

i

Luiz Antonio Cotarelli Nunes

# Estudo de Reação Peritetoide em liga Binária Ti-Si

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
Diploma de Graduação

Programa de Graduação do  
Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da Escola  
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Flávio Beneduce  
Neto

SÃO PAULO  
2018

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

TF-2018  
N 922 e  
H 2018 A  
2826131

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009323

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos os meus amigos e colegas que tiveram participação em minha vida acadêmica e que contribuíram para criar um ambiente harmonioso.

Agradeço também a todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT-USP) por se dedicarem ao ensino, em especial ao Prof. Dr Flavio Beneduce que me auxiliou no desenvolvimento da tese do presente trabalho.

## Resumo

A reação peritetoide do sistema binário de Titânio-Silício foi estudada a partir do tratamento térmico e caracterização de amostras obtidas a partir da fusão dos metais puros. As técnicas de caracterização utilizadas foram: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios-x e dureza Vickers.

Da análise por microscopia foram observadas 2 fases presentes. O EDS forneceu a composição química de cada fase e juntamente com o resultado da difração de raios-x concluiu-se que eram as fases Ti e  $Ti_5Si_3$ . Não houve a ocorrência da reação peritetoide prevista no diagrama de fases, sendo associada a presença de impurezas.

Palavras-Chave: Ligas Ti-Si, Reação Peritetóide, Estabilidade da fase  $Ti_3Si$ , Diagrama de Fases Ti-Si.

## Abstract

The peritectoid reaction of the titanium-silicon binary system was studied from the heat treatment and characterization of samples obtained from the fusion of the pure metals. The characterization techniques used were: optical microscopy, scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy (EDS), X-ray diffraction and Vickers hardness. From the analysis by microscopy, 2 phases were observed. The EDS provided the chemical composition of each phase and with the result of the x-ray diffraction it was concluded that they were the Ti and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  phases. There was no occurrence of the peritectoid reaction predicted in the phase diagram, being associated the presence of impurities.

Keywords: Ti-Si alloys, Peritectoid reaction,  $\text{Ti}_3\text{Si}$  phase stability, Ti-Si phase diagram.

## Lista de Tabelas

Tabela 1 Dados Físico-Químicos do elemento Titânio.....	3
Tabela 2 Composição (% massa) das ligas utilizadas. ....	7
Tabela 3 Composição das Amostras do Grupo 1.....	23
Tabela 4 Composição das Amostras do Grupo 2.....	24
Tabela 5 Resultado da Análise Química das amostras produzidas em EB (% em massa) .....	30
Tabela 6 Resultados da Análise de Composição (% átomos de Si) de cada fase por EDS em comparação com o diagrama de equilíbrio a 1100°C. ....	42
Tabela 7 Fração em massa de cada fase na Amostra A x Diagrama de Fases a 1100°C.. ....	44
Tabela 8 Fração em massa de cada fase na Amostra B x Diagrama de Fases a 1100°C. ....	46
Tabela 9 Resultado da Medida de Dureza Vickers. ....	47

## Lista de Figuras

Figura 1 Células Unitárias das formas alotrópicas do Titânio .....	5
Figura 2 Ligas comerciais de Ti e suas classificações. ....	6
Figura 3 Evolução do Tamanho de Grão com aumento da concentração de Si. .	8
Figura 4 Tamanho de Grão em função do teor de Si. ....	9
Figura 5 Dureza Vickers em função da adição de Si.....	9
Figura 6 Resistência a Tração e Alongamento em função do teor de Si.....	10
Figura 7 Comparativo entre as propriedades mecânicas de ligas Ti-Si (0 a 2,75% Si em massa) e a liga Ti-6Al-4V. ....	11
Figura 8a Diagrama Experimental da liga Ti-Si a partir de dados de Hansen et. al. ....	13
Figura 8b Diagrama Experimental da liga Ti-Si da região rica em Ti a baixas temperaturas .....	13
Figura 9 Diagrama Experimental da Ti-Si a partir de dados de Svechnikov et. al. ....	14
Figura 10 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) das amostras bruta de fusão. (A,B) referente a liga 13,5% at Si e (C,D) referente a liga 25% at Si.....	16
Figura 11 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 25% at. Si pós tratamento térmico a 1100°C - 90h .....	17
Figura 12 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da Amostra 13,5% at Si pós tratamento térmico : (A,B) 1000°C - 90h ; (C,D) 1100°C - 90h .....	18

Figura 13 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 13% at Si antes do tratamento térmico .....	19
Figura 14 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 13% at Si após tratamento térmico. (a) 700°C por 90h (b) 1000°C por 6h.....	20
Figura 15 Difração de Raios-X (Radiação CuK $\alpha$ ) da amostra com 13% at. Si após os tratamentos térmicos: a) 700°C por 90h b)1000° por 6h.....	21
Figura 16 Imagem de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 13% at Si após tratamento térmico sem a presença de filetes de Ti puro.....	22
Figura 17 Esquema da técnica de medição da Dureza Vickers. ....	27
Figura 18 Esquema de Difração de Raio-X entre os planos cristalográficos.....	28
Figura 19 Diagrama de Fases Ti-Si proposto por Svechnikov .....	29
Figura 20 Micrografia Óptica - Amostra A - 50x – Ataque Químico com reagente Kroll. ....	31
Figura 21 Micrografia Óptica - Amostra A - 100x - Ataque químico com reagente Kroll. ....	32
Figura 22 Micrografia Óptica - Amostra A - 1000x - Ataque Químico com reagente Kroll. ....	32
Figura 23 Micrografia Óptica - Amostra B - 50x - Ataque químico com reagente Kroll. ....	33
Figura 24 Micrografia Óptica - Amostra B - 100x- Ataque químico com reagente Kroll. ....	34
Figura 25 Micrografia Óptica - Amostra B - 1000x- Ataque químico com reagente Kroll. ....	34



Figura 26 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra A 500x- Tratamento Térmico 1100°C durante 80h. ....	35
Figura 27 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra A - 800x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h. ....	36
Figura 28 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra A - 1500x- Tratamento Térmico 1100°C durante 80h. ....	36
Figura 29 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Pontos escolhidos da fase precipitada para análise de composição por EDS - Amostra A. ....	37
Figura 30 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Pontos escolhidos da fase matriz para análise de composição por EDS- Amostra A. ....	37
Figura 31 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra B - 500x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h. ....	39
Figura 32 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra B - 800x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h. ....	39
Figura 33 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra B - 1500x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h. ....	40
Figura 34 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV)- Pontos para Analise por EDS Amostra B. ....	40
Figura 35 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV)- Pontos escolhidos da fase matriz para análise de composição por EDS- Amostra B. ....	41
Figura 36 Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra A - Após tratamento no programa ImageJ .....	43

Figura 37 Imagem de elétrons retroespalhados 500x da Amostra B - Após tratamento no software ImageJ. ....	45
Figura 38 Gráfico de dureza vickers x teor de Si (% átomos) .....	47
Figura 39 Difração de Raio-X - Amostra A após tratamento térmico. Radiação CuK $\alpha$ .....	48
Figura 40 Difração de Raio-X - Amostra A após tratamento térmico. Radiação CuK $\alpha$ .....	49

## Sumário

1	Introdução .....	1
2	Objetivo .....	2
3	Revisão Bibliográfica .....	3
3.1	Titânio .....	3
3.1.1	Microestrutura .....	4
3.2	Ligas Ti-Si .....	7
3.2.1	Propriedades .....	7
3.2.2	Diagrama de Fases e a Estabilidade de $Ti_3Si$ .....	12
4	Materiais e Métodos .....	23
4.1	Materiais utilizados .....	23
4.1.1	Ligas Ti-Si .....	23
4.2	Preparação das amostras .....	24
4.3	Tratamento Térmico .....	24
4.4	Preparação Metalográfica .....	24
4.5	Caraterização das ligas .....	25
4.5.1	Análise Química .....	25
4.5.2	Microscopia Óptica .....	25
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	26
4.5.4	Metalografia Quantitativa .....	26
4.5.5	Dureza Vickers (HV) .....	27
4.5.6	Difração de Raio-X .....	28
5	Resultados e Discussões .....	29
5.1	Análise Química .....	30
5.2	Microscopia Óptica .....	31
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS .....	35
5.4	Metalografia Quantitativa .....	42
5.5	Dureza Vickers .....	46
5.6	Difração de Raio-X .....	48
6	Conclusões .....	51
7	Referências .....	53

## 1 Introdução

As ligas de titânio vêm sendo estudadas e desenvolvidas desde décadas atrás. Hoje em dia pode-se encontrar este metal nas mais diversas áreas, da aeronáutica, com componentes estruturais, até a medicina, com próteses e implantes [1].

O Titânio em combinação com elemento Silício tem propriedades interessantes em especial para aplicações em altas temperaturas, dado que há um aumento de resistência a fluência e a corrosão comparadas com o metal puro [2].

O estudo do sistema binário Ti-Si é relatado em diversos trabalhos desde a década de 50, com a elaboração de diagramas de equilíbrio experimentais e calculados mas até recentemente ainda surgem questionamentos e incertezas a respeito da estabilidade das reações invariantes do sistema, em particular da reação peritetoide  $Ti\beta + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$  [3].

## 2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo verificar a existência da reação peritetoide  $Ti\beta + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$  através da caracterização de ligas de titânio-silício que sofrem este tipo de reação discutindo inclusive a estabilidade do intermetálico  $Ti_3Si$  presente no diagrama de fases da liga binária.

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Titânio

O Titânio é o elemento químico de símbolo Ti, número atômico 22 com massa atômica 47,86 g/atg. As suas principais características estão apresentadas na tabela 1. Em sua forma metálica possui coloração clara, baixa densidade (4,6 g/cm<sup>3</sup>), elevada resistência mecânica e alto ponto de fusão (1660°C).[4]

Tabela 1 Dados Físico-Químicos do elemento Titânio.

Propriedade	Descrição
Número Atômico	22
Peso Atômico	47,9
Estrutura Cristalina:	
$\alpha(\leq 882,5^{\circ}\text{C})$	Hexagonal Compacto
$\beta(\geq 882,5^{\circ}\text{C})$	Cúbico de Corpo Centrado
Cor	Cinza
Densidade	4,51 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	1668 $\pm$ 10°C
Solidus/Liquidus	1725°C
Ponto de Ebulição	3260°C
Calor Específico (a 25°C)	0,5223 kJ/kg.K
Dureza	70 a 74 HRB
Limite de Escoamento	240 MPa
Modulo de Young	120 GPa

Fonte: DONACHIE, 2000

O elemento é encontrado principalmente nos minerais rutilo (TiO<sub>2</sub>) e ilmenita (FeO.TiO<sub>2</sub>) e após processos de metalurgia extrativa é possível a obtenção do titânio metálico [5].

O composto comercial mais comum do Ti é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), que possui diversas aplicações, sendo utilizado desde pigmento para tintas até

protetor solar. Outros compostos, como tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e o cloreto de titânio III ( $\text{TiCl}_3$ ) são utilizados pela indústria química como catalisadores de reações [6].

O titânio metálico pode ser utilizado puro ou como ligas com a adição de elementos como alumínio, ferro e vanádio resultando em materiais de alta resistência mecânica e leves. Pelas propriedades é utilizado amplamente na indústria aeroespacial e na área médica, na forma de implantes dentários e próteses ósseas, devido também a sua biocompatibilidade.

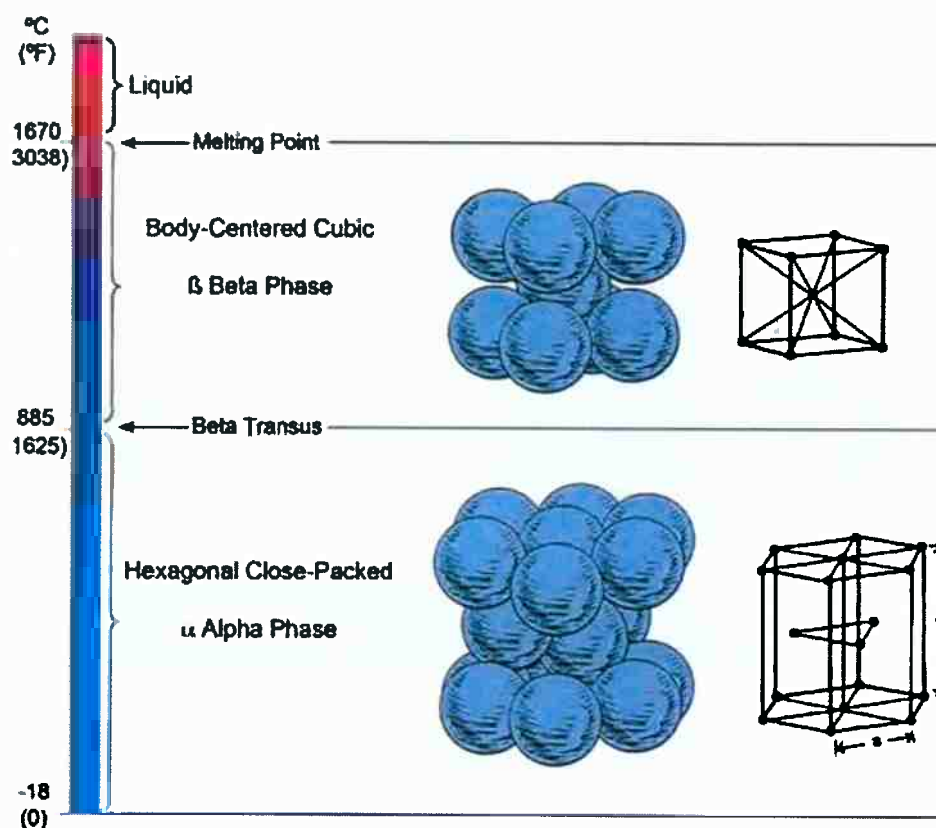
### **3.1.1 Microestrutura**

O titânio é um elemento que apresenta alotropia como mostra a figura 1. Em sua forma pura, há duas configurações cristalinas possíveis:

- Fase  $\alpha$ : estável à temperatura ambiente, estrutura hexagonal compacta.
- Fase  $\beta$ : estável em temperaturas superiores a  $822^\circ\text{C}$ , estrutura cúbica de corpo centrado.

