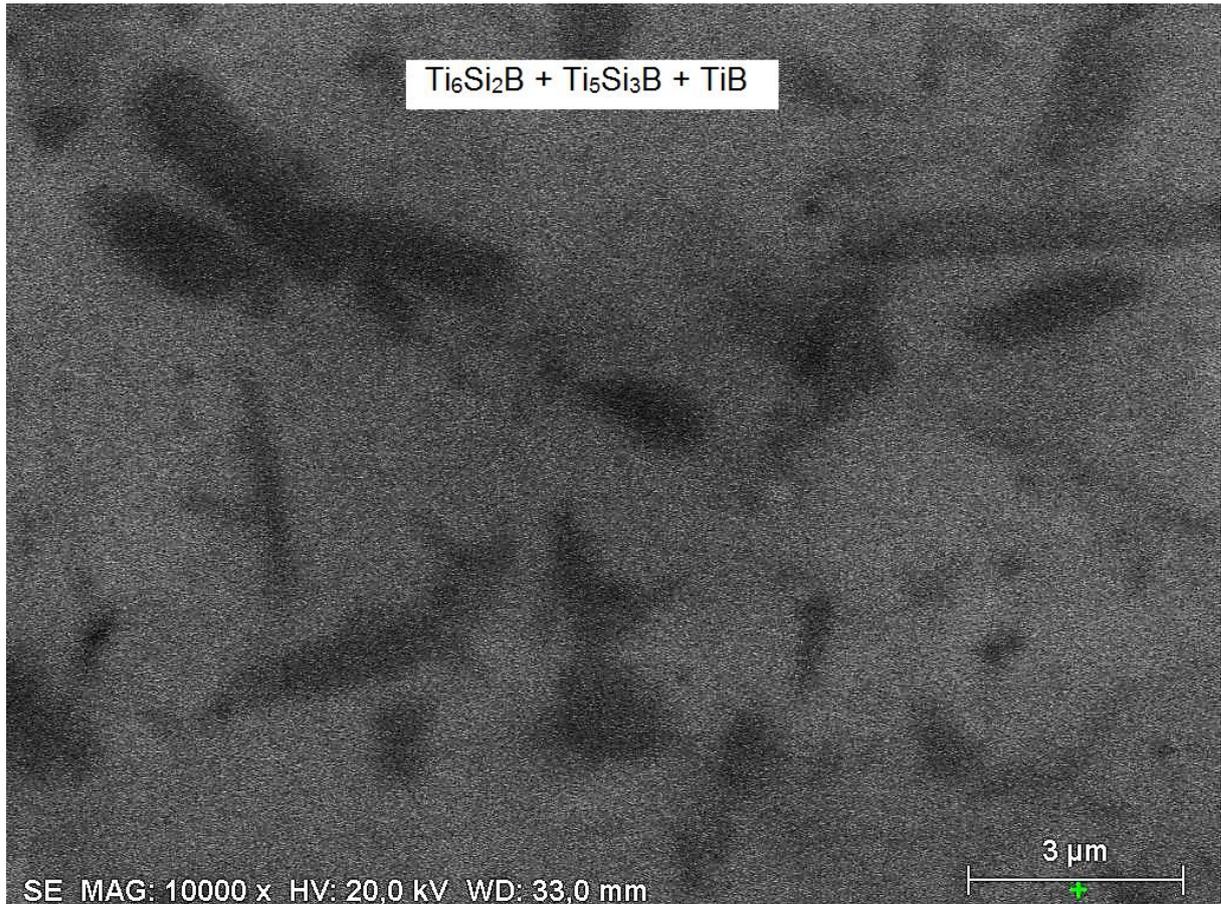


Figura 20 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.) produzida por moagem de alta energia e subsequente sinterização a 1100°C por 4h.

Fonte: Do autor.

#### 4.2 LIGAS Ti-W-Si-B

Os difratogramas das misturas de pós Ti-2W-22Si-11B %at. e Ti-6W-22Si-11B %at. moídos por 1, 3, 5, 7 e 10 horas estão esboçados nas Figuras 21 e 22. E 1 h de moagem, para ambas as misturas, foram detectados picos referentes ao titânio e tungstênio, além de traços dos picos de silício, sugerindo que neste período ocorreu a dissolução na estrutura cristalina do titânio de elementos de menor raio atômico (silício e boro). O pico principal de titânio teve sua intensidade reduzida em ambas as misturas, ficando estando praticamente desaparecido, em pós-moídos por 3 h. A intensidade dos picos de tungstênio ficou maior em ambas as misturas após moagem por 5h, o que ficou mais evidente em pós-moídos por 10 h. Contudo, a fase W (c12, #229) é protótipo da fase Ti- $\beta$ , e a adição de tungstênio pode ter contribuído para a sua estabilização, ficando seus picos deslocados devida a sua dissolução na

estrutura cristalina do  $\beta$ -Ti. Todavia, a diferença da massa atômica e da densidade do titânio e do tungstênio pode contribuir para um maior espalhamento de raios X do tungstênio.

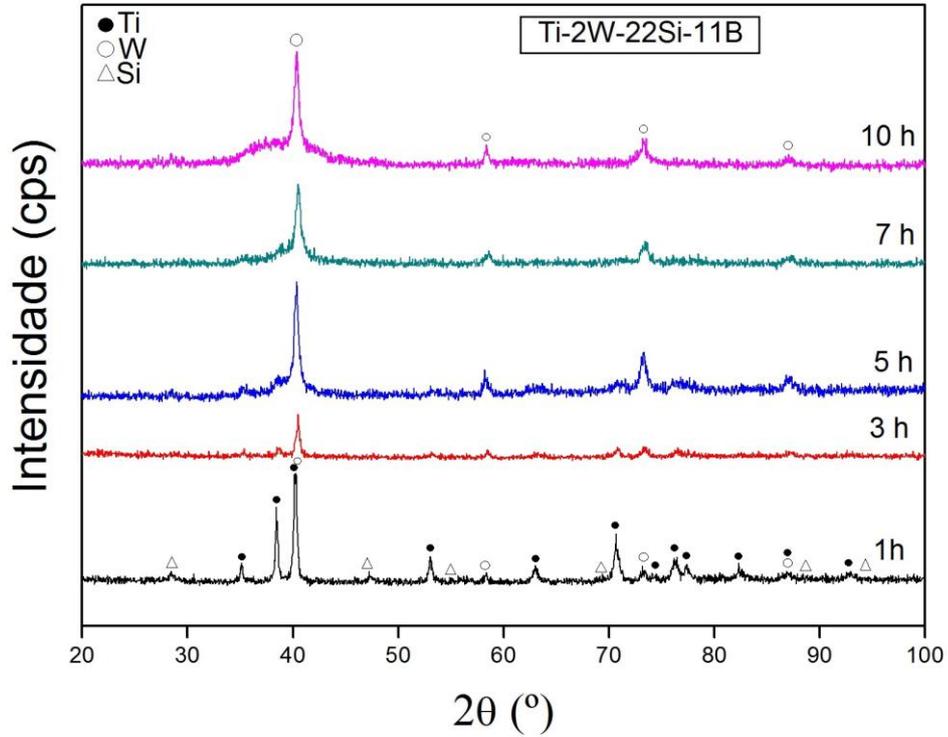


Figura 21 – Difratoogramas dos pós de Ti-2W-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Do autor.

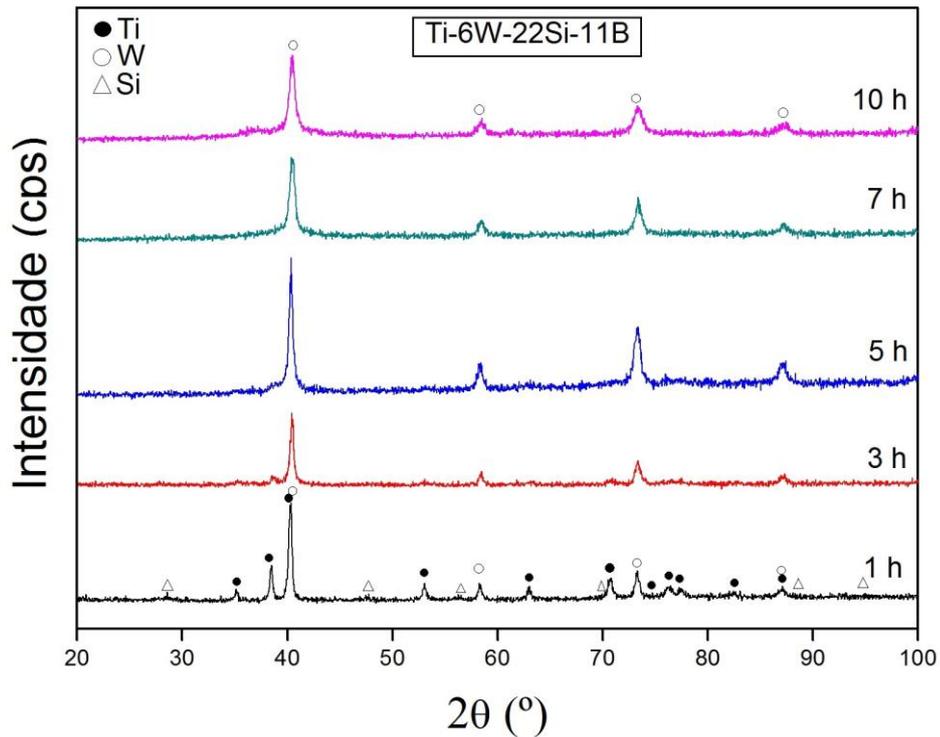


Figura 22 – Difrátogramas dos pós de Ti-6W-22,2Si-11,1B em diferentes tempos de moagem.

Fonte: Do autor.

Para os pós moídos por 5 e 7 h que permaneceram aderidos nos meios de moagem, foram feitas análises por DRX e os resultados estão indicados na Figura 23. Picos de titânio foram detectados até 5 h de moagem, evento que não foi identificado nos pós soltos moídos por 5 h. Isso pode ser explicado pelo fato dos pós aderidos aos meios de moagem não passarem pelos mecanismos de moagem da mesma maneira que os pós soltos, e portanto, a homogeneidade das misturas não apresentam características semelhantes.

