

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCIA MOREIRA MEDEIROS

**Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de
ligas do sistema Ti-Si-B**

Lorena – SP
2007

MARCIA MOREIRA MEDEIROS

**Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de ligas do sistema
Ti-Si-B**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza

Lorena – SP
2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Medeiros, Marcia Moreira

Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de ligas do sistema Ti-Si-B. / Marcia Moreira Medeiros ; orientador Miguel Justino Ribeiro Barboza.--Lorena, 2007.

91f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Intermetálicos 2. Ti-Si-B 3. Propriedades mecânicas I.
Título.

CDU 669.018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Edson e Nancy, e irmãos, Edna e Denis, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida, com muito amor e carinho. Aos meus padrinhos, Nildo e Solange, que sempre estiveram presentes. Aos meus sobrinhos Natalha, Renan, Rafael e Rebeca, que alegam a minha vida e aos meus avós (in memoriam), Celmo e Anna, que mesmo não estando fisicamente presentes sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza, por compartilhar seus conhecimentos e suas experiências contribuindo para o meu crescimento científico e intelectual, e por sua amizade, muito importante nos momentos difíceis.
- Aos Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho e Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, que contribuíram diretamente para realização deste trabalho.
- A EEL, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.
- À Novelis Inc. pela preparação de amostras para microanálise.
- À Lumatech Eletroerosão a Fio pela preparação dos corpos de prova.
- Ao Prof. Dr. Carlos Antônio Reis Pereira Baptista por sua contribuição na realização dos ensaios mecânicos, e ao técnico Sr. Francisco Paiva pela execução desses ensaios.
- Ao Prof. Dr. Claudinei dos Santos por permitir a utilização do forno MAITEC-1650.
- À Msc. Vanessa Motta Chad, à Dra. Maria Ismênia S. T. Faria e à Msc. Gisele Ferreira de Lima, pela amizade, apoio e contribuições durante o desenvolvimento deste projeto.
- Ao Sr. Rafael Bogado Tomasiello, por mediar o contato com a empresa Lumatech, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho, e principalmente por sua amizade.
- Aos demais membros do Grupo Phase (Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki, Msc. Gislene Valdete Martins, Sr. Alex Matos da Silva, Sr. Álvaro Guilherme Junqueira Santos, Msc. Kátia Cristiane Gandolpho Candioto, Msc. Paulino Bacci Fernandes, Sr. Renato Baldan, Srta. Lívia de Souza Ribeiro, Sr. Daniel Martins de Almeida, Msc. Luiz Antônio Borges Jr., Msc. Tales Ferreira Vilela, Sr. David Tenório Alecrim Jr. e Msc. João Carlos Jânio Gigolotti), por suas sugestões e auxílios.
- Aos técnicos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste projeto, e em especial ao Sr. Geraldo Prado que sempre contribuiu em todas as etapas experimentais deste trabalho.
- Às meninas da república, minhas grandes amigas Srta. Ana Cláudia Prudente, Srta. Ana Paula da Luz, Sra. Juliana Aparecida Frade Santos, Srta. Mariana Frade Santos e MSc. Sinara Borborema Gabriel, por estarem sempre ao meu lado.
- À minha cunhada, Sra. Helen Francis Silva Medeiros, por sua contribuição na elaboração do texto.
- Aos meus amigos e familiares, pelo apoio e carinho.
- E a Deus, por iluminar o meu caminho.

RESUMO

MEDEIROS, M. M. **Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de ligas do sistema Ti-Si-B.** 2007. 91f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Ligas do sistema Ti-Si-B vêm despertando grande interesse para aplicações estruturais em temperaturas elevadas. Fases intermetálicas desse sistema têm sido utilizadas no desenvolvimento de materiais devido à alta resistência específica, alto ponto de fusão e boa resistência à oxidação. Entretanto, os baixos valores de ductilidade e tenacidade à fratura destes materiais exigem o desenvolvimento de microestruturas multifásicas tolerantes ao dano. No ternário Ti-Si-B, a fase intermetálica Ti_6Si_2B equilibra-se diretamente com Ti_{ss} e as microestruturas geradas podem apresentar potencial para aplicações estruturais. O presente estudo objetivou avaliar a microestrutura e as propriedades mecânicas de ligas com composição na seção vertical $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ do sistema Ti-Si-B a temperatura ambiente. As ligas foram produzidas via fusão a arco e, posteriormente, tratadas termicamente a 1200 °C por 62, 133 e 200 horas. As fases presentes nas ligas foram identificadas por difração de raios X, via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo elétrons retroespalhados, e via microanálise (EDS) no MEV. As propriedades mecânicas foram avaliadas a temperatura ambiente através de ensaios de compressão, flexão em quatro pontos e microdureza Vickers. Os mecanismos de fratura foram observados via MEV no modo elétrons secundários.

Palavras-chave: Intermetálicos. Ti-Si-B. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

MEDEIROS, M. M. **Study of mechanical properties and microstructural characterization of alloys of the Ti-Si-B system.** 2007. 91f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Alloys of the Ti-Si-B system are being considered for structural applications at high temperatures. Intermetallic phases of this system are considered due their high specific strength, high melting point and good oxidation properties. However, the low ductility and fracture toughness of these materials make necessary the development damage tolerant multiphase materials. In the Ti-Si-B ternary system the intermetallic phase Ti_6Si_2B equilibrates directly with Ti_{ss} , and the produced microstructures presenting potential for high temperature applications. The present study aimed to evaluate the microstructure and the mechanical properties of alloys composition in the $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ vertical section of the Ti-Si-B system at room temperature. The alloys were produced via arc-melting followed by heat-treating at 1200 °C by 62, 133 and 200 hours. The phases present in each sample were identified through X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM) in the backscattering electrons mode, and microanalyses (EDS) in SEM. The mechanical properties were evaluated at room temperature through compression, four-points bending and microhardness tests. Fractures mechanisms were observed in a SEM in the secondary electrons mode.

Keywords: Intermetallics. Ti-Si-B. Mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tensão de escoamento em função da fração volumétrica da fase Laves (SAUTHOFF, 2000).....	19
Figura 2 – Temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) em função da fração volumétrica da fase Laves (SAUTHOFF, 2000).....	19
Figura 3 – Efeito do ambiente de ensaio na ductilidade a temperatura ambiente da liga Fe- 36,5 % Al) (LIU, 1995).....	21
Figura 4 – Expansão térmica como uma função da temperatura para monocristais de Mo_5Si_3 : (a) ao longo do eixo [100] e (b) ao longo do eixo [001] (CHU et al., 1999).....	26
Figura 5 – Parâmetros de rede de Ti_5Si_3 como função da temperatura (ZHANG; WU, 1997).....	28
Figura 6 – Coeficientes de expansão térmica da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ como função da temperatura (RODRIGUES et al., 2006).....	29
Figura 7 – Comparação do comportamento em fluência de vários silicetos a 1200 °C (SADANANDA et al., 1999).....	32
Figura 8 – Oxidação isotérmica de Mo_5Si_3 não dopado e de Mo_5Si_3 dopado com boro (Mo-16,1Si-1,2B % peso) de 800 a 1500 °C em fluxo de ar (AKINC et al., 1999).....	34
Figura 9– Valores de dureza Vickers para amostras policristalinas de MoSi_2 e ligas com adição de Re, Al e Nb (SHARIF et al., 2001).....	35
Figura 10 – Efeitos da adição de elementos de liga na resistência do MoSi_2 a 25 °C e a 1600 °C (SHARIF et al., 2001).....	35
Figura 11 – Fluxograma demonstrativo das etapas experimentais.....	37
Figura 12 – a) Forno a arco FLÜKINGER; b) Detalhe do forno a arco: cadinho de cobre e eletrodo de tungstênio.....	39
Figura 13 – a) Forno tubular LINDBERG/BLUE-M; b) Forno elétrico MAITEC-1650....	40
Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura LEO modelo 1450VP.....	42
Figura 15 – a) Difratorômetro de raios X SEIFERT modelo ISODBYEFLEX 1001; b) Difratorômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD-6000.....	43

Figura 16 – MTS - Máquina universal de ensaios.....	44
Figura 17 – Projeção liquidus do sistema Ti-Si-B na região rica em Ti (RAMOS et al., 2004). As marcas (●) representam a composição nominal de cada liga estudada.....	46
Figura 18 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B no estado bruto de fusão.....	47
Figura 19 – Difratoograma da liga 94Ti-4Si-2B no estado bruto de fusão.....	47
Figura 20 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão.....	48
Figura 21 – Difratoograma da liga 85Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão.....	48
Figura 22 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B no estado bruto de fusão.....	49
Figura 23 – Difratoograma da liga 79Ti-14Si-7B no estado bruto de fusão.....	49
Figura 24 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B no estado bruto de fusão.....	50
Figura 25 – Difratoograma da liga 70Ti-20Si-10B no estado bruto de fusão.....	50
Figura 26 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B no estado bruto de fusão.....	51
Figura 27 – Difratoograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B no estado bruto de fusão.....	51
Figura 28 – Seção isotérmica a 1250 °C na região rica em Ti do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001).....	52
Figura 29 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 62h.	53
Figura 30 – Difratoograma da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 62h.....	53
Figura 31 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 62h.....	54
Figura 32 – Difratoograma da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 62h.....	54
Figura 33 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 62h.....	55
Figura 34 – Difratoograma da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 62h.....	55
Figura 35 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 62h.....	56
Figura 36 – Difratoograma da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 62h.....	56

Figura 37 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 62h.....	57
Figura 38 – Difratoograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 62h.....	57
Figura 39 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 133h.....	58
Figura 40 – Difratoograma da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 133h.....	59
Figura 41 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 133h.....	59
Figura 42 – Difratoograma da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 133h.....	60
Figura 43 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 133h.....	60
Figura 44 – Difratoograma da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 133h.....	61
Figura 45 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 133h.....	61
Figura 46 – Difratoograma da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 133h.....	62
Figura 47 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 133h.....	62
Figura 48 – Difratoograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 133h.....	63
Figura 49 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 200h.....	63
Figura 50 – Difratoograma da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 200h.....	64
Figura 51 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 200h.....	64
Figura 52 – Difratoograma da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 200h.....	65
Figura 53 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 200h.....	65
Figura 54 – Difratoograma da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 200h.....	66
Figura 55 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 200h.....	66
Figura 56 – Difratoograma da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 200h.....	67

Figura 57 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 200h.....	67
Figura 58 – Difratoograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 200h.....	68
Figura 59 – Valores de microdureza para diferentes tempos de tratamento para cada liga do sistema Ti-Si-B (O tempo zero corresponde ao estado bruto de fusão).....	70
Figura 60 – Comparação entre os valores de tensão de ruptura obtidos nos testes de compressão e flexão.....	75
Figura 61 – Fractografia (MEV/BSE) da liga Ti ensaiada em compressão.....	76
Figura 62 – Corpo-de-prova da liga Ti ensaiada em compressão, após a fratura.....	77
Figura 63 – Fractografias (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B ensaiada em compressão.....	77
Figura 64 – Corpo-de-prova da liga 79Ti-14Si-7B ensaiada em compressão, após a fratura.....	78
Figura 65 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B ensaiada em compressão....	78
Figura 66 – Corpo-de-prova da liga 70Ti-20Si-10B ensaiada em compressão, após a fratura.....	78
Figura 67 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B ensaiada em compressão.....	79
Figura 68 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B ensaiada em flexão.....	80
Figura 69 – Fractografias (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B ensaiada em flexão.....	80
Figura 70 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B ensaiada em flexão....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas das fases individuais na liga Mo-12Si-8,5B	24
Tabela 2 – Propriedades físicas e mecânicas de fases intermetálicas.....	30
Tabela 3 – Composição nominal (%at.) das ligas.....	38
Tabela 4 – Microdureza Vickers (kgf/mm^2) de cada liga no estado bruto de fusão e diferentes tempos de tratamento.....	69
Tabela 5 – Módulo de elasticidade e tensão de ruptura em compressão, para ligas tratadas termicamente a 1200 °C por 133h.....	71
Tabela 6 – Módulo de elasticidade e tensão de ruptura em flexão, para ligas tratadas termicamente a 1200 °C por 133h.....	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Característica dos intermetálicos.....	16
2.1.1 Ligas à base de Ni-Al.....	17
2.1.2 Ligas à base de Fe-Al.....	20
2.1.3 Ligas à base de Ti-Al.....	22
2.1.4 Ligas do sistema Mo-Si-B e características das fases $MoSi_2$ e Mo_5Si_3	23
2.1.5 Ligas do sistema Ti-Si-B e características das fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B	27
2.2 Mecanismos de otimização microestrutural.....	33
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Preparação das ligas.....	38
3.2 Tratamentos térmicos	39
3.3 Preparação das amostras.....	40
3.4 Caracterização microestrutural.....	42
3.5 Caracterização mecânica.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização microestrutural.....	46
4.1.1 Ligas no estado bruto de fusão	46
4.1.2 Ligas tratadas termicamente por 62h.....	52
4.1.3 Ligas tratadas termicamente por 133h.....	58
4.1.4 Ligas tratadas termicamente por 200h.....	63
4.2 Caracterização mecânica e análise fractográfica.....	69
4.2.1 Medidas de microdureza.....	69

<i>4.2.2 Resultados dos ensaios de compressão</i>	<i>70</i>
<i>4.2.3 Resultados dos ensaios de flexão</i>	<i>72</i>
<i>4.2.4 Análise fractográfica.....</i>	<i>76</i>
5 CONCLUSÕES	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com comportamento adequado em diferentes condições de temperatura, tornou-se uma necessidade científica e tecnológica nos dias de hoje. Estudos têm sido realizados independentemente das necessidades comerciais, para o aprimoramento na obtenção de novas ligas e para a reavaliação de ligas comerciais já existentes, por meio da aquisição de dados em ambientes de maior severidade (SIEGEL, 1996).

Para aplicações estruturais em alta temperatura os materiais devem possuir um balanço adequado de propriedades tais como alto ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica, boa resistência específica, resistência à fluência, à fadiga e bom comportamento quanto aos processos de corrosão e oxidação (EYLON et al., 1984).

Atualmente, há um aumento na demanda por materiais que possam operar em temperaturas superiores àquelas utilizadas por superligas avançadas à base de níquel. Este fato decorre, principalmente, das atuais necessidades de materiais estruturais com propriedades não comuns às cerâmicas ou às superligas convencionais no campo da engenharia aeroespacial (KOCH, 1998; SADANANDA et al., 1999; SUMMERS et al., 2000).

A literatura atual revela que os compostos intermetálicos constituem-se em uma boa opção para aplicações estruturais em temperaturas acima de 1000 °C (RITCHIE; GILBERT; MCNANEY, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996). Em geral, a maioria dos intermetálicos apresenta boas propriedades como, alto ponto de fusão, boa resistência específica além de boa resistência à oxidação, à fragilização por hidrogênio, à corrosão e à sulfuração em temperaturas elevadas. Porém, estes intermetálicos apresentam baixa tolerância

ao dano, baixa ductilidade, baixa tenacidade à fratura em temperaturas próximas à ambiente e baixa resistência à fluência em temperaturas elevadas, o que ainda limita a sua aplicação em altas temperaturas (CHU et al., 1999; JOHNSON, 1999; KOCH, 1998; LIU, 1995; MISHIMA et al., 1996; SAUTHOFF, 2000; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996). Entretanto, a literatura destaca que uma boa opção para suprir essas necessidades envolve compósitos com matrizes intermetálicas, os quais podem apresentar uma boa combinação de propriedades, estabilidade estrutural em altas temperaturas e razoável tenacidade à fratura a temperatura ambiente, permitindo sua aplicação sob diversas condições de serviço onde a resistência à erosão e ao desgaste sejam importantes (KOCH, 1998; MISRA; GIBALA, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996). Estas estruturas multifásicas podem envolver combinações de intermetálicos frágeis com fases intermetálicas mais dúcteis e menos resistentes, com o objetivo de suprir as necessidades dos processos de conformação mecânica (MISRA; GIBALA, 2000; RAMOS, 2001).

O comportamento mecânico de metais e ligas durante um processo de deformação plástica é complexo e fortemente dependente de parâmetros associados às técnicas de processamento, aos diferentes tipos de sollicitação, à taxa de deformação e, principalmente, à faixa de temperatura de trabalho. Pesquisas extensivas objetivando inter-relacionar estas variáveis têm sido realizadas para metais e ligas tradicionais de estruturas cúbicas e hexagonais (ES-SOUNI, 2001; EYLON et al., 1984). Neste contexto, as pesquisas para o desenvolvimento de novas ligas intermetálicas aumentaram consideravelmente nas últimas décadas. As principais frentes de pesquisa estão relacionadas ao entendimento de mecanismos de deformação e fratura, à melhoria das propriedades mecânicas e metalúrgicas através da adição de elementos de liga, ao controle microestrutural e a otimização das variáveis de processamento. Os resultados dessas pesquisas têm gerado um grande número de novas ligas intermetálicas baseadas em níquel, ferro e titânio, as quais possuem propriedades mecânicas

interessantes para muitas aplicações industriais (LIU et al., 1997), apesar da grande dificuldade de conformação e produção de componentes à temperatura ambiente por métodos convencionais.

A presente dissertação tem por objetivo caracterizar microestruturalmente ligas com diferentes composições do sistema Ti-Si-B e avaliar suas propriedades mecânicas à temperatura ambiente devido aos poucos dados disponíveis na literatura. A metodologia empregada envolve as seguintes etapas: (i) produção das ligas via fusão a arco sob atmosfera de argônio; (ii) tratamento térmico das ligas produzidas via fusão a arco a 1200 °C por 62h, 133h e 200h; (iii) caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise (EDS) e difração de raios X (DRX); e (iv) caracterização mecânica baseada em testes de microdureza, compressão e flexão em quatro pontos das ligas tratadas por 133h.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Característica dos intermetálicos

As ligas intermetálicas têm sido consideradas como uma alternativa tecnológica às atuais ligas utilizadas em aplicações aeroespaciais. Dentre os intermetálicos atualmente estudados, os aluminetos e silicetos são de grande interesse, pois além de apresentarem um bom conjunto de propriedades, também possuem maior resistência à oxidação e corrosão devido à formação de uma camada passiva de óxido, alumina ou sílica, a qual tende a proteger a superfície estabilizando-os para aplicações em altas temperaturas (CHU et al., 1999; JOHNSON, 1999; KOCH, 1998; LIU, 1995; LIU et al., 1997; MISHIMA et al., 1996; SADANANDA et al., 1999; SAUTHOFF, 2000; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000; LASALMONIE, 2006).

No que se refere aos silicetos, há um grande interesse por intermetálicos M_5Si_3 , onde M = metal de transição dos grupos III – VI, pois apresentam pontos de fusão superiores a 2000 °C. As estruturas cristalinas são hexagonal tipo Mn_5Si_3 (D_{8h} , $M=$ Sc, Ti, Mn, Y), tetragonal tipo Cr_5B_3 (D_{8h} , $M=$ Cr, Nb, La, Ta) ou tetragonal tipo W_5Si_3 (D_{8h} , $M=$ V, Mo, W) (WILLIAMS et al., 2000). Além das boas propriedades mecânicas, os compostos de silício também apresentam propriedades elétricas únicas, o que tem proporcionado sua utilização como elementos eletrônicos de integração. Os estudos nesta área têm focado principalmente silicetos de molibdênio e silicetos de titânio (WILLIAMS et al., 2000; ZHANG; WU, 1998). Entretanto, os aluminetos de níquel, ferro e titânio também possuem

um número de atributos que os tornam atrativos para aplicações estruturais em temperaturas elevadas, por apresentarem quantidade de alumínio suficiente para formar, em ambientes oxidantes, filmes finos de óxidos de alumínio que frequentemente são compactos e protetores, além de possuírem baixa massa específica e pontos de fusão relativamente altos (YE, 2000).

Um resumo global das aplicações para os intermetálicos compreende as áreas automotiva e aeroespacial e são utilizados na produção de dispositivos estruturais para fornos, ferramentas e sistemas para armazenamento de energia (STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

A seguir, serão apresentadas as principais características dos intermetálicos em estudo atualmente.

2.1.1 Ligas à base de Ni-Al

Os aluminetos de níquel, NiAl e Ni₃Al, têm sido considerados recentemente para aplicações estruturais acima de 1000 °C em ambientes hostis devido a sua boa resistência à oxidação (LIU, 1995; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996). Suas principais vantagens são: baixa massa específica e boa resistência à oxidação devido ao teor de alumínio, além de alto ponto de fusão e estabilidade térmica resultante de sua estrutura ordenada estável. Por outro lado, suas desvantagens incluem a fragilidade a temperatura ambiente, baixa resistência em alta e média temperatura, e baixa resistência à corrosão em temperaturas intermediárias (500 a 900 °C) (LASALMONIE, 2006).

NiAl possui alto ponto de fusão ($T_f = 1638$ °C), baixa massa específica ($5,86$ g/cm³), alto módulo de Young (240 GPa), alta condutividade térmica (> 6 W/mK), e excelente resistência à oxidação em temperaturas acima de 1000 °C. Todavia, NiAl apresenta baixa

ductilidade, baixa resistência em alta e média temperatura e tenacidade à fratura em torno de $4-6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ a temperatura ambiente, constituindo-se em um grande inconveniente na fabricação de elementos estruturais (HAGIHARA; SUGINO; UMAKOSHI, 2006; JOHNSON, 1999; LASALMONIE, 2006; LIU, 1995; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000). As ligas de NiAl também exibem baixa resistência mecânica e baixa resistência à fluência em temperaturas acima de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, estes problemas podem ser solucionados através de endurecimento por solução sólida e reforço por precipitação (LASALMONIE, 2006; LIU, 1995).

Observa-se também, uma sensível variação das propriedades de ligas com a presença desses intermetálicos de acordo com a composição e a fração volumétrica de NiAl, fato que pode contribuir para elevar a resistividade elétrica e principalmente a tensão de escoamento em diferentes faixas de temperatura (LASALMONIE, 2006).

De um modo geral, NiAl apresenta propriedades melhores que as superligas à base de níquel, o que tem levado ao desenvolvimento de ligas mais tenazes e resistentes utilizadas como uma segunda geração de materiais para produção de pás de turbinas (LASALMONIE, 2006; LIU, 1995).

Uma das alternativas para melhorar as propriedades de NiAl corresponde a formação de uma liga bifásica com fases Laves através da adição de elementos de liga como Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb e Ta. Estudos indicam que a adição de fase Laves aumenta a resistência das ligas bifásicas NiAl, e também aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil, como ilustram as Figuras 1 e 2, pelas quais observa-se a influência da fração volumétrica dessas fases na tensão de escoamento e na temperatura de transição dúctil-frágil, respectivamente (SAUTHOFF, 2000).