Analogamente aos aços, os elementos de adição nas ligas podem favorecer a formação de uma das fases. Os elementos que favorecem a formação da fase  $\alpha$  são conhecidos com  $\alpha$ -estabilizador, os que favorecem a formação da fase  $\beta$ ,  $\beta$ -estabilizador e os que não interferem são os neutros. As ligas são classificadas de acordo com a fase predominante:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\alpha + \beta$ , se for um intermediário.

Figura 1 Células Unitárias das formas alotrópicas do Titânio



Fonte: FROES, 2015

Elementos como Al, O, N e C são conhecidos por aumentar a temperatura em que a fase hexagonal compacta é estável ( $\alpha$ -estabilizadores). O alumínio é um dos principais elementos de liga utilizados, ele dá origem as fases intermetálicas  $Ti_3Al$  e  $TiAl$  que conferem melhores propriedades mecânicas e aumento de temperatura de serviço dos materiais [2].

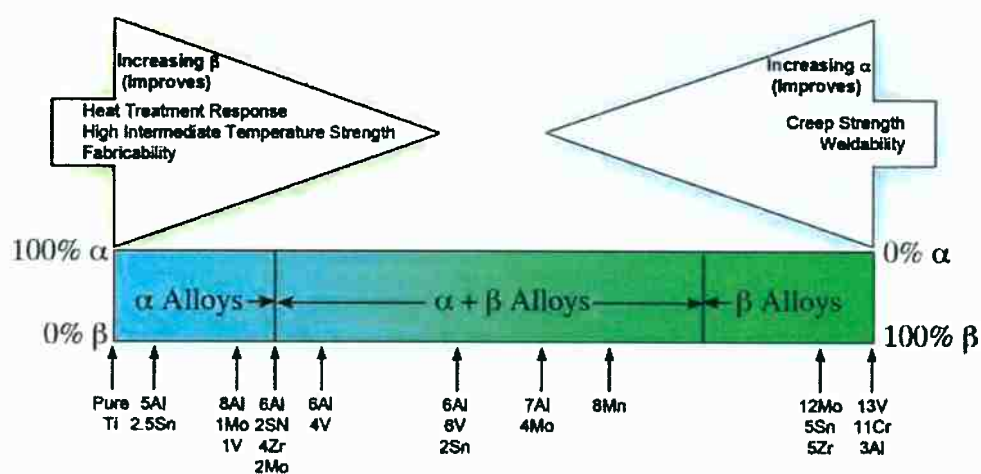
Já os elementos Mo, Fe, Si e V são estabilizadores da fase cúbica de corpo centrado ( $\beta$ -estabilizadores). As ligas contendo alumínio e vanádio são



amplamente utilizadas na manufatura de próteses e implantes, devido às propriedades mecânicas e resistência a corrosão [1].

A figura 2 lista algumas das ligas comerciais mais importantes e suas classificações de acordo com a fase predominante.

Figura 2 Ligas comerciais de Ti e suas classificações.



Fonte: FROES, 2015

## 3.2 Ligas Ti-Si

### 3.2.1 Propriedades

O silício é um elemento de liga estabilizador da fase  $\beta$  e que melhora a resistência à fluência e a oxidação em altas temperaturas, sendo assim de interesse no desenvolvimento de ligas com temperatura de trabalho elevado [2].

*J. Zhu et.al.* [7] estudaram em 2000 a influência da adição do Silício na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de titânio. Em seu trabalho, os autores utilizaram pó de titânio e de silício de alta pureza para gerar amostras com diferentes proporções Ti/Si. Durante o processo de fusão das amostras foi utilizado o processo de Forno a Arco.

A caracterização das amostras foi realizada a partir de testes de resistência a tração, alongamento, dureza Vickers e observação no microscópio (Óptico e Eletrônico de Varredura).

A tabela 2 apresenta a composição química das amostras utilizadas nos experimentos.

Tabela 2 Composição (% massa) das ligas utilizadas.

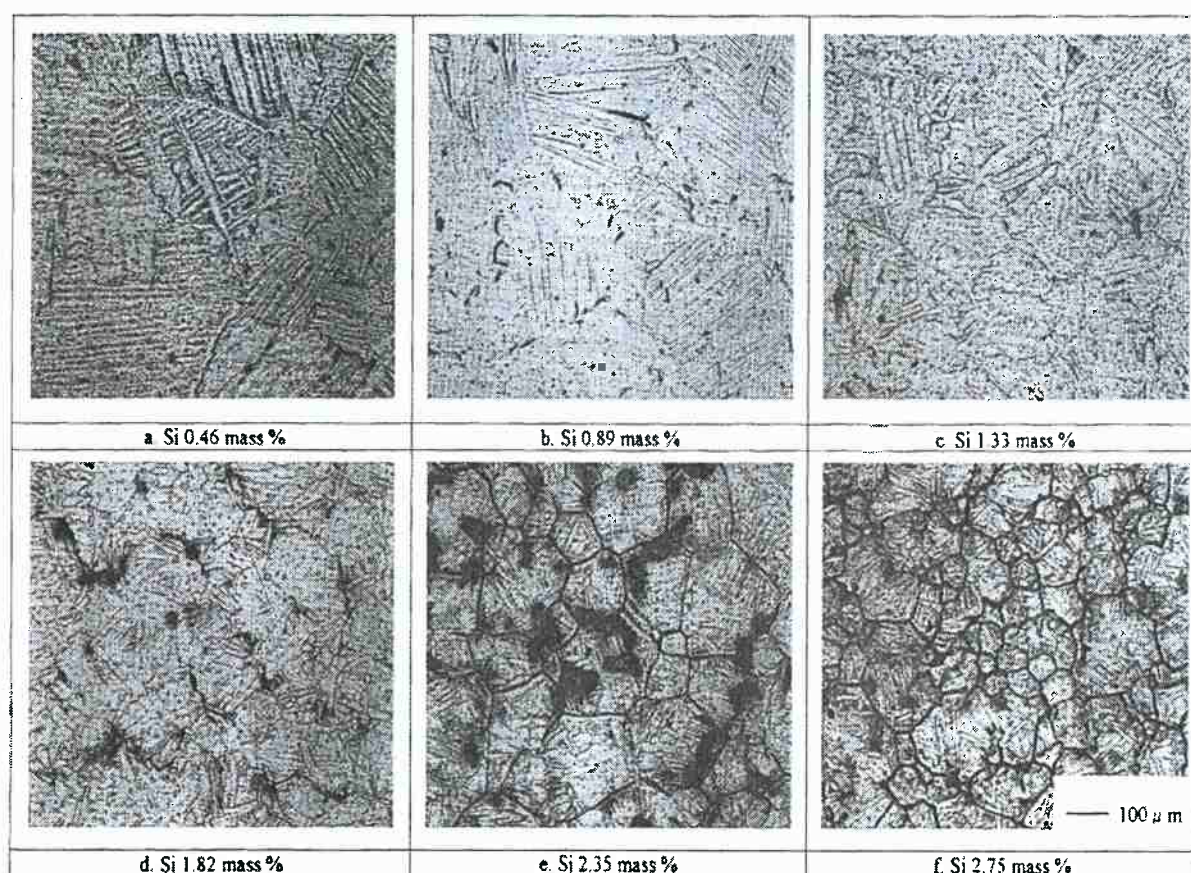
Alloy*	Si	N	O	H	Fe	Ti
TS05	0.46	0.030	0.37	0.0042	0.03	BAL.
TS10	0.89	0.032	0.37	0.0048	0.03	BAL.
TS15	1.33	0.028	0.35	0.0044	0.03	BAL.
TS20	1.82	0.032	0.36	0.0040	0.03	BAL.
TS25	2.35	0.026	0.35	0.0043	0.04	BAL.
TS30	2.75	0.026	0.34	0.0039	0.04	BAL.

\*T: titanium, S: silicon.

Fonte : J. Zhu et. al., 2001

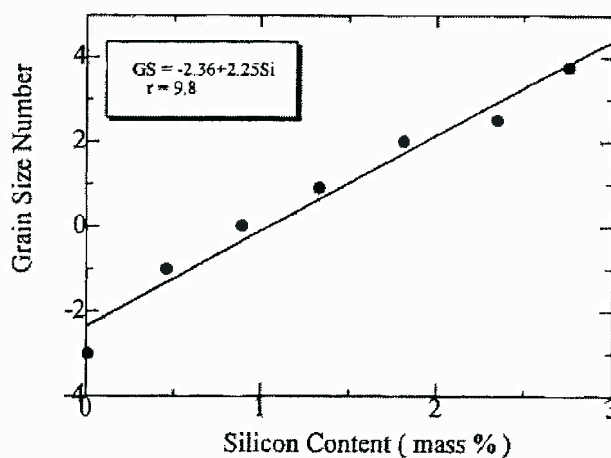
Baseado em análises via microscópio óptico o autor concluiu que há uma relação inversa entre a concentração de Si e o tamanho do grão da fase Ti Beta como é mostrado nas figuras 3 e 4. Assim, o Si é efetivo no refino da microestrutura de ligas de titânio. Foi observada também a presença do intermetálico  $Ti_5Si_3$  no material, sendo associado à reação eutética de  $L \rightarrow \beta + Ti_5Si_3$ .

Figura 3 Evolução do Tamanho de Grão com aumento da concentração de Si.



Fonte: J. Zhu et. al, 2001

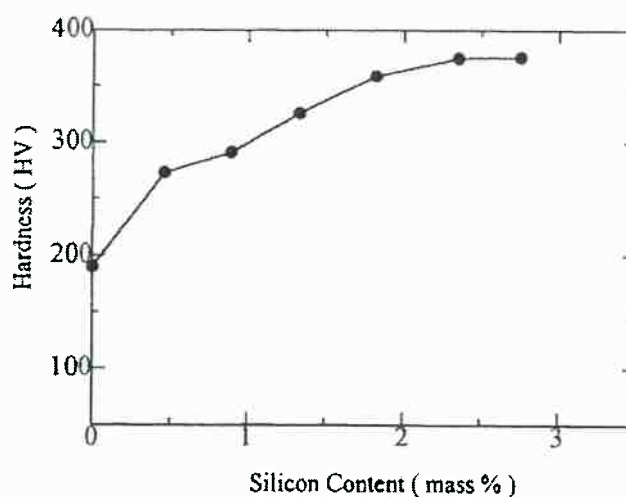
Figura 4 Tamanho de Grão em função do teor de Si.



Fonte: J. Zhu et. al, 2001

Em relação às propriedades mecânicas, observou-se que a adição de silício aumenta a dureza da liga. No caso, houve um aumento de cerca de 90% na dureza Vickers com a adição de 2,75% Si em massa, conforme apresentado na figura 5.

Figura 5 Dureza Vickers em função da adição de Si

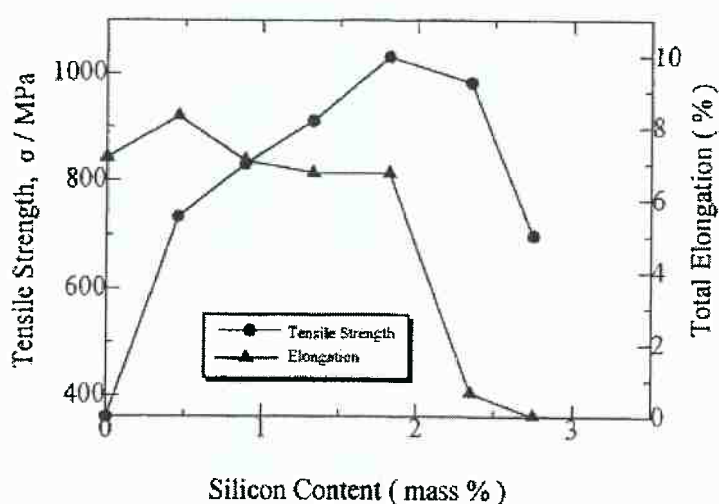


Fonte: J Zhu et al, 2001

A resistência à tração e alongamento variaram de acordo com a figura 6. Para teores de Si de até 1,8% em massa, a liga mostra um significativo aumento na resistência e o autor associa tal comportamento ao refino da microestrutura e ao endurecimento por solução sólida dado que não foi observada a precipitação de silicatos. Para o alongamento não há grandes variações até o mesmo teor devido, muito provavelmente, ao refino da microestrutura.

Já para teores acima de 1,8% em massa de silício, há uma queda na resistência e ductilidade da liga, sendo associado ao crescimento de estruturas contínuas ou filmes de silicatos precipitados.

Figura 6 Resistência a Tração e Alongamento em função do teor de Si.

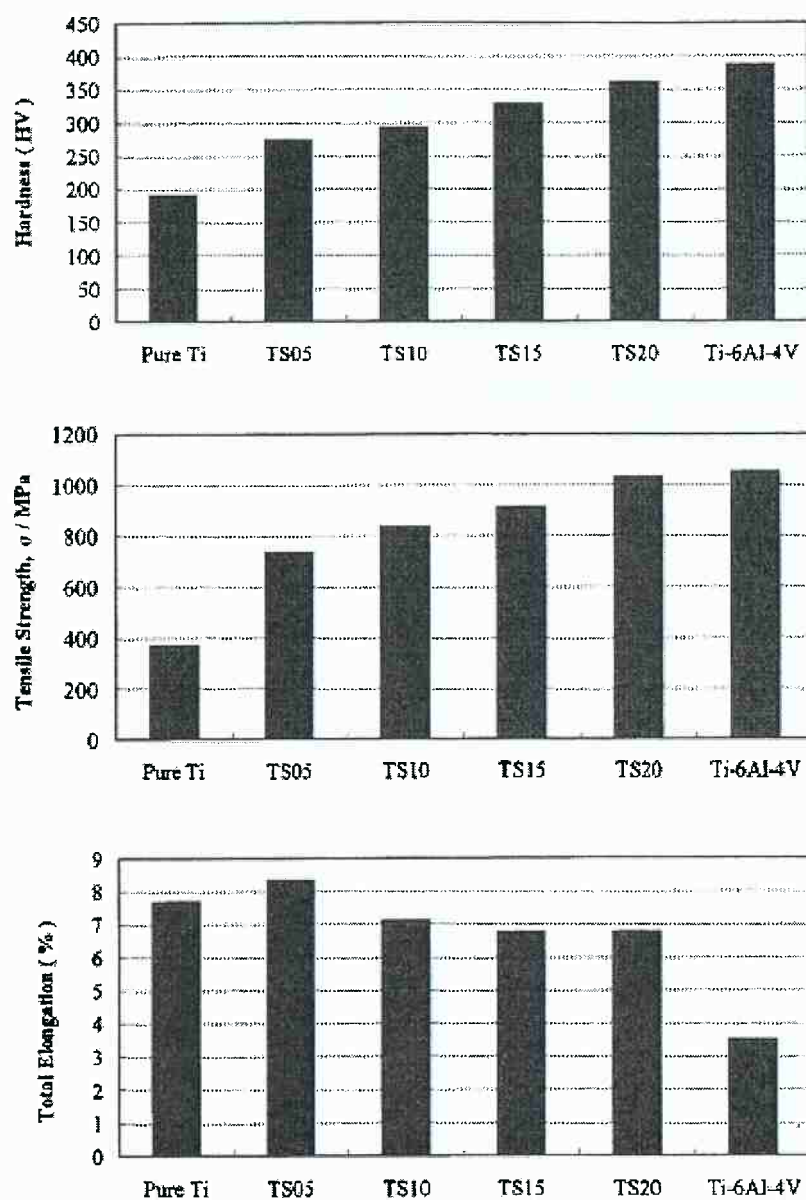


Fonte: J Zhu et al, 2001

Para fins de comparação os autores prepararam amostras da liga fundida Ti-6Al-4V – Ti grau 5, uma das ligas de titânio mais importantes, utilizando as mesmas condições e submetendo aos mesmos testes mecânicos. Os resultados são representados na figura 7. As ligas de Ti-Si mostraram uma boa combinação

de resistência e ductilidade e os autores concluíram que essas ligas podem ser úteis no desenvolvimento de novos biomateriais.