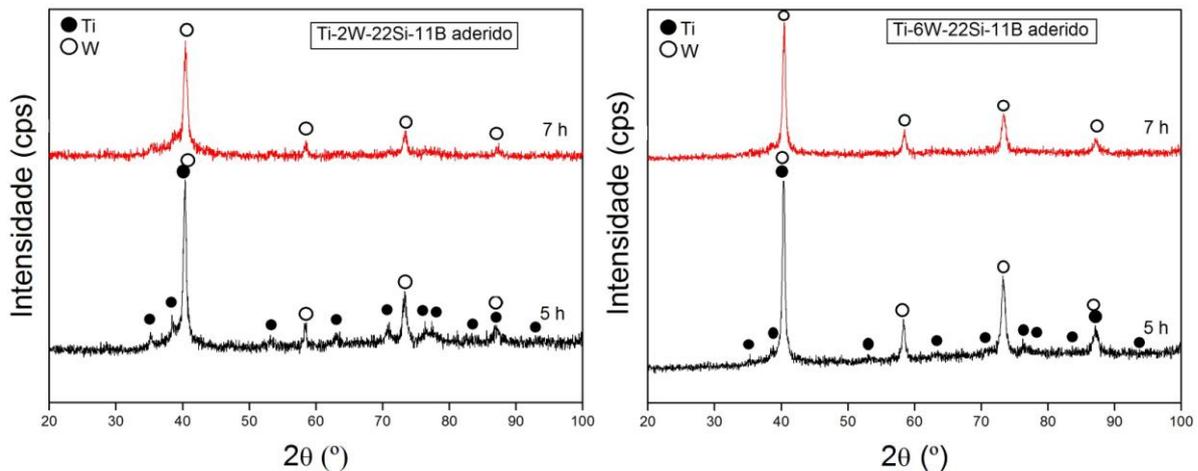


Figura 23 – Difratogramas dos pós de Ti-2W-22,2Si-11,1B e Ti-6W-22Si-11B aderidos aos meios de moagem em 5 h e 7 h.

Fonte: Do autor.

Os efeitos do tempo de moagem e da composição nos parâmetros de rede **a** e **c** e no volume de célula do Ti- $\alpha$  dos pós de Ti-2W-22Si-11B e Ti-6W-22Si-11B % at. estão descritos na Figura 24a-c. Para a liga contendo até 2% (at.) de W, há um contínuo aumento nos parâmetros de rede **a** e **c**, e conseqüentemente no volume de célula do Ti- $\alpha$ , que pode estar associado à dissolução de átomos de W na rede cristalina do titânio. Além disso, nos estágios finais de moagem, a contaminação por Fe proveniente dos meios de moagem foi detectada por microanálise via EDS dos pós de Ti-2W-22Si-11B e Ti-6W-22Si-11B em teores até 2,37% (at.) e 2,47% (at.), respectivamente. Para a liga Ti-6W-22Si-11B, ocorre o aumento nos parâmetros de rede **a** e **c** e no volume de célula, que somados a diminuição na intensidade dos picos do Ti- $\alpha$  sugerem que tenha formado solução sólida estendida com a difusão substitucional do tungstênio na estrutura cristalina do titânio. Em seguida, há uma redução nos valores do parâmetro de rede **c** e no volume de célula, que pode estar associado com a expulsão de átomos de tungstênio em solução sólida, pois o aumento do tempo de moagem aumenta a temperatura do sistema, e isso diminui o número de discordâncias. Nos pós aderidos aos meios de moagem, ocorre a diminuição nos parâmetros de rede e volume de célula para a liga com 2% (at.) de W, além do deslocamento para ângulos maiores e o alargamento do pico principal de titânio (Figuras 25a e 25b), sugerindo a dissolução elementar de silício e boro na estrutura cristalina do titânio. Na análise dos resultados dos pós de Ti-6W22Si11B

aderidos aos meios de moagem, nota-se também a ocorrência do deslocamento para ângulos maiores e do alargamento do pico principal de titânio. Contudo, os valores dos parâmetros de rede **a** e **c** e do volume de célula aumentam, sugerindo dessa vez, que átomos de tungstênio foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio para formar solução sólida estendida.

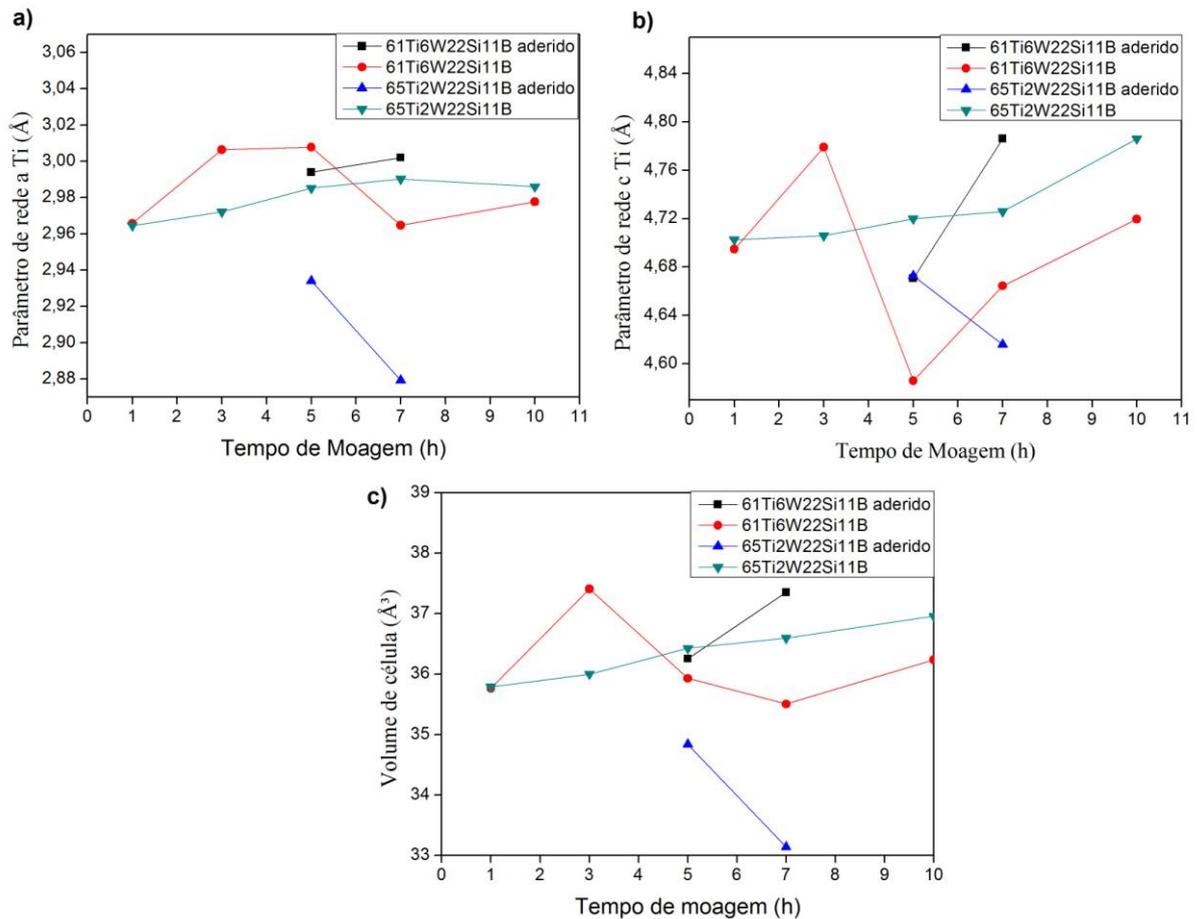


Figura 24 – Efeito do tempo de moagem e da composição no: a) parâmetro de rede a; b) parâmetro de rede c; c) volume da célula unitária do Ti- $\alpha$ .

Fonte: Do autor.

Os efeitos do tempo de moagem e da composição nos valores da posição e largura máxima à meia altura do pico principal de Ti- $\alpha$ , e no tamanho de cristalito dos pós das misturas Ti-2W-22Si-11B e Ti-6W-22Si-11B (%at.) estão mostrados na Figura 25a-c.

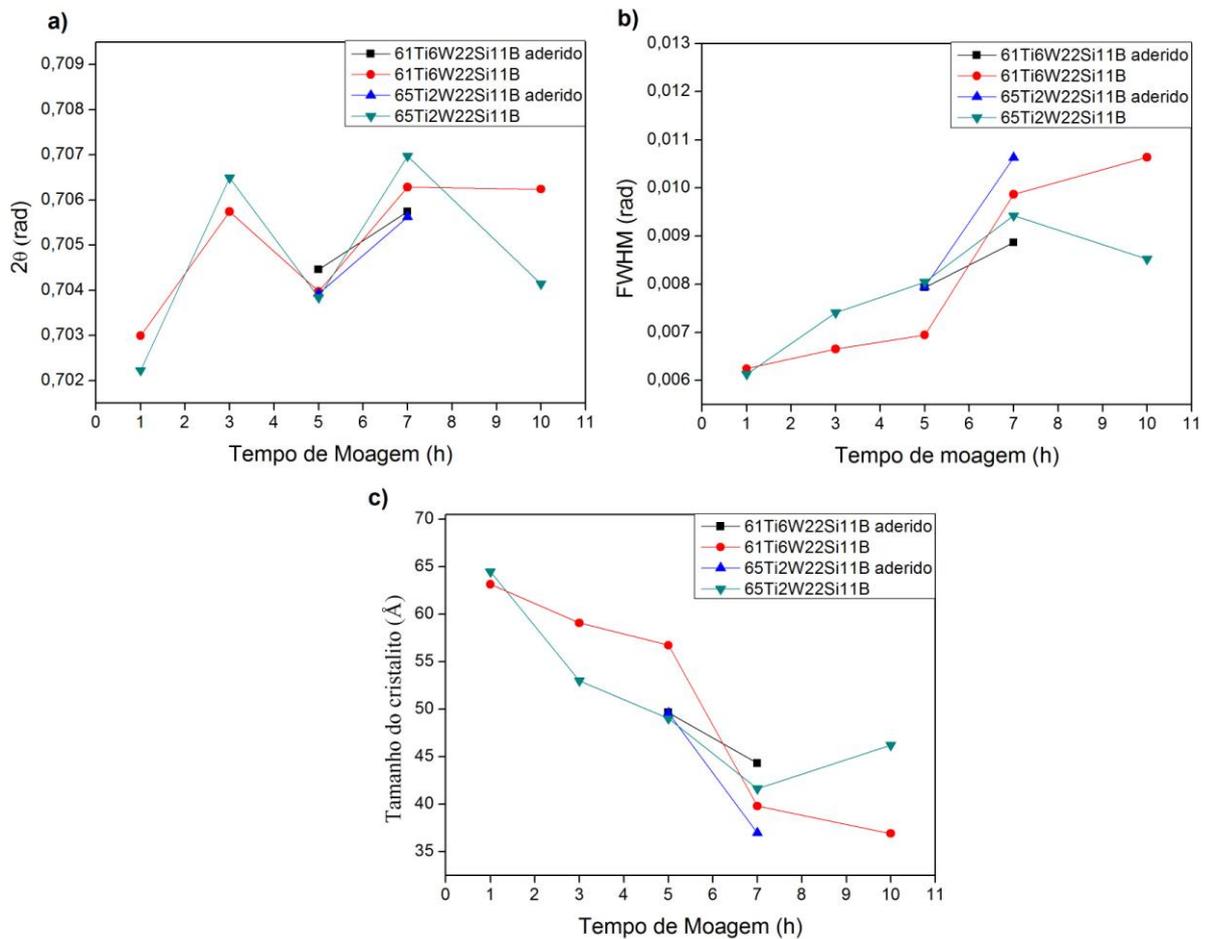


Figura 25 – Efeito do tempo de moagem e da composição no a) pico principal do Ti- $\alpha$ ,  $2\theta$ ; b) FWHM; e c) tamanho do cristalito.

