

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS LIGAS Ti-18Si-6B E Ti-7,5Si-22,5B PROCESSADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E Prensagem A QUENTE¹

Bruno Bacci Fernandes²

Alfeu Saraiva Ramos³

Carlos de Moura Neto⁴

Francisco Cristovão Lourenço de Melo⁵

Paulino Bacci Fernandes⁶

Resumo

Este trabalho apresenta a preparação de ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B (%-at.) por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, a partir de pós de alta pureza. A moagem foi realizada em um moinho Fritsch P-5 sob atmosfera de argônio, velocidade de 200 rpm, e com vasos/esferas de aço inoxidável. Os pós moídos sofreram pré-compactação por prensagem uniaxial, e em seguida prensagem uniaxial a quente sob vácuo para a obtenção de compactados. As transformações de fases ocorridas durante a moagem e após consolidação foram avaliadas com o auxílio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectrometria por energia dispersiva (EDS). A DRX apresenta o desaparecimento de picos de silício nos difratogramas dos pós moídos, o que indica uma dissolução de átomos de silício e de boro na estrutura do titânio. Além disso, a existência de halos sugere a possibilidade de formação de estruturas amorfas nestes pós. Após prensagem a quente, as fases Ti+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃ e Ti+Ti₆Si₂B+TiB são identificadas nas ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B (%-at.), respectivamente. Análises por EDS indicam teores de ferro inferiores a 6 %-p.

Palavras-chave: Moagem de alta energia; Ligas de titânio; Fase ternária.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Ti-18Si-6B AND Ti-7.5Si-22.5B ALLOYS PROCESSED BY HIGH-ENERGY BALL MILLING AND HOT PRESSING

Abstract

This work presents the Ti-18Si-6B and Ti-7.5Si-22.5B (at.-%) alloys preparation by high-energy ball milling and subsequent hot pressing from high-purity powders. The milling was carried out in a Fritsch P-5 mill under argon atmosphere, rotary speed of 200rpm, stainless steel vials/balls, and with a ball-to-powder weight ratio of 10:1. The milled powders were precompactated by uniaxial pressing, and subsequently consolidated by vacuum hot pressing in order to obtain bulks. The phase transformations during ball milling and after consolidation by hot pressing were evaluated by means of X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometry (EDS). XRD experiments indicate that the silicon peaks disappear in the milled powders due to the silicon atoms dissolution into the titanium lattice. In addition, it is noted a halo formation during milling of the both powder mixtures. After hot pressing, peaks of Ti+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃ and Ti+Ti₆Si₂B+TiB are identified in Ti-18Si-6B and Ti-7.5Si-22.5B (at.-%) alloys, respectively. Iron contamination lower than 6 wt.-% was measured by EDS analysis.

Key words: High-energy ball milling; Titanium alloys; Ternary phases.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Mestre, IPD/UNIVAP e Aluno de Doutorado, ITA/CTA

³ Professor Doutor, IPD/UNIVAP

⁴ Professor Doutor, ITA/CTA

⁵ Professor Doutor, IAE/CTA

⁶ Aluno de Doutorado, FAENQUIL/USP

1 INTRODUÇÃO

O uso de estruturas multifásicas tem sido considerado como a melhor opção para o desenvolvimento de componentes estruturais aplicados em altas temperaturas. Tais materiais devem possuir altos pontos de fusão, baixos valores de expansão térmica, além de boas resistências, à oxidação, e mecânica em baixas e altas temperaturas. Materiais contendo fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária têm maior potencial para superar este limite.⁽¹⁾ Dentro desta classe de materiais são pesquisadas as ligas à base de nióbio,^(2,3) as dos sistemas Me-Si-B (Me - metal refratário - Mo, Nb e Ti),^(4,5) as superligas de níquel e de ferro,⁽¹⁾ além da liga Ti-6Al-4V.⁽⁶⁾