Figura 7 Comparativo entre as propriedades mecânicas de ligas Ti-Si (0 a 2,75% Si em massa) e a liga Ti-6Al-4V.



Fonte: J Zhu et al.,2001



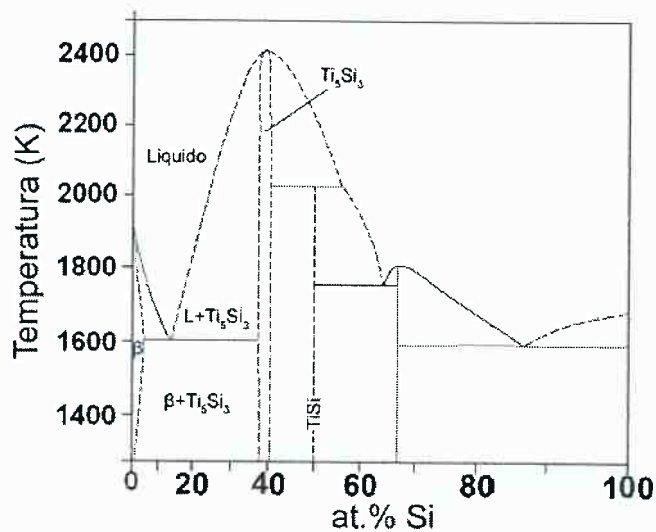
### 3.2.2 Diagrama de Fases e a Estabilidade de $Ti_3Si$

O diagrama de fases de ligas binárias de Ti-Si, assim como a estabilidade de seus intermetálicos presentes vêm sendo alvo de estudos desde a década de 50.

Em 1952, *Hansen et. al.* [8] estudaram a microestrutura de ligas com teores de Si entre 0 e 90% submetidas a tratamentos térmicos e caracterizadas via difração de raios-X e microscopia óptica. Também foram realizados diversos ensaios de dureza após cada processo de fusão/refusão para garantir que não houve contaminação por impurezas como oxigênio e nitrogênio, que influenciam na precipitação e estabilidade das fases.

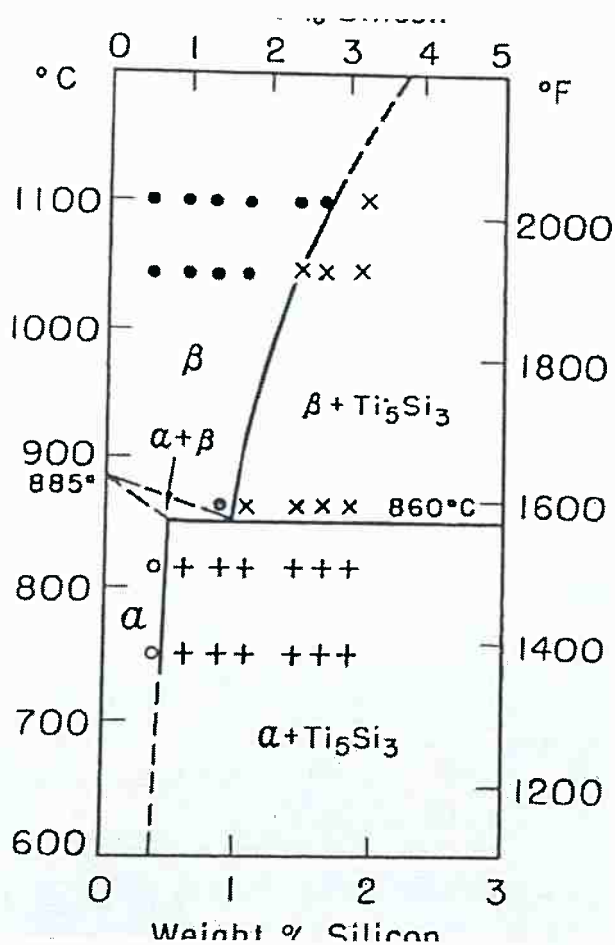
Assim, o autor propôs o primeiro diagrama binário experimental da liga binária, apresentado na figura 8a. Para as regiões de baixa concentração de Si foi identificada a presença do intermetálico não estequiométrico  $Ti_5Si_3$ , sendo associado a reação eutética, em que a fase líquida dá origem a Titânio  $\beta$  e a fase  $Ti_5Si_3$  apresentado na figura 8b.

Figura 8a Diagrama Experimental da liga Ti-Si a partir de dados de Hansen et. al.



Fonte: FIORE, Marina, 2016

Figura 9b Diagrama Experimental da liga Ti-Si da região rica em Ti a baixas temperaturas



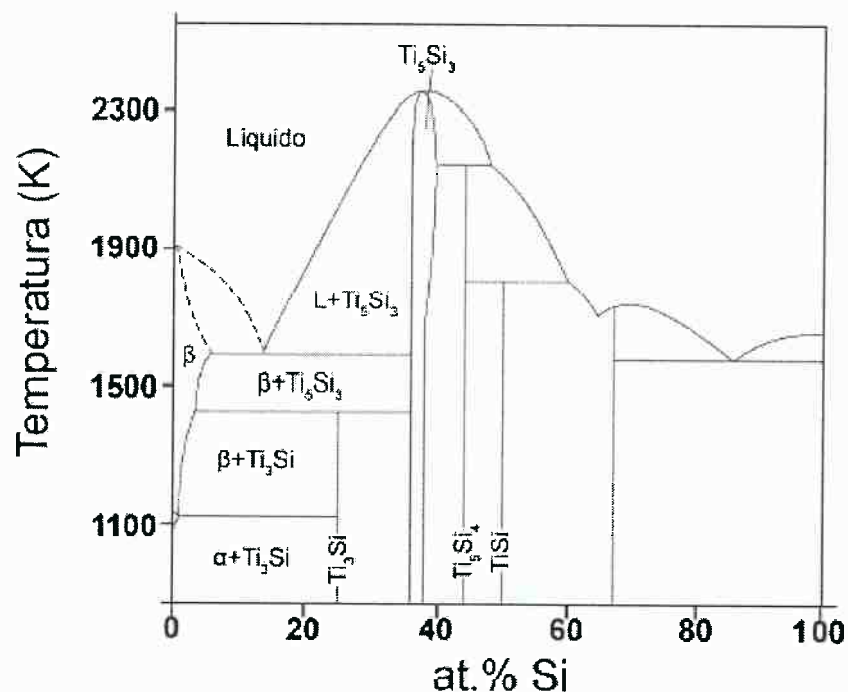
Fonte: HANSEN, 1952



*Svechnikov et. al.* [9], em 1970, realizaram novos experimentos para a elaboração de um novo diagrama de fases. Foram estudadas ligas binárias e caracterizadas via difração de raios – X, microscopia óptica e análise térmica diferencial. Não foram descritos métodos para assegurar que não houve contaminação por oxigênio e nitrogênio como *Hansen et. al.* [8] realizaram.

O resultado, apresentado na figura 9, foi diferente do diagrama determinado por *Hansen et. al.* [8] em 1952. Nele foram identificadas outras reações invariantes e intermetálicos. As novas fases encontradas foram  $Ti_5Si_4$  e  $Ti_3Si$ , ambas estequiométricas, sendo a última participando de uma reação eutetóide  $Ti\beta \rightarrow Ti\alpha + Ti_3Si$  e de reação peritetóide  $Ti\beta + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$ .

Figura 10 Diagrama Experimental da Ti-Si a partir de dados de Svechnikov et. al.



Fonte: FIORE, Marina, 2016

*Pajunen et. al. [10]*, em 1989, propuseram que a precipitação da fase  $Ti_3Si$  pode ter sido influenciada pela presença de oxigênio como impureza. Em seu estudo observaram a presença da fase  $Ti_3Si$  após tratamento térmico a  $1100^{\circ}C$  por 32h em um par de difusão (Ti-Si) constituído de titânio comercial, enquanto o par constituído de titânio de alta pureza não apresentou a fase, mesmo após 100h do mesmo tratamento térmico. Assim, concluíram que as impurezas, em especial o oxigênio, possuem influência no favorecimento do processo de precipitação da fase ( $Ti_3Si$ ) descrita por *Svechnikov et. al. [9]*.

*Wakelkamp et. al. [11]*, em 1991, realizaram estudos sobre o sistema ternário Ti-Si-C e concluíram que a presença dos elementos carbono e oxigênio como contaminantes das ligas são desestabilizantes da fase  $Ti_3Si$ , contrariando a tese de *Pajunen et. al. [10]*.

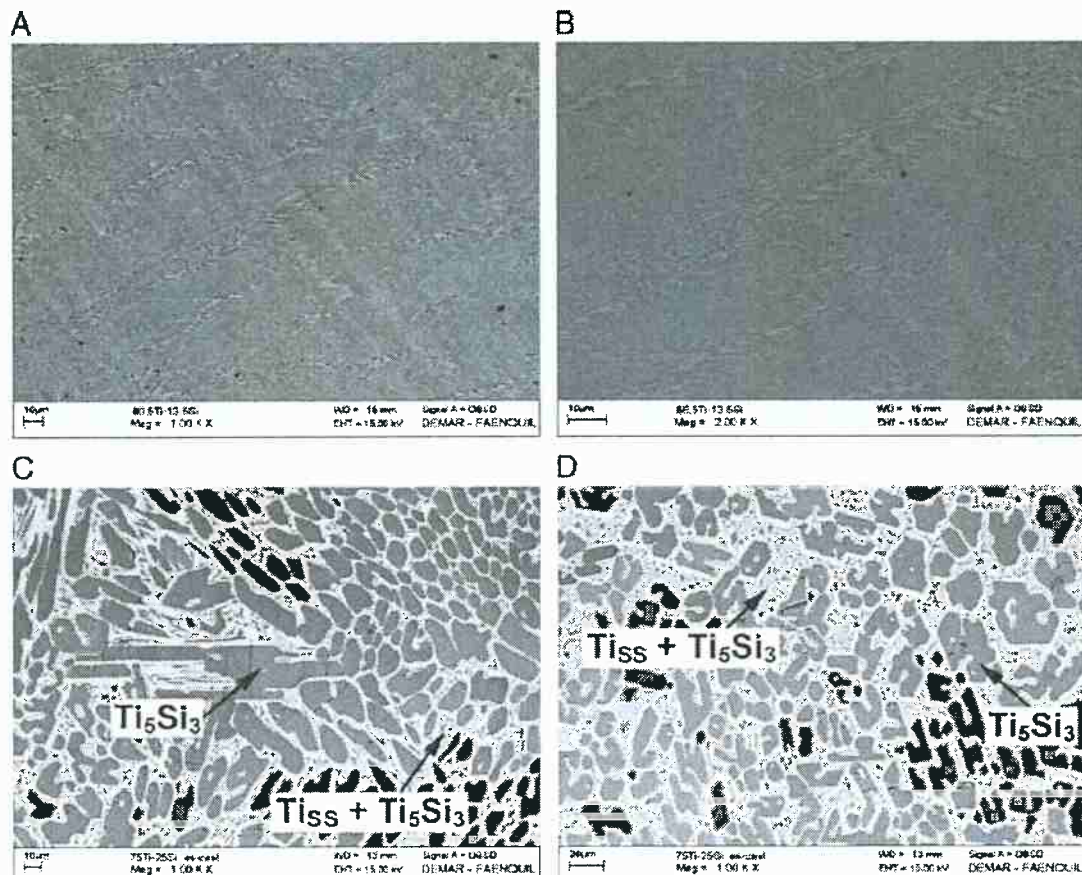
Em 2005, *Ramos et. al. [12]* realizaram um estudo a respeito da reação peritetoide de formação da fase  $Ti_3Si$  na liga binária. Os autores partiram de matérias primas de alta pureza (Ti – min. 99,7% e Si – min. 99,999% em massa) para sintetizar amostras nas composições (% atômica) Ti – 13,5 Si e Ti-25 Si. O material foi fundido e refundido utilizando forno a arco com cadinho de cobre resfriado à água.

O tratamento térmico foi realizado a 1000 e  $1100^{\circ}C$  por 90h em atmosfera de argônio e o método de resfriamento não foi indicado. A caracterização das amostras brutas de fusão e pós-tratamento foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

As micrografias das amostras (figura 10) brutas de fusão revelam a presença de uma estrutura eutética formada por Ti +  $Ti_5Si_3$  na liga Ti-13,5 Si e a

presença de fase primária  $Ti_5Si_3$  precipitada sob uma matriz eutética. Ambas imagens refletem o esperado pelo diagrama de fases proposto por *Svechnikov et. al* [9].

Figura 11 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) das amostras bruta de fusão. (A,B) referente a liga 13,5% at Si e (C,D) referente a liga 25% at Si.