Fonte: Do autor.

Em ambas as misturas de pós do sistema Ti-W-Si-B, os valores de  $2\theta$  oscilam desde o primeiro intervalo de moagem até o último. Esta oscilação pode estar relacionada com a dissolução atômica dos elementos ligantes na estrutura cristalina do titânio, ou ainda, com a possível transformação de fases durante a moagem. Estes fatores são apoiados aos valores de FWHM e do tamanho do cristalito que foram continuamente aumentados e diminuídos, respectivamente (Figuras 25b e 25c).

Imagens obtidas por MEV das misturas de pós do sistema Ti-W-Si-B foram capturadas conforme mostram as Figuras 26a-f e 27a-f. Nos estágios iniciais de moagem as partículas apresentam morfologias irregulares e achatadas, ocasionadas pelos impactos dos pós com as esferas e entre si. Analisando as imagens das Figuras 26c, 27c e 28, observa-se um aumento no tamanho das partículas ocorrido

entre 3 e 5 h de moagem devido aos mecanismos de soldagem a frio prevalecerem aos de cisalhamento, tendo em vista a maior quantidade de pós dúcteis no interior do vaso de moagem (FERNANDES, 2006).

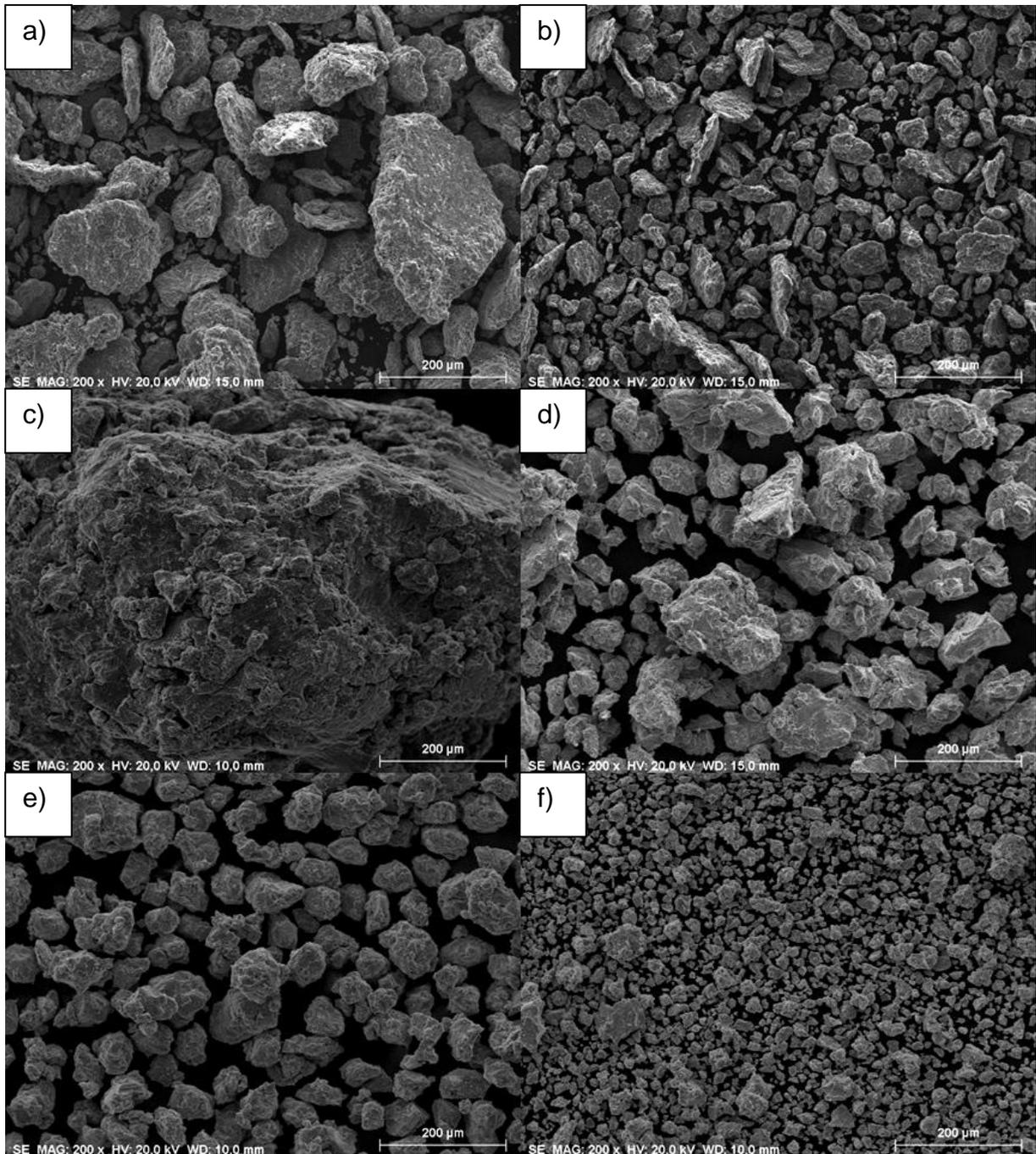


Figura 26 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-2W-22Si-11B em (a,b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h, (e) 7 h e (f) 10 h de moagem.

Fonte: Do autor.

Nos estágios finais de moagem, as partículas apresentam tamanhos menores, cujo resultado está relacionado com a formação de fases frágeis durante o processo de moagem, o que segundo Suryanarayana (2001) é um evento relacionado a misturas de pós dúcteis-frágeis (Figuras 26f e 27f).

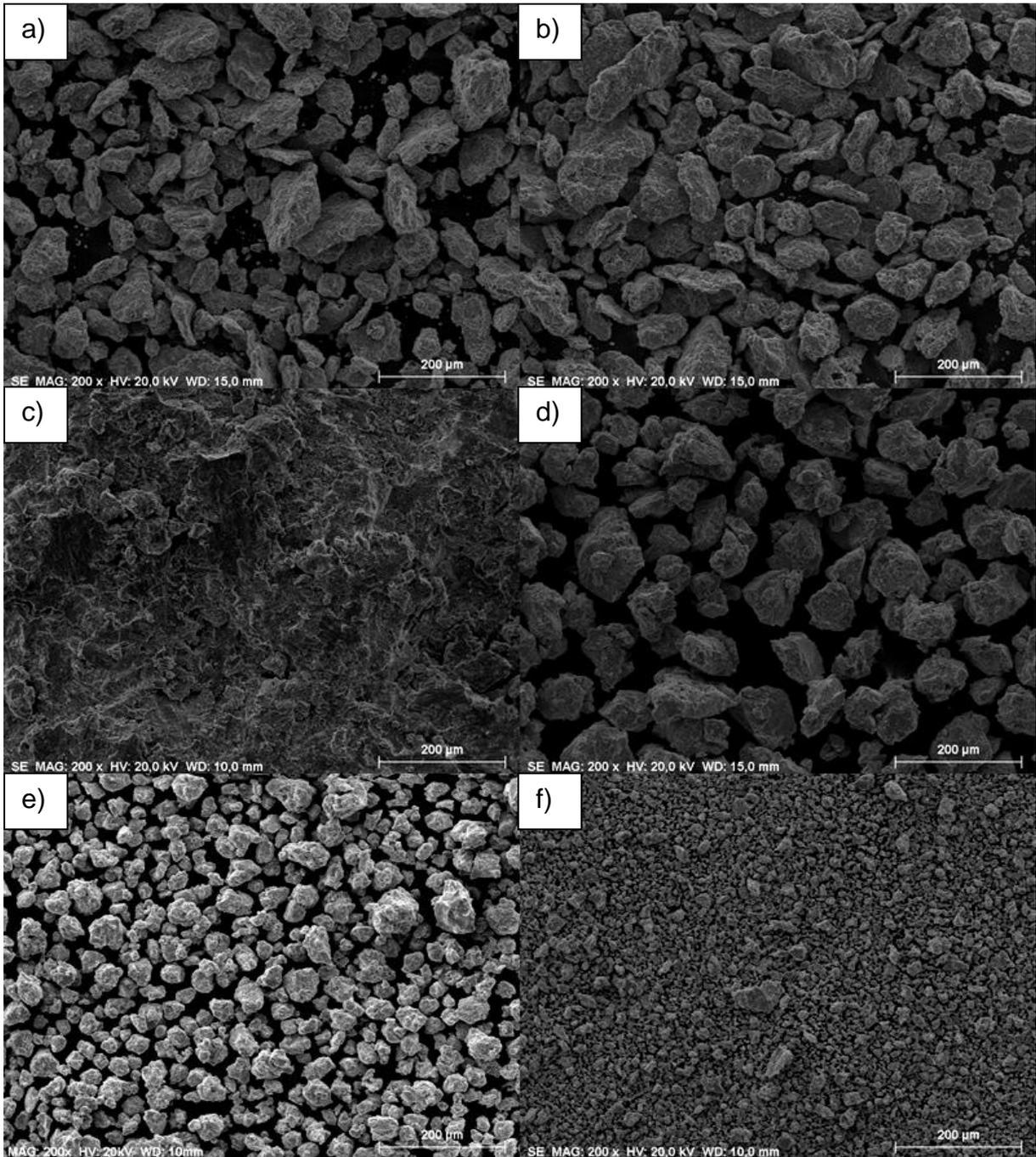


Figura 27 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ti-6W-22Si-11B em (a,b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h, (e) 7 h e (f) 10 h de moagem.

Fonte: Do autor.