Estudos envolvendo a determinação de diagramas de fases (projeção *liquidus* e seção isotérmica à 1250°C) do sistema Ti-Si-B foram recentemente realizados.⁽¹⁾ Neste trabalho, é observada a existência de uma fase ternária Ti_6Si_2B com composição química próxima de Ti-22,2Si-11,1B (%-at.). Além disso, é observada a existência de campos bifásicos e trifásicos, na região rica em titânio. No caso da preparação do composto Ti_6Si_2B por técnicas convencionais de fusão a arco e metalurgia do pó, existem dificuldades para a obtenção de uma microestrutura homogênea, devido os precipitados grosseiros de TiB_2 , TiB e Ti_5Si_3 formados durante o processo de solidificação, os quais atuam como barreiras de difusão. A preparação de corpos-de-prova para a realização de análises mecânicas, através de processos convencionais de usinagem, também é dificultada devido à elevada dureza e à baixa ductilidade do composto Ti_6Si_2B .⁽¹⁾

Recentemente, pesquisas vêm sendo realizadas sobre a possibilidade da obtenção de nanoestruturas de titânio por um processo que envolve uma deformação plástica severa através do dobramento do material (*Equal Channel Angular Process*).⁽⁷⁾ Após o processamento, os valores de alongamento são mantidos próximos de 30%, enquanto que os valores dos limites de escoamento e de resistência à tração são elevados em até três vezes àqueles obtidos para o titânio submetido aos tratamentos térmicos e/ou processamentos termomecânicos convencionais. Isto ocorre devido à existência de nanoestruturas metaestáveis localizadas próximas dos contornos de grão.⁽⁸⁾

O processamento de pós por moagem de alta energia conhecido como *mechanical alloying (MA)* vem sendo empregado na preparação de materiais com homogeneidade estrutural e propriedades mecânicas superiores àqueles produzidos por técnicas convencionais de fusão a arco e metalurgia do pó.^(9,10) No caso do sistema Ti-Si-B, estudos sobre a preparação do composto Ti_6Si_2B e de ligas bifásicas ($Ti+Ti_6Si_2B$ e $Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$) por moagem de alta energia vêm sendo realizados.⁽¹¹⁻¹⁴⁾

Este trabalho apresenta a caracterização estrutural das misturas de pós Ti-18Si-6B (%-at.) e Ti-7,5Si-22,5B (%-at.) produzidos por moagem de alta energia, e de alguns destes pós consolidados por prensagem a quente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os seguintes pós de alta pureza foram utilizados na preparação das misturas de pós Ti-18Si-6B (%-at.) e Ti-7,5Si-22,5B (%-at.): Ti (99,9%-p., esférico, - 150 mesh); Si (99,999%-p., irregular, -120 mesh); e B (99,5%-p., angular, - 120 mesh). Para reduzir a contaminação atmosférica ou uma ignição espontânea, os pós foram manipulados no interior de uma cabina tipo *glove box*, que opera com atmosfera de argônio analítico de alta pureza.

O processo de moagem foi realizado em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 sob atmosfera de argônio, com vasos (225 ml) e esferas (8 unidades de 19 mm e 15 unidades de 12 mm) de aço inoxidável, e a partir de uma relação de massas esferas/pós de 10:1. Os pós foram processados mediante velocidade de 200 rpm com interrupção de 10 minutos a cada 10 minutos. As amostras para caracterização estrutural foram coletadas com 1, 10, 30, 60, 80, 120, 150, e 185/195 (Ti-18Si-6B / Ti-7,5Si-22,5B) horas de moagem. Para avaliar a recuperação dos pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B neste processo de moagem, as massas foram medidas após cada retirada.

Os pós-moídos Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, foram pré-compactados por prensagem uniaxial durante 5 minutos e pressão de 30 MPa. Em seguida, os compactados verdes foram consolidados por prensagem uniaxial a quente sob vácuo, temperatura de 900°C e pressão de 30 MPa, durante 30 minutos. Foram obtidas pastilhas com 10 mm de diâmetro por 2-5 mm de altura. Para cada mistura foram confeccionadas duas pastilhas: Ti-18Si-6B → uma pastilha confeccionada com pós moídos por 60 horas (cdp1), e a outra pastilha foi confeccionada com uma mistura de pós moídos por 80/85 horas (cdp2); Ti-7,5Si-22,5B → uma pastilha confeccionada com uma mistura de pós moídos por 85/120 horas (cdp3), e a outra pastilha foi confeccionada com uma mistura de pós moídos por 150/160/170 horas (cdp4).