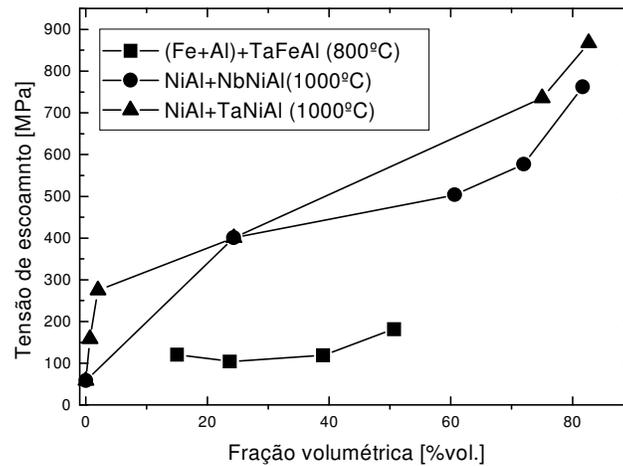


Figura 1 – Tensão de escoamento em função da fração volumétrica da fase Laves (SAUTHOFF, 2000).

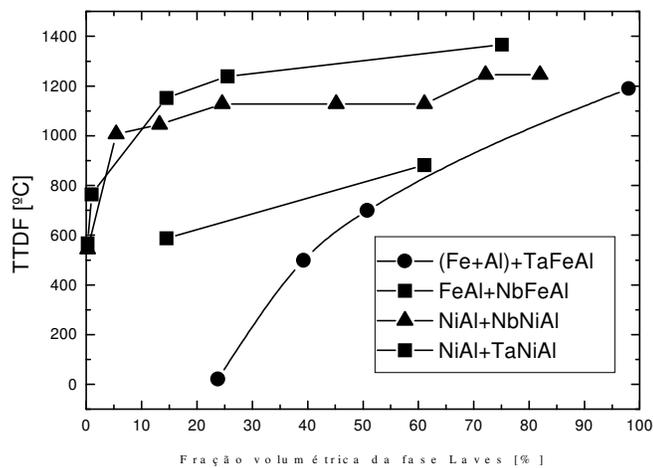


Figura 2 – Temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) em função da fração volumétrica da fase Laves (SAUTHOFF, 2000).

A fase Ni_3Al apresenta temperatura de fusão de $1397\text{ }^\circ\text{C}$, massa específica de $7,4\text{ g/cm}^3$, alta resistência à oxidação, ao desgaste e a danos por erosão, o que o tem levado a aplicações estruturais relacionadas com o fenômeno da corrosão. Numerosas ligas à base

deste composto têm sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar a resistência à fluência, a ductilidade à temperatura ambiente e também a soldabilidade. Alguns dos atributos dessas ligas incluem resistência à oxidação e a atmosferas carbonetantes em temperaturas acima de 1100 °C, elevada tensão de escoamento na faixa de 650 a 1100 °C, resistência à fadiga superior a muitas superligas tradicionais, alta resistência à fluência, excelente resistência ao desgaste em temperaturas acima de 600 °C e excelente resistência à corrosão devido à formação de filmes de óxidos protetores (LIU et al., 1997; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996). As ligas a base de NiAl e Ni₃Al são aplicadas na produção de dispositivos utilizados na fundição de aços, vasos de pressão, em sistemas de forjamento e em aplicações eletrônicas (STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

2.1.2 Ligas à base de Fe-Al

Os aluminetos de ferro, FeAl e Fe₃Al, são notáveis devido ao baixo custo e fácil fabricação. Eles apresentam propriedades vantajosas, tais como, resistência à corrosão, à oxidação e à sulfuração em alta temperatura através da formação de um filme estável e aderente de alumina, baixa massa específica, boa resistividade elétrica, e falta de elementos tóxicos. Porém, suas desvantagens incluem baixos valores de ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente, e perda de resistência em temperaturas acima de 600 °C, onde aluminetos de ferro ainda são resistentes à corrosão (JOHNSON, 1999; LIU et al., 1997; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000). Entretanto, os estudos envolvendo o fenômeno da superplasticidade em ligas à base de FeAl e Fe₃Al com tamanho

de grão na faixa de 60 a 100 μm e 500 a 600 μm , respectivamente, podem contribuir de forma positiva para processo de fabricação de componentes estruturais (YE, 2000).

FeAl é caracterizado pela boa resistência ao coqueamento catalítico, à carbonetação, à sulfuração e ao desgaste. Assim, FeAl tem tido aplicação em dispositivos mecânicos para produção de aços, craqueadores e defletores de ar para queima de carvão (STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000). Devido à baixa ductilidade originada pela fragilização em função da mistura com o ar e à baixa resistência à fluência, a utilização de FeAl e Fe_3Al em aplicações estruturais ainda é limitada (SADANANDA et al., 1999; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000). Entretanto, FeAl apresenta uma melhora significativa na sua ductilidade quando utilizado em ambiente desprovido de vapor de água, como pode ser observado na Figura 3, em que uma liga de Fe- 36,5% Al foi ensaiada em três diferentes condições ambientais: ao ar, em vácuo convencional e em oxigênio seco, obtendo um aumento na ductilidade de 2% a 18%. A melhora na ductilidade foi acompanhada por uma mudança no modo de fratura de transgranular (ar e água) para intergranular (oxigênio seco) (LIU, 1995; LIU et al, 1997; PFAENDTNER et al., 1999; YE, 2000).

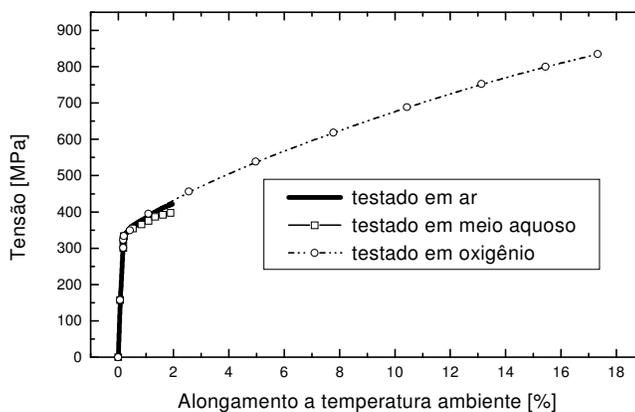


Figura 3 – Efeito do ambiente de ensaio na ductilidade a temperatura ambiente da liga Fe- 36,5% Al (LIU, 1995)

Vários métodos para combater a fragilização ambiental têm sido desenvolvidos, tais como controle da morfologia e do tamanho de grão, uso de elementos de liga, como cromo para Fe₃Al e boro para FeAl, e a aplicação de revestimentos a base de óxidos ou do elemento cobre. Esses estudos têm melhorado a probabilidade dos aluminetos de ferro serem utilizados para aplicações estruturais. Por outro lado, a excelente resistência à corrosão e à oxidação de aluminetos de ferro sugere uma possível utilidade como revestimento metálico (STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

2.1.3 Ligas à base de Ti-Al

Os aluminetos de titânio, γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al, têm sido amplamente estudados nos últimos anos, tendo como principal interesse, aplicações estruturais em altas temperaturas (AKINC et al., 1999; FROMMEYER; DERDER, 1997; JOHNSON, 1999; KOCH, 1998; LIU et al, 1997;STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000; YE, 2000). Estes aluminetos, TiAl e Ti₃Al, se caracterizam por sua baixa massa específica em torno de 3,8-4,0 g/cm³ e 4,1-4,7 g/cm³, respectivamente, e temperaturas de fusão de 1480 °C (TiAl) e 1680 °C (Ti₃Al), além de boa resistência à oxidação e capacidade de retenção do módulo elástico em altas temperaturas. Estas propriedades garantem um comportamento mais adequado do que as ligas convencionais de titânio, o que os torna promissores para aplicações na indústria aeronáutica. Apesar disso, apresentam baixa ductilidade e tenacidade à fratura à temperatura ambiente (JOHNSON, 1999; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000).

A adição de elementos de liga em TiAl e Ti₃Al melhora a ductilidade à temperatura ambiente, o que os torna facilmente fusíveis através dos processos padrões de fundição do titânio. (ROSENSTEIN, 1991; SAUTHOFF, 2000; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000; YE, 2000). Esses aluminetos apresentam um comportamento superplástico quando constituídos por grãos finos (LIU et al., 1997; YE, 2000) e suas propriedades mecânicas dependem fortemente da microestrutura. Assim, através de um controle microestrutural é possível atender às necessidades de produção de um componente específico quanto à boa capacidade de conformação (YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000).

Há várias aplicações em potencial que têm sido identificadas para ligas à base de TiAl no mercado aeronáutico e automotivo. Recentemente, amplos testes de componentes de ligas à base de TiAl, tal como palhetas de turbinas, revelaram que não há nenhuma limitação séria para a aplicação de ligas à base de TiAl em motores de avião. De maneira similar, a comunidade automotiva está buscando a qualificação de ligas baseadas em TiAl para motores automotivos (YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000).

Aplicações potenciais para aeronaves têm sido identificadas a exemplo de componentes de turbina e compressores em regiões de alta e baixa pressão (STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

2.1.4 Ligas do sistema Mo-Si-B e características das fases MoSi₂ e Mo₅Si₃

Ligas multifásicas na região rica em Mo do sistema Mo-Si-B também têm sido consideradas promissoras para aplicações estruturais em altas temperaturas. As principais fases deste sistema são Mo (solução sólida), Mo₃Si, MoSi₂, Mo₅Si₃ e a fase T2 (Mo₅SiB₂)

sendo a liga ternária constituída por estas três fases (Mo-Mo₃Si-T2) amplamente estudada. No geral, essas fases apresentam boa resistência à oxidação em temperaturas acima de 1000 °C, aumentando com o aumento da concentração de Si e B. Porém, em temperaturas intermediárias (700 °C – 1000 °C) a resistência à oxidação é baixa e também apresentam baixa tenacidade à fratura a temperatura ambiente, com valores da ordem de 2-4 MPa \sqrt{m} . A liga Mo-12Si-8,5B apresenta tenacidade à fratura de aproximadamente 7 MPa \sqrt{m} à temperatura ambiente e maior do que 10 MPa \sqrt{m} a 1200 °C semelhante a de muitos materiais cerâmicos (AKINC et al., 1999; CHOE et al., 2001; HAYASHI; ITO; NUMAKURA, 2005; JAIN; ALUR; KUMAR, 2006; JÉHANNO; HEILMAIER; KESTLER, 2004; ITO et al., 2003; KIMURA; KOMIYAMA; MISHIMA, 2006; MEYER; THOM; AKINC, 1999; MITRA et al., 2006; NOMURA et al., 2003; SAKIDJA et al., 2000; SCHNEIBEL et al., 1999; SCHNEIBEL; KRAMER; EASTON, 2002; SCHNEIBEL; 2003; SCHNEIBEL; RAWN, 2004; SCHNEIBEL et al., 2005; SUPATARAWANICH; JOHNSON; LIU, 2004; SUMMERS et al., 2000; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000; YANG; CHANG, 2005). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades das fases Mo, Mo₃Si e Mo₅SiB₂, na composição Mo-12Si-8,5B:

Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas das fases individuais na liga Mo-12Si-8,5B.

Propriedades	Mo	Mo₃Si	Mo₅SiB₂	
Ponto de fusão (°C)	2610	2025	2160-2200	
Estrutura cristalina	CCC	Cúbica A15	Tetragonal D8 ₁	
Módulo de elasticidade, E (GPa)	324	295	-	
Massa específica (g/cm ³)	10,22	8,9	8,8	
Microdureza (GPa)	7,1	15	18,5	
Coeficiente de expansão térmica:	25 °C (K ⁻¹)	~5x10 ⁻⁶	~3x10 ⁻⁶	~6x10 ⁻⁶
	1300 °C (K ⁻¹)	~6x10 ⁻⁶	~7x10 ⁻⁶	~8,5x10 ⁻⁶

(CHOE et al., 2001)

O disiliceto de molibdênio, MoSi_2 , apresenta estrutura cristalina C11_b (CHU et al., 1999), alto ponto de fusão ($2030\text{ }^\circ\text{C}$), baixa massa específica ($6,24\text{ g/cm}^3$), alta condutividade térmica, alta resistência à oxidação em temperaturas acima de $1900\text{ }^\circ\text{C}$ através da formação de um filme protetor e impermeável de SiO_2 , o que o torna atrativo para aplicações em alta temperatura. Porém sua baixa tenacidade à fratura abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a baixa resistência em temperaturas acima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e baixa resistência à oxidação em temperatura intermediária, torna seu uso em aplicações estruturais ainda bastante limitado (AKINC et al., 1999; KOCH, 1998; LIU et al., 1997; MITRA et al., 2006; SHARIF et al., 2001; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; SUMMERS et al., 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000; YOSHIMI et al., 2002).

Uma das possíveis técnicas para melhorar as limitações deste intermetálico é a introdução de uma segunda fase para produzir compósitos. Entre os compósitos estáveis para alta temperatura considerados para as aplicações de MoSi_2 estão diversos boretos, incluindo boretos de Mo e Ti. Além de serem estáveis a altas temperaturas, os boretos têm em geral alta dureza e relativamente boa resistência à corrosão. Os boretos têm outras propriedades físicas que fazem destes, interessantes candidatos para reforço do MoSi_2 , além de boa condutividade térmica e elétrica e excelente resistência à erosão (RAWN et al., 2001).

As principais aplicações envolvem basicamente dispositivos para sistemas de conservação de energia, dispositivos eletrônicos e elementos de turbinas (STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

O siliceto de molibdênio, Mo_5Si_3 , caracteriza-se por apresentar o maior ponto de fusão do sistema binário Mo-Si, ($2180\text{ }^\circ\text{C}$) com uma massa específica de $8,19\text{ g/cm}^3$ e melhor resistência à fluência que MoSi_2 a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, tornando-se um material potencial para aplicações estruturais em alta temperatura onde é necessária boa resistência à fluência. Porém, apresenta baixa resistência à oxidação em alta temperatura, o que torna essa aplicação bastante limitada.

Sua estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado, tipo W_5Si_3 (D_{8m}), sem transformação de fase da temperatura ambiente até o ponto de fusão, e seus parâmetros de rede são $a=0,959$ nm e $c=0,487$ nm, possuindo 20 átomos de Mo e 12 átomos de Si na célula unitária (AKINC et al., 1999; CHU et al., 1999; MEYER; THOM; AKINC, 1999; MITRA et al., 2006; SCHNEIBEL et al., 1999; SUMMERS et al., 2000; YAMAGUCHI; INUI; ITO, 2000; YOSHIMI et al., 2001; YOSHIMI et al., 2002).

Os coeficientes de expansão térmica, $\alpha_a=5,2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ e $\alpha_c=11,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, são essencialmente dependentes da temperatura como mostra a Figura 4.

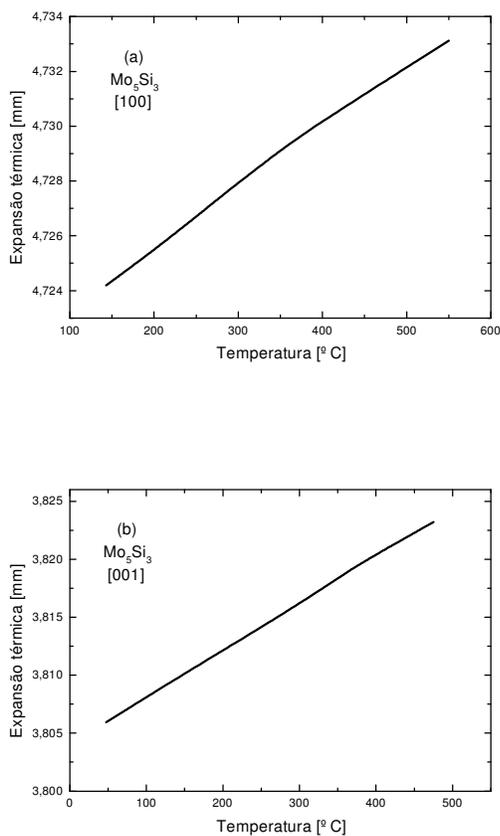


Figura 4 – Expansão térmica como uma função da temperatura para monocristais de Mo_5Si_3 : (a) ao longo do eixo [100] e (b) ao longo do eixo [001] (CHU et al., 1999).

2.1.5 Ligas do sistema Ti-Si-B e características das fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B

O programa de pesquisas do Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional da EEL/USP vem desenvolvendo estudos sobre a estabilidade de fases em ligas dos sistemas Me-Si-B (Me = Metal refratário), Nb-Si-B, Ta-Si-B, V-Si-B, Zr-Si-B e Ti-Si-B, com objetivo de se construir uma base de informações termodinâmicas de forma a inferir sobre estabilidade de fases em sistemas de ordem superior, tanto do ponto de vista experimental quanto da termodinâmica computacional. No decorrer destes estudos identificou-se que, a partir dos estudos da determinação da projeção liquidus e da seção isotérmica (1250°C) do sistema Ti-Si-B, ligas deste sistema possuíam potencial para aplicações estruturais em temperaturas elevadas.

O siliceto de titânio, Ti_5Si_3 , é de grande interesse para aplicações estruturais em altas temperaturas devido a sua excelente combinação de propriedades como alto ponto de fusão (2130 °C), resistência à alta temperatura, baixa massa específica (4,32 g/cm³), boa estabilidade à alta temperatura e excelente resistência à oxidação, em razão da alta concentração de silício, o qual dá origem a uma camada protetora de SiO₂. Ti_5Si_3 policristalino é resistente em temperaturas elevadas, exibindo uma tensão de escoamento de 250 MPa a 1300 °C (LIU et al., 1997; SCHNEIBEL; RAWN, 2004; ZHANG; WU, 1997, 1998; WANG; LIU, 2002).

A estrutura cristalina é hexagonal complexa D8₈ (tipo Mn₅Si₃), com parâmetros de rede $a = 0,7444$ nm e $c = 0,5143$ nm. Sua composição estequiométrica corresponde a 62,5 at.%Ti e 37,5 at.%Si. A célula unitária contém dois sítios distintos de titânio e um sítio de silício: Ti no sítio 4d em (1/3, 2/3, 0); Ti no sítio 6g em (χ_{Ti} , 0, 1/4); Si no sítio 6g em (χ_{Ti} , 0, 1/4) (RODRIGUES et al., 2006; WILLIAMS et al., 2000; ZHANG; WU, 1997, 1998).

Assim como outros intermetálicos, a séria fragilidade à temperatura ambiente impede Ti_5Si_3 de aplicações industriais como material estrutural (WANG; LIU, 2002; ZHANG; WU, 1998). Contudo, a alta dureza, a forte ligação atômica covalente e a excelente estabilidade em alta temperatura fazem do Ti_5Si_3 um excelente candidato como uma fase de reforço em materiais compósitos, com a finalidade de elevar a resistência ao desgaste (WANG; LIU, 2002).

A fase Ti_5Si_3 apresenta um comportamento anisotrópico em sua expansão térmica (Figura 5). Valores experimentais da razão dos coeficientes de expansão térmica (CETs) nas direções cristalográficas c e a variam de 2,3 a 2,9. Em policristais, a expansão térmica anisotrópica resulta em tensões internas durante aquecimento ou resfriamento que podem dar origem a microtrincas ou maclas de deformação (RODRIGUES et al., 2006; SCHNEIBEL; RAWN, 2004; ZHANG; WU, 1997).

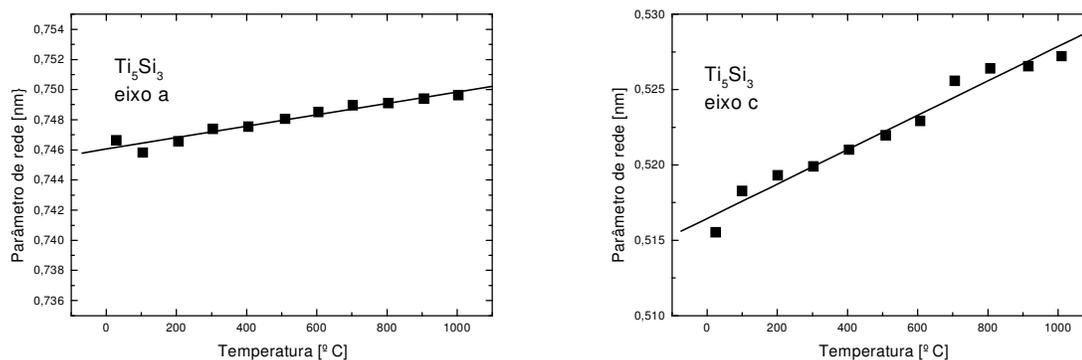


Figura 5 – Parâmetros de rede de Ti_5Si_3 como função da temperatura (ZHANG; WU, 1997).

A expansão térmica na direção c pode ser reduzida por dois modos diferentes. Primeiro, formando liga ternária com átomos maiores que o Ti, sendo provável que ocupem os sítios de Ti maiores (os sítios não-encadeados 6g). Como consequência, as cadeias de Ti são estendidas, o desarranjo estrutural é reduzido, e o CET na direção c diminui. De outra

forma, ligas com átomos menores que o Ti, provavelmente ocupem os sítios de cadeia 4d, contribuindo para redução do desarranjo e como consequência, o CET na direção c diminui. A redução na anisotropia do CET torna-se mais pronunciada com o aumento da concentração de elementos de liga e aumento da diferença de tamanho atômico (SCHNEIBEL; RAWN, 2004).

No que se refere ao sistema Ti-Si-B, estudos realizados por Ramos (RAMOS, 2001; RAMOS et al., 2004) relatam a existência de uma nova fase intermetálica com composição Ti_6Si_2B . Observou-se que a 1250 °C esta fase se equilibra diretamente com Ti_{ss} , TiB e Ti_5Si_3 . Sua estrutura cristalina é hexagonal do tipo Ni_6Si_2B com parâmetros de rede $a = 0,68015$ nm e $c = 0,33377$ nm (RAMOS et al., 2004; RODRIGUES et al., 2006). Quanto à expansão térmica, ela é considerada isotrópica ($\alpha_c/\alpha_a \cong 1$) (Figura 6). A existência do campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$ motiva a realização de estudos para avaliação do potencial de ligas formadas por estas duas fases para aplicações em altas temperaturas e aplicações onde a resistência ao desgaste seja necessária.

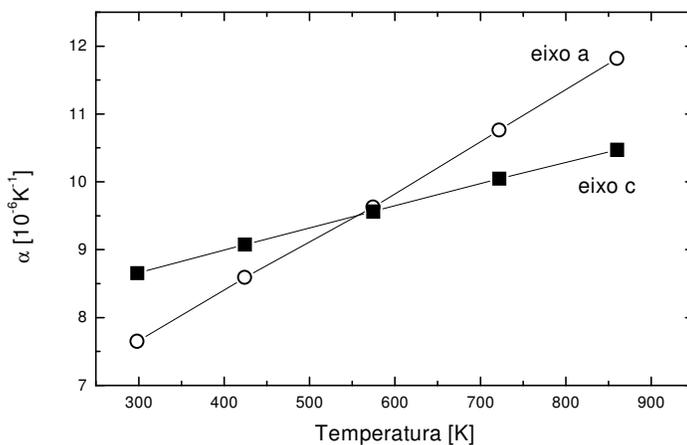


Figura 6 – Coeficientes de expansão térmica da fase Ti_6Si_2B como função da temperatura (RODRIGUES et al., 2006)

De uma forma geral, as propriedades mecânicas dos intermetálicos podem variar intensamente com a fração volumétrica, forma e composição das fases presentes na microestrutura (CHU et al., 1999; DUCOURTHIAL; BOUCHAUD; CHABOCHE, 2000; JOHNSON, 1999; KOCH, 1998; LASALMONIE, 2006; LIU, 1995; LIU et al., 1997; MISHIMA et al., 1996; SAUTHOFF, 2000; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996).

As propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos intermetálicos estão resumidas na Tabela 2 (WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996).

Tabela 2 – Propriedades físicas e mecânicas de fases intermetálicas.

Fase	Ti₃Al	TiAl	Al₃Ti	MoSi₂	Ni₃Al	NiAl
Temperatura de fusão (estequiométrica) (°C)	1680	1480	1350	2020	1397	1638
Massa específica (g/cm ³)	4,1-4,7	3,8-4,0	3,4-4,0	6,2	7,4	5,9
Coefficiente de expansão térmica 23-1000 °C (10 ⁶ /°C)	12	11	12-15	8,5	16	14-15
Módulo de Young (GPa)	120-145	160-175	215	380-440	200	190
Tensão de escoamento a temperatura ambiente (MPa)	700-990	400-775	120-425	200-400	200-900	175-300
Alongamento a temperatura ambiente (%)	2-10	1-4	0,1-0,5	<1	1-54	0-6
Provável temperatura máxima de uso (°C)	600-700	600-850	<1000	>1200	800-1150	800-1250

(WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996)

Nos últimos anos, se observou que a fragilidade em vários intermetálicos contendo Al, Si e Ti pode ser induzida pela presença de vapor de água no ar ambiente. Na verdade, o que ocorre é um processo de fragilização por hidrogênio, onde elementos reativos das ligas intermetálicas reagem com o vapor de água produzindo hidrogênio atômico que é levado para

o interior do material acarretando fraturas do tipo intergranular. Este problema pode ser superado através da adição de elementos de liga, controle microestrutural ou controle das condições superficiais (LIU, 1995; LIU et al, 1997; PFAENDTNER et al., 1999; PIKE; LIU, 2000; YE, 2000; STOLOFF; LIU; DEEVI, 2000).

Os coeficientes de expansão térmica (CET), a condutividade térmica e o módulo de elasticidade de compostos intermetálicos são propriedades importantes que devem ser avaliadas. A expansão térmica determina as tensões que possivelmente devem surgir durante o resfriamento para estes compostos de alto ponto de fusão, crucial para a preparação de amostras livres de defeitos. O módulo de elasticidade geralmente reflete a coesão do cristal. Entretanto, a alta condutividade térmica e baixos coeficientes de expansão térmica resultam em baixos gradientes térmicos e reduzem a intensidade de tensões termicamente induzidas (FROMMEYER; DERDER, 1997; RODRIGUES et al, 2006; ZHANG; WU, 1997).

Alguns intermetálicos apresentam uma dependência anormal do limite de escoamento com a temperatura caracterizada pelo aumento de resistência com o aumento da temperatura, podendo resultar em uma alta resistência mecânica até próximo à temperatura de fusão (CAILLARD, 1995). Este efeito permite uma combinação de alta resistência em alta temperatura e boa tenacidade à fratura em baixa temperatura em alguns materiais para aplicações industriais (CAILLARD, 2001; YOO et al., 1993).

O efeito anômalo relativo ao limite de escoamento de algumas ligas intermetálicas pode ser observado em diversas situações, sendo difícil estabelecer uma lei que permita uma interpretação clara e exata. Não é um efeito associado somente com a atividade de superdiscordâncias, sendo também observado em intermetálicos nos quais somente discordâncias ordinárias são ativadas e em ligas desordenadas como CuAl, aços e em metais puros como berílio, titânio e zircônio. Essa anomalia também tem sido associada a transições de fase em alguns casos, como em Cu₃Au, em que o limite de escoamento aumenta acima da

temperatura de transição ordem-desordem e, então, diminui abruptamente. Entretanto, é possível encontrar duas situações diferentes em que a origem da anomalia tem sido claramente estabelecida por meio de mecanismos vinculados ao fenômeno do escorregamento com desvio e com mecanismos de difusão em várias ligas (CAILLARD, 2001).

No que diz respeito à fluência, a Figura 7 compara o comportamento em fluência de vários silicetos a 1200 °C, incluindo silicetos de molibdênio e seus compósitos, compósitos de silicetos de tungstênio e molibdênio, silicetos de cromo e suas variantes, e silicetos de titânio. A análise indica que a resistência à fluência varia com as condições de processamento e a microestrutura resultante e, particularmente, com o tamanho de grão. Entre todos os compostos apresentados na Figura 7, MoSi₂ com 50% de Si₃N₄ aparece como o melhor material com baixas taxas de fluência (SADANANDA et al., 1999). Entretanto, a presença de 20% de TiB melhora o comportamento em fluência da fase Ti₅Si₃.

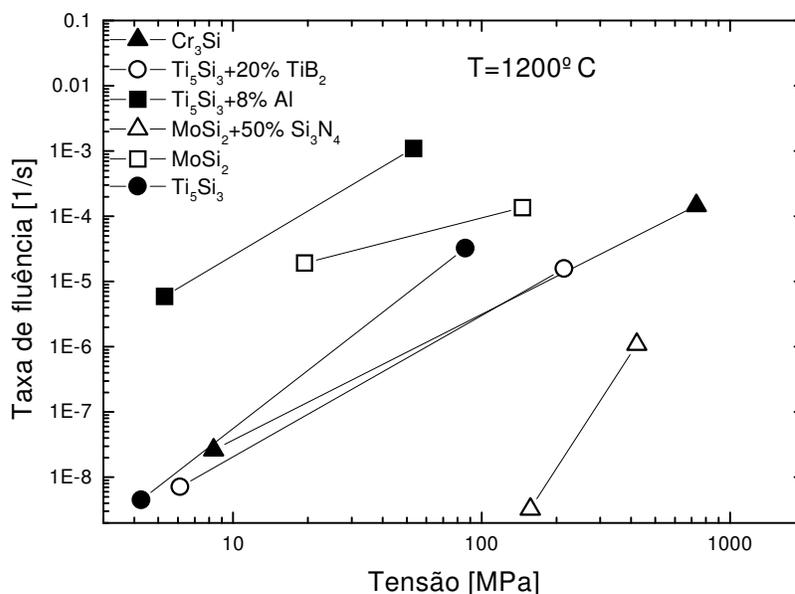


Figura 7 – Comparação do comportamento em fluência de vários silicetos a 1200 °C (SADANANDA et al., 1999).

2.2 Mecanismos de otimização microestrutural

Com base nas principais características das fases ou ligas intermetálicas apresentadas, inúmeros esforços têm sido realizados visando à otimização dessas propriedades nesta classe de materiais (LIU, 1995). Estudos demonstraram que a presença de duas ou três fases, o controle microestrutural, a fração volumétrica e a técnica de fabricação são fatores que influenciam significativamente nas propriedades dos intermetálicos (MISHIMA et al., 1996).

Duas das técnicas mais utilizadas para a otimização das propriedades dos intermetálicos são a adição de pequenas quantidades de elementos de liga e a formação de compósitos à base de matriz intermetálica com uma fase metálica mais dúctil ou mais resistente, dependendo dos valores que se deseja obter. A fase de reforço pode ser introduzida como “dispersóide” ou precipitado, que pode ser distribuída descontinuamente como partículas discretas ou contínuas na forma de fibras ou ainda com morfologia lamelar (SAUTHOFF, 2000).

A adição de elementos de ligas como B, Re, Al, Nb, e C tem sido avaliada para a melhoria das propriedades dos intermetálicos. Vários estudos têm sido realizados em relação à adição de boro em ligas do sistema Mo-Si (AKINC et al., 1999; CHOE et al., 2001; SCHNEIBEL; KRAMER; EASTON, 2002; SUMMERS, 2000; SUPATARAWANICH; JOHNSON; LIU, 2004; YANG; CHANG, 2005). Os resultados, em geral, têm sido animadores, sendo que uma melhora na resistência à oxidação dessas ligas tem sido reportada. A Figura 8 ilustra esta melhora, em que a adição de uma pequena quantidade de boro aumentou drasticamente a resistência à oxidação de Mo_5Si_3 em alta temperatura. Estudos

também demonstraram que pequenas adições de carbono em Ti_5Si_3 reduzem a anisotropia da expansão térmica e aumenta a resistência à oxidação (WILLIAMS et al., 2000).

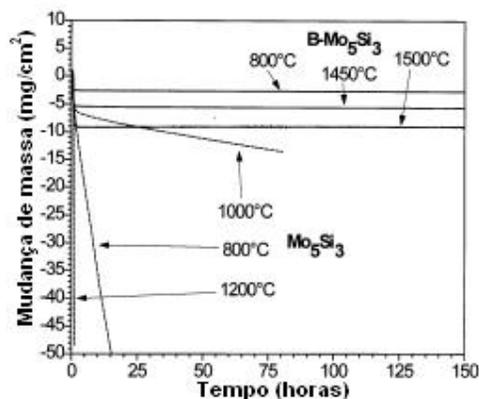


Figura 8 – Oxidação isotérmica de Mo_5Si_3 não dopado e de Mo_5Si_3 dopado com boro (Mo-16,1Si-1,2B % peso) de 800 a 1500 °C em fluxo de ar (AKINC et al., 1999).

Sharif et al. (2001) adicionaram Re, Al e Nb ao $MoSi_2$ com o intuito de obter uma melhora na ductilidade a temperatura ambiente e na resistência em temperaturas acima de 1200 °C. Resultados demonstram que em relação à dureza a temperatura ambiente, a adição de 2% Al diminui a dureza de 899 para 743 Hv e a adição de 2,5% Re aumenta a dureza para 1039 Hv (Figura 9). A adição de 2% Al diminui a temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) para valores abaixo da temperatura ambiente e aumenta sua resistência a 1600 °C de 14 para 55 MPa. Entretanto, 1% Re aumenta o limite de escoamento para 670 MPa a 25 °C, e para 170 MPa a 1600 °C (Figura 10). A adição de 1% Nb apresentou efeito semelhante ao Al em relação a microdureza, diminuiu a TTDF para valores abaixo da temperatura ambiente e aumentou o limite de escoamento para 143 MPa a 1600°C.

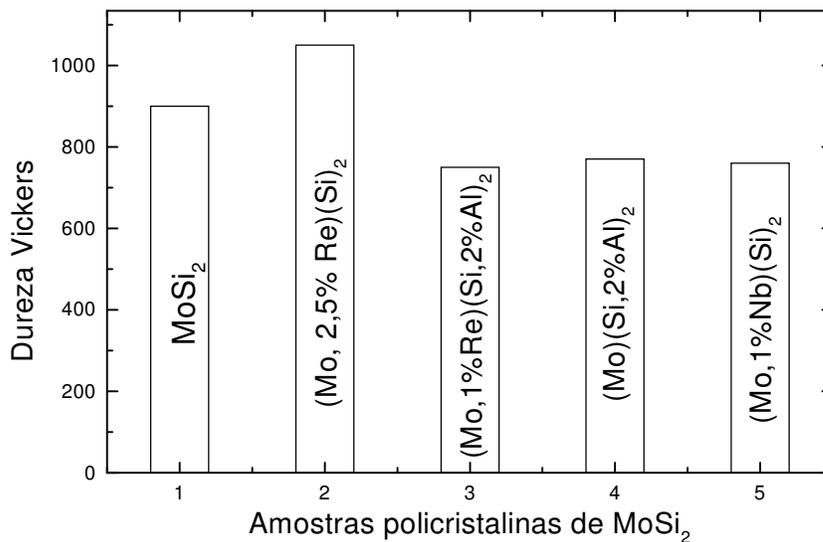


Figura 9 – Valores de dureza Vickers para amostras policristalinas de MoSi₂ e ligas com adição de Re, Al e Nb (SHARIF et al., 2001).

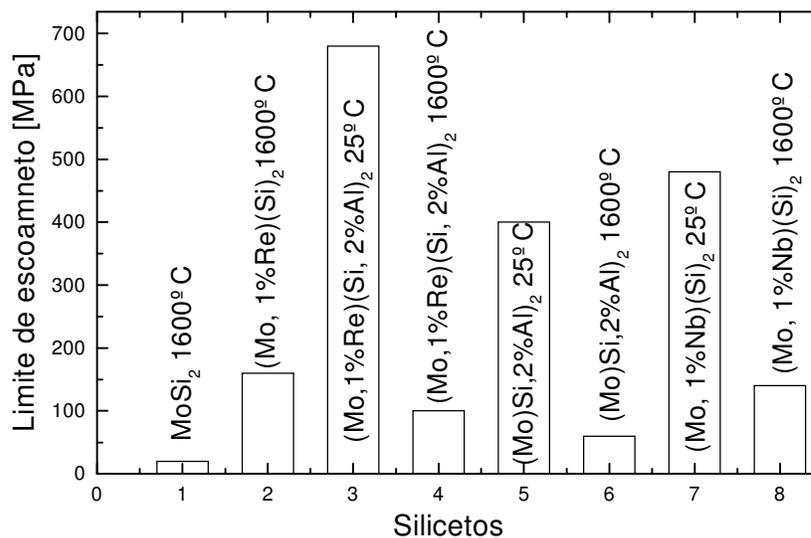


Figura 10 – Efeitos da adição de elementos de liga na resistência do MoSi₂ a 25 °C e a 1600 °C (SHARIF et al., 2001).

A adição de uma pequena quantidade de metais de transição, em particular V, Nb, Cr, com um controle cuidadoso da microestrutura, podem melhorar as propriedades de ligas do sistema Ti-Al, tais como resistência mecânica, resistência à fluência, ductilidade, e tenacidade (SAUTHOFF, 2000).

As principais justificativas para as discussões apresentadas, consistem no fato de que, a perfeita compreensão e identificação dos principais aspectos relativos ao estudo dos intermetálicos quanto as características metalúrgicas, a influência das condições de carregamento e das condições ambientais, constituem-se em um conjunto básico de informações para a seleção e o desenvolvimento adequado de novos materiais.

Nesse contexto, pretende-se caracterizar as microestruturas e a respectiva relação com o comportamento mecânico de um conjunto de ligas do sistema Ti-Si-B.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas experimentais (Figura 11):

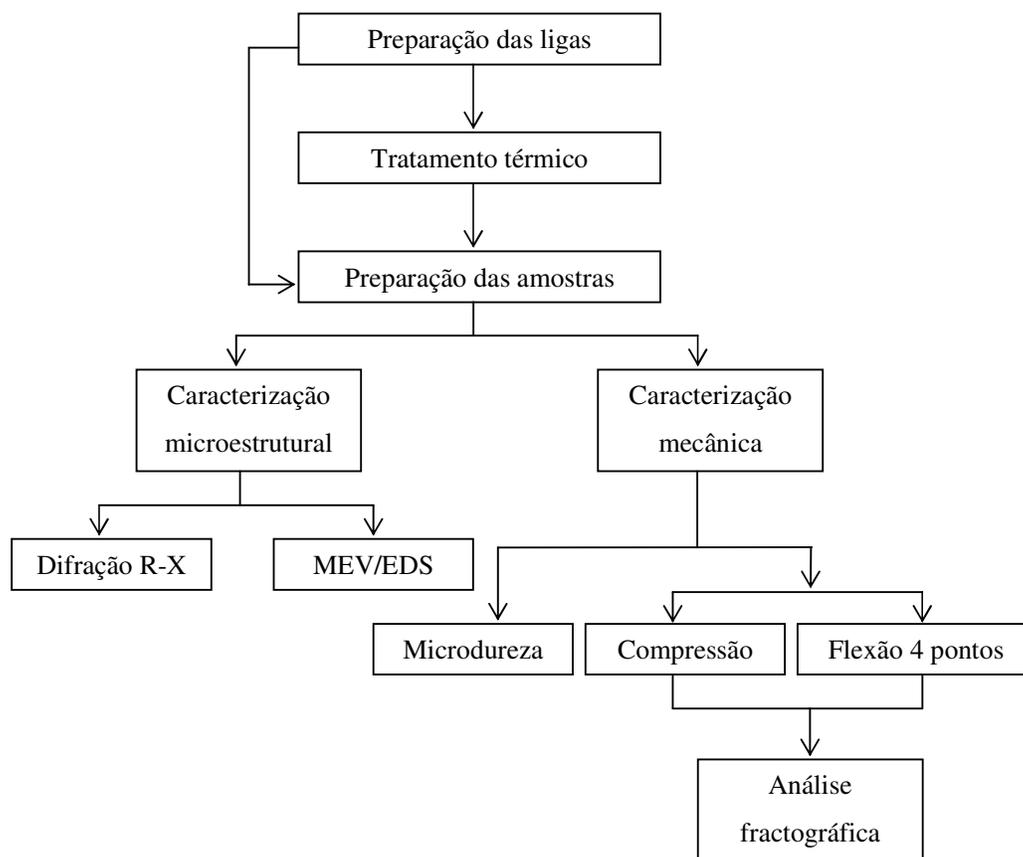


Figura 11 – Fluxograma demonstrativo das etapas experimentais.

3.1 Preparação das ligas

As matérias-primas utilizadas, Ti (mín. 99,80% - peso), Si (mín. 99,98% - peso) e B (mín. 99,50% - peso) foram pesadas em balança analítica de precisão 0,0001g. Os elementos foram fundidos em forno a arco (FLÜKINGER) (Figura 12) sob atmosfera de argônio (99,999% - peso), utilizando cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio e um *getter* de titânio. Todas as ligas foram submetidas de 4 a 5 etapas de fusão no sentido de produzir ligas homogêneas. No cadinho, o boro foi coberto por silício e ambos foram cobertos por chapas de titânio, evitando-se o contato direto entre o arco e o boro, minimizando-se as perdas de massa durante a fusão, as quais não excederam 1% em peso. A Tabela 3 apresenta a composição nominal das ligas estudadas.

Tabela 3 – Composição nominal (%at.) das ligas.

Liga	Ti	Si	B
1	100	-	-
2	94	4	2
3	85	10	5
4	79	14	7
5	70	20	10
6	66,7	22,2	11,1

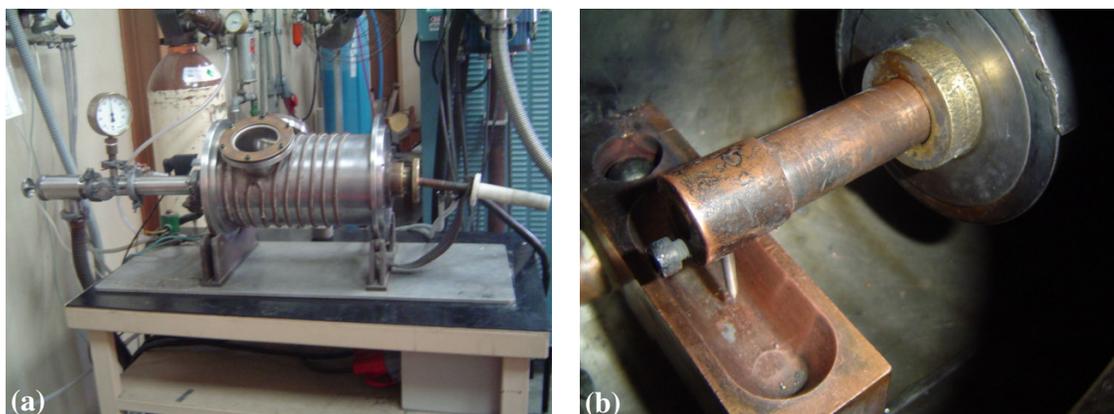


Figura 12 – a) Forno a arco FLÜKINGER; b) Detalhe do forno a arco: cadinho de cobre e eletrodo de tungstênio.

3.2 *Tratamentos térmicos*

No sentido de produzir microestruturas de equilíbrio, as amostras no estado bruto de fusão, foram encapsuladas sob atmosfera de argônio de alta pureza (99,999% - peso), em tubos de quartzo, e tratadas termicamente a 1200 °C por 62h, 133h e 200h em um forno tubular LINDBERG/BLUE-M (Figura 13a) com elementos resistivos de MoSi_2 . As amostras, para a confecção de corpos-de-prova para ensaios mecânicos, foram tratadas em um forno elétrico modelo MAITEC-1650 (Figura 13b) com elementos resistivos de MoSi_2 . Ao final do tratamento, as ligas foram resfriadas imediatamente em água à temperatura ambiente. Durante os tratamentos térmicos foi utilizada uma pressão de argônio próxima de 2,5 kgf/cm^2 para minimizar a evaporação dos componentes da ligas.



Figura 13 – a) Forno tubular LINDBERG/BLUE-M; b) Forno elétrico MAITEC-1650.

3.3 Preparação das amostras

Para as análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise (EDS) e microdureza, as amostras foram preparadas segundo as técnicas convencionais de metalografia: embutimento à quente, lixamento manual com as lixas à base de SiC, na seqüência 220, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200#, e polimento com o auxílio de uma suspensão de sílica coloidal OP-S. Para as análises via difratometria de raios X (DRX), foi feito pó das amostras quebrando-as em um pilão, em seguida, em um graal de ágata e, por fim, passando-as por uma peneira.

Para os ensaios mecânicos, para cada corpo-de-prova (cdp) foram pesadas três amostras de 15g cada. Essas amostras foram fundidas em um forno a arco, de 8 a 10 etapas de fusão e, em seguida, as três amostras foram refundidas juntas obtendo assim um lingote de aproximadamente 45g. Os lingotes foram tratados termicamente a 1200 °C por 133h. Foram utilizadas duas técnicas para obtenção dos cdp_s: (i) usinagem, para os cdp_s de compressão da

liga 1; e (ii) eletroerosão a fio, para os cdp_s de compressão das ligas 4, 5 e 6 e para os cdp_s de flexão das ligas 3, 4, e 6.

Os cdp_s possuem as seguintes características: formato cilíndrico de dimensões 22,5 x 9,0 mm para os ensaios de compressão; seção retangular de 4,0 x 3,5 mm e 51 mm de comprimento para os ensaios de flexão em quatro pontos. Visando à minimização de defeitos superficiais e as extremidades perfeitamente paralelas, os cdp foram lixados com lixas de 180 a 600 # e polidos com solução OP-S.

A técnica de eletroerosão, também conhecida como Usinagem por Descargas Elétricas (*Electrical Discharge Machining* - EDM), é utilizada para dar forma a metais de alta dureza ou quando não é possível a usinagem pelas técnicas tradicionais. Porém, sua utilização só é possível se o material for condutor elétrico.

Ela consiste na aplicação de uma diferença de potencial (em corrente contínua) entre um eletrodo, que pode ser uma placa ou um fio, e a peça de trabalho. Eles são separados por uma pequena distância denominada *gap*, por onde circula o fluido dielétrico. Através de rápidas séries de descargas elétricas repetitivas entre o eletrodo e a peça, pequenas quantidades de metal são removidas da peça e retiradas pelo fluxo contínuo do fluido. As descargas repetitivas criam um conjunto de crateras na peça até que a forma final seja obtida. Dependendo da intensidade da corrente aplicada, a temperatura na região de descarga elétrica pode chegar a até 12.000 °C (ENGINEERS EDGE, 2007; WIKIPÉDIA, 2006; WISEGEEK, 2007).

Os cdp_s foram preparados na empresa Lumatech Eletroerosão a Fio, sediada em Campinas-SP.