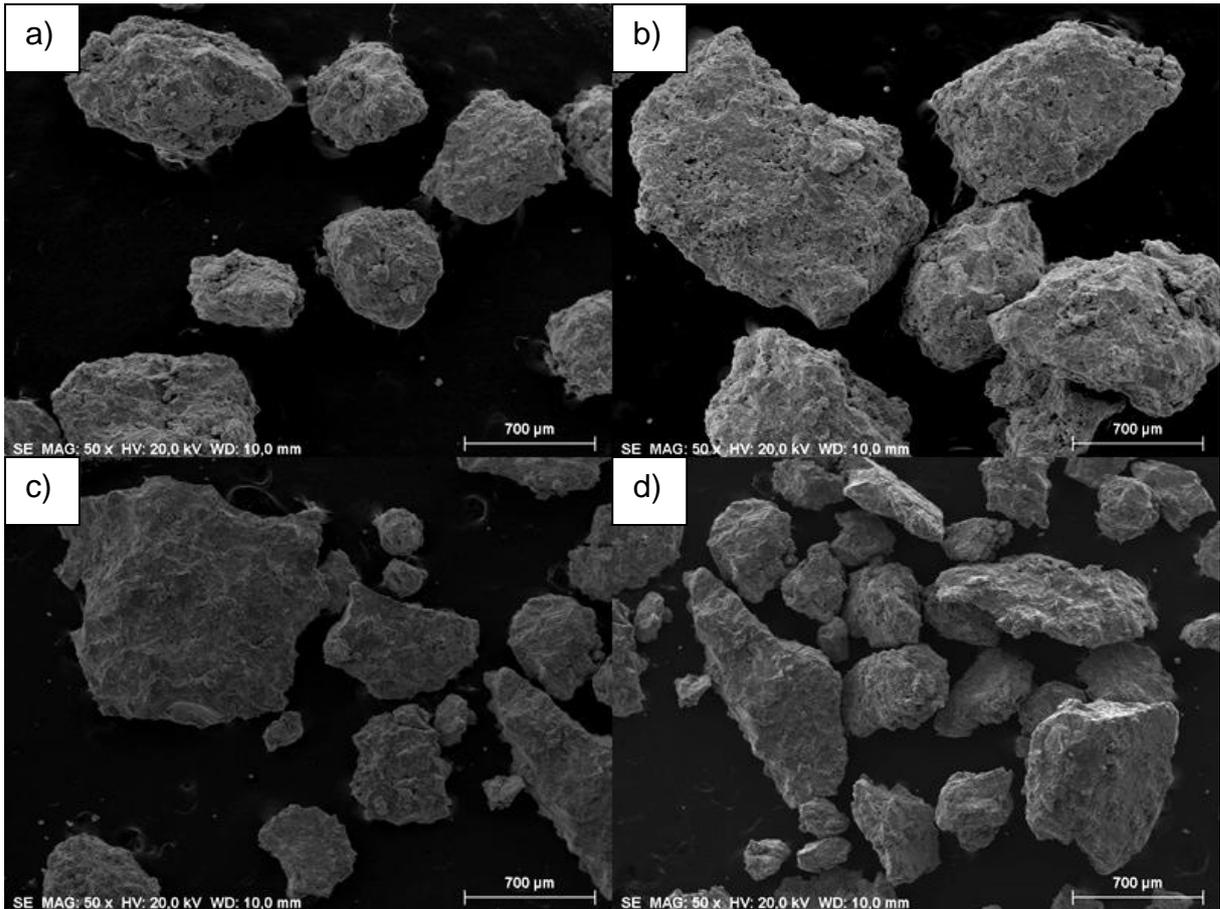


Figura 28 – Imagens obtidas por MEV dos pós de (a,b) Ti-2W-22Si-11B e (c,d) Ti-6W-22Si-11B, moídos por 3 h.

Fonte: Do autor.

A possível formação de fase frágil confirma as mudanças nos parâmetros de rede, no volume de célula, no deslocamento e no alargamento do pico principal de titânio após 5 h de moagem (Figuras 24 e 25).

Pode-se notar a morfologia irregular dos pós aderidos aos meios de moagem durante 5 e 7 h de moagem nas Figuras 29a-d. Esses pós não passaram por mecanismos de soldagem a frio e de fratura da mesma forma que os pós soltos no interior do vaso, assim, tanto as imagens obtidas por MEV quanto as análises de DRX (Figura 23) mostram a diferença nas características dos pós.

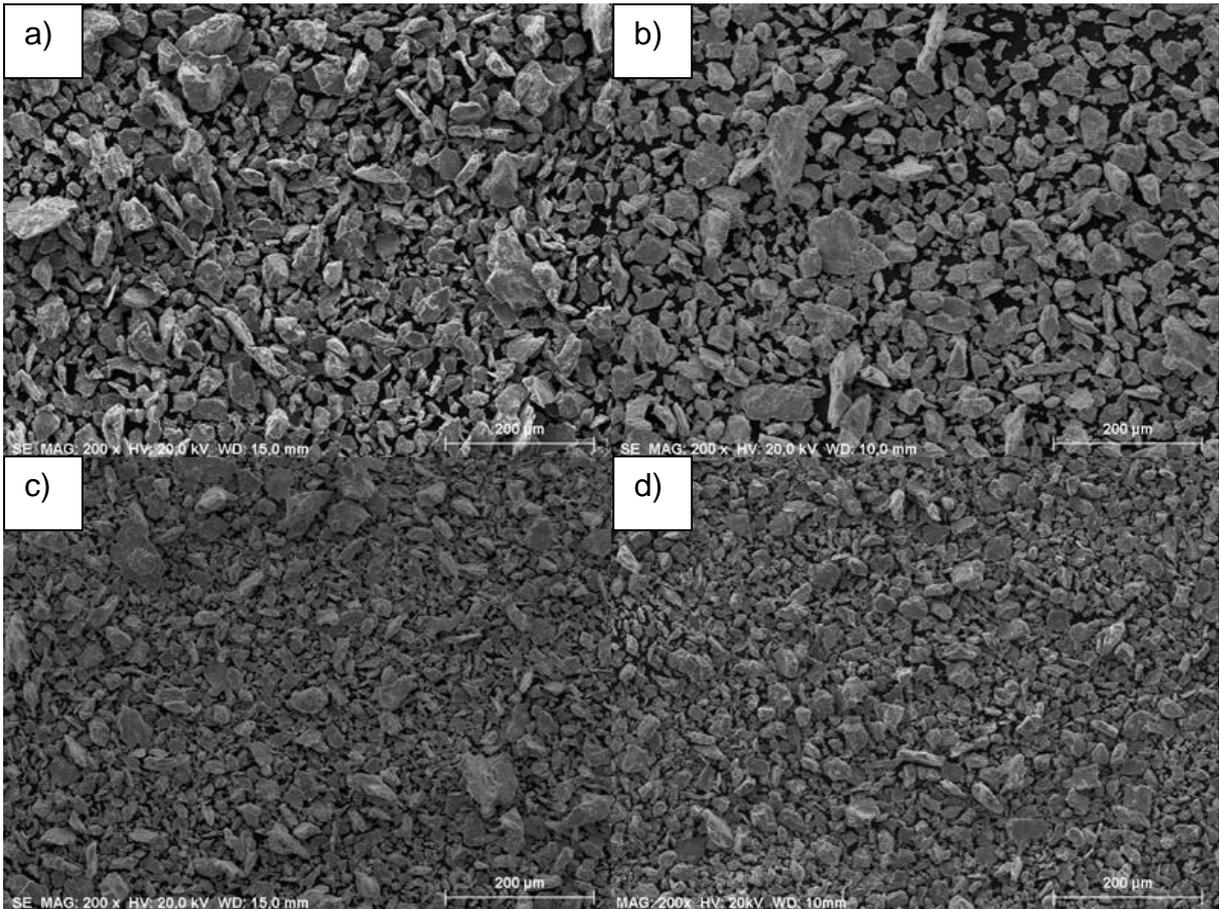


Figura 29 – Imagens obtidas por MEV dos pós (aderidos aos meios de moagem) moídos por (a,c) 5 h e (b,d) 7 h, das ligas (a,b) Ti-2W-22Si-11B e (c,d) Ti-6W-22Si-11B.

Fonte: Do autor.

As Figuras 30-36 mostram as micrografias obtidas por MEV das ligas Ti-2W-22Si-11B e Ti-6W-22Si-11B (%at.) sinterizadas à 1100 °C por 12 h.

A microestrutura da liga Ti-2W-22Si-11B (%at.), produzida a partir de pós-moídos 5 h, indicou que a densificação ficou limitada, conforme está ilustrado na Figura 30. Este fato pode ter sido influenciado devido ao tamanho e ao formato das partículas obtidas em pós-moídos por 5 h, assim como pela temperatura e o tempo utilizados na sinterização. Percebe-se ainda a heterogeneidade microestrutural evidenciada pelo contraste entre as regiões destacadas na figura como fase desconhecida.