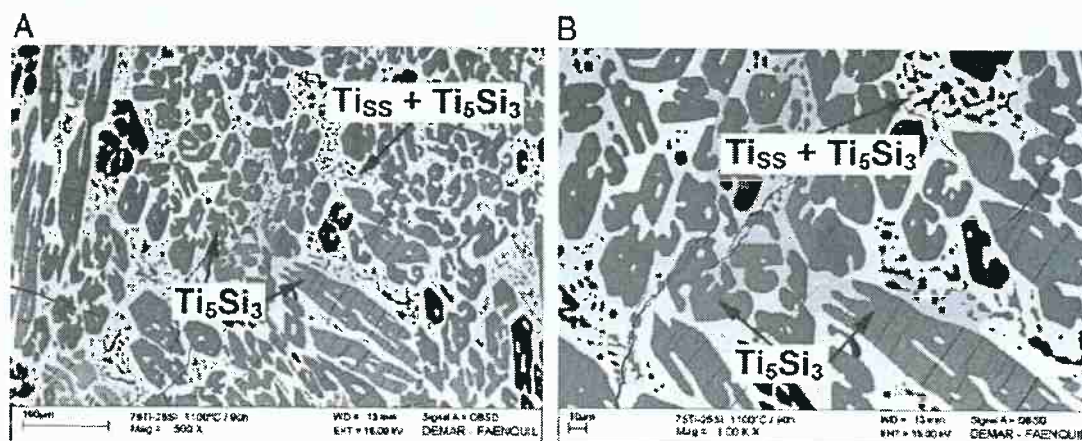


Fonte: RAMOS, 2006

Após os tratamentos térmicos a 1000 e 1100°C não foram observadas mudanças significativas na liga 25% at Si, como mostrado na figura 11. Ainda foram identificadas as fases  $Ti_5Si_3$  primária e uma matriz eutética. Os autores supuseram que provavelmente se iniciou a formação de uma fina camada de

$Ti_3Si$  na interface da matriz com o precipitado, porém a mesma atuou como uma barreira de difusão para o andamento da reação peritetóide.

Figura 12 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 25% at. Si pós tratamento térmico a  $1100^{\circ}C$  - 90h



Fonte : RAMOS, 2006

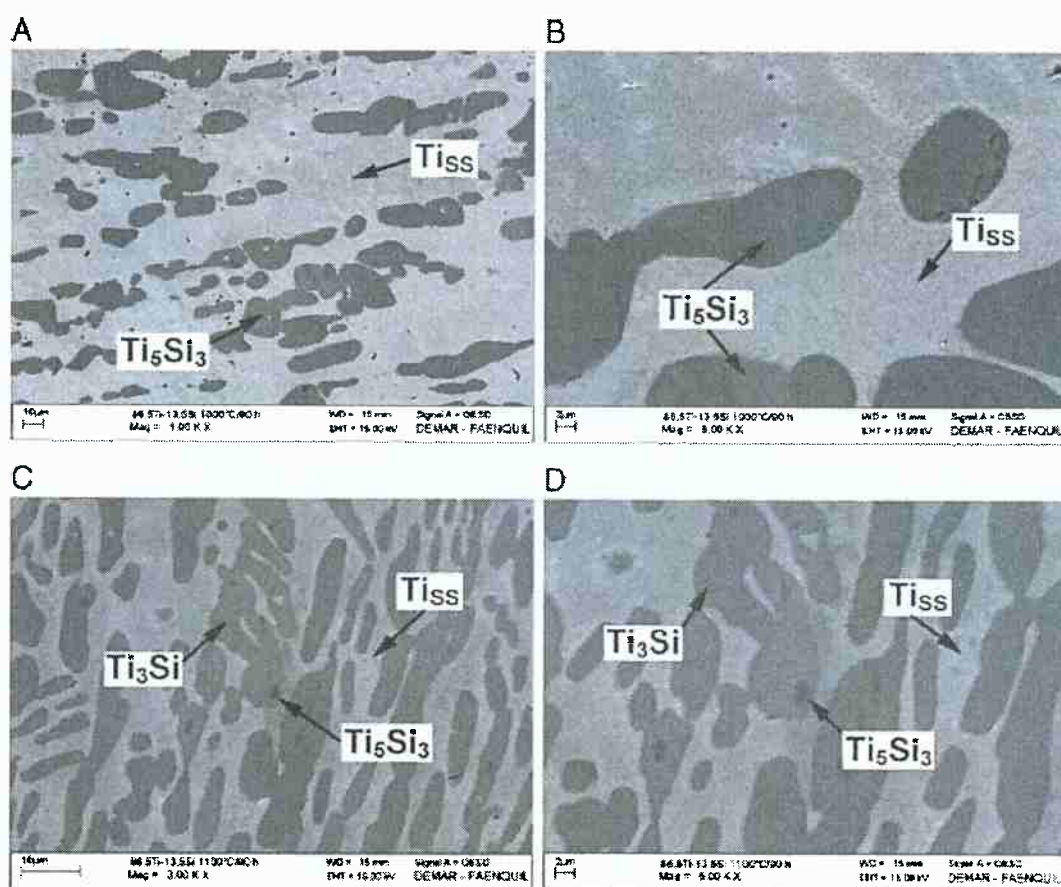
Para a liga 13,5% at. Si o tratamento térmico a  $1000^{\circ}C$  resultou na coalescência da fase  $Ti_5Si_3$  em precipitados de tamanhos superiores a  $50\ \mu m$  numa matriz de Ti. De acordo com o EDS, a concentração de silício na matriz e no precipitado foram 1,2–2,7% e 35,5–37,4% em % átomos, respectivamente.

Já para o tratamento a  $1100^{\circ}C$  foi observada a formação da fase  $Ti_3Si$  (figura 12), confirmando a reação peritetóide prevista no diagrama de fases de *Svechnikov et. al* [9]. Ainda foi observado um resquício de  $Ti_5Si_3$  não reagido.

A composição (% átomos) das fases Ti,  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$  obtidas pelo EDS foram 0,7-2,0; 22,7 – 26,2 e 33,7-37,4 respectivamente.



Figura 13 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da Amostra 13,5% at Si pós tratamento térmico : (A,B) 1000°C - 90h ; (C,D) 1100°C - 90h .



Fonte : RAMOS, 2006

Mais recentemente, em 2010, *Costa et. al.* [13] publicaram um estudo a respeito da estabilidade da fase Ti<sub>3</sub>Si em ligas binárias Ti-Si solidificadas rapidamente após tratamentos térmicos.

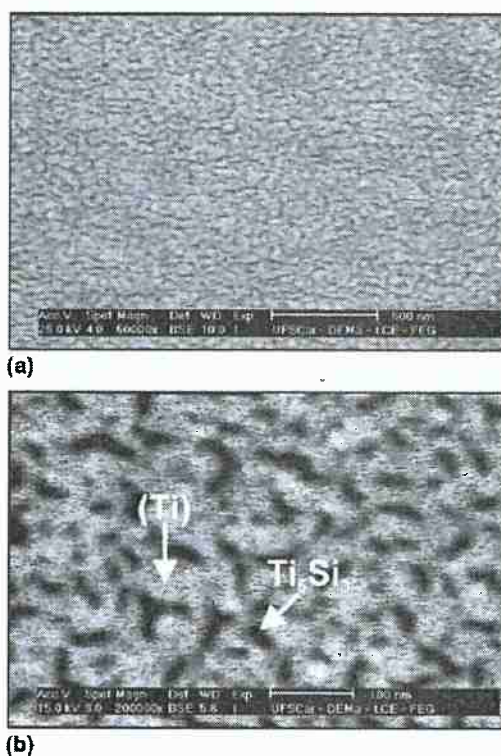
Os experimentos consistiram em produzir ligas binárias nas composições 13, 17 e 20 % átomos de Silício. A matéria prima utilizada foi Ti comercial puro (min 99,3%) e Si (min 99,999%), que foram fundidas e refundidas 5 vezes em forno a arco com atmosfera de argônio para garantir a homogeneidade química. Das ligas obtidas foram retiradas amostras de cerca 0,1 g e refundidas, assegurando que houvesse um rápido resfriamento para gerar uma

microestrutura bastante refinada, facilitando o alcance de condições de equilíbrio durante o tratamento térmico.

As amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e com a presença de filetes de titânio puro para agir como sequestrador de oxigênio e nitrogênio. Então foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas 700 e 1000°C por tempos que variaram de 6 a 90h e resfriados ao ar. A caracterização foi realizada por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O resultado da análise das amostras brutas de fusão foi a presença das fases Ti e  $Ti_5Si_3$  na microestrutura (figura 13), seguindo em linha com o diagrama de equilíbrio.

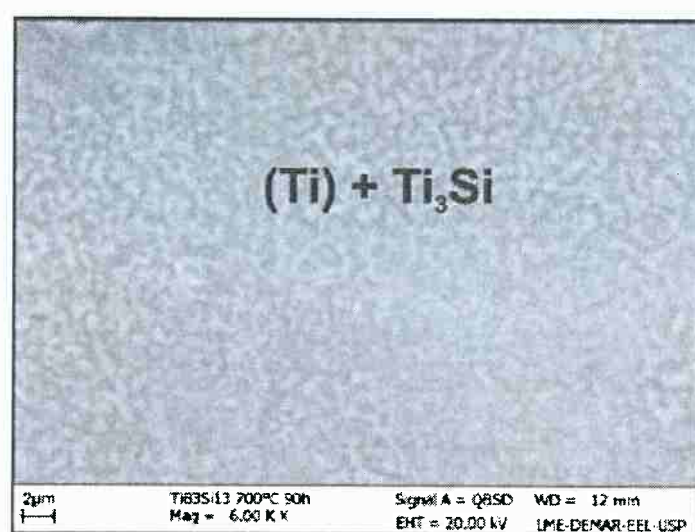
Figura 14 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 13% at Si antes do tratamento térmico



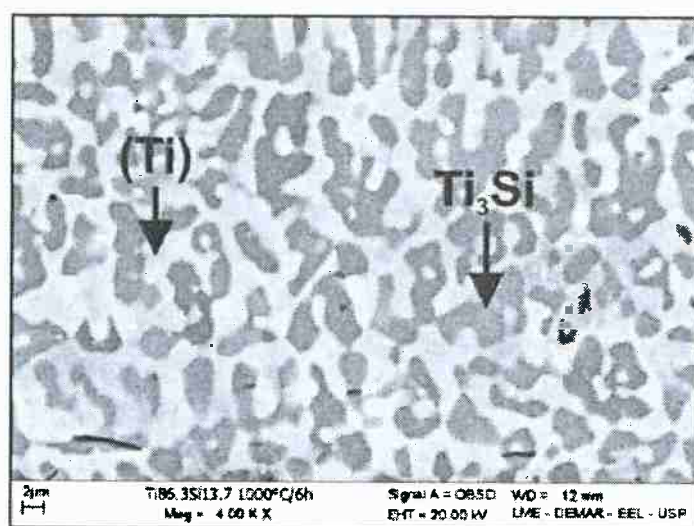
Fonte: COSTA, 2010

Na análise das amostras tratadas termicamente foram observadas as fases Ti e  $\text{Ti}_3\text{Si}$  para todas as ligas (figura 14), sugerindo a ocorrência da reação peritetóide. Os autores atribuem o resultado a microestrutura refinada e a ausência de impurezas como oxigênio e nitrogênio, que desestabilizariam a fase  $\text{Ti}_3\text{Si}$ .

Figura 15 Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 13% at Si após tratamento térmico. (a) 700°C por 90h (b) 1000°C por 6h.



(a)

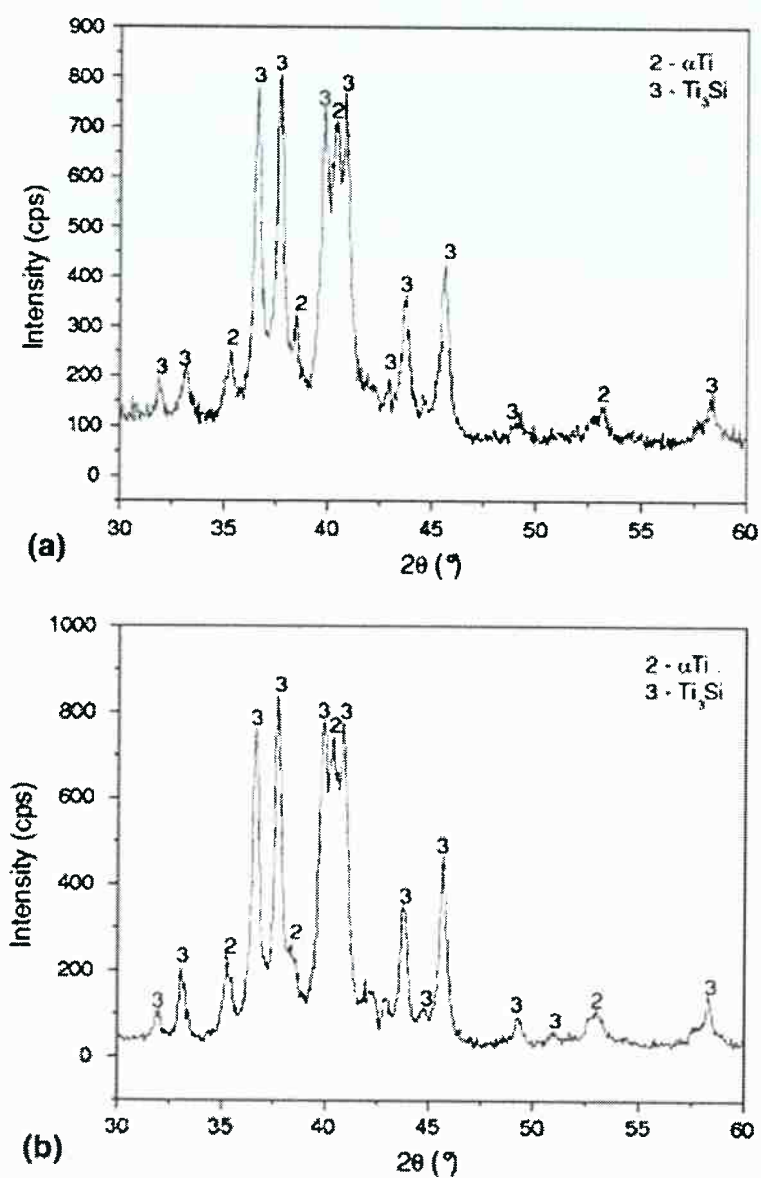


(b)

Fonte: COSTA, 2010

O resultado do experimento de Difração de Raios-X utilizando radiação CuK  $\alpha$  confirmou a presença das duas fases conforme figura a seguir. Os picos identificados como 3 correspondem ao intermetálico  $\text{Ti}_3\text{Si}$  e os identificados como 2 a fase titânio.