3.4 Caracterização microestrutural

As fases presentes nas ligas foram identificadas com o auxílio de técnicas de MEV, EDS e DRX.

As imagens via MEV foram obtidas em um equipamento LEO modelo 1450VP (Figura 14), no modo elétrons retro-espalhados (BSE), usando uma tensão de aceleração de 15 kV. Para as microanálises foi utilizado um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), marca Oxford INCA Energy, com distância de trabalho $WD = 15$ mm, utilizando padrões internos (eletrônico), em termos de Ti e Si, para auxiliar na identificação das fases nas microestruturas.



Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura LEO modelo 1450VP.

A caracterização por DRX foi feita à temperatura ambiente, com amostras em forma de pó, em um equipamento marca SEIFERT modelo ISODBYEFLEX 1001 (Figura 15a) sob radiação $CuK\alpha$ usando filtro de Ni e em um equipamento marca SHIMADZU modelo XRD-6000 (Figura 15b) sob radiação $CuK\alpha$ usando monocromador de grafite. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo (2θ) variando de 10 a

90 °, passo angular de 0,05 ° e tempo de contagem por ponto de 2s. As fases presentes foram identificadas por simulação do espectro de difração utilizando o programa PowderCell (KRAUS; NOLZE, 1996) e as informações reportadas por Villars e Calvert (1991).



Figura 15 – a) Difratorômetro de raios X SEIFERT modelo ISODBYEFLEX 1001; b) Difratorômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD-6000.

3.5 Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas das ligas foram avaliadas por meio de medidas de microdureza Vickers, ensaios de compressão e flexão em quatro pontos, à temperatura ambiente, para as ligas tratadas termicamente por 133h.

Medidas de microdureza foram realizadas no estado bruto de fusão e nas ligas tratadas termicamente, com uma carga de 100 gf e tempo de impressão de 30 segundos, utilizando um Microdurômetro 2004-Buehler, com base na norma ASTM E384-89 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997), ao longo da seção transversal das amostras. Os ensaios de compressão e flexão foram realizados em uma máquina servo-hidráulica MTS (Figura 16) com capacidade 250 kN. Um extensômetro foi adaptado de modo a captar o deslocamento de cada cdp ensaiado.



Figura 16 – MTS - Máquina universal de ensaios.

Os testes de compressão foram realizados com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min, conforme norma ASTM E9-89a (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997). Para a flexão em quatro pontos utilizou-se distância entre os apoios de 40 mm e velocidade de 0,5 mm/min com base na norma E855-90 (AMERICAN SOCIETY

FOR TESTING AND MATERIALS, 1997). As amostras fraturadas foram analisadas via MEV no modo elétrons secundários (BSE).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização microestrutural

4.1.1 Ligas no estado bruto de fusão

A Figura 17 apresenta a projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B na região rica em Ti (Ramos et al., 2004), onde estão indicadas as composições das ligas estudadas.

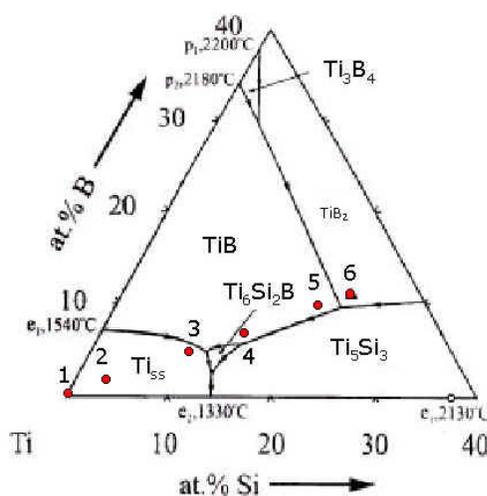


Figura 17 – Projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B na região rica em Ti (RAMOS et al., 2004). As marcas (●) representam a composição nominal de cada liga estudada.

Na microestrutura do estado bruto de fusão foi possível observar, por MEV/BSE, a presença de duas fases na liga 2 (94Ti-4Si-2B) (Figura 18). Por análises de EDS e DRX (Figura 19), identificou-se que Ti_{55} constitui a matriz e a segunda fase é composta por TiB. Tendo em vista a baixa solubilidade do Si tanto em Ti_{55} quanto em TiB, é provável a

existência na microestrutura, em pequena quantidade, de alguma fase rica em Si, provavelmente Ti_6Si_2B com base na Figura 17. Entretanto, esta fase não foi observada dentro do limite de resolução (MEV) empregado.

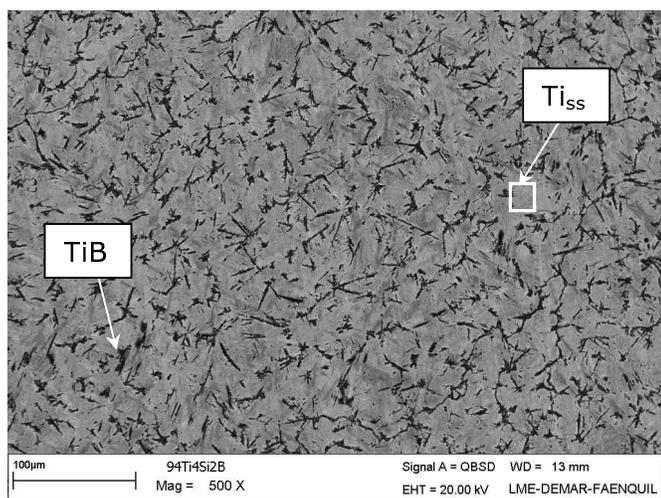


Figura 18 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B no estado bruto de fusão.

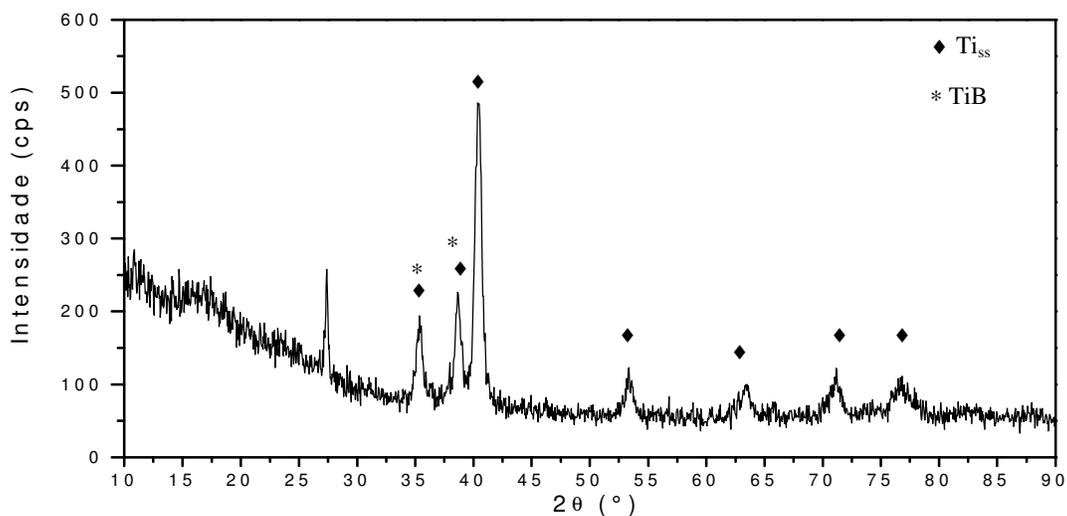


Figura 19 – Difratograma da liga 94Ti-4Si-2B no estado bruto de fusão.

A liga 3 (85Ti-10Si-5B) (Figuras 20 e 21) apresentou duas fases distintas e uma matriz eutética muito fina. Com base na Figura 17, ocorre a precipitação primária de Ti_{SS} ,

seguida da precipitação simultânea de Ti_{ss} e TiB e a formação de um eutético fino na última região a solidificar. Este eutético, que constitui a matriz, deve ser formado por $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$.

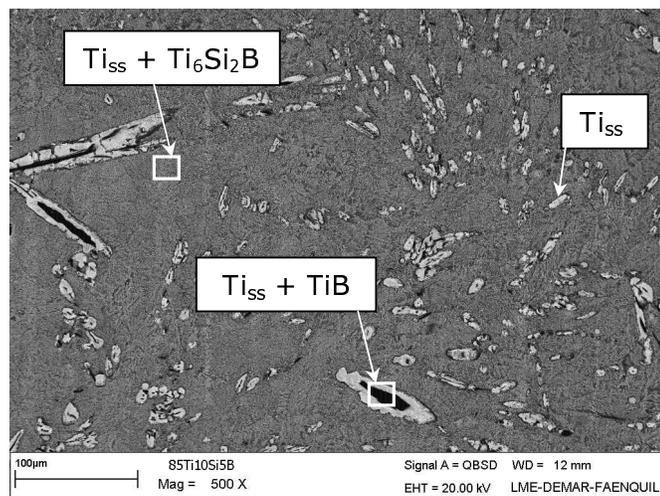


Figura 20 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão.

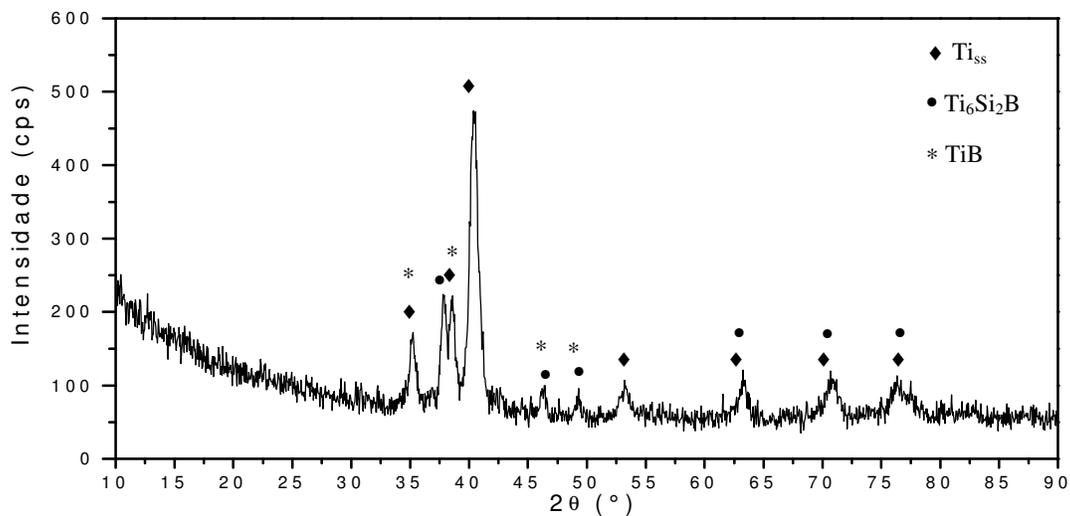


Figura 21 – Difratograma da liga 85Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão.

A microestrutura da liga 4 (79Ti-14Si-7B) (Figura 22), no estado bruto de fusão, apresenta três fases distintas. Os dados de EDS e DRX (Figura 23) permitiram identificar as

fases Ti_{ss} , Ti_6Si_2B e TiB , presente em menor quantidade. Observa-se a presença clara do eutético formado por $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$.

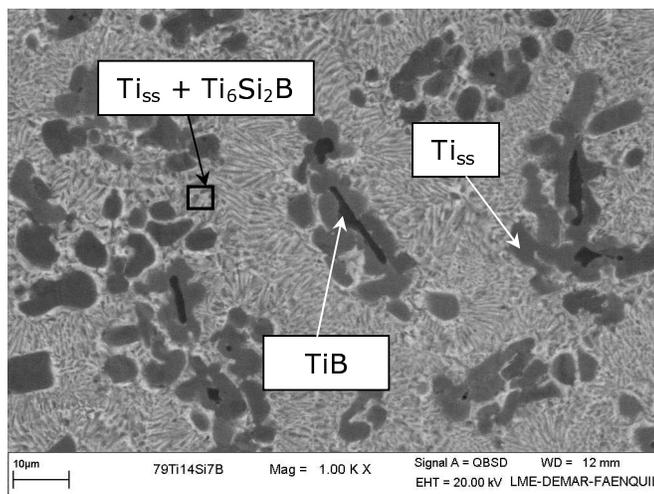


Figura 22 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B no estado bruto de fusão.

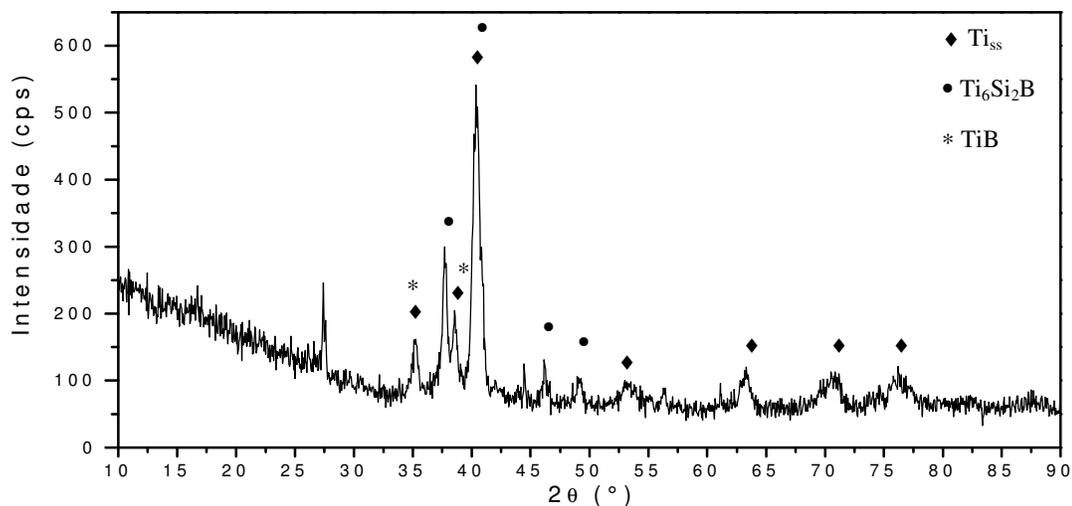


Figura 23 – Difratograma da liga 79Ti-14Si-7B no estado bruto de fusão.

A liga 5 (70Ti-20Si-10B) (Figura 24) mostra a presença de quatro fases na microestrutura. As análises via EDS e DRX (Figura 25) permitiram identificar as fases, TiB , Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B e Ti_{ss} . A análise via DRX também identificou a fase TiB_2 , possivelmente devido a um deslocamento da composição nominal. Porém, esta fase não foi observada, pois

existe uma grande dificuldade de distinção entre esta fase e TiB, tendo em vista o pequeno contraste nas imagens via MEV/BSE. As fases TiB e Ti_5Si_3 mostram-se em grandes dimensões. Observa-se, na última região a se solidificar, um eutético fino formado por Ti_{ss} + Ti_6Si_2B .

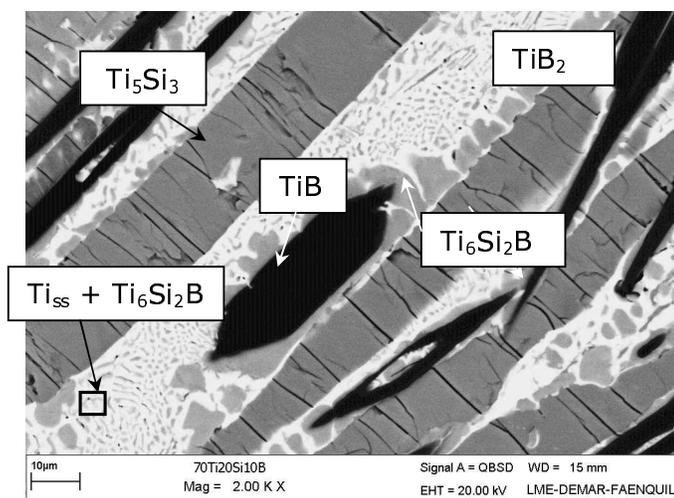


Figura 24 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B no estado bruto de fusão.

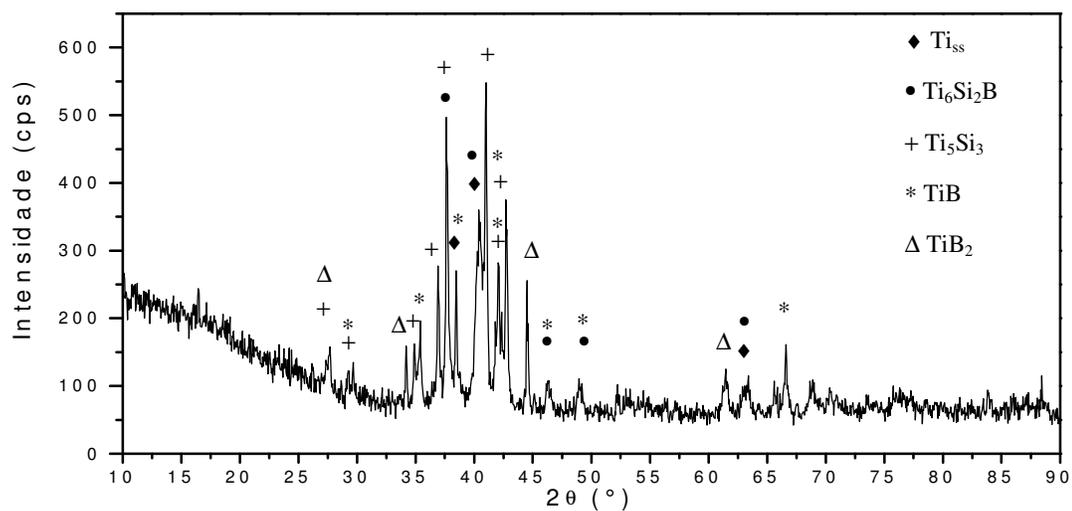


Figura 25 – Difratograma da liga 70Ti-20Si-10B no estado bruto de fusão.

De forma análoga à liga anterior, a liga 6 (66,7Ti-22,2Si-11,1B) (Figura 26) mostrou a presença das fases TiB, Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B e Ti_{ss} , com microestrutura bem semelhante. Com

base na (Figura 17), a fase TiB_2 deveria ter sido formada. Entretanto, estando esta em pequena quantidade, a mesma não seria observada no difratograma de raios X (Figura 27). Também existe uma grande dificuldade de distinção entre esta fase e TiB , tendo em vista o pequeno contraste nas imagens via MEV/BSE.

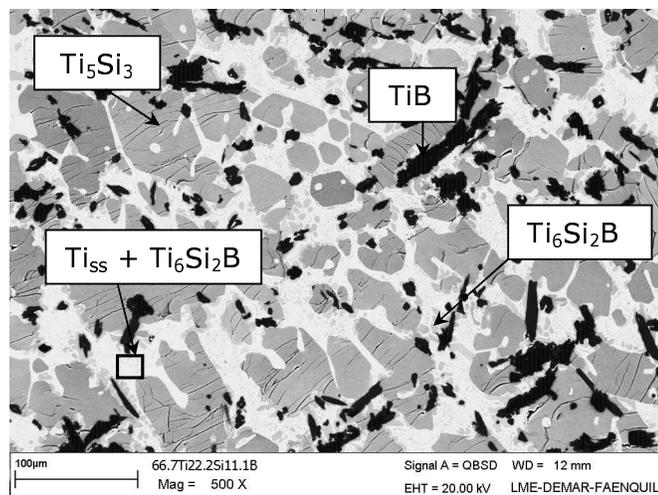


Figura 26 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B no estado bruto de fusão.

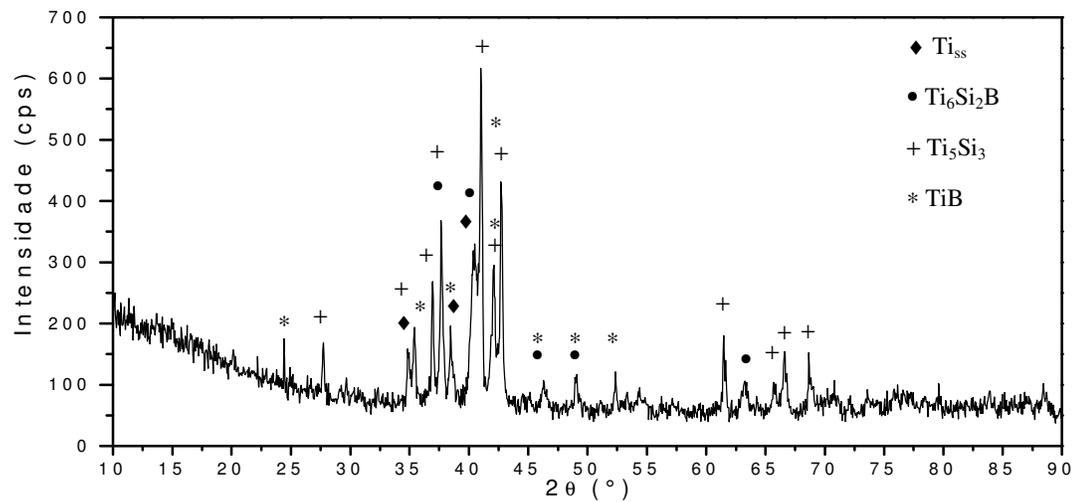


Figura 27 – Difratograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B no estado bruto de fusão.

4.1.2 Ligas tratadas termicamente por 62h

Com o objetivo de obter microestruturas de equilíbrio, as ligas foram tratadas termicamente a 1200 °C, por diferentes períodos de tempo (62, 133 e 200h) definidos com base em outros trabalhos desenvolvidos pelo Grupo Phase na EEL (RAMOS, 2001; RAMOS et al., 2004)

O objetivo inicial previa a realização de apenas um único tratamento por 200h. Entretanto, observou-se que nessas condições, o quartzo utilizado no encapsulamento rompia, submetendo as amostras a uma contaminação ao ar. Então, tratamento foi dividido em três etapas, cada uma correspondendo a aproximadamente um terço do tempo total de 200h.

A Figura 28 mostra a seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B (Ramos, 2001), a área em cinza representa regiões de equilíbrio de fase sem interesse para o presente trabalho.

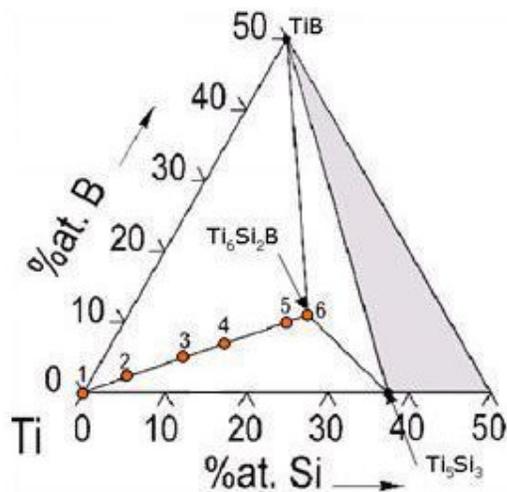


Figura 28 – Seção isotérmica a 1250 °C na região rica em Ti do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2001).