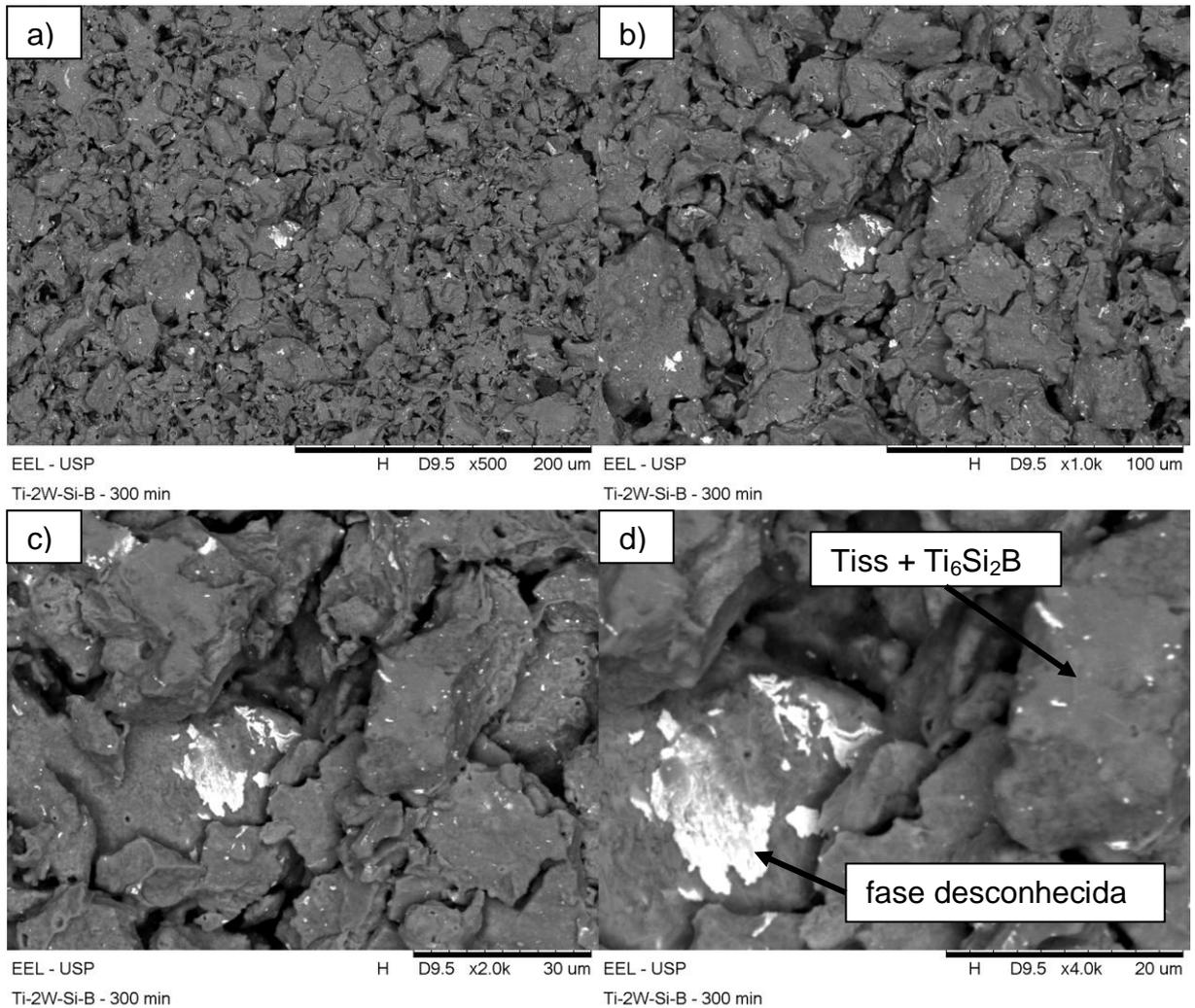


Figura 30 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-2W-22Si-11B (%at.) (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12h.

Fonte: Do autor.

A microanálise via EDS dessa liga está descrita na Tabela 3. Analisando os valores, presume-se que os resultados obtidos tenham sido influenciados pela heterogeneidade da mistura em 5 h de moagem, ou ainda, pelo tempo de aquisição da análise. Contudo, a região branca foi a que resultou em maior quantidade de tungstênio. Não foram detectados valores significativos de ferro.

Tabela 3 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

<b>Fases</b>	<b>Ti (%at.)</b>	<b>Si (%at.)</b>	<b>W (%at.)</b>	<b>Fe (%at.)</b>
Fase descohecida	80,820	13,460	5,720	N/D
Tiss	96,918	2,531	0,551	N/D
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	79,822	17,775	2,404	N/D
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	64,089	34,923	0,989	N/D

Fonte: Do autor.

Em relação à liga Ti-2W-22Si-11B (%at.) produzida a partir de pós moídos por 7 h de moagem, observa-se uma ótima densificação após sinterização (Figura 31). A microanálise via EDS da amostra está descrita na Tabela 4. Analisando as imagens e os valores encontrados na Tabela 4, percebe-se uma maior homogeneidade microestutural e química em relação à liga anteriormente citada, o que está associado ao maior tempo de moagem dos pós e o tamanho de partícula menor.

Tabela 4 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

<b>Fases</b>	<b>Ti (%at.)</b>	<b>Si (%at.)</b>	<b>W (%at.)</b>	<b>Fe (%at.)</b>
Ti <sub>2</sub> W	58,835 - 66,012	0,62 - 13,807	27,358 - 33,704	< 0,935
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	61,975 - 65,936	32,842 - 37,459	0,42 - 0,931	< 0,291
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	73,503 - 76,406	21,811 - 26,366	0,131 - 1,372	< 1,041

Fonte: Do autor.

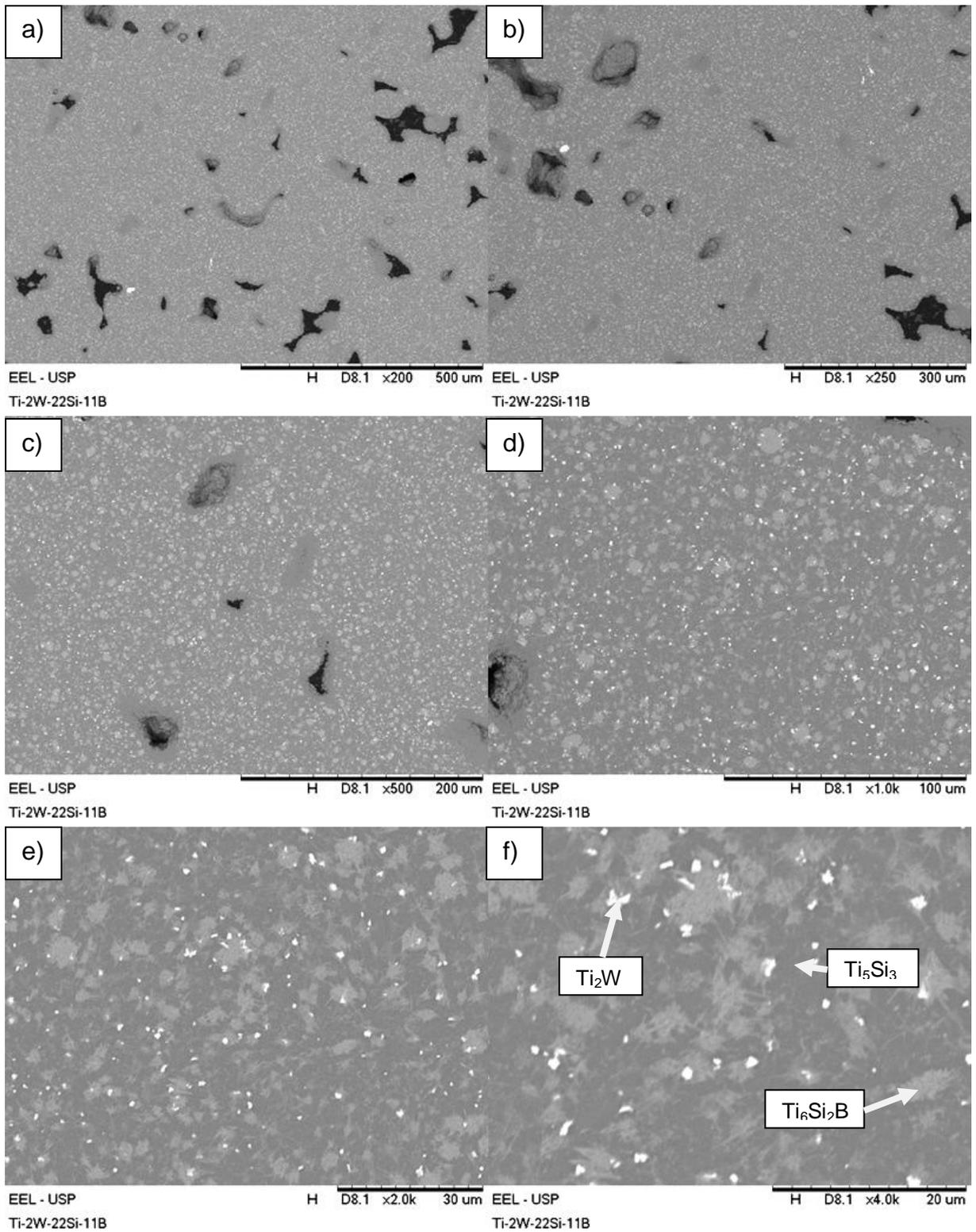


Figura 31 – Imagens obtidas por MEV em diferentes aumentos (a-f) da liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fonte: Do autor.

No último tempo de moagem (10 h), a liga Ti-2W-22Si-11B (%at.) foi sinterizada e sua microestrutura é apresentada pela Figura 32. A micrografia por MEV da liga indicou a presença de uma quantidade significativa de poros, o que corresponde a menor densificação durante a sinterização, apesar das partículas da mistura moída por 10 h apresentarem tamanhos menores.

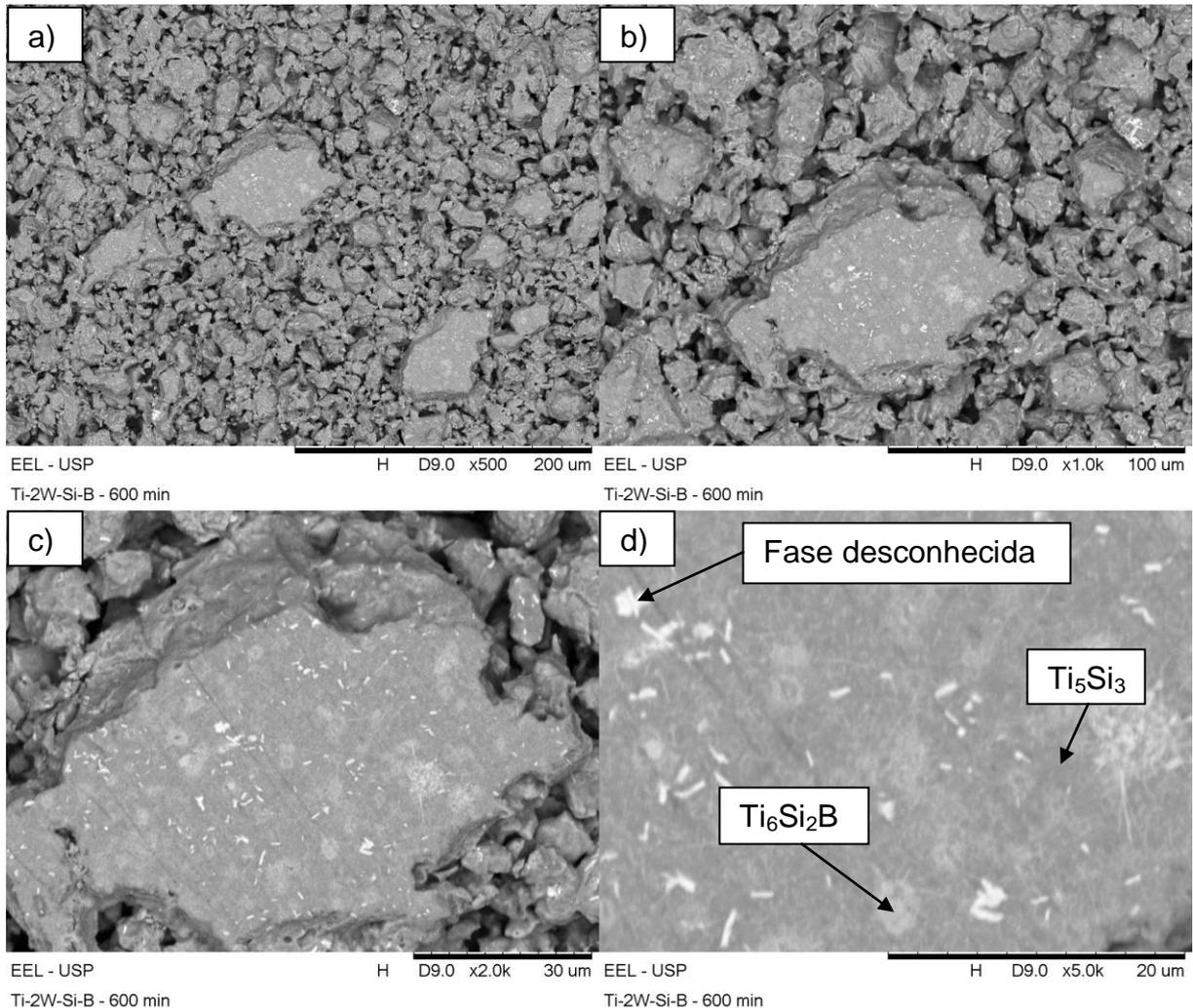


Figura 32 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fonte: Do autor.