Figura 16 Difração de Raios-X (Radiação CuK  $\alpha$ ) da amostra com 13% at. Si após os tratamentos térmicos: a) 700°C por 90h b) 1000° por 6h.

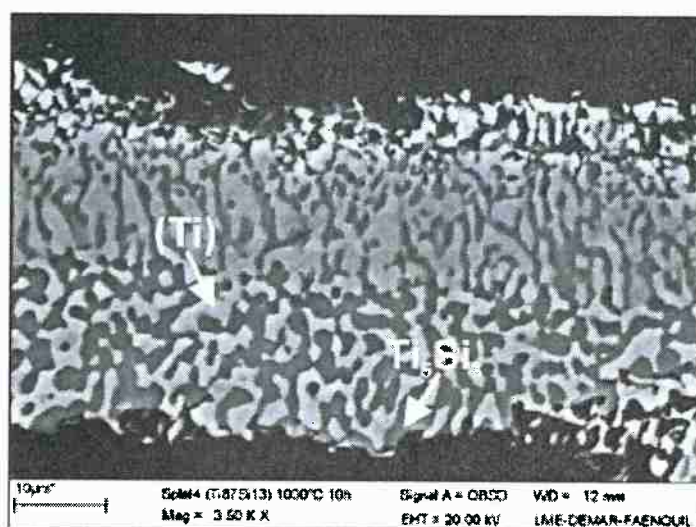


Fonte: COSTA, 2010



Para fins de comparação, foi realizado mais um tratamento térmico a 1000°C e 10h da liga Ti-13 Si, porém desta vez o encapsulamento foi realizado sem os filetes de Ti puro. O resultado foi somente a presença das fases  $Ti\beta$  e  $Ti_5Si_3$  (figura 16), sugerindo que a presença de O e N residuais desestabilizou a fase  $Ti_3Si$ .

Figura 17 Imagem de elétrons retroespalhados (MEV) da liga 13% at Si após tratamento térmico sem a presença de filetes de Ti puro.



Fonte: COSTA, 2010

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais utilizados

#### 4.1.1 Ligas Ti-Si

Foram utilizados 2 grupos de ligas de Ti-Si obtidas a partir de titânio e silício puros. Os teores de Si foram avaliados por fluorescência de raios-X para as amostras produzidas pelo forno de feixe de elétrons (EB) e EDS para aquelas produzidas no forno a arco.

O grupo 1 foi obtido utilizando como matéria prima Titânio grau 1 e Silício de Grau Eletrônico e fusão pelo forno de feixe de elétrons (alto vácuo), com duas refusões, a fim de se obter a mínima contaminação por oxigênio e outros elementos. Os teores de Si estão apresentados na tabela 3.

*Tabela 3 Composição das Amostras do Grupo 1*

<b>Amostra</b>	<b>Si (% átomos)</b>
330	19,0
331	32,7
332	31,7
333	26,5
334	39,1

O grupo 2 foi obtido utilizando-se Titânio grau 2 e Silício grau eletrônico e fusão e duas refusões em forno a arco elétrico, sempre com uma pré-fusão de Ti para purificação da atmosfera de argônio. Os teores de Si estão apresentados na tabela 4.

*Tabela 4 Composição das Amostras do Grupo 2.*

<b>Amostra</b>	<b>Si (% átomos)</b>
A	15,0
B	22,7

## **4.2 Preparação das amostras**

As amostras foram cortadas utilizando o equipamento cortadora metalográfica com disco abrasivo e refrigeração. O objetivo foi retirar frações da liga com tamanho ideal para a preparação metalográfica e tratamento térmico.

As amostras A e B foram encapsuladas em tubos de quartzo a fim de seguirem para o tratamento térmico na ausência de ar.

## **4.3 Tratamento Térmico**

As amostras A e B foram submetidas ao seguinte tratamento térmico:

- 1200°C durante 20 horas, com o objetivo de homogeneizar a microestrutura acima da temperatura da reação peritetóide.
- 1100°C durante 80 horas, temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de reação peritetóide.
- Resfriamento em água.

## **4.4 Preparação Metalográfica**

Todas as amostras foram submetidas ao mesmo processo de preparação metalográfica:

- Embutimento das amostras em baquelite utilizando Embutidora Metalográfica Manual.

- Lixamento da superfície metálica utilizando lixas metalográficas das seguintes granulometrias: #300, #400, #600, #1200.
- Polimento utilizando pasta de diamante de granulometria 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .
- Ataque Químico com o reagente Kroll (3 mL Ácido Fluorídrico, 6 mL Ácido Nítrico e 91 mL Água destilada).

As amostras então seguiram para o processo de caracterização.

## **4.5 Caracterização das ligas**

### **4.5.1 Análise Química**

Foi realizada a análise química das ligas do grupo 1, obtidas pelo forno de feixe de elétrons, a fim de se determinar o teor de impurezas presentes nas amostras.

Os elementos analisados nas amostras foram Oxigênio e Nitrogênio pelo método da fusão em gás inerte, Carbono e Enxofre por combustão direta e os teores dos demais elementos pelo método de Fluorescência de Raios-X.

### **4.5.2 Microscopia Óptica**

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para se analisar a microestrutura das amostras A e B após tratamento térmico. Com a técnica foi possível observar o formato e o contorno dos grãos, assim como a presença ou não de inclusões. Com as imagens obtidas foi possível também quantificar a proporção de cada fase da liga.

O microscópio utilizado foi o modelo BX60MF da empresa Olympus Optical com uma câmera acoplada.

#### **4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento que possibilita a análise e obtenção de imagens de alta resolução e detalhes na superfície do material. O princípio de funcionamento é o de que cada elemento emite uma energia característica ao ser incidido por um feixe de elétrons. Essa energia é captada e interpretada pelo microscópio e então transformada em imagens da superfície analisada.

As imagens geradas por elétrons retroespalhados fornecem regiões com diferentes contrastes, de acordo com o número atômico médio da fase presente, auxiliando a caracterização de liga.

Utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível a obtenção da composição química de cada fase e comparar com o diagrama de equilíbrio da liga binária.

#### **4.5.4 Metalografia Quantitativa**

Para se quantificar a fração de cada fase presente nas amostras foi utilizado o programa de análise de imagens ImageJ.

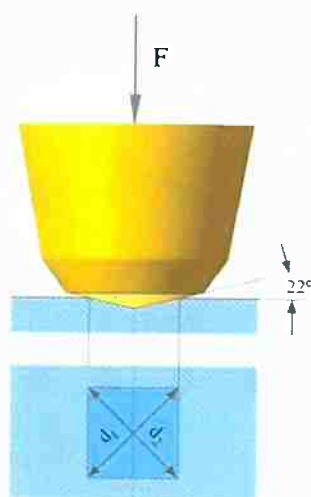
O programa ajusta os tons preto e branco das imagens do MEV e faz o cálculo da fração de área de cada fase do material. Assim, pode-se comparar com a fração prevista pelo diagrama de fases da literatura.

#### 4.5.5 Dureza Vickers (HV)

A dureza Vickers foi utilizada para avaliar qualitativamente os teores de oxigênio das amostras obtidas. Sabe-se que a dureza de ligas de Ti é diretamente influenciada pela presença de impurezas intersticiais [7].

A técnica de dureza Vickers consiste em imprimir no material uma marca a partir de um penetrador em formato de pirâmide com uma carga definida. Assim, são medidas as diagonais da figura impressa e calcula-se a dureza.

Figura 18 Esquema da técnica de medição da Dureza Vickers.



Fonte: Wikipedia<sup>1</sup>

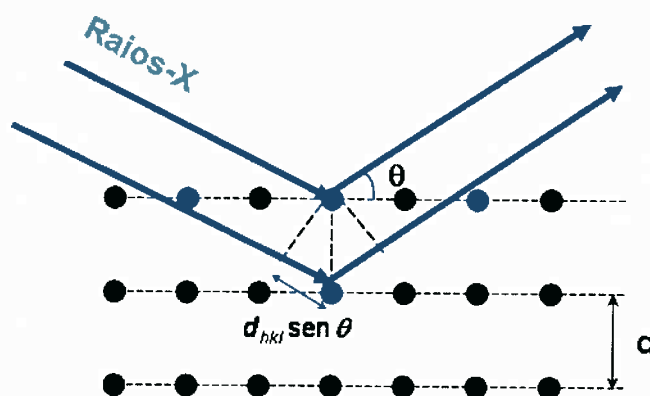
Para os experimentos, foi utilizada a carga de 5 kgf sob as amostras durante 20s, e com uma régua graduada realizou-se a medição das diagonais da figura impressa na superfície do material. Utilizou-se a tabela de conversão do fabricante para a definição da dureza. Foram realizadas 3 medições em cada corpo de prova e calculada a média. Foi utilizado o durômetro Testor M/Otto Wolpert Werke.

<sup>1</sup> Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Dureza\\_Vickers](https://pt.wikipedia.org/wiki/Dureza_Vickers)> Acesso em Dez.2017

#### 4.5.6 Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma técnica utilizada para a caracterização qualitativa das fases presentes no material cristalino. Os feixes de raios-X incidentes na amostra sofrem difração nos planos cristalográficos, interferem entre si e geram picos de energia característicos que são interpretados pelo aparelho de difração.

Figura 19 Esquema de Difração de Raio-X entre os planos cristalográficos.



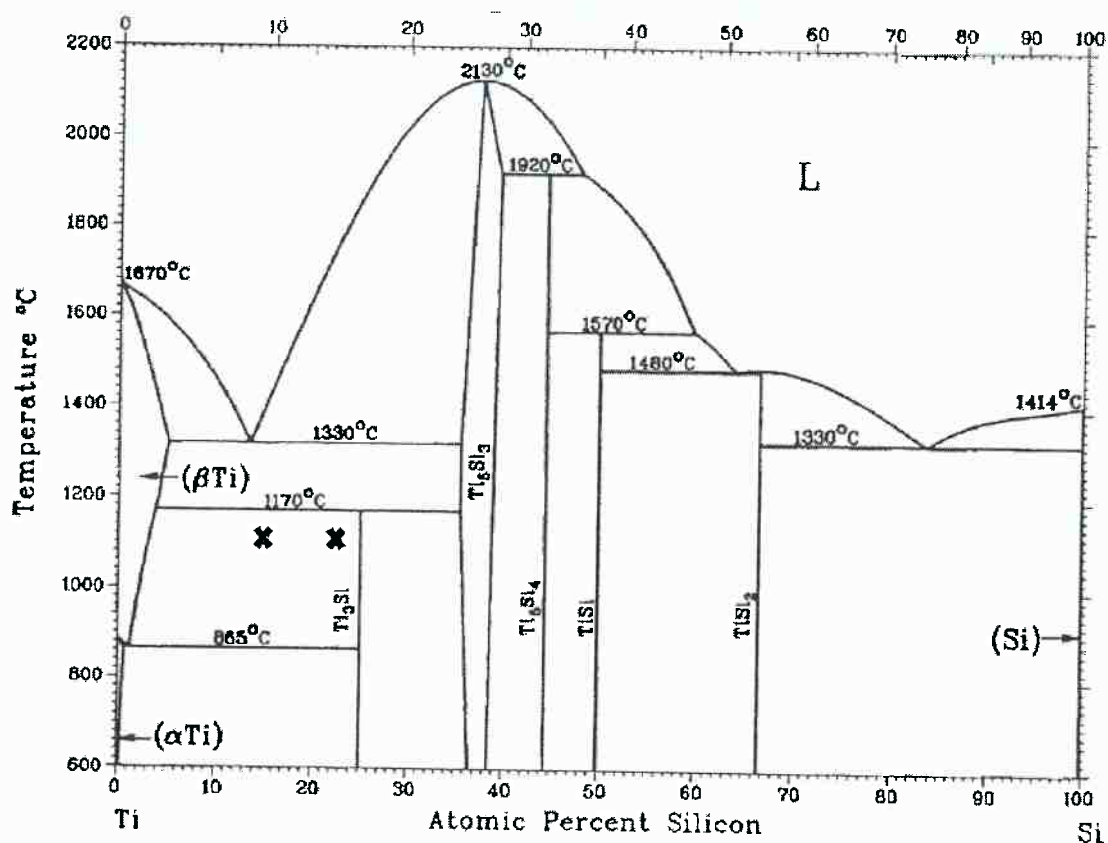
Fonte: Wikipedia<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Difração\\_de\\_raios\\_X](https://pt.wikipedia.org/wiki/Difração_de_raios_X)> Acesso em Dez.2017

## 5 Resultados e Discussões

A caracterização e quantificação das fases encontradas nas ligas produzidas em forno a arco (tabela 4) servirão como base para comparação da microestrutura prevista no diagrama de fases proposto por Svechnikov et. al. [9] (figura 19) e discussão sobre a estabilidade do intermetálico  $Ti_3Si$ .

Figura 20 Diagrama de Fases Ti-Si proposto por Svechnikov



Fonte: MASSALKI, Metals Park, ASM, 1986

✱ Tratamento térmico da Amostra A. ✱ Tratamento Térmico da Amostra B



## 5.1 Análise Química

Os resultados das análises de composição das amostras produzidas em EB são mostrados na tabela 5. A incerteza das técnicas utilizadas é menor do que 0,001% em massa.