Após tratamento térmico por 62h, foi possível observar claramente na liga 2 (Figuras 29 e 30) a presença de precipitados da fase ternária Ti_6Si_2B , com aparência equiaxial e

precipitados dispersos de TiB, sendo a fase matriz Ti_{ss} . Por ser o campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$ estreito (Figura 28), torna-se muito difícil obter uma liga com a composição dentro deste campo. Assim, a liga em questão tem composição localizada no campo trifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + TiB$, o que justifica a presença dos precipitados de TiB, embora em pequena quantidade. Vale observar que na microestrutura do estado bruto de fusão desta liga a fase Ti_6Si_2B não havia sido detectada.

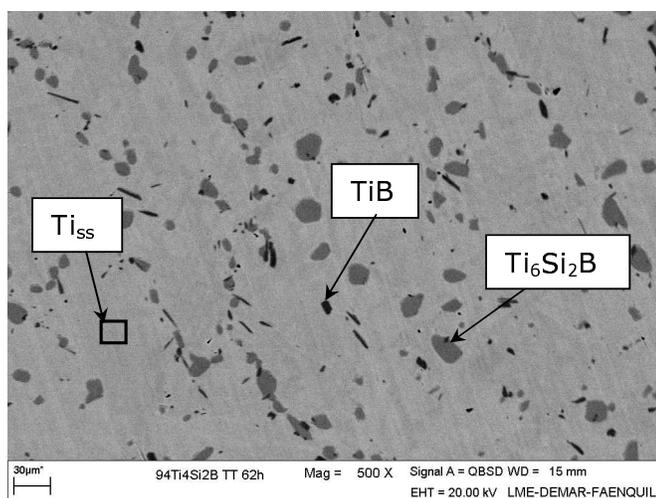


Figura 29 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 62h.

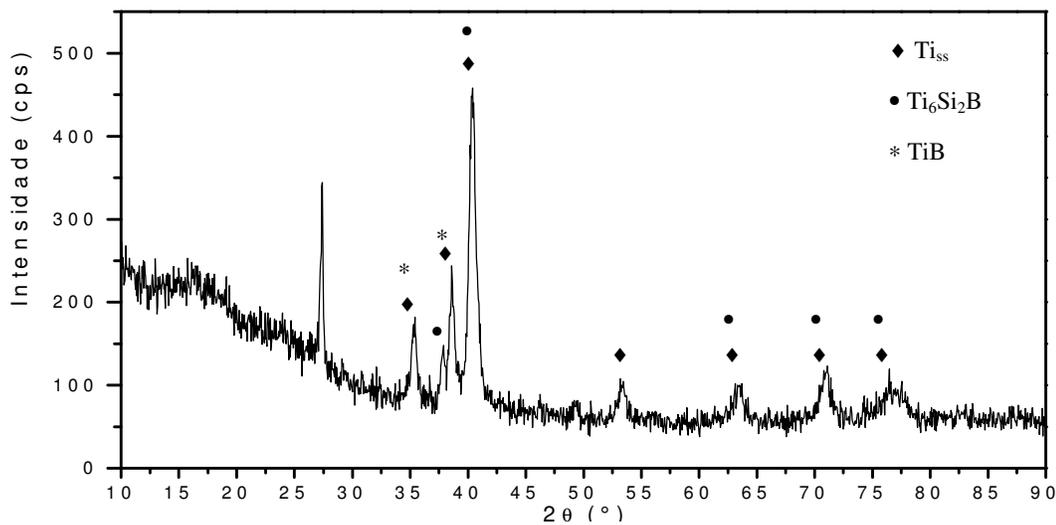


Figura 30 – Difratograma da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 62h.

A liga 3 (Figura 31) apresentou as mesmas fases da liga 2 após tratamento térmico por 62h, ou seja, precipitados de TiB e Ti_6Si_2B e uma matriz de Ti_{ss} (Figura 32), porém, os precipitados de fase ternária aparecem em maior quantidade, como esperado. Novamente, a fase TiB apresenta-se em pequena quantidade, evidenciando que a composição desta liga encontra-se muito próxima ao campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$.

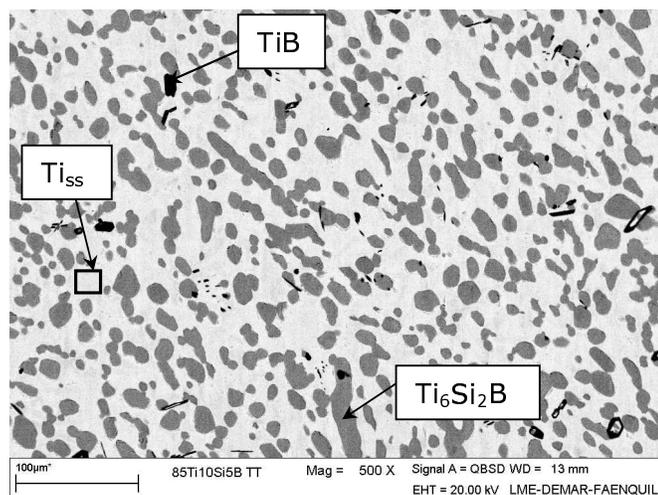


Figura 31 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 62h.

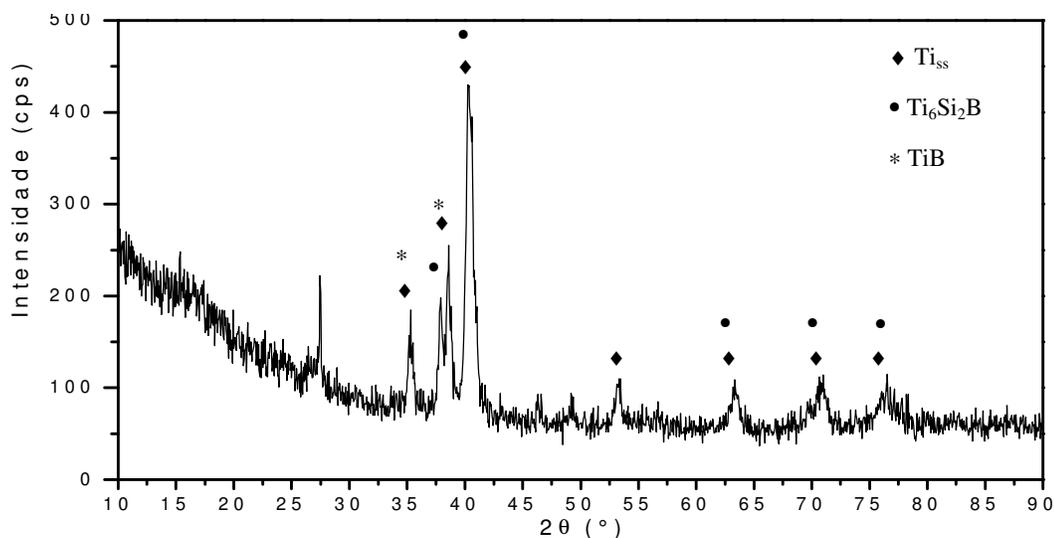


Figura 32 – Difratograma da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 62h.

A Figura 33 mostra uma micrografia da liga 4 após tratamento térmico por 62h. Somente as fases Ti_{ss} e Ti_6Si_2B são observadas na microestrutura com Ti_{ss} constituindo a matriz. Desta forma, ocorreu a dissolução da fase Ti_5Si_3 durante o tratamento térmico. Este resultado indica que esta composição se encontra dentro do campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$, como identificado pela Figura 34.

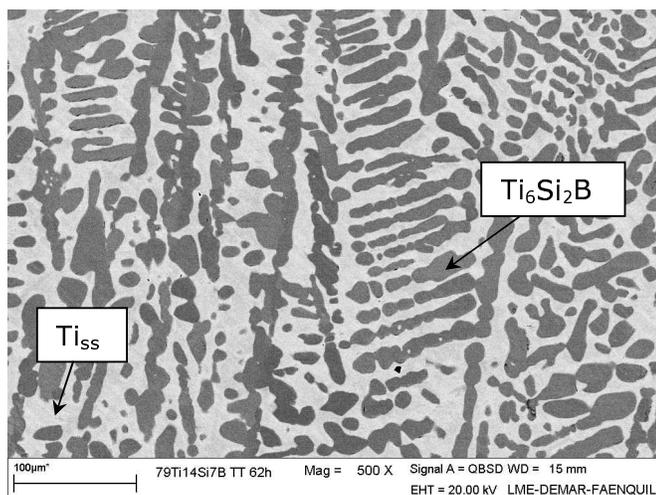


Figura 33 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 62h.

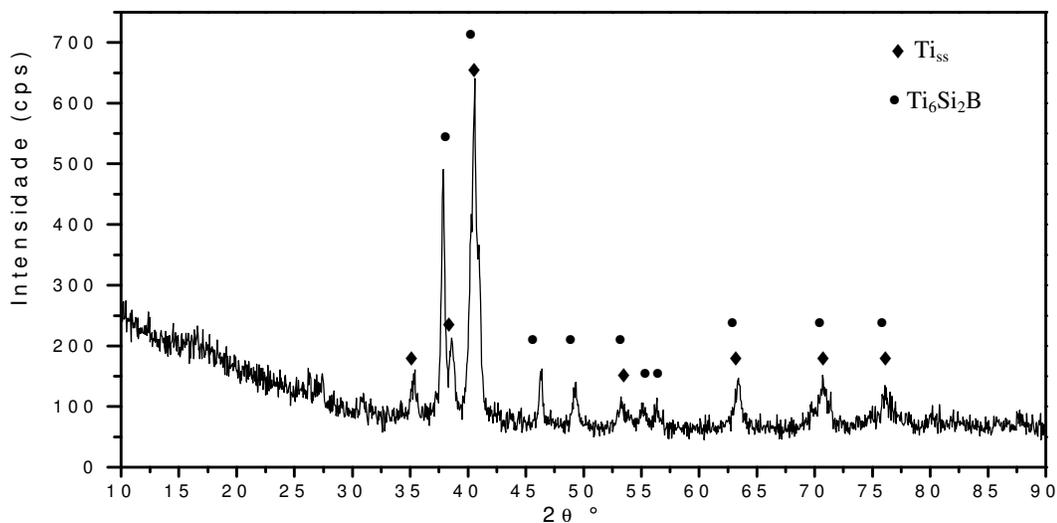


Figura 34 – Difratograma da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 62h.

A liga 5 (Figura 35) mostra a presença das fases Ti_6Si_2B (matriz), Ti_5Si_3 e Ti_{ss} . Análise por DRX (Figura 36) indica a presença de TiB_2 . A comparação com a microestrutura da liga no estado bruto de fusão mostra que ocorreu a dissolução completa da fase TiB , que se apresentava em grandes dimensões, e ainda há a presença de TiB_2 , porém estando em pequena quantidade não foi observada dentro do limite de resolução (MEV) empregado. A presença da fase Ti_5Si_3 , ainda que em pequena quantidade, indica que a composição da liga se encontra no campo trifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$.

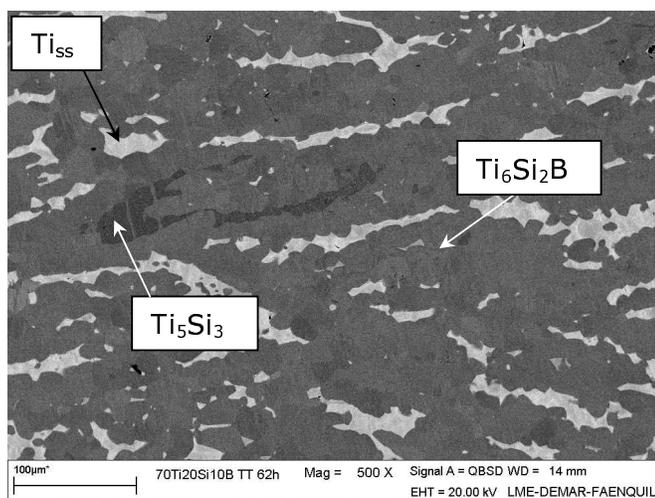


Figura 35– Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 62h.

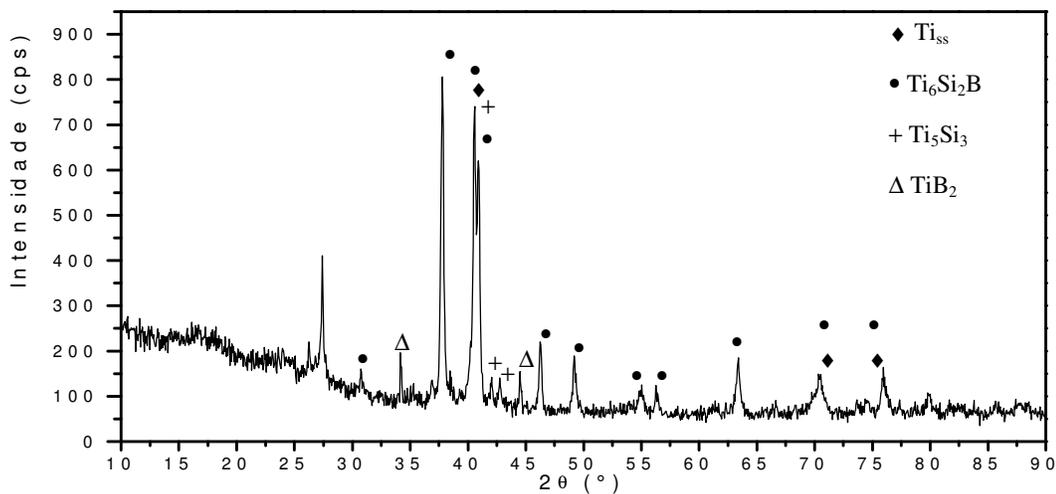


Figura 36 – Difratograma da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 62h.

Apesar da dissolução das fases TiB e Ti_5Si_3 durante o tratamento térmico por 62h da liga 6 (Figura 37), não foi possível equilibrar a microestrutura desta liga, tendo em vista a presença de quatro fases (TiB, Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B e Ti_{ss}) na mesma. Nesta liga era esperado obter uma microestrutura formada apenas pela fase Ti_6Si_2B .

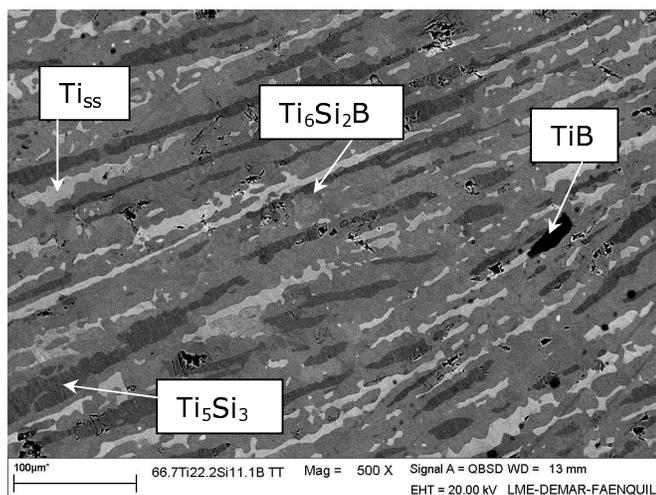


Figura 37 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 62h.

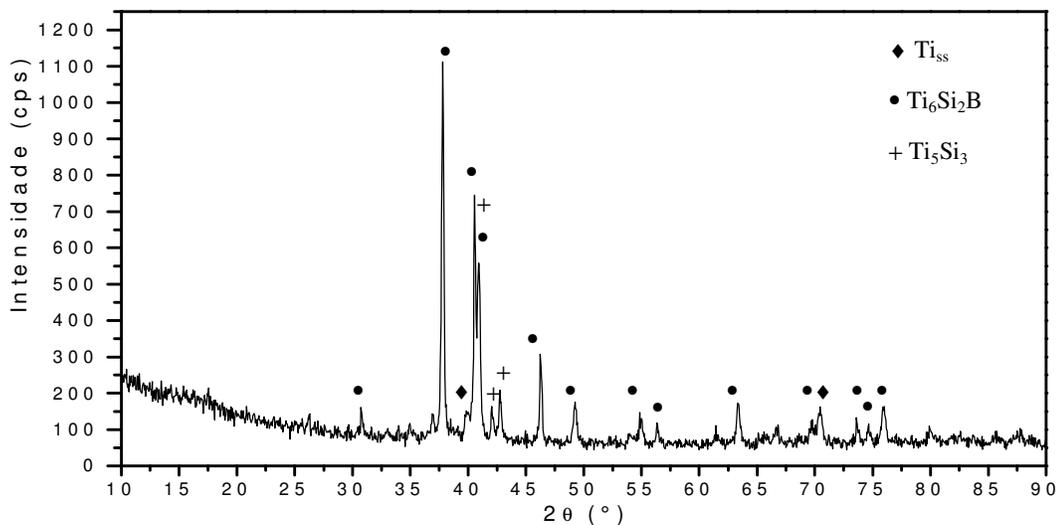


Figura 38 – Difratograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 62h.

4.1.3 Ligas tratadas termicamente por 133h

Após 133h de tratamento térmico, a liga 2 (Figura 39) não apresentou alteração na microestrutura em relação ao tratamento por 62h. Observa-se nessa condição a presença de uma matriz composta por Ti_{ss} com precipitados de Ti_6Si_2B e TiB , o que é confirmado pela difração de raios x (Figura 40). Isto indica que houve um ligeiro deslocamento da composição nominal para o campo trifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + TiB$, conforme a Figura 28.

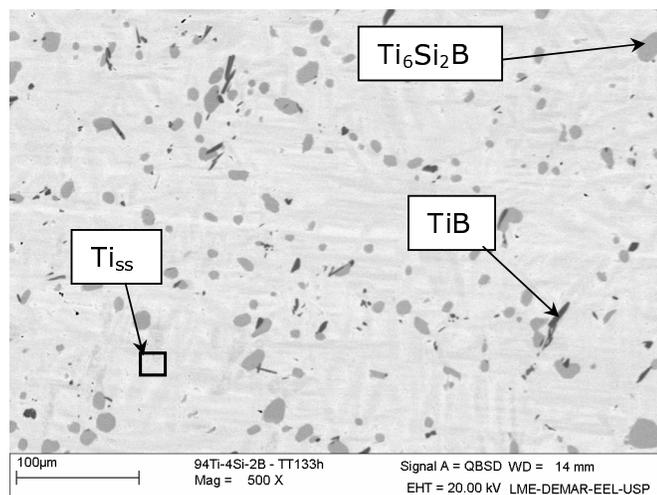


Figura 39 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 133h.

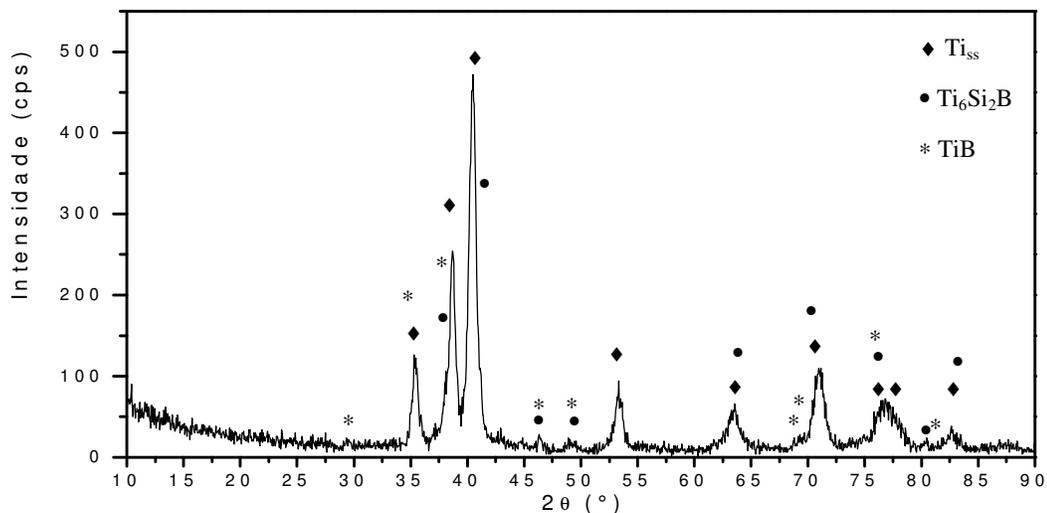


Figura 40 – Difratoograma da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 133h.

Observa-se que, após 133h de tratamento térmico, a liga 3 (Figura 41) apresenta uma microestrutura composta por uma matriz de Ti_{ss} e precipitados de Ti_6Si_2B . Em relação ao tratamento por 62h, não se observa a presença de TiB , evidenciando que a liga se encontra no campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$, conforme o esperado. O difratograma de raios X (Figura 42), além da presença das fases Ti_{ss} e Ti_6Si_2B , acusa também a presença das fases TiO_2 e TiN , provavelmente devido a uma contaminação da amostra pelo ar.

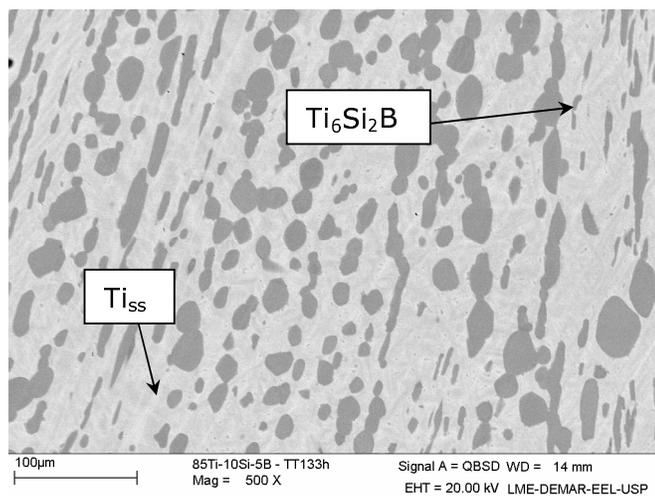


Figura 41 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 133h.

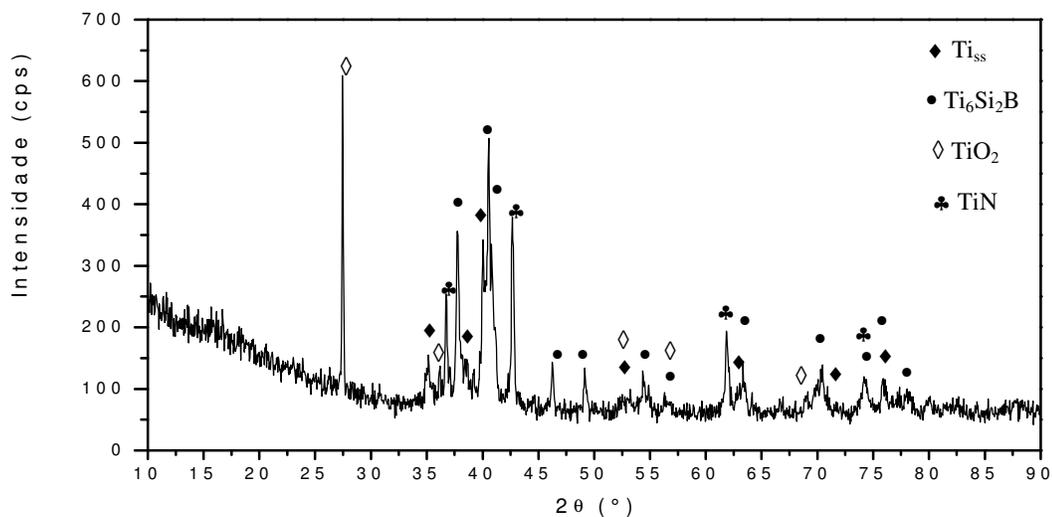


Figura 42 – Difratoograma da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 133h.