Os teores obtidos por microanálise via EDS da liga Ti-2W-22Si-11B sinterizada (10 h de moagem), Tabela 5, sugerem que a liga é formada pelas fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$  e outra fase desconhecida (região branca).

Tabela 5 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-2W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fases	Ti (%-at)	Si (%-at)	W (%-at)	Fe (%-at)
Fase desconhecida	66,560 - 68,793	18,108 – 30,441	1,964 - 11,433	1,035 - 1,666
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	63,091- 65,914	31,859 - 34,549	1,301 - 1,140	1,058 - 1,087
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	73,327 - 76,674	17,706 - 24,110	1,638 - 5,620	< 1.176

Fonte: Do autor.

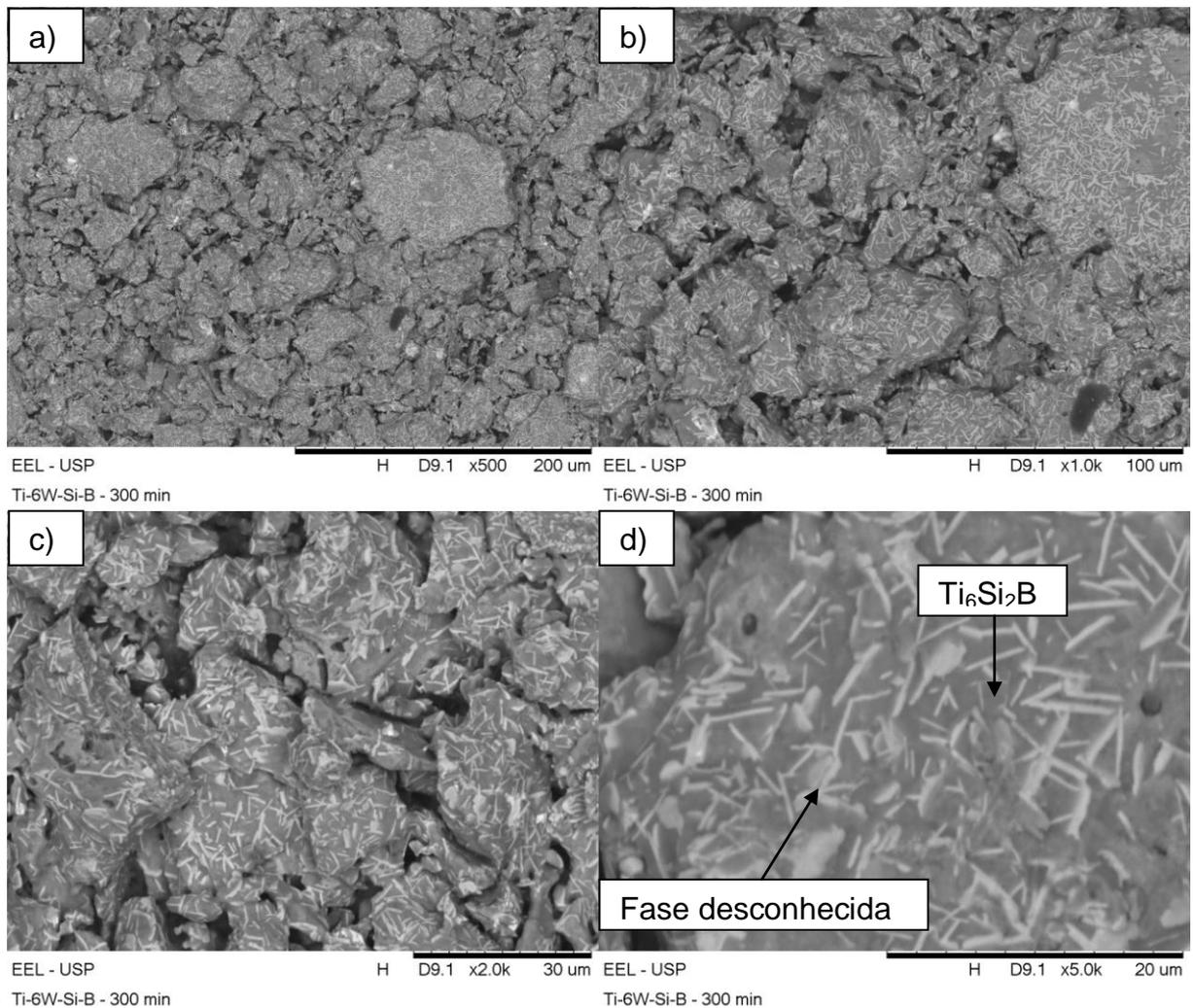


Figura 33 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fonte: Do autor.

A Figura 33 mostra a microestrutura da liga sinterizada Ti-6W-22Si-11B (%at.). Analisando as imagens, pode ser notada a presença de uma grande quantidade de regiões brancas. A presença significativa de poros sugere que a

temperatura de sinterização não foi suficiente para alcançar a densificação total, ainda que outros fatores também possam influenciar, tais como o tempo de sinterização e o tamanho das partículas.

Os teores elementares determinados pela microanálise via EDS da liga estão apresentados na Tabela 6. A região branca indicou a presença de uma grande quantidade de tungstênio, enquanto que a região mais escura apresentou teores de Si que sugerem a presença das fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$  nessas regiões. Ainda, não foi detectada uma contaminação significativa de ferro.

Tabela 6 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 5 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

<b>Fases</b>	<b>Ti (%-at)</b>	<b>Si (%-at)</b>	<b>W (%-at)</b>	<b>Fe (%-at)</b>
$Ti_6Si_2B$	76,806	21,034	2,160	N/D
Fase desconhecida	86,708 - 92,101	6,166 - 7,619	1,733 - 5,672	N/D

Fonte: Do autor.

As micrografias de MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (%at., e obtida a partir de pós-moídos por 7 h) sinterizada estão mostradas na Figura 34. Pode ser notada a grande quantidade de poros e a densificação ficou limitada durante a sinterização. Ainda, foi também identificada a presença das fases finas formadas na microestrutura dessa liga. Contudo, a amostra apresenta uma homogeneidade microestrutural maior que a liga sinterizada e produzida a partir de pós-moídos por 5 h.

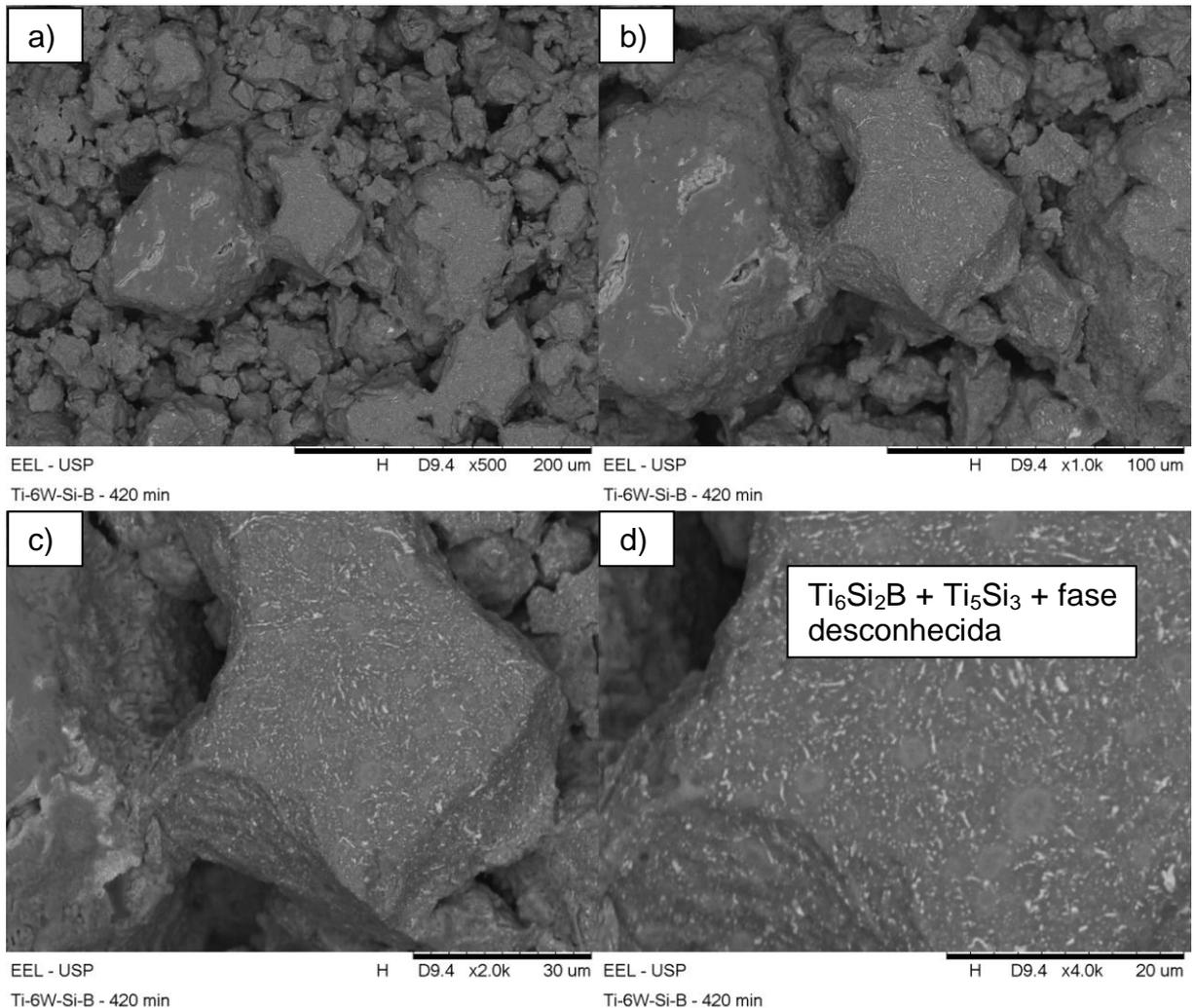


Figura 34 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fonte: Do autor.