Tabela 5 Resultado da Análise Química das amostras produzidas em EB (% em massa)

Identificação Amostra	330	331	332	333	334
Material	LIGAS Ti - Si	LIGAS Ti - Si	LIGAS Ti - Si	LIGAS Ti - Si	LIGAS Ti - Si
C	0.0133	0.0240	0.0191	0.0180	0.0169
S	0.0004	0.0008	0.0004	0.0003	0.0005
Co	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050
Cr	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050
Ni	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050
Ti	87.7	77.6	78.4	82.3	72.4
Al	0.0138	0.0139	<0,0050	0.0080	<0,0050
Si	12.10	22.16	21.37	17.49	27.40
N	0.0120	0.0273	0.0303	0.0275	0.0330
O	0.07	0.0722	0.0815	0.0877	0.0824

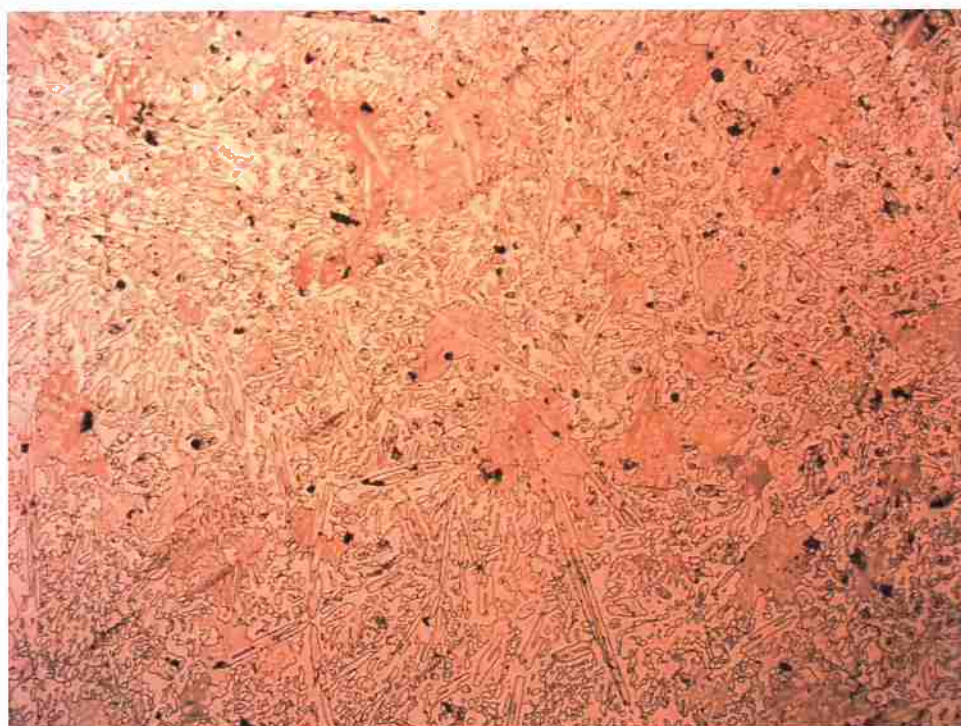
A composição química confirmou o que era esperado. Há um teor baixo de impurezas nas amostras, menor que as amostras produzidas por *J. Zhu et. al.* [7].

## 5.2 Microscopia Óptica

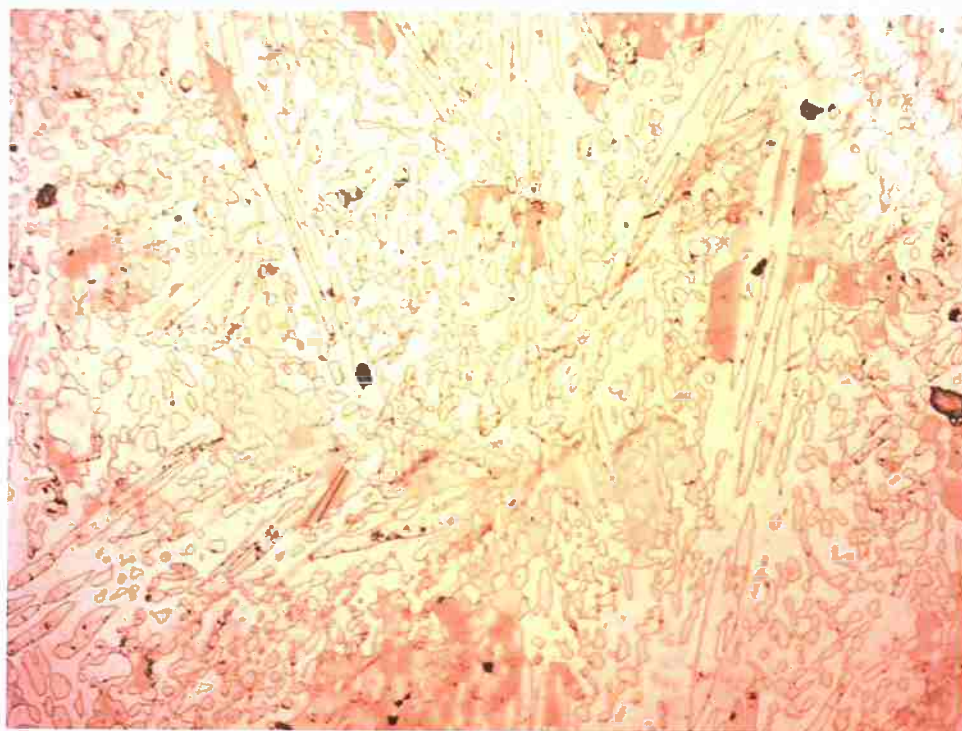
As imagens obtidas pelo microscópio óptico após o ataque químico das amostras A e B pelo reagente Kroll revelaram as microestruturas apresentadas nas figuras 20-25.

- Amostra A:

Figura 21 Micrografia Óptica - Amostra A - 50x – Ataque Químico com reagente Kroll.



*Figura 22 Micrografia Óptica - Amostra A - 100x - Ataque químico com reagente Kroll.*



*Figura 23 Micrografia Óptica - Amostra A - 1000x - Ataque Químico com reagente Kroll.*

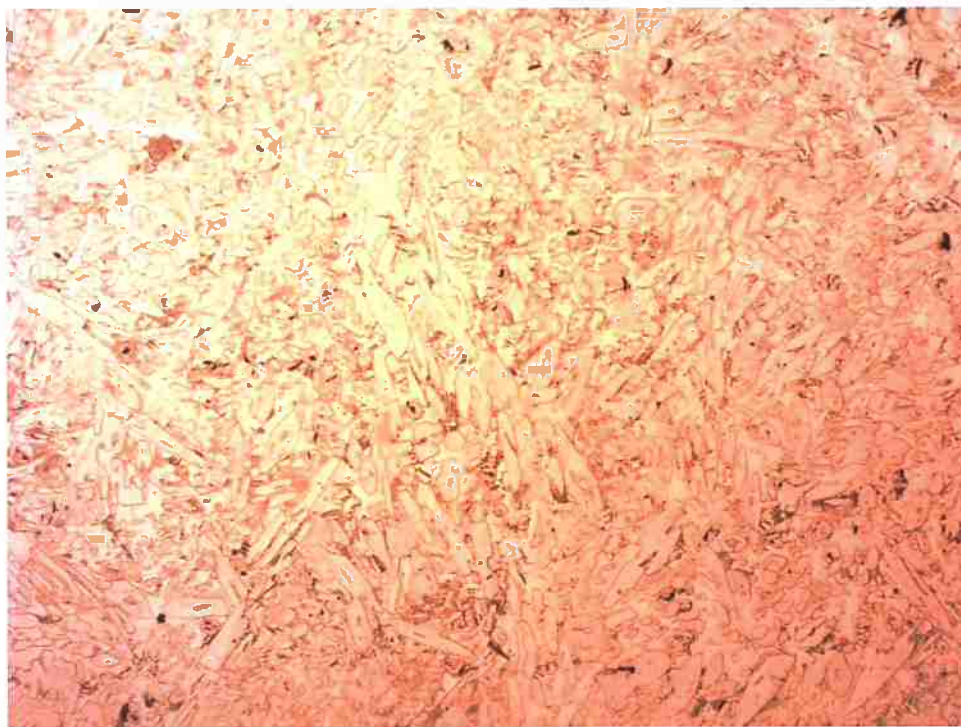




Observa-se a presença de duas fases: uma matriz e um precipitado com contornos de grãos arredondados, sugerindo que houveram reações na interface. Do diagrama de fases, era esperada uma microestrutura com duas fases sendo uma delas um precipitado intermetálico.

- Amostra B:

Figura 24 Micrografia Óptica - Amostra B - 50x - Ataque químico com reagente Kroll.



*Figura 25 Micrografia Óptica - Amostra B - 100x- Ataque químico com reagente Kroll.*



*Figura 26 Micrografia Óptica - Amostra B - 1000x- Ataque químico com reagente Kroll.*



Assim como a amostra A, também foram identificadas duas fases: uma matriz e um precipitado. Porém, aparentemente a quantidade e o tamanho dos precipitados são maiores coincidindo com o diagrama de fases da liga.

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Com as imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) pôde-se estimar melhor a quantidade de cada fase no material e a composição de cada uma com a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

As imagens obtidas pelo MEV para cada liga estão apresentadas nas figuras 26-30. Elas foram realizadas com os aumentos de 500, 800 e 1500x e, quando analisados, foram selecionados seis pontos em cada fase se obter uma composição média.

- Amostra A:

Figura 27 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra A 500x- Tratamento Térmico 1100°C durante 80h.





Figura 28 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra A - 800x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h.



Figura 29 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra A - 1500x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h.

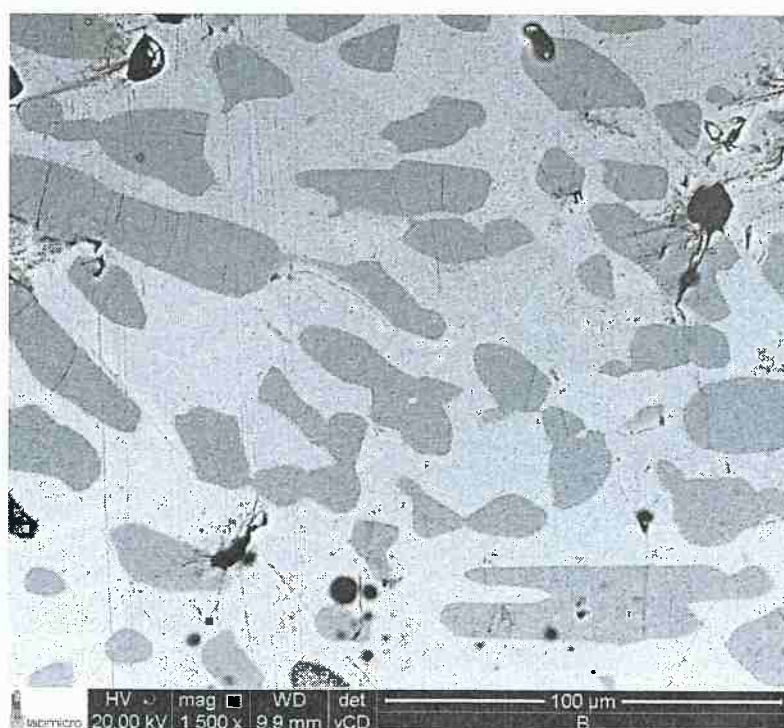


Figura 30 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Pontos escolhidos da fase precipitada para análise de composição por EDS - Amostra A.

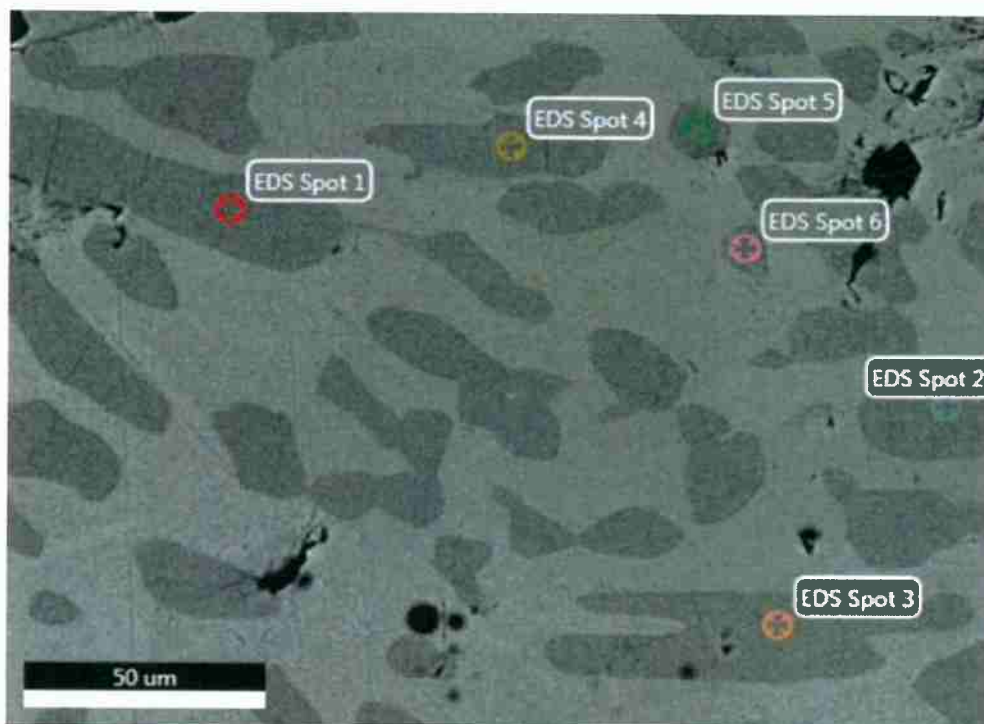
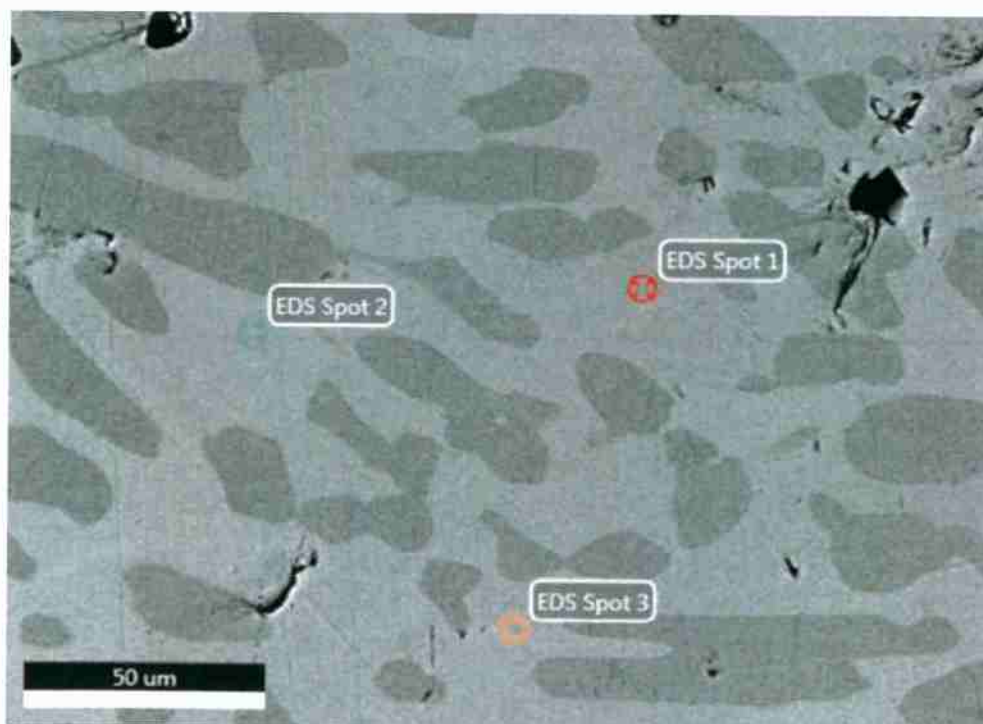


Figura 31 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Pontos escolhidos da fase matriz para análise de composição por EDS- Amostra A.