Os materiais moídos e obtidos após prensagem a quente foram caracterizados com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises por espectrometria por energia dispersiva (EDS). Os experimentos de DRX foram realizados à temperatura ambiente em um equipamento Seifert usando radiação de Cu-K α e um filtro de níquel. Foram utilizados os dados cristalográficos das fases contidos em Pearson's ⁽¹⁵⁾. Com relação à fase ternária Ti₆Si₂B, foram utilizados os dados cristalográficos apresentados por Ramos ⁽¹⁶⁾. Com o objetivo de melhorar a visualização da estrutura de algumas amostras, estas foram atacadas em solução ácida (3%-vol. de HNO₃ 1%-vol. de HF / 2 segundos).

A porosidade aberta e a massa específica aparente dos compactados foram medidas pelo método de Arquimedes, enquanto que a porosidade fechada foi medida por análise de imagens obtidas por microscopia ótica, e com o auxílio do programa computacional IMAGE TOOL.

3 RESULTADOS

Após moagem por 185 e 195 horas, são recuperados 82,8 e 32,7% da massa inicial dos pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, respectivamente.

A Figura 1 apresenta, respectivamente, os resultados de difração de raios X dos pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, para diferentes tempos de moagem.

As morfologias dos pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B preparados em diferentes tempos de moagem estão apresentadas na Figura 2.

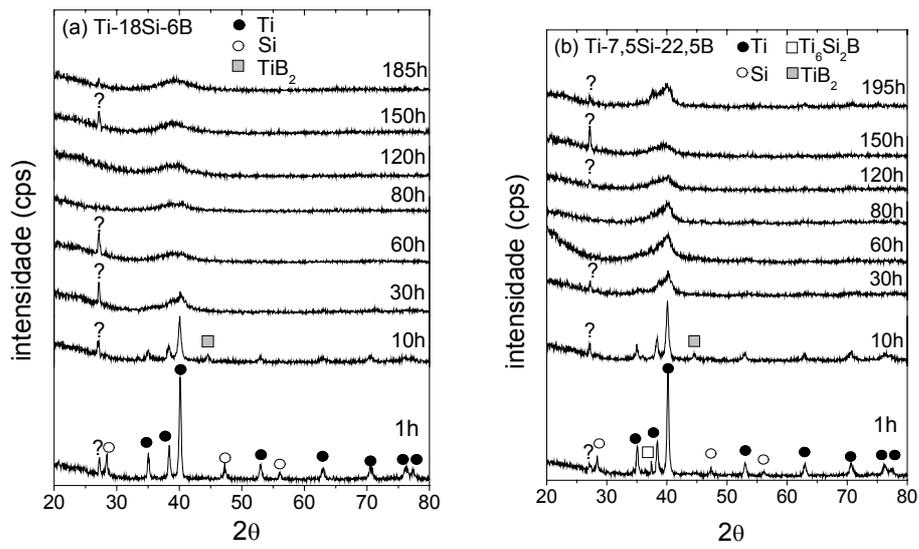
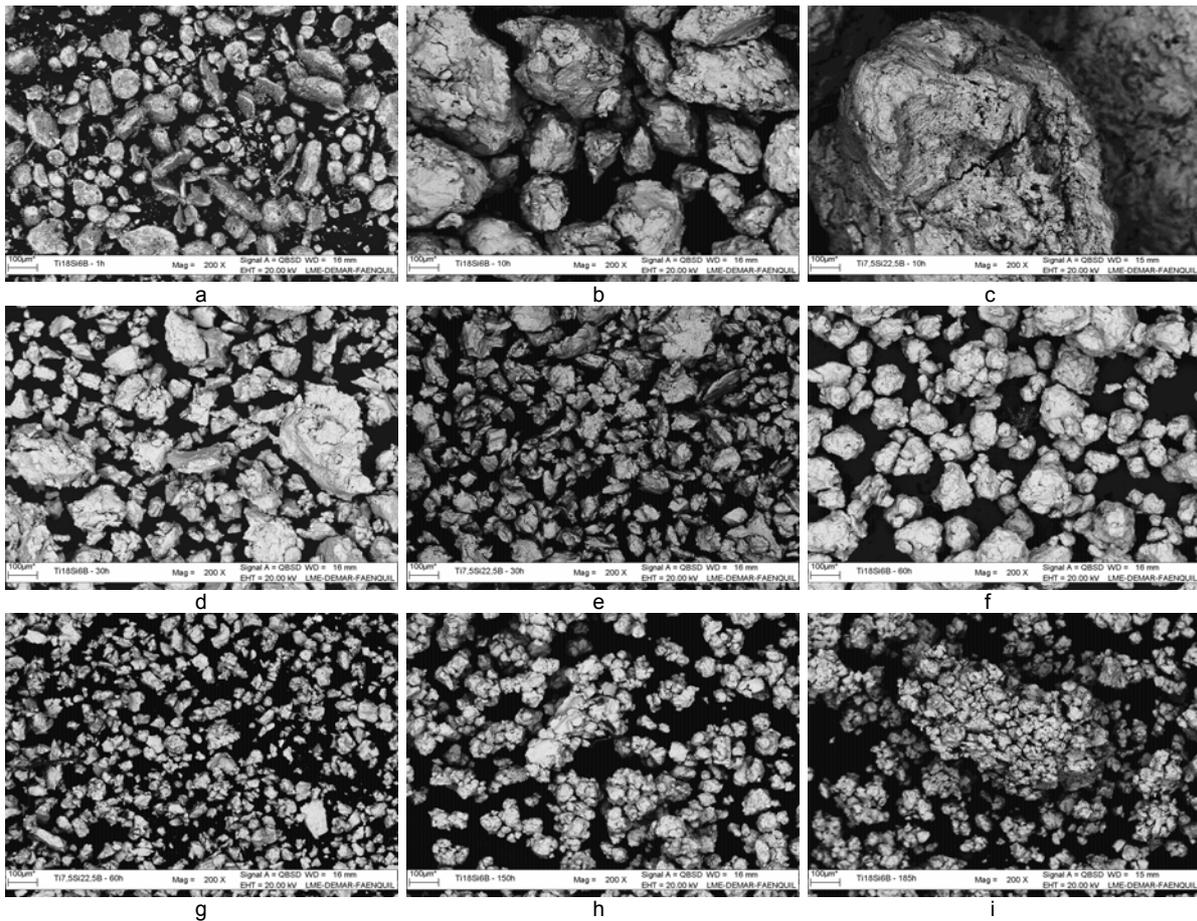
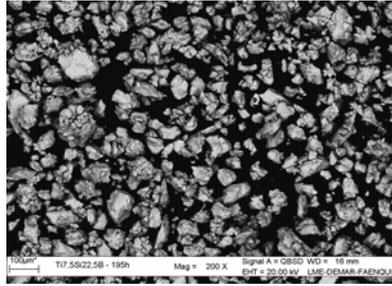