A liga 4 (Figura 43) apresentou, após 133h de tratamento térmico, uma matriz de Ti_{ss} com precipitados maiores de Ti_6Si_2B e alguns precipitados de TiB identificados também pelo difratograma de raios X (Figura 44), indicando que a liga se encontra dentro do campo trifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + TiB$.

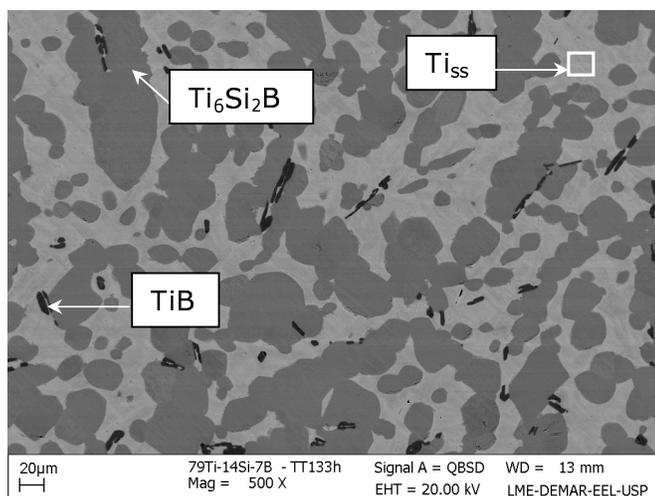


Figura 43 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 133h.

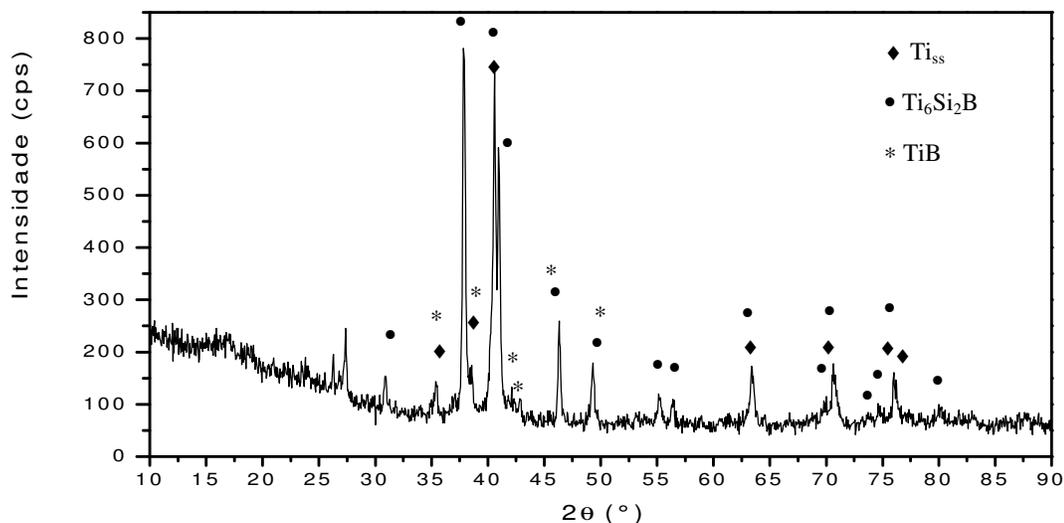


Figura 44 – Difratoograma da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 133h.

Assim como o tratamento por 62h, ao tratar por 133h a liga 5 (Figura 45) apresentou uma matriz composta por Ti_6Si_2B e precipitados de Ti_{SS} . O difratograma de raios X desta liga (Figura 46) indica a presença da fase Ti_5Si_3 , porém, não foi possível observá-la dentro do limite de resolução (MEV) empregado. Portanto, pode-se afirmar que esta liga encontra-se no campo trifásico $Ti_{SS} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$.

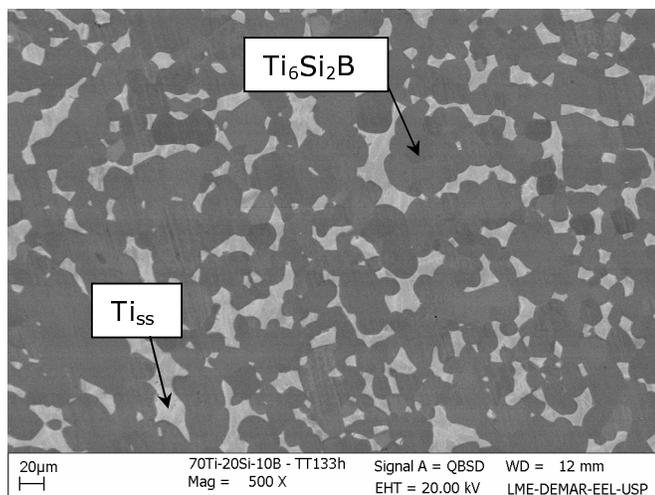


Figura 45 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 133h.

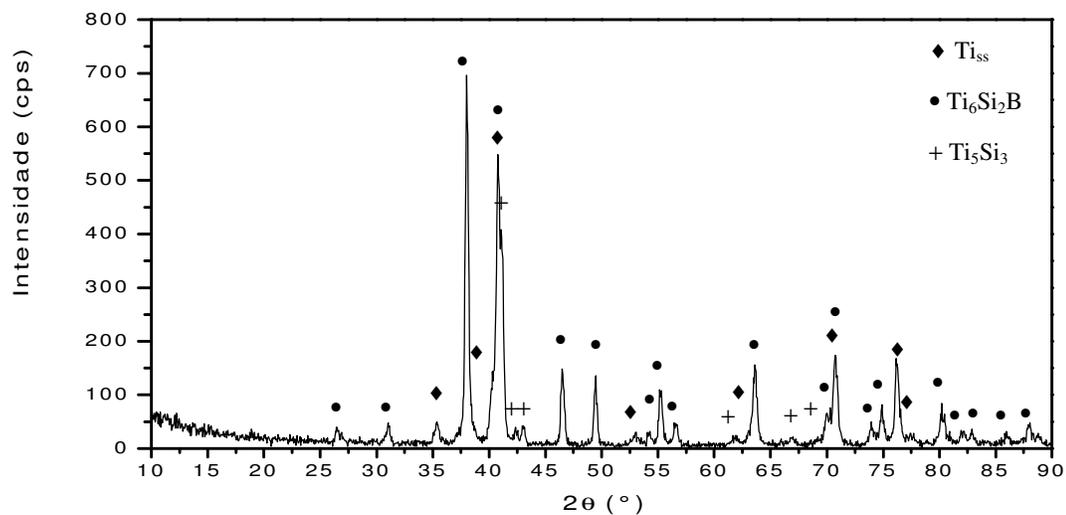


Figura 46 – Difratoograma da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 133h.

Apesar de um aumento significativo na quantidade da fase Ti_6Si_2B , ainda não foi possível obter uma microestrutura de equilíbrio na liga 2 após 133h de tratamento (Figura 47). A liga apresentou uma matriz composta pela fase ternária e precipitados de Ti_{ss} , Ti_5Si_3 e TiB , confirmados pelo difratograma de raios X (Figura 48).

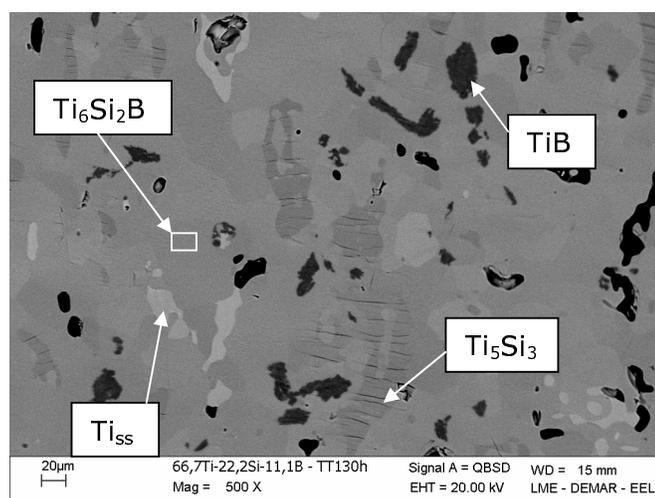


Figura 47 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 133h.

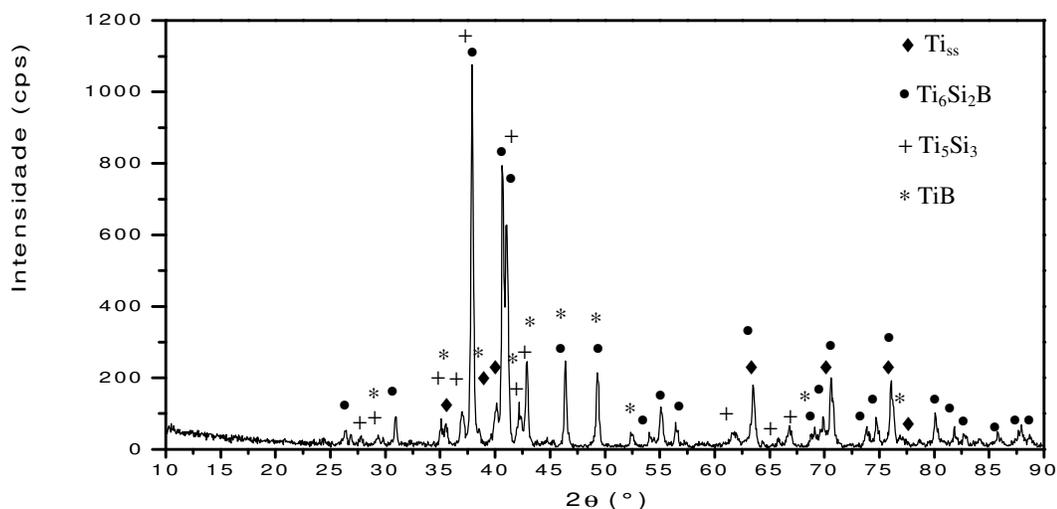


Figura 48 – Difratoograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 133h.

4.1.4 Ligas tratadas termicamente por 200h

Assim como nos outros períodos de tempo de tratamento, após 200h, a liga 2 (Figura 49) apresentou uma microestrutura composta por uma matriz de Ti_{ss} e por precipitados de Ti_6Si_2B e TiB . Isto indica que a liga encontra-se no campo trifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + TiB$

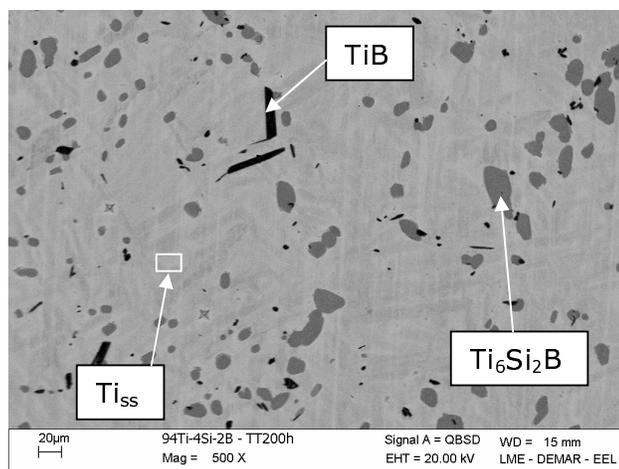


Figura 49 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 200h.

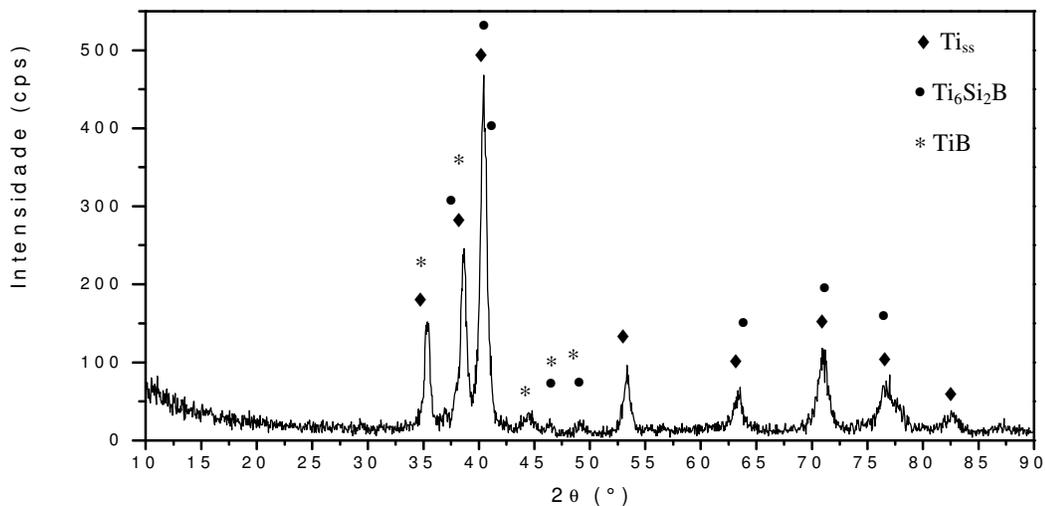


Figura 50 – Difratoograma da liga 94Ti-4Si-2B tratada termicamente por 200h.

Com um tratamento de 200h, a liga 3 (Figura 51) apresentou uma microestrutura com matriz de Ti_{ss} e precipitados de Ti_6Si_2B , conforme o esperado e confirmado pelo difratograma da Figura 52.

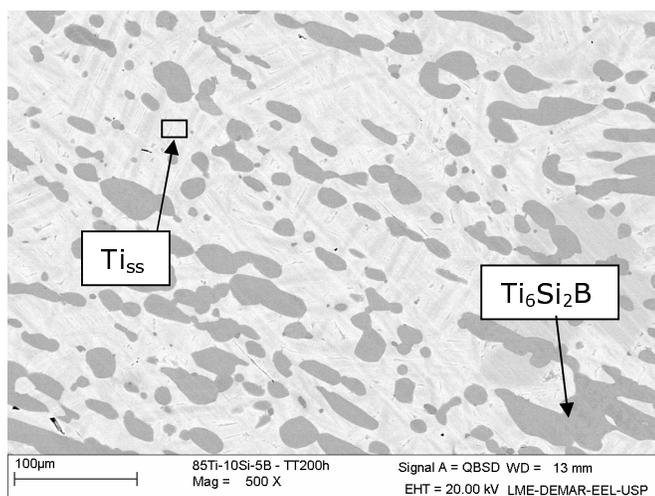


Figura 51 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 200h.

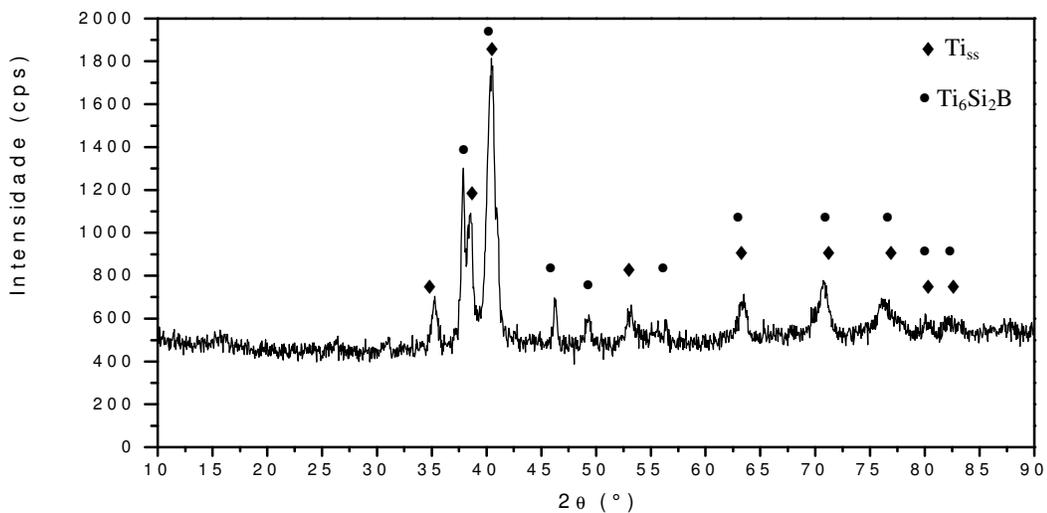


Figura 52 – Difratoograma da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente por 200h.

A liga 4, com base nas Figuras 53 e 54, após 200h de tratamento, apresentou uma matriz de Ti_{ss} com precipitados de Ti_6Si_2B e TiB . A presença deste indica um pequeno deslocamento da composição da liga para o campo trifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B + TiB$.

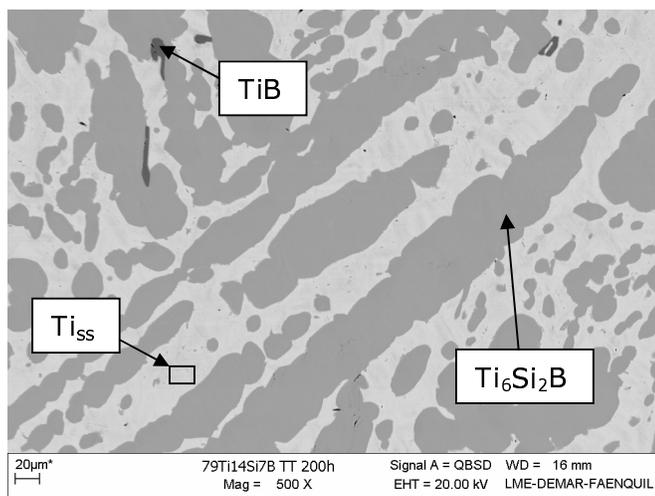


Figura 53 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 200h.

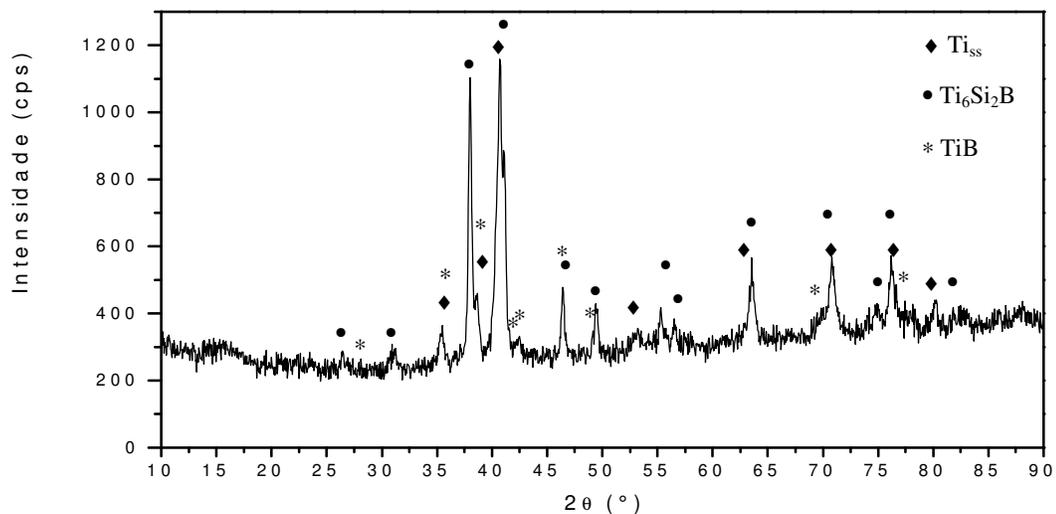


Figura 54 – Difratoograma da liga 79Ti-14Si-7B tratada termicamente por 200h.

Após 200h de tratamento, a liga 5 (Figura 55) apresentou uma microestrutura composta por uma matriz de Ti_6Si_2B e precipitados de Ti_{ss} . Entretanto, o difratograma de raios X (Figura 56) desta liga indicou a presença da fase Ti_5Si_3 , embora a mesma não possa ser observada dentro do limite de resolução (MEV) empregado.

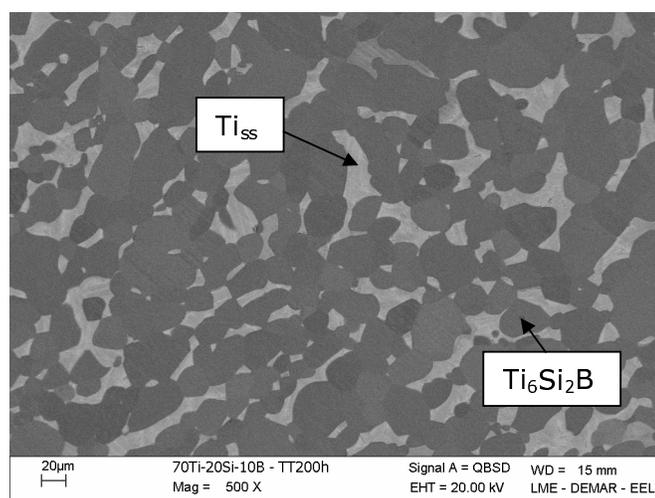


Figura 55 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 200h.

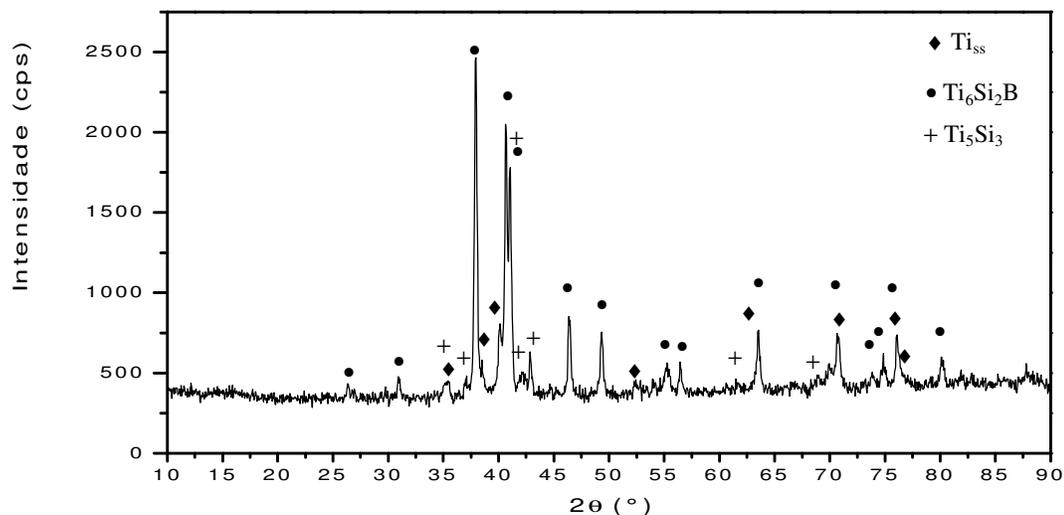


Figura 56 – Difratoograma da liga 70Ti-20Si-10B tratada termicamente por 200h.

Após 200h de tratamento, a liga 6 (Figura 57) apresentou uma microestrutura composta basicamente por uma matriz de Ti_6Si_2B e precipitados de Ti_{SS} . O difratograma de raios X (Figura 58) também indica a presença da fase Ti_5Si_3 , embora a mesma não possa ser observada dentro do limite de resolução (MEV) empregado.