É possível a visualização de mais de duas fases presentes na microestrutura, embora a dificuldade de se obter um resultado razoável pela microanálise via EDS das fases finas tornam os teores dos componentes detectados pela análise pouco concisos.

Os resultados contidos na Tabela 7 sugerem a presença das fases  $Ti_6Si_2B$ ,  $Ti_5Si_3$  e outra desconhecida. Nota-se a presença mais evidente do elemento W na fase  $Ti_5Si_3$  e na fase desconhecida, embora tenha sido detectado de forma considerável na fase ternária  $Ti_6Si_2B$ .

Tabela 7 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 7 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fases	Ti (%-at)	Si (%-at)	W (%-at)	Fe (%-at)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	61,953 - 62,136	25,160 - 27,396	10,467 – 12,887	N/D
Fase desconhecida	82,235	8,979	8,786	N/D
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	68,617 – 71,184	22,856 - 26,839	4,544 - 5,959	N/D

Fonte: Do autor.

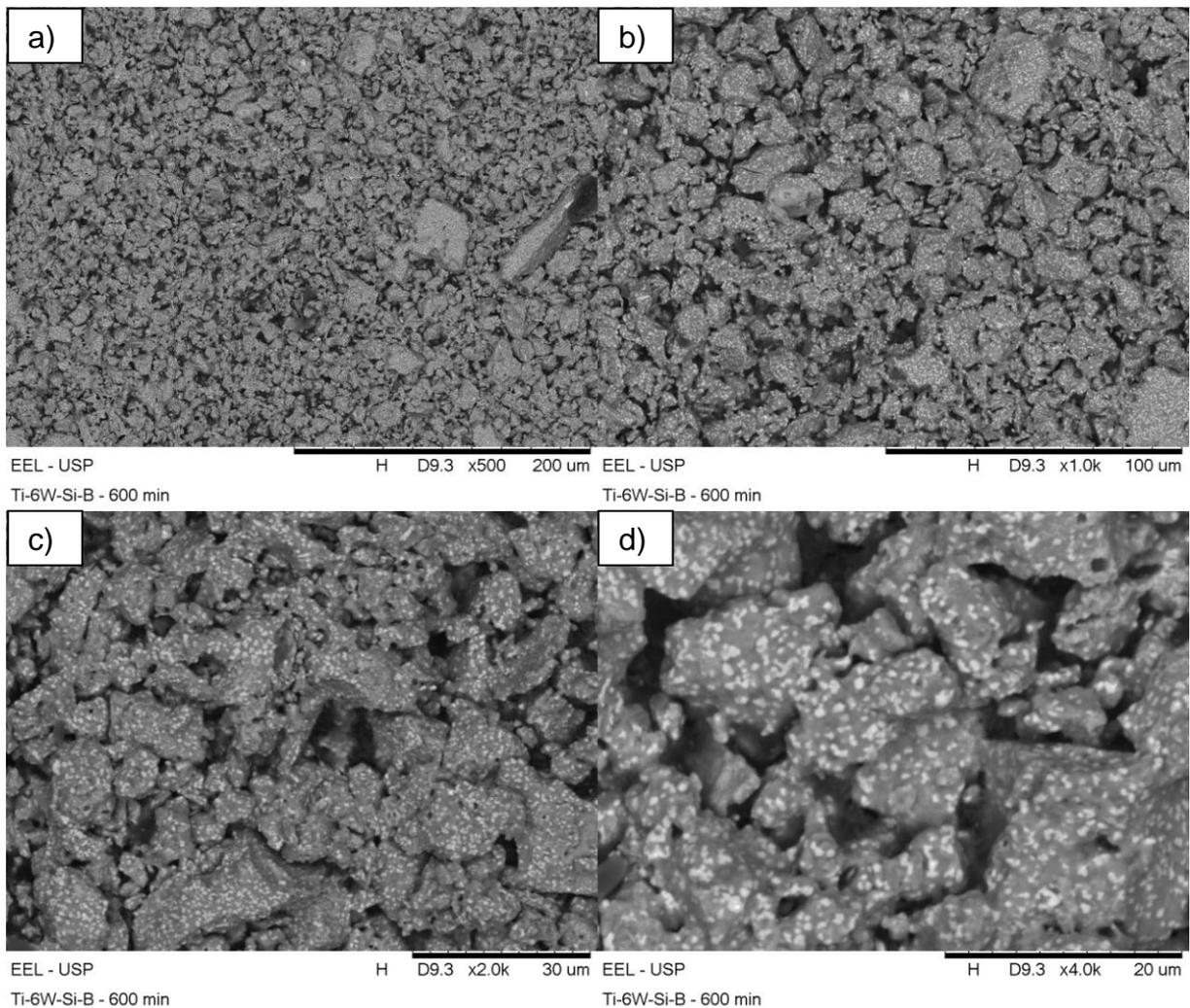
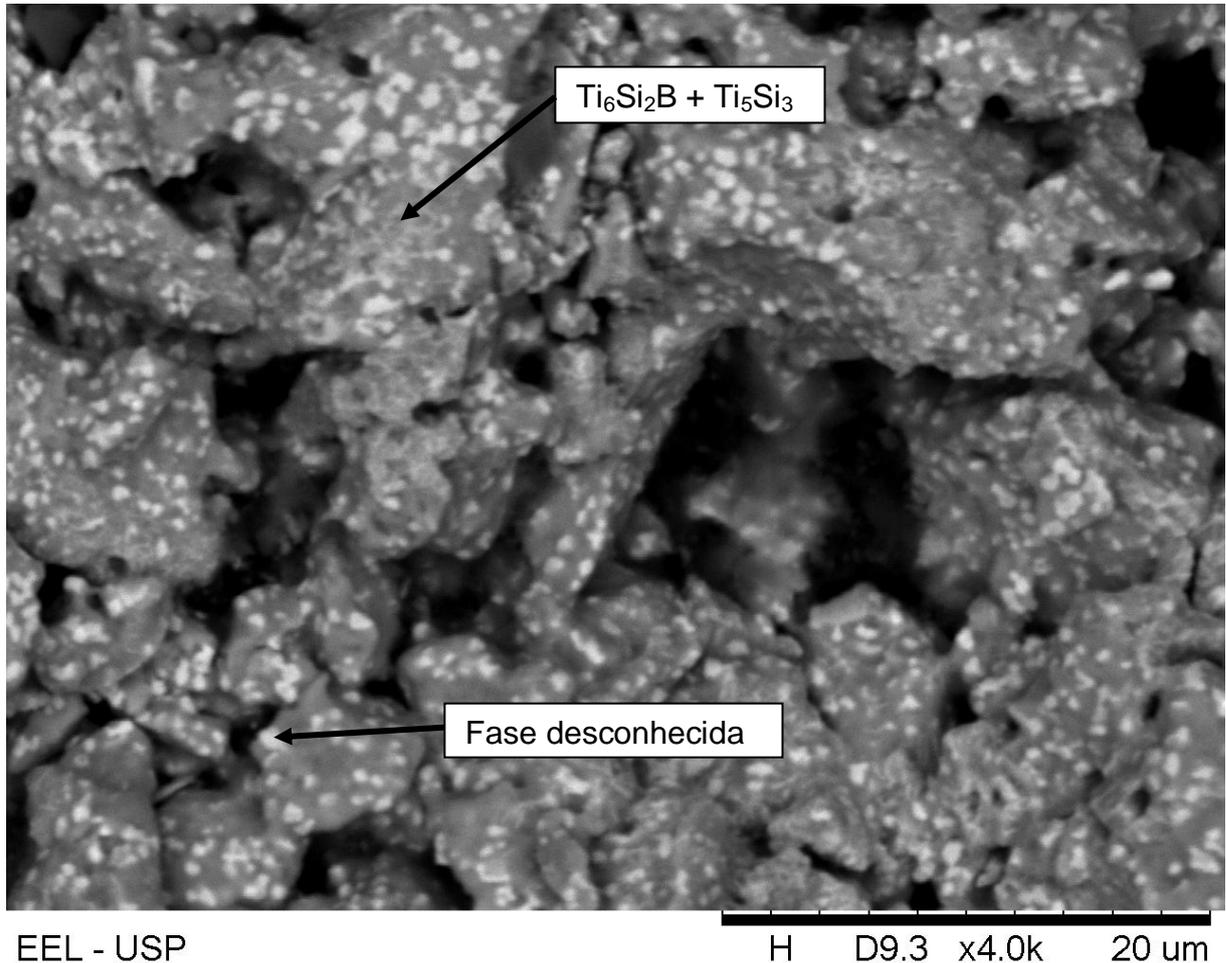


Figura 35 – Imagens obtidas por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fonte: Do autor.

As micrografias de MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (%-at) sinterizada a partir de pós-moídos por 10 h estão apresentadas na Figura 35. Notou-se a presença significativa de poros, mais uma vez associada a fatores como a temperatura e o

tempo baixos de sinterização, além do tamanho e do formato das partículas. Observou-se a presença de duas regiões distintas, uma branca e outra escura. Nesta última, foi possível perceber duas regiões diferentes com o aumento adequado (Figura 36).



EEL - USP

H D9.3 x4.0k 20 um

Ti-6W-Si-B - 600 min

Figura 36 – Imagem obtida por MEV da liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

Fonte: Do autor.

Os resultados de microanálises via EDS da liga Ti-6W-22Si-11B (%at.), indicadas na Tabela 8, sugerem a presença de três fases, das quais duas possuem estequiometria próxima às fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$ , e uma terceira que não foi indexada.

Tabela 8 – Teores obtidos por microanálise via EDS de Ti, Si, W e Fe das fases presentes na liga Ti-6W-22Si-11B (moída por 10 h) sinterizada à 1100 °C por 12 h.