Figura 1 – Difractogramas dos pós (a) Ti-18Si-6B e (b) Ti-7,5Si-22,5B.





j

Figura 2 – Imagens obtidas por MEV, dos pós (a, b, d, f, h, i) Ti-18Si-6B e (c, e, g, j) Ti-7.5Si-22.5B, para diferentes tempos de moagem: (a) 1h, (b, c) 10h, (d, e) 30h, (f,g) 60h, (h) 150h, (i) 185h e (j) 195h.

Os valores da massa específica aparente e de porosidade aberta e fechada das amostras Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B após prensagem a quente estão listados no Quadro 1.

Quadro 1 – Porosidade e massa específica dos compactados.

	Porosidade aberta (%)	Porosidade fechada (%)	Massa específica aparente (g/cm ³)
cdp1 (Ti-18Si-6B)	0,05	4,59	4,56
cdp2 (Ti-18Si-6B)	0,21	0,31	4,54
cdp3 (Ti-7,5Si-22,5B)	0,74	12,26	4,47
cdp4 (Ti-7,5Si-22,5B)	0,17	5,39	4,48

Os difratogramas de raios X das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, após processo de consolidação por prensagem a quente, são apresentados na Figura 3.

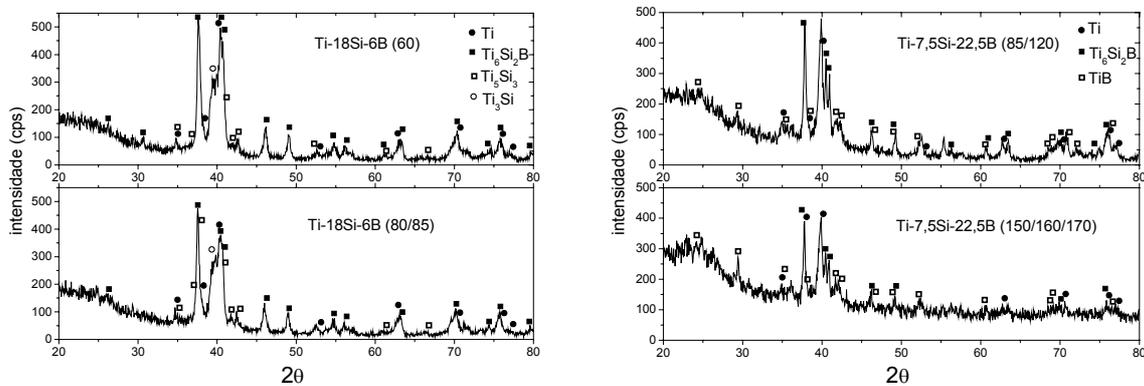


Figura 3 - Difratogramas das ligas Ti-18Si-6B (à esquerda) e Ti-7,5Si-22,5B (à direita) prensadas a 900°C e 30 MPa por 30 minutos.

A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas por MEV, no modo detector de elétrons retro-espalhados, das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, após consolidação por prensagem a quente sob vácuo (900°C por 30 minutos e pressão de 30 MPa).