As micrografias obtidas pelo MEV confirmam o que foi observado no microscópio óptico. Há a presença de duas fases: matriz (região clara) e precipitado (região escura), correspondendo a um intermetálico.

A análise pelo EDS indicou que o teor de Si (em átomos) na fase precipitada tem média de  $42,64\% \pm 0,17\%$ , indicando que pode corresponder à fase  $Ti_5Si_3$  de composição não estequiométrica. *Ramos et.al. [12]* encontraram em seu experimento o teor de Si variando de 35,5 a 37,4 % em átomos na fase  $Ti_5Si_3$ .

Pela composição do precipitado, pode-se inferir que não houve a formação do intermetálico  $Ti_3Si$  na liga e a reação peritetóide prevista pelo diagrama de fases não ocorreu. Somente foi verificada a coalescência e crescimento dos precipitados de  $Ti_5Si_3$ .

- Amostra B

Figura 32 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra B - 500x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h.



Figura 33 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra B - 800x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h.

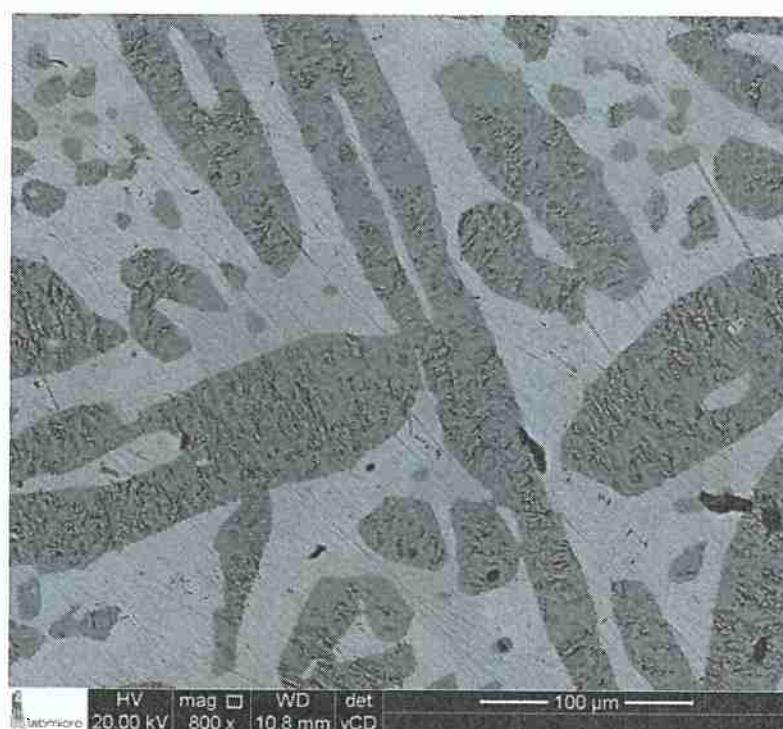


Figura 34 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV) - Amostra B - 1500x - Tratamento Térmico 1100°C durante 80h.



Figura 35 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV)- Pontos para Análise por EDS Amostra B.



Figura 36 Imagem de Elétrons Retroespalhados (MEV)- Pontos escolhidos da fase matriz para análise de composição por EDS- Amostra B.



Assim como visto na amostra A, são observadas duas fases: uma matriz e um precipitado. O contorno de grão arredondado indicam que houveram reações na região.

A análise via EDS mostrou uma composição atômica média de  $36,84\% \pm 0,24\%$  Si na fase precipitada, mais parecida com os resultados de *Ramos et. al.* [12], sugerindo ainda que corresponde a fase  $Ti_5Si_3$ , ou seja, não houve a reação peritetóide prevista no diagrama de fases.

A tabela 6 apresenta um comparativo das composições de cada fase com a composição prevista pelo diagrama de fases na temperatura de tratamento térmico, em porcentagem atômica.

Tabela 6 Resultados da Análise de Composição (% átomos de Si) de cada fase por EDS em comparação com o diagrama de equilíbrio a 1100°C.

Fase	Amostra A	Amostra B	DE (1100°C)
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	42,64%	36,84%	35,50%
Ti	1,29%	2,42%	2,50%

DE: Diagrama de equilíbrio

Observa-se que a composição das fases da Amostra B são bem próximas às previstas pelo diagrama de fases. Já a Amostra A possui uma concentração maior de Si no precipitado e menor na matriz. Seriam necessárias novas análises para entender esta diferença. Muito provavelmente ela está ligada à pequena quantidade de fases analisadas.

#### 5.4 Metalografia Quantitativa

A partir das imagens obtidas pelo MEV foram realizadas análises para quantificar a fração de cada fase nas ligas.

Considerando que a fração em área é igual a fração volumétrica das fases pode-se quantificar as fases das amostras e comparar com o diagrama de equilíbrio.

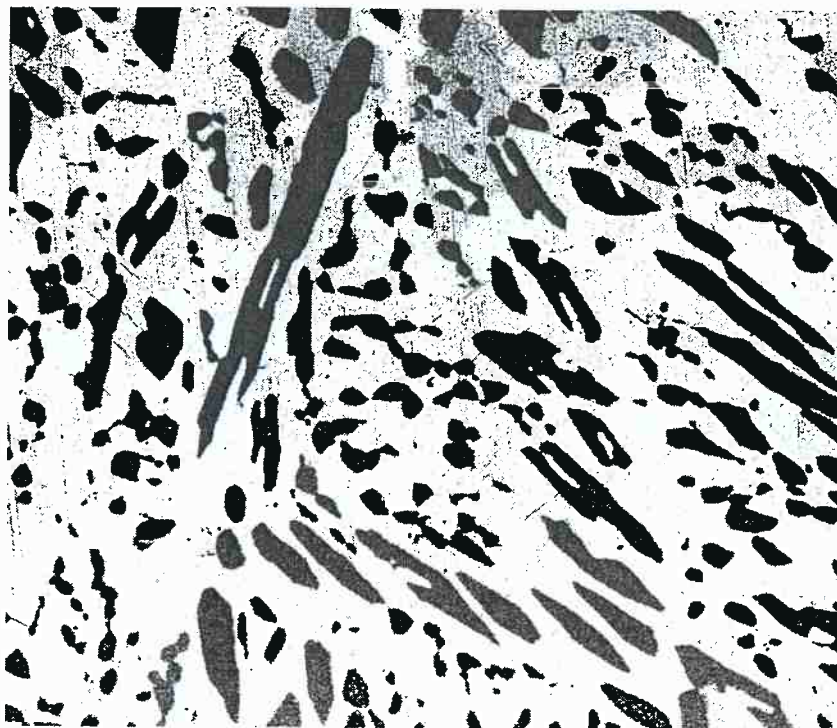
Foram utilizadas as imagens do MEV com aumento de 500x, considerando que elas são representativas da totalidade do material.

A figura 36 foi utilizada para a avaliação da amostra A.



- Amostra A:

Figura 37 Imagem de elétrons retroespalhados da Amostra A - Após tratamento no programa ImageJ



O programa ImageJ quantificou a fração em área da fase precipitada (região escura). O resultado foi 33,95% da fase  $Ti_5Si_3$  e 66,05% da fase Ti.

Para realizar-se a comparação com o diagrama de fases é preciso realizar a conversão para fração em massa.

Considerando fração em área igual a fração volumétrica ( $X_V$ ),  $X_m$  fração mássica e  $d$  como densidade de cada fase.

Para a fase matriz utilizou-se uma média das densidades do Ti e Si ponderados pela fração em massa:

$$d_{Matriz} = \%Ti * d_{Ti} + \%Si * d_{Si} = 99,24\% * 4,55 + 0,76\% * 2,33$$

$$d_{Matriz} = 4,53 \text{ g/cm}^3$$

A densidade da fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  foi encontrada na literatura [15] como sendo:

$$d_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} = 4,30 \text{ g/cm}^3.$$

Assim, calcula-se a fração em massa de cada uma das fases a partir das equações:

$$X_{MTi} = \frac{X_{VTi} * d_{Ti}}{(X_{VTi} * d_{Ti} + X_{VTi5Si3} * d_{Ti5Si3})}$$

$$X_{MTi} = \frac{66,05\% * 4,53}{(66,05\% * 4,53 + 33,95\% * 4,30)} = 67,21\%$$

$$X_{MTi5Si3} = 1 - X_{MTi}$$

$$X_{MTi5Si3} = 1 - 67,21\% = 32,79\%$$

Do diagrama de fases a  $1100^\circ\text{C}$  calculou-se, a partir da regra da alavanca, a fração em massa de cada fase no equilíbrio do tratamento térmico. A tabela a seguir apresenta os resultados:

Tabela 7 Fração em massa de cada fase na Amostra A x Diagrama de Fases a  $1100^\circ\text{C}$ ..

Fase	%Amostra A	% DE
$\text{Ti}_5\text{Si}_3$	32,79%	34,45%
Ti	67,21%	65,55%

DE: Diagrama de Equilíbrio

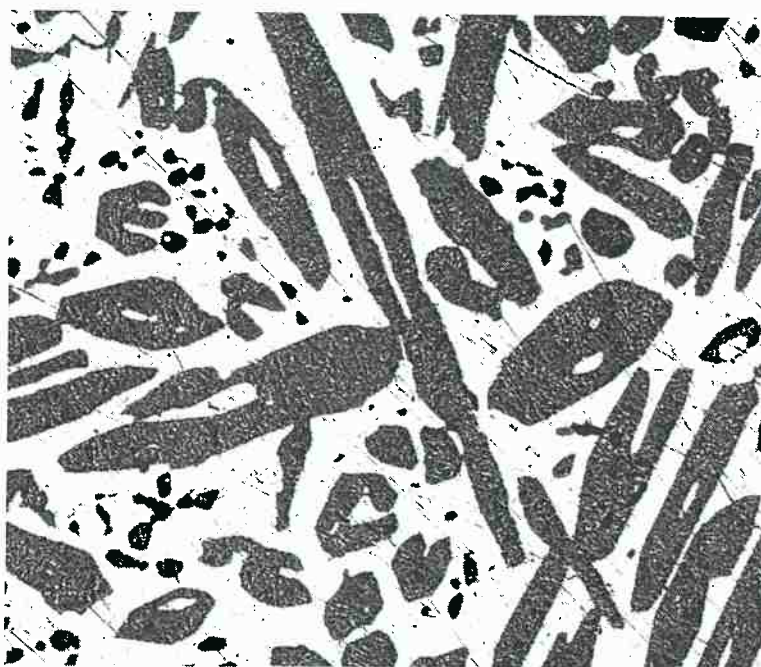
A fração de cada fase na liga foi similar à apresentada no diagrama, indicando que houve o equilíbrio termodinâmico com o tratamento térmico utilizado.

- Amostra B:

Utilizando a mesma metodologia anterior, foi realizada a análise quantitativa das fases presentes no material pós tratamento térmico.

O programa ImageJ gerou a figura 37 e calculou a fração em área da fase precipitada.

Figura 38 Imagem de elétrons retroespalhados 500x da Amostra B - Após tratamento no software ImageJ.



O resultado da análise foi a fração em área da fase  $Ti_5Si_3$  (região escura) igual a 42,65% e da fase Ti (região clara) igual a 57,32%.

Analogamente a amostra A, foi encontrada a densidade da fase matriz:

$$d_{Matriz} = \%Ti * d_{Ti} + \%Si * d_{Si} = 98,56\% * 4,55 + 1,44\% * 2,33$$

$$d_{Matriz} = 4,52 \text{ g/cm}^3$$



A densidade do precipitado foi mantida:

$$d_{Ti_5Si_3} = 4,30 \text{ g/cm}^3$$

Assim, encontra-se a fração em massa de cada fase.

$$X_{MTi} = \frac{57,32\% \cdot 4,52}{(57,32\% \cdot 4,52 + 42,65\% \cdot 4,30)} = 58,70\%$$

$$X_{MTi_5Si_3} = 1 - 58,70\% = 41,30\%$$

Comparando com o encontrado no diagrama de fases tem-se o seguinte resultado:

Tabela 8 Fração em massa de cada fase na Amostra B x Diagrama de Fases a 1100°C.

Fase	% Amostra B	% DE
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	41,30%	57,65%
Ti	58,70%	42,35%

DE: Diagrama de equilíbrio

Novamente, a discrepância encontrada deve ser proveniente da pequena quantidade de áreas analisadas das amostras.

## 5.5 Dureza Vickers

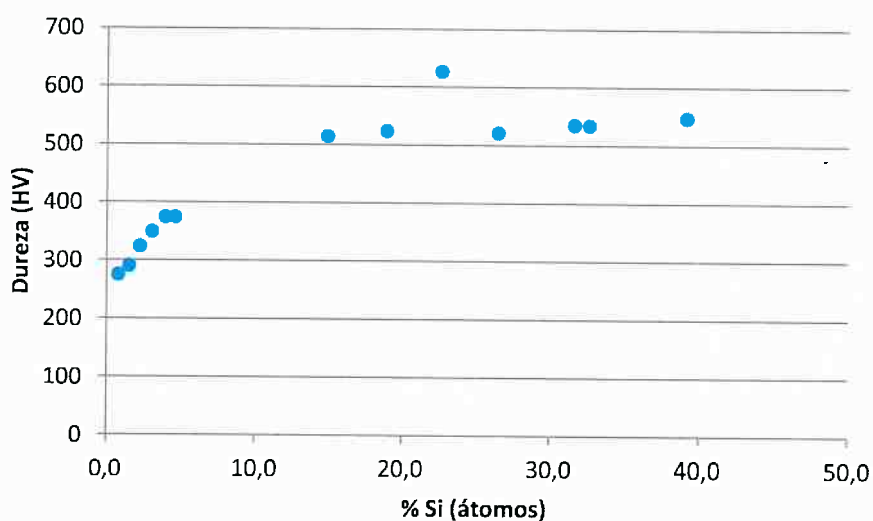
Foram realizadas medidas de dureza em todas as amostras a fim de indicar se há divergência entre as amostras obtidas pelo forno de feixe de elétrons e as obtidas pelo forno a arco. Diferenças significativas entre os valores de dureza podem indicar presença de impurezas que influenciam na estabilidade da reação peritetóide.