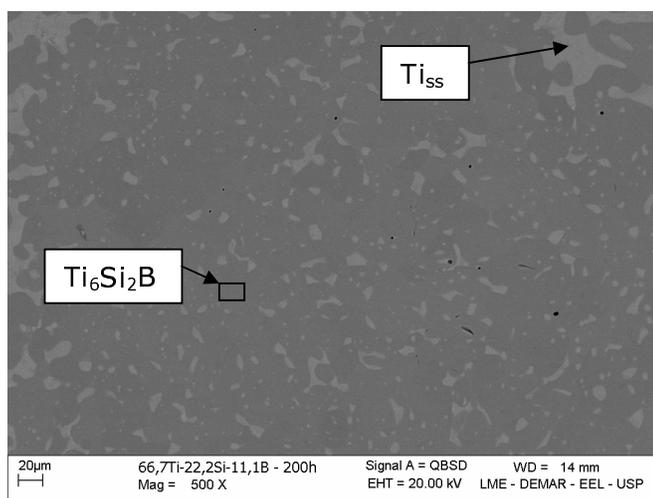


Figura 57 – Micrografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 200h.

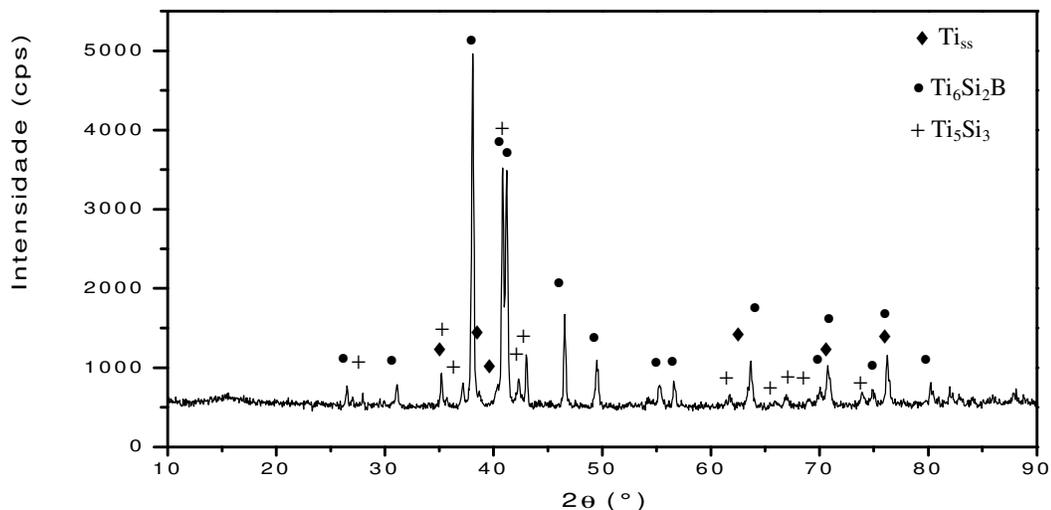


Figura 58 – Difratoograma da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B tratada termicamente por 200h.

Analisando as microestruturas para os três tempos de tratamento térmico, não se observa mudança significativa nas microestruturas finais das ligas 2, 3, 4 e 5. Nas ligas 2 a 4, nos diferentes períodos estudados, foi observada uma matriz composta basicamente por Ti_{ss} e precipitados de Ti_6Si_2B . Já a liga 5 apresentou uma microestrutura composta por uma matriz de Ti_6Si_2B e precipitados de Ti_{ss} . A presença de uma terceira fase se deve ao deslocamento da composição global para um campo trifásico no diagrama de fases. A liga 6 apresentou uma microestrutura fora do equilíbrio nos tratamentos intermediários de 62 e 133 horas, apresentando quatro fases distintas: Ti_{ss} , Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB . Após 200h foi possível obter uma microestrutura equilibrada composta por uma matriz de Ti_6Si_2B e precipitados de Ti_{ss} . Novamente, a presença de uma terceira fase (Ti_5Si_3) se deve ao deslocamento da composição para um campo trifásico.

4.2 Caracterização mecânica e análise fractográfica

4.2.1 Medidas de microdureza

Um conjunto de 20 medidas foi realizado para cada amostra. A Tabela 4 mostra os valores de microdureza Vickers obtidos para cada liga nas diferentes condições estudadas.

Tabela 4 – Microdureza Vickers (kgf/mm^2) de cada liga no estado bruto de fusão e diferentes tempos de tratamento.

Liga	Composição	Estado bruto de fusão	Tratada por 62h	Tratada por 133h	Tratada por 200h
1	Ti	158,98 ± 13,05	-	-	317,97 ± 14,58
2	94Ti-4Si-2B	327,38 ± 13,87	338,88 ± 21,50	466,69 ± 130,36	437,48 ± 174,51
3	85Ti-10Si-5B	407,17 ± 17,09	455,83 ± 46,10	586,30 ± 143,49	597,66 ± 99,83
4	79Ti14Si7B	480,25 ± 53,33	539,68 ± 137,87	661,88 ± 254,01	646,71 ± 224,04
5	70Ti-20Si-10B	910,68 ± 309,20	723,80 ± 149,51	783,85 ± 157,87	788,42 ± 161,50
6	66,7Ti-22,2Si-11,1B	783,52 ± 154,93	1081,34 ± 148,76	978,39 ± 100,73	813,61 ± 234,45

Observa-se elevados valores no desvio padrão das medidas de microdureza para a maioria das ligas em função das amostras serem multifásicas, possuindo fases dúcteis como Ti_{ss} e fases frágeis como $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, Ti_5Si_3 , TiB e TiB_2 , não sendo possível avaliar cada fase individualmente através da técnica empregada. Apesar disso, é possível constatar que a liga com composição 66,7Ti-22,2Si-11,1B foi a que apresentou maior valor de microdureza em

todas as condições de tratamento térmico, sendo que no estado bruto de fusão, a liga 70Ti-20Si-10B apresentou maior microdureza média. De uma forma geral, a microdureza aumenta com a diminuição do teor de titânio, já que há menos formação de fase dúctil (Ti_{ss}) e a presença em maior quantidade de fases intermetálicas frágeis (Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 , TiB e TiB_2). Esse comportamento também pode ser observado na Figura 59. Os valores aparentemente estabilizam para os tempos de tratamento de 133 a 200h.

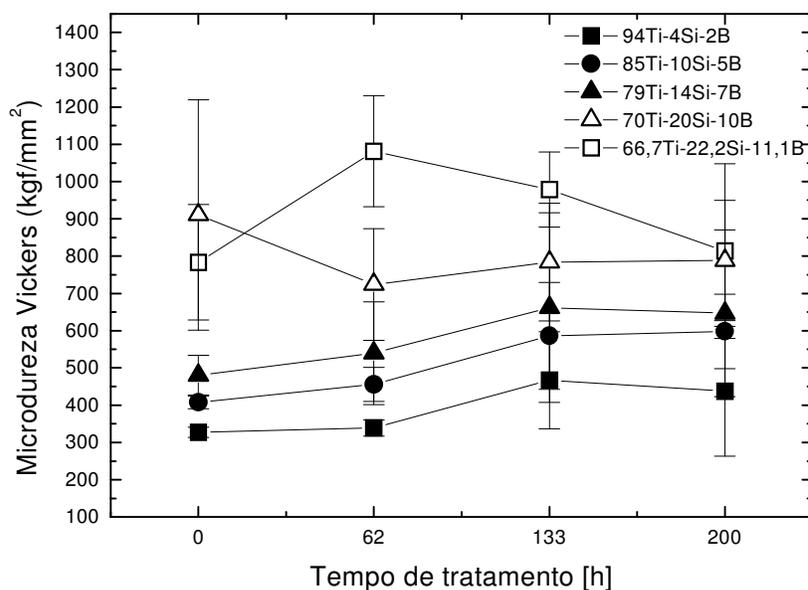


Figura 59 – Valores de microdureza para diferentes tempos de tratamento para cada liga do sistema Ti-Si-B (O tempo zero corresponde ao estado bruto de fusão).

4.2.2 Resultados dos ensaios de compressão

A Tabela 5 apresenta os valores médios dos resultados dos ensaios de compressão para o Ti puro e para as ligas 4 (79Ti-14Si-7B), 5 (70Ti-20Si-10B) e 6 (66,7Ti-22,2Si-11,1B)

tratadas termicamente por 133h. Para o Ti e as ligas 4 e 6 foram realizados dois ensaios e um único ensaio para a liga 5. Outras amostras, referentes a estas ligas ou com diferentes composições, foram descartadas em função da excessiva contaminação ocorrida durante a preparação ou por defeitos superficiais profundos induzidos pelo processo de eletroerosão.

Tabela 5 – Módulo de elasticidade e tensão de ruptura em compressão, para ligas tratadas termicamente a 1200 °C por 133h.

Liga	Composição	Módulo de elasticidade, E (GPa)	Tensão de ruptura, σ_R (MPa)
1	Ti	62,50	876
4	79Ti-14Si-7B	105,36	1031
5	70Ti-20Si-10B	96,41	1293
6	66,7Ti-22,2Si-11,1B	103,75	625

O módulo de elasticidade do titânio puro de 62,5 GPa encontra-se abaixo do valor de 100 GPa reportado na literatura (ASM, 1992), demonstrando a necessidade de novas investigações quanto a rota mais adequada para processamento de amostras de titânio puro. Entretanto, os valores de E aumentam com a adição de Si e B para as ligas 4, 5 e 6 e encontram-se na faixa de 96 a 105 GPa, compatíveis com o valor de 100 GPa.

A tensão de ruptura (σ_R) aumenta com a redução do teor de titânio para as ligas 4 e 5 em função das fases Ti_6Si_2 e TiB embebidas em uma matriz de Ti_{ss} para a liga 4 e pelo aumento da fase Ti_6Si_2B na liga 5.

O valor de 876 MPa para o Ti pode estar associado aos efeitos da contaminação por elementos intersticiais durante o tratamento térmico ou por defeitos induzidos na microestrutura pelo processo utilizado na confecção dos corpos-de-prova. Este valor encontra-se na faixa obtida para o limite de resistência de 400 a 900 MPa, determinado para o Ti em função do teor de intersticiais presentes na microestrutura (ASM, 1992).

A redução do valor da tensão de ruptura observada para a liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B quando comparada aos valores do Ti e das ligas 4 e 5, eventualmente, pode ser associada à presença do elevado percentual e da baixa tolerância ao dano das fases frágeis Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB presentes na microestrutura (Figura 47). A fragilidade das fases Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B está vinculada à estrutura típica $D8_8$ (tipo Mn_5Si_3) e a estrutura hexagonal do tipo Ni_6Si_2B , respectivamente (RODRIGUES et al., 2006; WILLIAMS et al., 2000; ZHANG; WU, 1997, 1998). Desta forma, defeitos microestruturais oriundos da técnica de processamento utilizada na produção das ligas ou defeitos provenientes da preparação dos corpos-de-prova conduzem aos baixos valores de resistência, como observado para a liga Fe- 36,5 %Al (LIU, 1995).

Os valores obtidos neste trabalho para as ligas 4 e 5, estão compatíveis com as tensões de fratura (700 a 1780 MPa) determinadas para um conjunto de ligas do sistema Nb-Mo-Si (MA et al., 2004) e com os valores de 1231 e 1443 MPa obtidos para as composições eutéticas $Ti_{87}Si_{13}$ e $Ti_{85}Si_3B_2$, respectivamente (MARRA JR. et al., 2001).

4.2.3 Resultados dos ensaios de flexão

Com base nos resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos foi possível determinar, a partir das equações fornecidas pela *American Society for Testing and Materials-ASTM* (1997), o módulo de elasticidade (Equação 1) e a tensão de ruptura (Equação 2), em flexão, para as ligas tratadas termicamente por 133h.

$$E_f = \frac{d}{4bh^3} (3L^2 - 4d^2) \left(\frac{\Delta P}{\Delta v} \right) \quad (1)$$

$$\sigma_{Rf} = 3 \frac{Pd}{bh^2} \quad (2)$$

onde, E_f = módulo de elasticidade em flexão (GPa);

d = distância a partir do suporte até o aplicador de carga (m);

b = altura do corpo de prova (m);

h = espessura do corpo de prova (m);

L = distância entre apoios (m);

ΔP = incremento de carga como medido na pré-carga (N);

Δv = incremento de deflexão como medido na pré-carga (m).

σ_{Rf} = tensão de ruptura em flexão (MPa);

P = carga correspondente à fratura (N);

A Tabela 6 apresenta os valores do módulo de elasticidade (E_f) e da tensão de ruptura (σ_{Rf}) para as ligas 3 (85Ti-10Si-5B), 4 (79Ti-14Si-7B) e 6 (66,7Ti-22,2Si-11,1B) tratadas termicamente por 133h. Em função das dificuldades encontradas na confecção dos corpos-de-prova devido a elevada dureza, foram realizados dois ensaios para as ligas 3 e 4 e um único ensaio para o Ti puro e a liga 6. Amostras com outras composições foram descartadas devido aos severos defeitos superficiais oriundos do processo de eletroerosão.

Tabela 6 – Módulo de elasticidade e tensão de ruptura em flexão, para ligas tratadas termicamente a 1200 °C por 133h.

Liga	Composição	Módulo de elasticidade, E_f (GPa)	Tensão de ruptura, σ_{RF} (MPa)
1	Ti	121,24	-
3	85Ti-10Si-5B	147,75	268
4	79Ti-14Si-7B	173,83	546
6	66,7Ti-22,2Si-11,1B	183,73	230

O valor do módulo de elasticidade aumenta com o aumento dos teores de silício e boro e, conseqüentemente, com a fração volumétrica da fase Ti_6Si_2B e com a formação das fases TiB e Ti_5Si_3 nas ligas 4 e 6, abrangendo a faixa de 121 a 183 GPa. A faixa de valores obtida encontra-se compatível com os dados apresentados na Tabela 2 para os intermetálicos Ti_3Al (120 – 145 GPa) e $TiAl$ (160 – 175 GPa). O aumento de E em função de fases frágeis presentes na microestrutura, também foi observado por Tsang et al. (1997) nos estudos envolvendo compósitos à base de matriz metálica. Neste caso, para o Ti, Ti-5%TiB, Ti-10%TiB, Ti-15%TiB e Ti-22%(TiB+TiC) os valores encontram-se na faixa de 109 a 139 GPa, aumentando com a fração volumétrica de TiB. Com relação aos testes de flexão, o Ti não apresentou fratura devido a excessiva deformação plástica. Os valores obtidos para a tensão de ruptura estão abaixo dos valores encontrados com base nos ensaios de compressão, como mostra a Figura 60. A maior resistência à flexão foi encontrada para a liga 79Ti-14Si-7B, sendo que os baixos valores encontrados para as ligas 3 e 6 pode estar associado a presença de porosidades, as quais foram identificadas nas análises fractográficas no ítem 4.2.4.

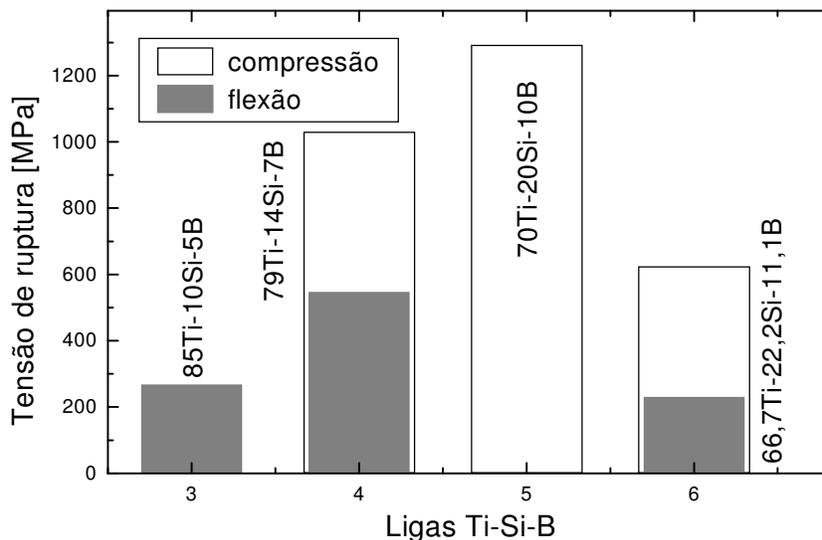


Figura 60 – Comparação entre os valores de tensão de ruptura obtidos nos testes de compressão e flexão.

Vale ressaltar, que o ensaio de flexão é um procedimento clássico e de execução rápida para determinação da tensão de ruptura para materiais com características de elevada fragilidade. A definição pelos ensaios em quatro pontos garante que uma maior extensão do elemento ensaiado esteja sujeito ao momento fletor máximo. Entretanto, apresenta o inconveniente de apresentar grandes variações no nível de resistência em função das dimensões do corpo-de-prova e principalmente do modo de aplicação da carga. Como a distribuição de defeitos nos materiais utilizados neste trabalho é aleatória, torna-se impossível conhecer plenamente a distribuição e a localização de defeitos críticos, o que acaba por inferir uma natureza probabilística aos valores de resistência mecânica, ou seja, existe a forte tendência de se obter um conjunto de dados espalhados, distribuídos probabilisticamente ao longo de uma faixa relativamente ampla de tensões (SOUZA, 1982). A título de exemplo, com base em apenas dois ensaios realizados para a liga 3 (85Ti-10Si-5B), pode-se obter um desvio padrão de ± 165 MPa. Portanto, além das características do ensaio e dos defeitos

oriundos da técnica utilizada para a produção das amostras, a morfologia e fração volumétrica das fases presentes constitui-se em um fator importante a ser considerado em trabalhos futuros.

As deformações plásticas correspondentes ao Ti obtidas nos testes de compressão e flexão atingiram os valores de 20% e 35%, respectivamente. No entanto, as ligas 4, 5 e 6 testadas em compressão e as ligas 3, 4 e 6 avaliadas sob flexão apresentaram ruptura na região elástica, demonstrando a excessiva fragilidade e a baixa susceptibilidade ao dano das ligas em questão.

4.2.4 Análise fractográfica

As Figuras 61 a 67 correspondem aos corpos-de-prova ensaiados em compressão. De um modo geral, as superfícies apresentam características de fraturas frágeis e transgranulares.

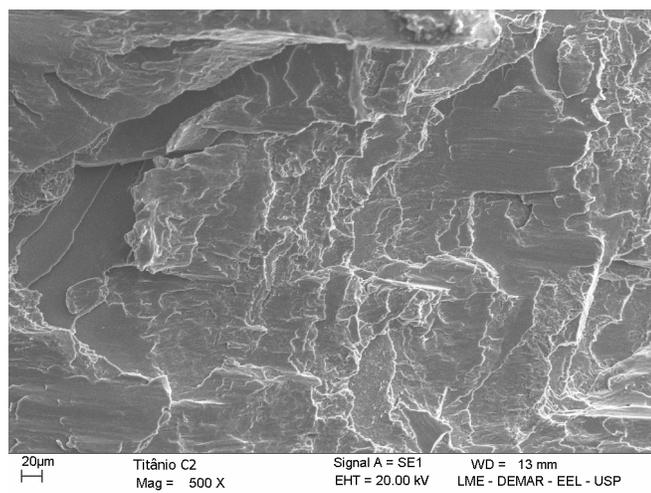


Figura 61 – Fractografia (MEV/BSE) da liga Ti ensaiada em compressão.



Figura 62 – Corpo-de-prova da liga Ti ensaiada em compressão, após a fratura.

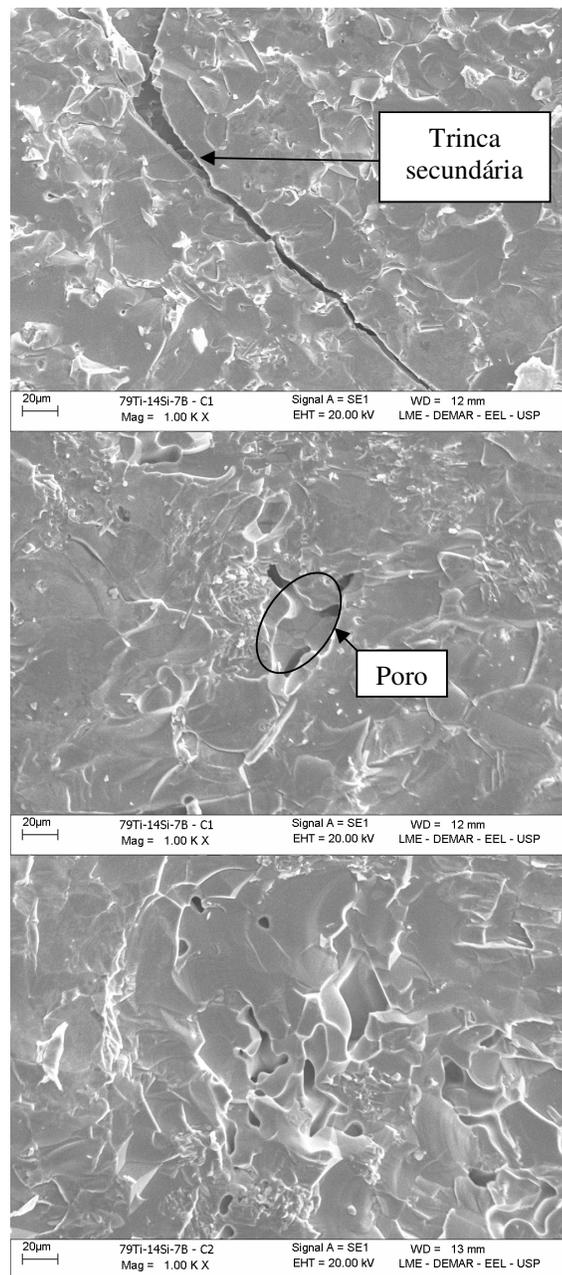


Figura 63 – Fractografias (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B ensaiada em compressão.



Figura 64 – Corpo-de-prova da liga 79Ti-14Si-7B ensaiada em compressão, após a fratura.

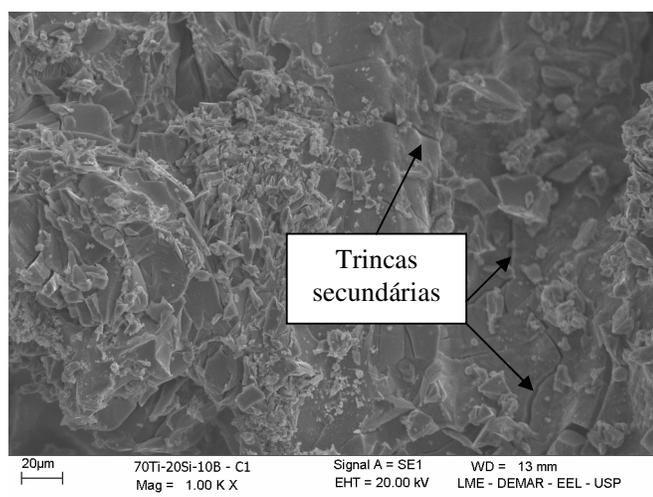


Figura 65 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 70Ti-20Si-10B ensaiada em compressão.