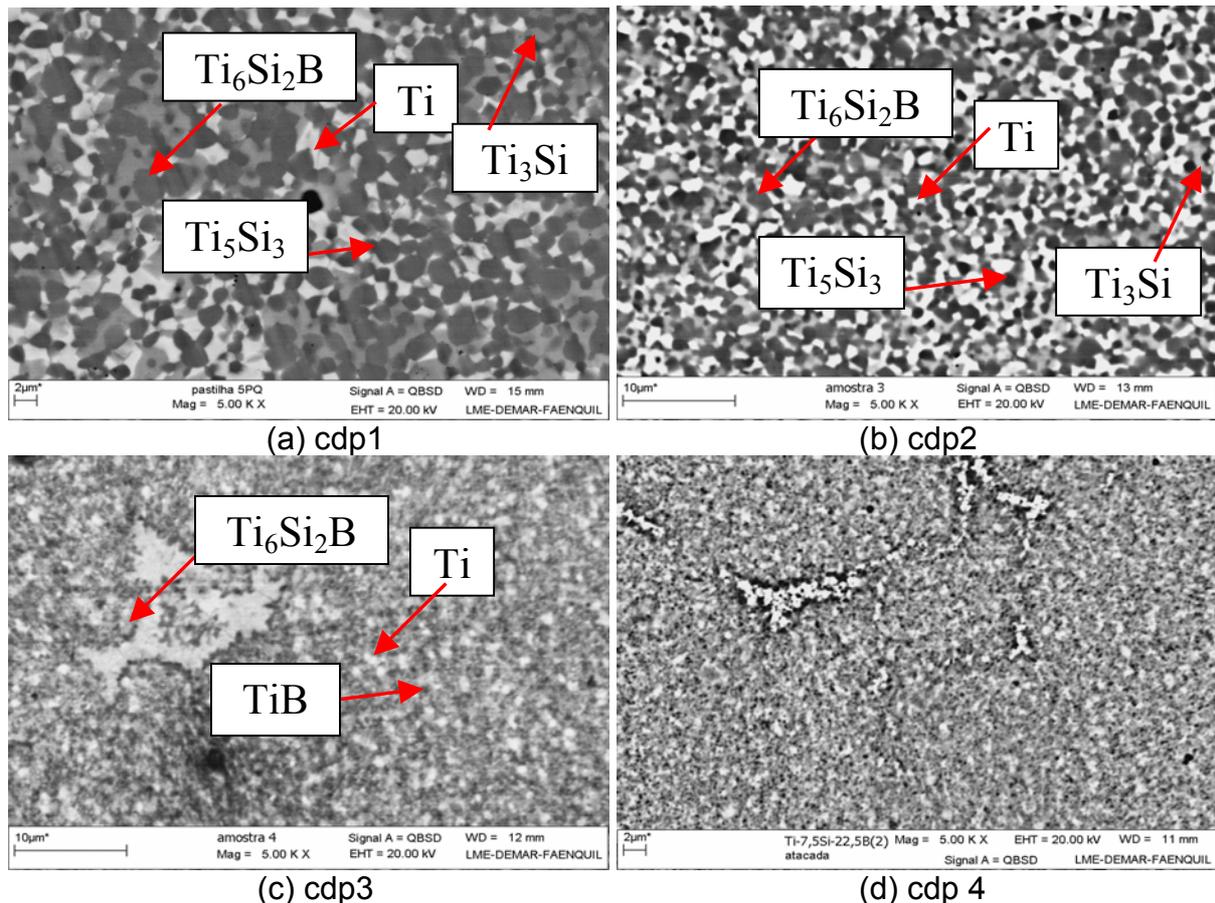


Figura 4 – Micrografias (MEV) das ligas (a, b) Ti-18Si-6B e (c, d) Ti-7,5Si-22,5B prensadas a quente.

4 DISCUSSÃO

Da mesma forma que ocorre na preparação dos pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B com outros parâmetros de moagem,⁽¹⁴⁾ os pós Ti-7,5Si-22,5B apresentam um comportamento de soldagem mais intenso nos meios de moagem. Entretanto para ambas as misturas de pós, verifica-se uma maior recuperação com o uso dos parâmetros apresentados no presente trabalho. A interrupção do processo de moagem a cada 10 minutos pode ter contribuído para aumentar o endurecimento por deformação das partículas de pós, pois o aumento da temperatura no interior do vaso seria controlado. Dessa forma, a recuperação de pós é então aumentada no final do processo.

Em alguns dos difratogramas apresentados na Figura 1 aparecem algumas interrogações sobre um pico próximo de $2\theta \cong 27^\circ$, os quais foram provenientes do material de alguns dos suportes de amostras utilizados nestes experimentos. A redução da intensidade e o alargamento dos picos de difração de raios X de ambos os pós ocorrem como em outras rotas de moagem,⁽¹⁴⁾ devido uma deformação estrutural (introdução de átomos e/ou de defeitos) e/ou redução dos tamanhos das partículas. A ocorrência de mecanismos de recuperação, cristalização ou recristalização dinâmica, a partir da ignição de alguma reação exotérmica (formação de compostos intermetálicos),⁽¹²⁾ pode decompor a estrutura metaestável anteriormente formada. O deslocamento de picos também está relacionado com a deformação da estrutura cristalina, que é decorrente da dissolução de elementos e introdução de defeitos durante o processo de moagem.