A tabela 9 e a figura 38 (elaborada também com dados de *J. Zhu et. al.* [7]) apresentam a média de dureza Vickers de cada amostra em função % Si.

Tabela 9 Resultado da Medida de Dureza Vickers.

Amostra	% at. Si	Dureza HV (média)	Desvio Padrão
330	19,0	526	$\pm 13,1$
331	32,7	536	$\pm 11,2$
332	31,7	537	$\pm 9,1$
333	26,5	523	$\pm 15,5$
334	39,1	549	$\pm 12,4$
A	15,0	517	$\pm 9,7$
B	22,7	627	$\pm 10,2$

Figura 39 Gráfico de dureza vickers x teor de Si (% átomos)



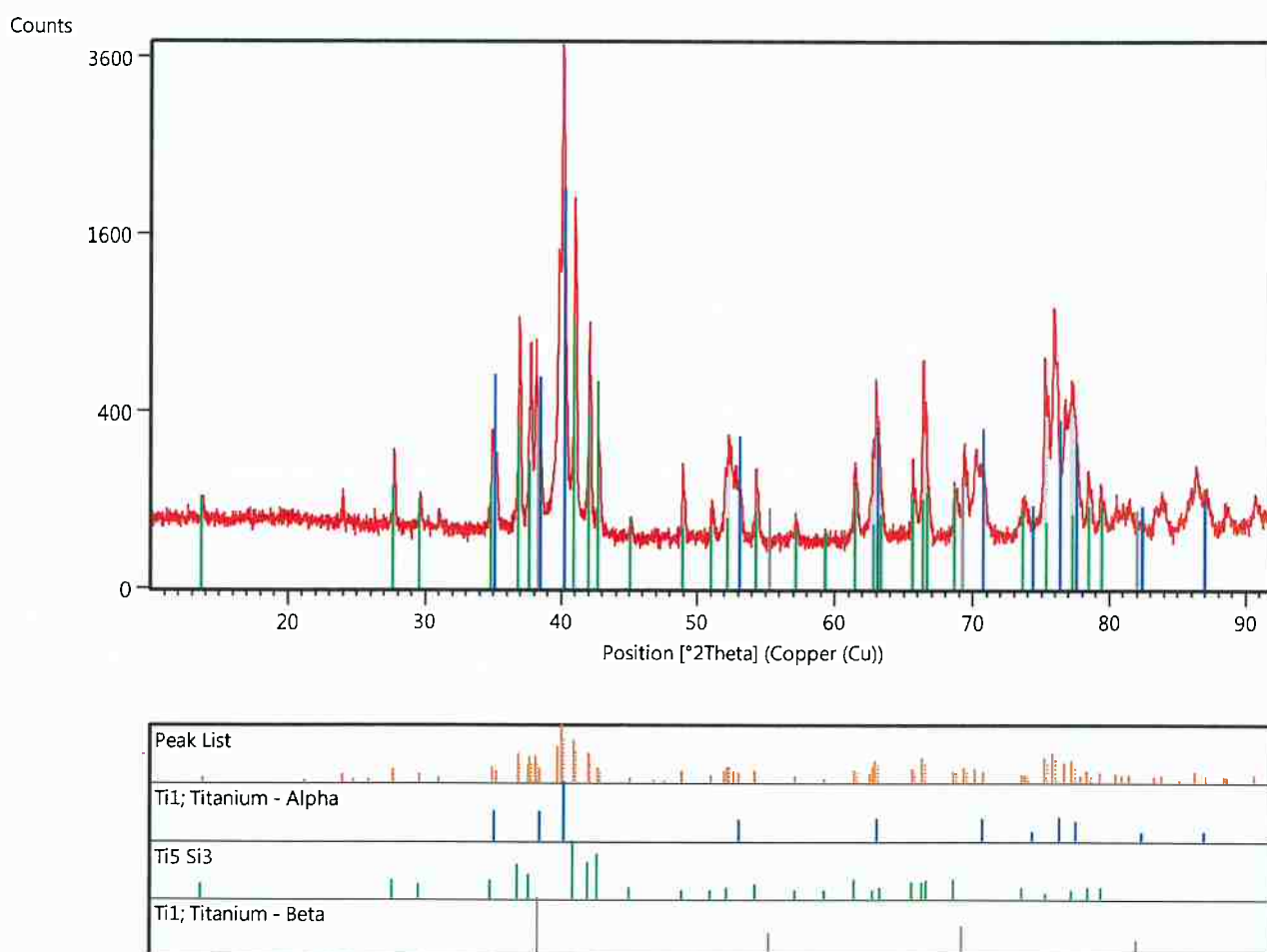
Com base na tabela e no gráfico pode-se verificar que a amostra B possui dureza superior comparada com as outras amostras de teor semelhante de Si. Isso pode indicar uma presença maior de elementos como O e N na liga, influenciando na dureza.

## 5.6 Difração de Raio-X

A Difração de Raio-X forneceu informações qualitativas a respeito das fases presentes nas ligas pós-tratamento térmico. Os resultados estão apresentados nas figuras 30 e 40:

- Amostra A

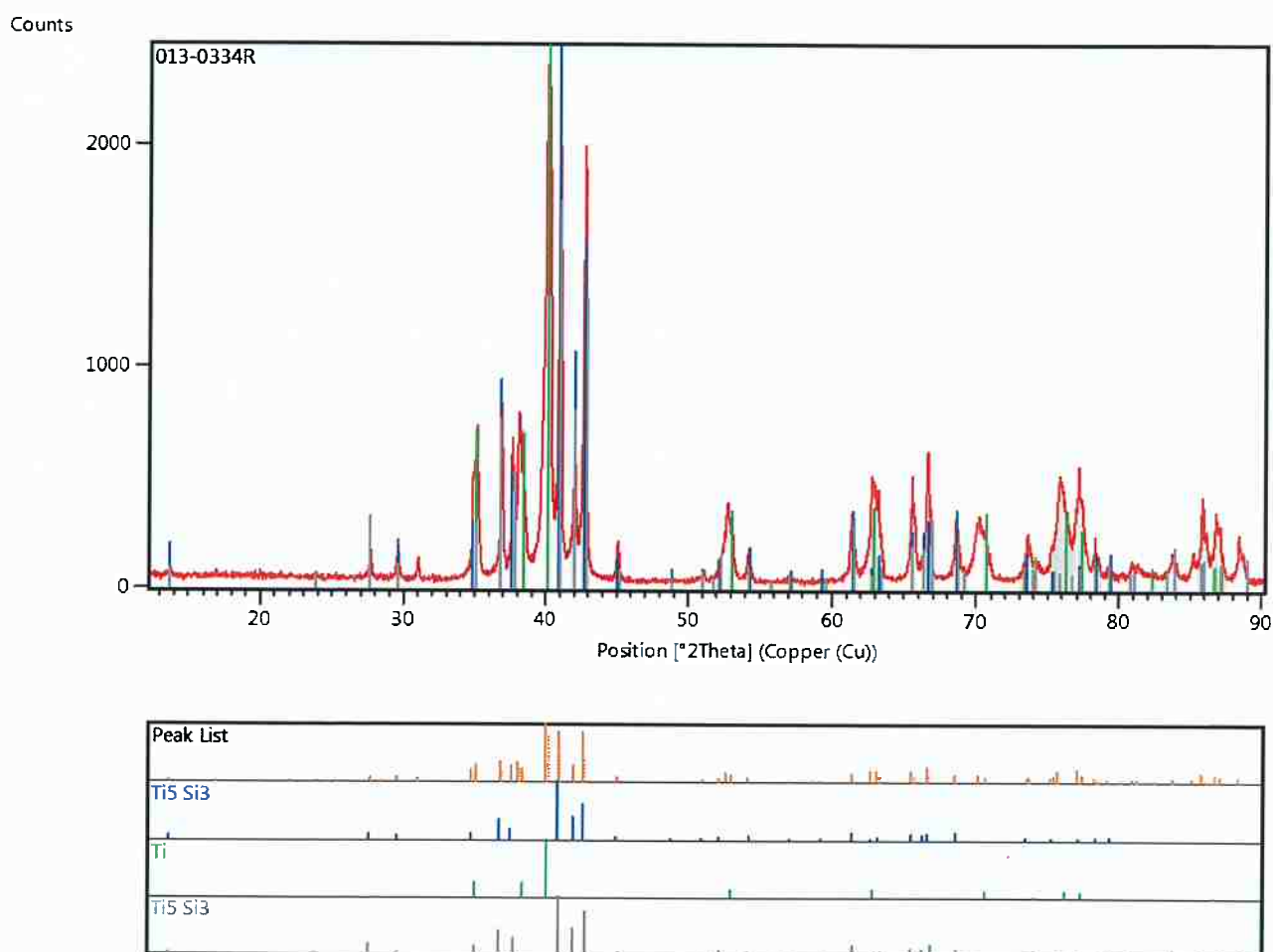
Figura 40 Difração de Raio-X - Amostra A após tratamento térmico. Radiação CuK $\alpha$



Os picos do difratograma foram identificados como as fases:  $Ti\alpha$ ,  $Ti\beta$  e o intermetálico  $Ti_5Si_3$ . Resultado em linha com os resultados do MEV e comparação com o diagrama de equilíbrio.

- Amostra B

Figura 41 Difração de Raio-X - Amostra A após tratamento térmico. Radiação  $CuK\alpha$



O difratograma foi semelhante ao da amostra A, os picos do gráfico correspondem as fases  $Ti\alpha$  e ao intermetálico  $Ti_5Si_3$ .

Os resultados de difração de raio-X também não identificaram a fase  $Ti_3Si$  da reação peritetóide, indicando que a reação de fato não ocorreu ou então foi desestabilizada pelos possíveis contaminantes.

## 6 Conclusões

O estudo da microestrutura e transformação de fases do sistema binário Ti-Si teve seu início com *Hansen et. al.*, em 1952 e desde então há o questionamento de autores a respeito da estabilidade das reações invariantes previstas pelo diagrama de equilíbrio. *Svechnikov et. al.* propuseram que no patamar de 1170°C ocorre a reação peritetoide  $Ti\beta + Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_3Si$ .

Neste trabalho, foi feito o estudo da reação peritetóide a partir de ligas Ti-Si tratadas termicamente a 1100°C. Para isso, foi realizada a caracterização utilizando-se os métodos de microscopia, dureza e difração de raio-X, levando as seguintes conclusões:

- As imagens do microscópio óptico e MEV indicaram que houve o crescimento e coalescimento de um precipitado no material.
- A análise química por EDS indicou que as fases correspondiam a uma matriz de titânio e um precipitado intermetálico. Pela composição do intermetálico ser próxima a do composto  $Ti_5Si_3$ , induziu-se que não ocorreu a reação peritetóide.
- Os testes de difração de raio-X identificaram nas amostras somente as fases  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti\alpha$  e  $Ti\beta$ , confirmando que não houve a formação do  $Ti_3Si$ .
- As medidas de dureza Vickers mostraram que o material analisado possuía dureza maior que ligas de composições semelhantes, indicando que há a possibilidade da presença de impurezas intersticiais com O e N.
- A partir de estudos de outros autores [11,13] e dos resultados experimentais do presente trabalho conclui-se que a reação peritetóide é diretamente influenciada pela presença de impurezas. A presença de pequenos

teores de outros elementos são desestabilizadores da fase  $Ti_3Si$  e inibidores da reação peritética.

## 7 Referências

- [1] FROES, F. H. (Ed.). **Titanium: physical metallurgy, processing, and applications**. ASM International, 2015.
- [2] DE FARIAS AZEVEDO, C. R.; FLOWER, H. M. Microstructure and phase relationships in Ti–Al–Si system. **Materials science and technology**, v. 15, n. 8, p. 869-877, 1999.
- [3] FIORE, Marina. **Otimização termodinâmica do sistema binário Ti-Si**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2016. doi:10.11606/D.3.2016.tde-29062016-144534. Acesso em: 2018-02-07.
- [4] DONACHIE, Matthew J. **Titanium. A Technical Guide**, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [5] DOS SANTOS, Juarez Fontana. **Perfil analítico do titânio**. Ministério das Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM, 2010
- [6] ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Titanium. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/titanium>>. Acesso em: 15 nov. 2017
- [7] ZHU, Jun et al. Effect of silicon addition on microstructure and mechanical properties of cast titanium alloys. **Materials Transactions**, v. 42, n. 2, p. 336-341, 2001.



- [8] HANSEN, M.; KESSLER, H. D.; MCPHERSON, D. J. The titanium-silicon system. **TRANSACTIONS OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS**, v. 44, p. 518-538, 1952.
- [9] SVECHNIKOV, V. N. et al. Phase diagram of the titanium-silicon system. In: **DOKLADY AKAD NAUK SSSR**. 1970. p. 393-396.
- [10] PAJUNEN, M. The stability and formation kinetics of the silicides in the Ti-Si diffusion couple. In: **Proceedings of the First European Conference on Advanced Materials and Processes (Euromat 89)**. Deutsche Gesellschaft fur Materialkunde, 1989.
- [11] WAKELKAMP, W. J. J.; VAN LOO, F. J. J.; METSELAAR, R. Phase relations in the Ti-Si-C system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 8, n. 3, p. 135-139, 1991.
- [12] RAMOS, Alfeu Saraiva; NUNES, Carlos Angelo; COELHO, Gilberto Carvalho. On the peritectoid  $Ti_3Si$  formation in Ti-Si alloys. **Materials characterization**, v. 56, n. 2, p. 107-111, 2006.
- [13] DA SILVA COSTA, Alex Matos et al. Evaluation of  $Ti_3Si$  phase stability from heat-treated, rapidly solidified Ti-Si alloys. **Journal of phase equilibria and diffusion**, v. 31, n. 1, p. 22-27, 2010.
- [14] MASSALSKI, Thaddeus B. et al. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams**. Metals Park, OH: American society for metals, 1986.
- [15] SPRINGERMASTERIAL RELEASE 2016,  $Ti_5Si_3$  Crystal Structure.  
Disponível em:  
<[http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1412154](http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1412154)>. Acesso em: 15 dez. 2017.