Figura 66 – Corpo-de-prova da liga 70Ti-20Si-10B ensaiada em compressão, após a fratura.

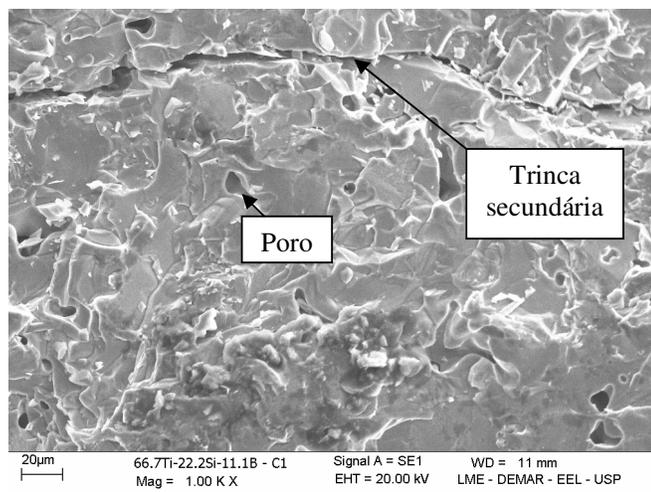


Figura 67 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B ensaiada em compressão.

A superfície do Ti puro (Figura 62) apresenta marcas de deformação plástica lateral com a ruptura final ocorrendo por cisalhamento ao longo de um plano inclinado em torno de 45°. Na superfície da liga 4 (79Ti-14Si-7B) observa-se trincas sub-críticas e elevados índices de porosidade devido ao processo utilizado na obtenção das ligas (Figura 63). A Figura 64 mostra a fragmentação da amostra ensaiada em compressão.

As Figuras 65 e 66 correspondem à liga 5 (70Ti-20Si-10B). Similarmente ao Ti, a fratura final ocorreu ao longo de um plano a 45° com relação à carga aplicada. Entretanto, não apresenta marcas de deformação plástica e observa-se na superfície de fratura microfragmentação e trincas secundárias, comuns em materiais que apresentam em sua constituição, fases com baixa capacidade de deformação plástica.

A Figura 67 fortalece as discussões propostas no item 4.2.1. A presença das fases Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 e TiB em conjunto com porosidades observadas na superfície da fratura contribuíram para os baixos valores correspondentes à tensão de ruptura e para a geração de trincas secundárias.

As Figuras 68, 69 e 70 correspondem às superfícies de fratura das ligas 3 (85Ti-10Si-5B), 4 (79Ti-14Si-7B) e 6 (66,7Ti-22,2Si-11,1B) ensaiadas sob flexão. As fraturas,

similarmente às obtidas nos testes de compressão, apresentaram características tipicamente frágeis e transgranulares.

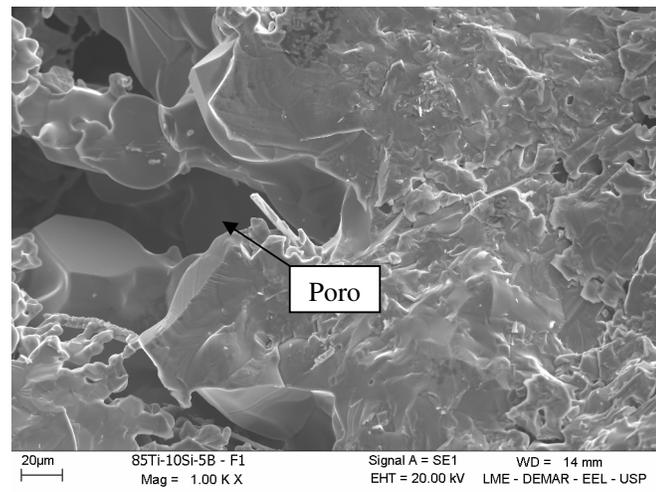


Figura 68 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 85Ti-10Si-5B ensaiada em flexão.

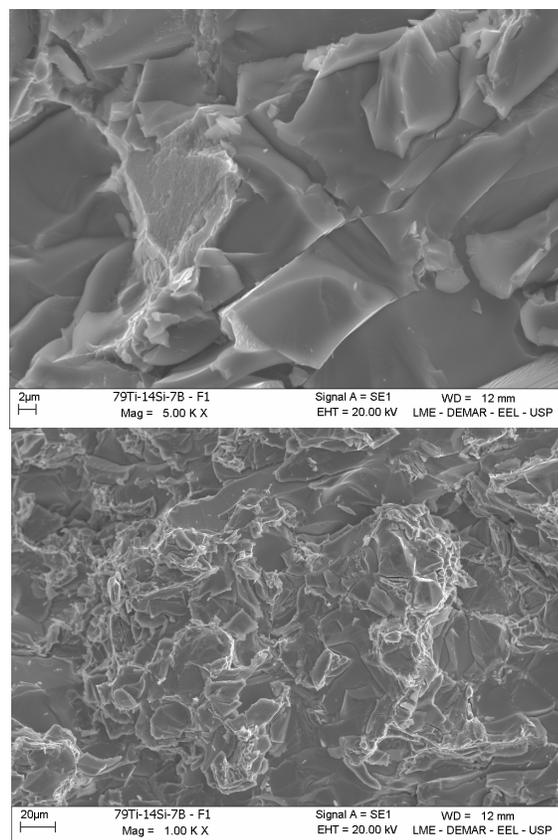


Figura 69 – Fractografias (MEV/BSE) da liga 79Ti-14Si-7B ensaiada em flexão.

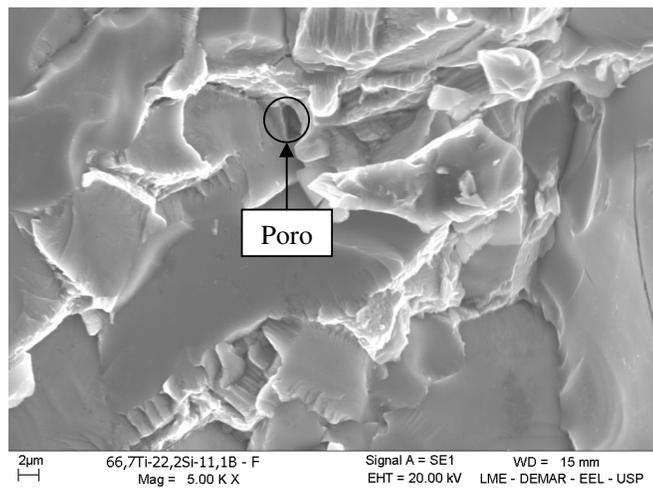


Figura 70 – Fractografia (MEV/BSE) da liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B ensaiada em flexão.

A porosidade observada nas superfícies de fratura das ligas 3 e 6 (Figuras 68 e 70) combinada com a presença das fases Ti_6Si_2B , TiB e Ti_5Si_3 pode ser responsável pelos menores valores de tensão de ruptura obtidos nos testes de flexão.

Vale destacar que a fase Ti_6Si_2B foi identificada pela primeira vez na EEL/USP pelo Grupo Phase (RAMOS, 2001) e portanto não há registros na literatura científica de estudos do comportamento mecânico de ligas do sistema Ti-Si-B contendo esta fase de forma isolada ou combinada com as fases TiB , Ti_5Si_3 e Ti_{ss} . Desta forma, as análises apresentadas para a composição eutética (MARRA JR. et al., 2001) e os resultados obtidos sob compressão e flexão a temperatura ambiente para as diferentes composições destacadas neste trabalho, são os únicos resultados apresentados em um trabalho científico.

Os resultados apresentados neste trabalho, permitem concluir que ligas do sistema Ti-Si-B apresentam grande potencial de aplicação em temperaturas elevadas e principalmente em condições de trabalho, onde a resistência ao desgaste e a erosão sejam requisitos fundamentais. Entretanto, com base nas informações destacadas na Introdução e na Revisão Bibliográfica deste trabalho, outras rotas de processamento devem ser analisadas, com o

objetivo de gerar microestruturas com as fases Ti_6Si_2B , TiB e Ti_5Si_3 com morfologia mais adequada em uma matriz dúctil Ti_{ss} . Esta combinação poderia suprir as necessidades de conformação mecânica, favorecendo a confecção de componentes estruturais.

5 CONCLUSÕES

- 5.1 De uma forma geral, as microestruturas obtidas concordam com as propostas de Ramos (2001) e Ramos et al. (2004) para a projeção *liquidus* e a seção isotérmica deste sistema. Com exceção da liga com composição 66,7Ti-22,2Si-11,1B, todas as outras apresentaram uma microestrutura de equilíbrio e formadas essencialmente por Ti_{ss} e Ti_6Si_2B após 62h de tratamento. A presença de fases adicionais nas amostras é devido ao estreito campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$. A liga com composição 66,7Ti-22,2Si-11,1B apresentou uma microestrutura de equilíbrio após 200h de tratamento. Não foram observadas mudanças apreciáveis entre o tratamento por 62h e 200h para as demais ligas.
- 5.2 A liga com composição 66,7Ti-22,2Si-11,1B cuja microestrutura é predominantemente composta por Ti_6Si_2B apresentou os maiores valores de microdureza.
- 5.3 O maior valor de tensão de ruptura em compressão (1293 MPa) foi obtido com a liga 70Ti-20Si-10B e o menor valor (625 MPa) com a liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B.
- 5.4 Os valores relativos à tensão de ruptura em flexão encontram-se abaixo dos valores obtidos em compressão. A liga 79Ti-14Si-7B apresenta-se como a mais resistente, atingindo 546 MPa.
- 5.5 As análises fractográficas permitiram concluir que as fraturas foram tipicamente frágeis e transgranulares para todas as composições ensaiadas em compressão e flexão.
- 5.6 As superfícies de fratura apresentaram poros oriundos do processo de fabricação que contribuíram para a redução da tensão de fratura das ligas 79Ti-14Si-7B e 66,7Ti-22,2Si-11,1B testadas sob compressão e das ligas 85Ti-10Si-5B e 66,7 Ti-22,2Si-11,1B avaliadas sob flexão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar rotas de processamento alternativas para a produção de ligas do sistema Ti-Si-B.
- Caracterização das ligas Ti-Si-B com outras composições e diferentes tratamentos térmicos.
- Caracterização mecânica com base em testes de tração, impacto e fluência em diferentes faixas de temperatura.
- Caracterização mecânica envolvendo testes de resistência ao desgaste.

REFERÊNCIAS

AKINC, M.; MEYER, M. K.; KRAMER, M. J.; THOM, A. J.; HUEBSCH, J. J.; COOK, B. Boron-doped molybdenum silicides for structural applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 261, p. 16-23, mar. 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual book of ASTM standards: metals – mechanical testing; elevated and low-temperature tests; metallography**. West Conshohocken: ASTM, 1997. v. 03.01. 1116 p.

ASM HANDBOOK. **Properties and selection nonferrous alloys and special-purpose materials**, 1992, 1300p.

BEWLAY, B. P.; LIPSITT, H. A.; JACKSON, M. R.; REEDER, W. J.; SUTLIFF, J. A. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 192/193, p. 534-543, 1995.

CAILLARD, D. Dislocation dynamics and yield stress anomalies in intermetallics alloys. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 364, p. 17-27, 1995.

_____. Yield-stress anomalies and high-temperature mechanical properties of intermetallics and disordered alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 319-321, p. 74-83, 2001.

CHOE, H.; CHEN, D.; SCHNEIBEL, J. H.; RITCHIE, R. O. Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8.5B (at.%) intermetallic. **Intermetallics**, v. 9, p. 319-329, abr. 2001.

CHU, F.; THOMA, D. J.; MCCLELLAN, K.; PERALTA, P.; HE, Y. Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals. **Intermetallics**, v.7, p. 611-620, mai. 1999.

DUCOURTHIAL, E.; BOUCHAUD, E.; CHABOCHE, J. -L. Influence of microcracks on a propagation of macrocracks. **Computational Materials Science**, v. 19, p. 229-234, dez. 2000.

ENGINEERS EDGE. **Electrical discharge machining (EDM) design, consideration, process, capabilities**. Disponível em: < <http://www.engineersedge.com/edm.shtml>>. Acesso em: 14 mar. 2007.

ES-SOUNI, M. Creep deformation behavior of three high-temperature near α -Ti alloys: IMI 834, IMI 829, and IMI 685. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, p. 285-293,

EYLON, D.; FUJISHIRO, S.; POSTANS, P. J.; FROES, F. H. High temperature titanium alloys – a review. **Journal of Metals**, p. 55-62, 1984.

FROMMEYER, G.; DERDER, C. Microstructures and mechanical properties of NiAl-(Cr) and TiAl-(Cr) intermetallic alloys. **Journal de Physique III**, n. 12, p. 2393-2403, dez. 1997.

HAGIHARA, K.; SUGINO, Y.; UMAKOSHI, Y. The effect of Ti-addition on plastic deformation and fracture behavior of directionally solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic alloys. **Intermetallics**, v.14, p. 1326-1331, out.-nov. 2006.

HAYASHI, T.; ITO, K.; NUMAKURA, H. Reaction diffusion of MoSi₂ and Mo₅SiB₂. **Intermetallics**, v. 13, p. 93-100, jan. 2005.

ITO, K.; KUMAGAI, M.; HAYASHI, T.; YAMAGUCHI, M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T₂/Mo₅SiB₂ and (Mo,Nb)_{ss}/T₁/T₂ eutectic alloys in the Mo-Si-B system. **Scripta Materialia**, v. 49, p. 285-290, ago. 2003.

JAIN, P.; ALUR, A. P.; KUMAR, K. S. High temperature compressive flow behavior of a Mo-Si-B solid solution alloy. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 13-17, jan. 2006.

JÉHANNO, P.; HEILMAIER, M.; KESTLER H. Characterization of an industrially processed Mo-based silicide alloy. **Intermetallics**, v. 12, p. 1005-1009, jul.-set. 2004.

JOHNSON, D. R. Intermetallic-based composites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, p. 249-253, 1999.

KIMURA, Y.; KOMIYAMA, M.; MISHIMA, Y. Microstructure and mechanical properties of MoSi₂/TaSi₂ two -phase alloys. **Intermetallics**, v. 14, p. 1358-1363, out.-nov. 2006.

KOCH, C. C. Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying – a review. **Materials Science and Engineering A**, v.244, p. 39-48, 1998.

KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell for Windows**. versão 2.4. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Tensting, 1996.

LASALMONIE, A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?. **Intermetallics**, v. 14, p. 1123-1129, out-nov. 2006.

LIU, C. T. Recent advances in ordered intermetallics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 42, p. 77-86, 1995.

LIU, C. T.; STRINGER, J.; MUNDY, J. N.; HORTON, L. L.; ANGELINI, P. Ordered intermetallic alloys: an assessment. **Intermetallics**, v. 5, p. 579-596, 1997.

MA, C. L.; LI, J. G.; TAN, Y.; TANAKA, R.; HANADA, S. Microstructure and mechanical properties of Nb/Nb₅Si₃ in situ composites in Nb-Mo-Si and Nb-W-Si systems. **Materials Science and Engineering A**, v. 386, p. 375-383, 2004.

MARRA JR., A.; RAMOS, A. S.; BAPTISTA, C. A. R. P.; NUNES, C. A. Mechanical characterization of eutectic alloys of the Ti-Si and Ti-B-Si systems. **Proceedings of XVI Brazilian Congress of Mechanical Engineering**, v. 2, p. 358-364, 2001.

MEYER, M. K.; THOM, A. J.; AKINC, M. Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600 – 1000°C. **Intermetallics**, v. 7, p. 153-162, fev. 1999.

MISHIMA, Y.; KATO, M.; KIMURA, Y.; HOSODA, H.; MIURA, S. Improvement in room temperature ductility of intermetallic alloys through microstructural control. **Intermetallics**, v. 4, p. S171-S179, 1996.

MISRA, A.; GIBALA, R. Plasticity in multiphase intermetallics. **Intermetallics**, v. 8, p. 1025-1034, 2000.

MITRA, R.; SRIVASTAVA, A. K.; PRASADM N. E.; KUMARI, S. Microstructure and mechanical behavior or reaction hot pressed of reaction hot pressed multiphase Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al intermetallic alloys. **Intermetallics**, v. 14, p. 1461-1471, dez. 2006.

NOMURA, N.; SUZUKI, T.; YOSHIMI, K.; HANADA, S. Microstructure and oxidation resistance of a plasma sprayed Mo-Si-B multiphase alloy coating. **Intermetallics**, v. 11, p. 735-742, jul. 2003.

PIKE, L. M.; LIU, C. T. Environmental effects on the tensile properties of two Ni₃Si-based alloys. **Scripta Materialia**, v. 42, p. 265-270, jan. 2000.

PFAENDTNER, J. A.; MUTHIAH, R. C.; LIU, C. T.; MCMAHON JUNIOR, C. J. Time-dependent interfacial failure in metallic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 260, p. 1-11, fev. 1999.

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

RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C.; GRYSYSIV, A.; ROGL, P. Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 487-491, 2004.

RITCHIE, R. O.; GILBERT, C. J.; MCNANEY, J. M. Mechanics and mechanisms of fatigue damage and crack growth in advanced materials. **International Journal of Solids and Structures**, v.37, p. 311-329, jan. 2000.

RAWN, C. J.; SCHNEIBEL, J. H.; HOFFMANN, C. M.; HUBBARD, C. R. The crystal structure and thermal expansion of Mo₅SiB₂. **Intermetallics**, v. 9, p. 209-216, 2001.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Thermal expansion of the Ti₅Si₃ and Ti₆Si₂B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, p. 236-240, mar. 2006.

ROSENSTEIN, A. H. Overview of research on aerospace metallic structural materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 143, p. 31-41, 1991.

SADANANDA, K.; FENG, C. R.; MITRA, R.; DEEVI, S. C. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites. **Materials Science and Engineering A**, v.261, p.223-238, 1999.

SAKIDJA, R.; MYERS, J.; KIM, S.; PEREPEZKO, J. H. The effect of refractory metal substitution on the stability of Mo(ss) + T₂ two-phase field in the Mo-Si-B system. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 18, p. 193-204, 2000.

SAUTHOFF, G. Multiphase intermetallic alloys for structural applications. **Intermetallics**, v. 8, p. 1101-1109, 2000.

SCHNEIBEL, J. H. High temperature strength of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ molybdenum silicides. **Intermetallics**, v. 11, p. 625-632, jul. 2003.

SCHNEIBEL, J. H.; KRAMER, M. J.; EASTON, D. S. A Mo-Si-B intermetallic alloy with a continuous α -Mo matrix. **Scripta Materialia**, v. 46, p. 217-221, fev. 2002.

SCHNEIBEL, J. H.; LIU, C. T.; EASTON, D. S.; CARMICHAEL, C. A. Microstructure and mechanical properties of Mo-Mo₃Si-Mo₅Si₂ silicides. **Materials Science and Engineering A**, v. 261, p. 78-83, mar. 1999.

SCHNEIBEL, J. H.; RAWN, C. J. Thermal expansion anisotropy of ternary titanium silicides based on Ti₅Si₃. **Acta Materialia**, v. 5, p. 3843-3848, ago. 2004.

SCHNEIBEL, J. H.; RITCHIE, R. O.; KRUZIC, J. J.; TORTORELI, P. F. Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36A, p. 525-531, mar. 2005.

SHARIF, A. A.; MISRA, A.; PETROVIC, J. J.; MITCHELL, T. E. Alloying of MoSi₂ for improved mechanical properties. **Intermetallics**, v. 9, p. 869-873, out.-nov. 2001.

SIEGEL, M. Tendências em ligas para temperaturas elevadas. **Metalurgia & Materiais**, p.208-211, 1996.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânico de materiais metálicos fundamentos teóricos e práticos**. 5ª. ed. São Paulo: Editora EdgardBlücher, 1982. 286p.

STOLOFF, N. S.; LIU, C. T.; DEEVI, S. C. Emerging applications of intermetallics. **Intermetallics**, v. 8, p. 1313-1320, 2000.

SUMMERS, E.; THOM, A. J.; COOK, B.; AKINC, M. Extrusion and selected engineering properties of Mo-Si-B intermetallics. **Intermetallics**, v. 8, p. 1169-1174, set. 2000.

SUPATARAWANICH, V.; JOHNSON, D. R.; LIU, C. T. Oxidation behavior of multiphase Mo-Si-B alloys. **Intermetallics**, v. 12, p. 721-725, jul.-set. 2004.

TSANG, H. T.; CHAO, C. G.; MA, C. Y. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in-situ TiB/Ti MMC. **Scripta Materialia**, v. 37, p. 1359-1365, 1997.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallics phases**. 2nd.ed. [S.L.] ASM International, 1991. 5366p.

WANG, H. M.; LIU, Y. F. Microestrutucure and wear resistance of laser clad Ti5Si3/NiTi2 intermetallic composite coating on titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 338, p. 126-132, 2002.

WARD-CLOSE, C. M.; MINOR, R.; DOORBAR, P. J. Intermetallic-matrix composites – a review. **Intermetallics**, v. 4, p. 217-229, 1996.

WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. 23 set. 2006. **Eletroerosão**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Eletroeros%C3%A3o>>. Acesso em: 02 mar. 2007.

WILLIAMS, J. J.; YE, U. Y.; KRAMER, M. J.; HO, K. M.; HONG, L.; FU, C. L.; MALIK, S. K. Theoretical calculations and experimental measurements of the structure of Ti5Si3 with interstitial additions. **Intermetallics**, v. 8, p. 937-943, 2000.

WISEGEEK. **What is EDM (electrical discharge machining)?**. Disponível em: <<http://www.wisegeek.com/what-is-edm.htm>>. Acesso em: 14 mar. 2007.

YAMAGUCHI M.; INUI H.; ITO, K. High-temperature structural intermetallics. **Acta Materialia**, v. 48, p. 307-322, jan. 2000.

YANG, Y.; CHANG, Y. A.; Thermodynamic modeling of the Mo-Si-B system. **Intermetallics**, v. 13, p. 121-128, fev. 2005.

YE, H. Q. Recent developments in high temperature intermetallics research in China. **Intermetallics**, v. 8, p. 503-509, 2000.

YOO, M. H.; SASS, S. L.; FU, C. L.; MILLS, M. J.; DIMIDUK, D. M.; GEORGE, E. P. Deformation and fracture of intermetallics. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 41, p. 987-1002, 1993.

YOSHIMI, K.; YOO, M. H.; WERESZCZAK, A. A.; BOROWICZ, S. M.; GEORGE, E. P.; MIURA, E.; HANADA, S. Deformation behavior of Mo5Si3 single crystal at high temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 329-331, p. 228-234, jun. 2002.

YOSHIMI, K.; YOO, M. H.; WERESZCZAK, A. A.; BOROWICZ, S. M.; GEORGE, E. P.; ZEE, R. H. Yielding and flow behavior of Mo₅Si₃ single crystals. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 1321-1326, nov. 2001.

ZHANG, L.; WU, J. Thermal expansion and elastic moduli of the silicide based intermetallic alloys Ti₅Si₃(X) and Nb₅Si₃. **Scripta Materialia**, v. 38, p. 307-313, 1997.

_____. Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-based alloys: alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation. **Acta Materialia**, v. 46, p. 3535-3546, 1998.