<b>Fase / Elemento</b>	<b>Ti (%-at)</b>	<b>Si (%-at)</b>	<b>W (%-at)</b>	<b>Fe (%-at)</b>
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	60.095 – 62.379	32.584 – 35.837	1.491 – 3.527	0.843 – 1.51
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	66.602 – 70,206	22,102 – 27,988	2.360 – 6,175	0,963 – 1,517
Fase desconhecida	54.513 – 73,382	13,701 – 19,856	10,288 - 26.539	1,538 - 2,630

Fonte: Do autor.

De acordo com as imagens de MEV e as microanálises via EDS, os resultados sugerem a presença de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, em todas as ligas sinterizadas. Nas ligas Ti-2W-22Si-11B %at., ocorreu a precipitação da fase Ti<sub>2</sub>W na liga produzida a partir de pós-moídos por 7 h. Além disso, fases desconhecidas com teores de W abaixo de 27 %at. foram identificadas por microanálise. No geral, a contaminação com ferro foi detectada entre 0,3 % e 2,6 %at.

## 5 CONCLUSÃO

Apesar da grande quantidade de componentes dúcteis na mistura de pós reagentes, uma grande quantidade de pós de Ti-Cu-Si-B foi recuperada no interior dos vasos, após experimentos de moagem de alta energia e uma etapa adicional de moagem em meio líquido (álcool isopropílico), além de ter contribuído para a redução do tamanho médio das partículas.

Nas ligas do sistema Ti-Cu-Si-B, a presença da fase ternária  $Ti_6Si_2B$  foi observada após sinterização a  $1100^\circ C$  por 4h em ambas as composições. No entanto, a contaminação por Fe durante o processo de moagem prejudicou a estabilidade do composto. O aumento do teor de Cu contribuiu para a precipitação de uma fase desconhecida contendo átomos de Fe também dissolvidos devido a contaminação. Traços de TiB foram também identificados e sugerem que a composição nominal pode ter movido da região bifásica  $Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$  para a região trifásica  $Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3+TiB$ .

Em ambas as composições do sistema Ti-Cu-Si-B estudadas, as amostras sinterizadas indicaram a presença de  $Ti_6Si_2B$ . No entanto, a fase ternária  $Ti_6Si_2B$  foi preferencialmente decomposta com o maior teor de cobre na liga. O aumento no teor de cobre na liga não aumentou sua dissolução no composto ternário, sendo que sua presença foi notada principalmente na fase rica em ferro, havendo uma difusão preferencial de cobre para essa região.

A fase  $Ti_5Si_3$  foi notada em ambas as composições estudadas do sistema Ti-Cu-Si-B e sua presença foi mais significativa na liga Ti-2Cu-22,2Si-11,1B (%at.). Na liga Ti-6Cu-22,2Si-11,1B (%at.), teores de titânio e silício próximos da fase  $Ti_5Si_3$  não foram detectados por microanálise via EDS devido a microestrutura refinada após sinterização.

As ligas Ti-2W-22Si-11B e Ti-6W-22Si-11B %at. produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização formaram as fases  $Ti_6Si_2B$  e  $Ti_5Si_3$  nos tempos de 5, 7 e 10 h de moagem. Além dessas, a fase com estequiometria próxima a  $Ti_2W$  foi formada na microestrutura da liga Ti-2W-22Si-11B %at. (moída por 10 h) sinterizada. Na liga Ti-6W-22Si-11B %at., o tungstênio ficou preferencialmente

dissolvido em regiões contendo teores inferiores a 27%-at que, até o momento, não foram identificadas.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Em vista dos resultados obtidos e com a finalidade de dar seqüência nos estudos do presente trabalho, tem-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- a) Realização de novos estudos de sinterização, aumentando a temperatura e do tempo de sinterização, com o objetivo de aumentar a densificação das ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B.
  
- b) Determinação da composição das possíveis fases desconhecidas que foram formadas em ambas as ligas quaternárias, por meio de outras técnicas de produção e caracterização microestrutural.
  
- c) Revisão das condições de moagem, visando otimizar a homogeneidade química e microestrutural das ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B, aumentar a recuperação dos pós e evitar a contaminação por ferro proveniente dos meios de moagem.
  
- d) Avaliar as propriedades mecânicas de ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B através de ensaios de compressão, flexão, fadiga e fluência, tendo em vista a informação limitada contida na literatura sobre esses materiais.
  
- e) Realizar estudos sobre corrosão e avaliar a resistência à oxidação em altas temperaturas das ligas Ti-Cu-Si-B e Ti-W-Si-B.

## REFERÊNCIAS

- AL-JOUBORI, A. A.; SURYANARAYANA, C. Synthesis of metastable NiGe<sub>2</sub> by mechanical alloying. **Materials & Design**, v. 87, p. 520-526, 2015.
- ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, **ASM International, Materials Park**, v. 3, p. 180. 1991a.
- ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, **ASM International, Materials Park**, v. 3, p. 379. 1991b.
- ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, **ASM International, Materials Park**, v. 3, p. 203. 1991c.
- BORCHERS, C. et al. Nanocrystalline steel obtained by mechanical alloying of iron and graphite subsequently compacted by high-pressure torsion. **Acta Materialia**, v. 97, p. 207-215, 2015.
- BOŽIĆ, D. et. al. Synthesis and properties of a Cu–Ti–TiB<sub>2</sub> composite hardened by multiple mechanisms. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, p. 8139–8144, 2011.
- CAVALIERI, F.; PADELLA, F.; BOURBONNEUX, S. High-energy mechanical alloying of thermoplastic polymers on carbon dioxide. **Polymer**, v. 43, p. 1155-1161, 2002.
- CHANDRASEKARAN, M.; XIA, Z. S. Effect of alloying time and composition on the mechanical properties of Ti alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 394, p. 220-228, 2005.
- CHOE, H-C.; SAJI, V. S.; KO, Y-M. Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical application. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 19, p. 862-865, 2009.
- 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 Communications**, v. 151, p. 1018-1021, 2011.
- FERNANDES, B. B. et al. Estudo das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B confeccionadas por moagem de alta energia e prensagem a quente. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL , 62., 2007, Vitória. **Anais...** São Paulo: Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.4, n.2, 2007. p. 56-62.
- FERNANDES, B. B. **Preparação de ligas trifásicas Ti<sub>ss</sub>+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e Ti<sub>ss</sub>+TiB+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B por moagem de alta energia**. 2006. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos, 2006.

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

JARA, A. et al. Effect of W additions on the structural and magnetic properties of  $Ni_{50}Ti_{50-x}W_x$  and  $Ti_{50}Ni_{50-x}W_x$  systems obtained by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 148-152, 2014.

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

JENG, I. K. et al. Mechanical alloyed Ti-Cu-Ni-Si-B amorphous alloys with significant supercooled liquid region. **Intermetallics**, v. 10, p. 1271-1276, 2002.

KATO, M. K. N. et al. Osseointegration features of orthopedic Ti-10Si-5B implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 980-986, 2009.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell for Windows, version 2.3, **Federal Institute for Materials Research and Testing**, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, Germany, 1999.

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

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R**, v. 47, p. 49-121, 2004.

MURTHY, T. S. R. Ch. et al. Preparation and property evaluation of  $TiB_2 + TiSi_2$  composite. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Metals**, v. 27, p. 629-636, 2009.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN S.; RAO, M. M. Solid state amorphization in binary Ti-Ni, Ti-Cu and ternary Ti-Ni-Cu system by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 149, p. 231-240, 1992.

NIESPODZIANA, K.; JURCZYK, K.; JURCZYK, M. The synthesis of titanium alloys for biomedical applications. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 18, p. 236-240, 2008.

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

PEREIRA, W. L. et al. Structural evaluation of Ti-Fe-Si-B alloys produced by high-energy-ball milling and sintering. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 3-8, 2014.

RAMOS, A. S. **Determinação da seção isotérmica a 1250°C e da projeção líquida do sistema Ti-Si-B na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B**. 2001.

125f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Lorena, 2001.

RAMOS, A. S. et al.  $Ti_6Si_2B$ , a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 12, n. 5, p. 487-491, 2004.

RAMOS, A. S. et al. Structural evaluation of Mechanically Alloyed (67-x)Ti-xZr-22Si-11B Powders. **Materials Science Forum**, v. 727, p. 210-216, 2012.

RAMOS, E. C. T. et al. Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys. **Materials Science Engineering: A**, v. 363, p. 297-306, 2003.

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

RODRIGUES, G. et al. Thermal expansion of the  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_6Si_2B$  phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.

RUŽIĆ, J. et al. Strengthening effects in precipitation and dispersion hardened powder metallurgy copper alloys. **Materials & Design**, v. 49, p. 746–754, 2013.

SAHA, S. et al. Microstructure characterization and electrical transport properties of nanocrystalline Fe and Fe-doped cubic zirconia cermets synthesized by mechanical alloying. **Materials Research Bulletin**, v. 68, p. 66-74, 2015.

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

SHUTZ, R. W.; WATKINS, H. B. Recent developments in titanium alloy application in the energy industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, p. 305-315, 1998.

SILVA, A. N. et al. Preparation of Ti+ $Ti_6Si_2B$  powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v. 14, n.6, p. 585-591, 2006.

SILVA, G. **Estudo sobre a preparação do composto  $Ti_6Si_2B$  e de ligas Ti+ $Ti_6Si_2B$  por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia**. 2006. 189f. Tese (Doutorado em Engenharia Biomédica) – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos, 2006.

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

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

\_\_\_\_\_. Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 509, p. S229-S234, 2011.

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

VOJTECH, D.; BÁRTOVÁ, B.; KUBATÍK, T. High temperature oxidation of titanium-silicon alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 361, p. 50-57, 2003.

WEN, C. E.; YAMADA, Y.; HODGSON, P. D. Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, p. 1439-1444, 2006.

WENG, L. et al. High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal-diborides-based composites. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 28, p. 459-465, 2010.

WU, W-W.; ZHANG, G-J.; SAKKA, Y. Nanocrystalline ZrB<sub>2</sub> powders prepared by mechanical alloying. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 304-307, 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.

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

ZHAN, Y. et al. Evolution of the microstructure and hardness of the Ti-Si alloys during high temperature heat-treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 246-251, 2009.

ZHANG, L.C, XU, J. Formation of glassy Ti<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>24</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>2</sub> alloy by high-energy ball milling. **Materials Letters**, v. 56, p. 615-619, 2002.

ZHOU, Y-L. et al. Comparison of Various Properties between Titanium-Tantalum Alloy and Pure Titanium for Biomedical Applications. **Materials Transactions**, v. 48, n. 3, p. 380-384, 2007.