Após 1 hora de moagem, as partículas observadas de ambas as misturas apresentam morfologias, dimensões ($<180 \mu\text{m}$), e intensidades/larguras do pico

principal do titânio, muito próximas. Porém, picos adicionais no difratograma dos pós Ti-7,5Si-22,5B sugerem uma formação *in situ* da fase Ti_6Si_2B . Também após este tempo de moagem, os picos de silício têm maior intensidade na mistura Ti-18Si-6B e o pico principal do titânio está ligeiramente deslocado para a esquerda, o contrário da mistura com mais boro (deslocado para a direita). Neste início de moagem a estrutura cristalina do titânio contém poucos defeitos, assim, a difusão intersticial deve ser preferencial, o que pode explicar o aumento da distância interplanar da estrutura dos pós Ti-18Si-6B e a diminuição na outra mistura, pois os átomos de boro se difundem mais facilmente que os de silício.

Após 10 horas de moagem são encontrados picos da fase TiB_2 nos difratogramas de ambos os pós e os tamanhos das partículas aumentam devido à ocorrência de soldagem excessiva, mais acentuada na mistura Ti-7,5Si-22,5B ($< 1000 \mu m$), talvez por uma maior formação de TiB_2 durante a moagem. Esta reação gera aumento da temperatura e consequentemente recristalização da solução sólida de titânio e/ou contaminação mais acentuada, de onde vem a explicação da maior intensidade do pico principal de titânio nesta mistura e do deslocamento para menores ângulos de difrações deste pico em ambas as misturas. Em ambos os pós, os picos de silício desaparecem após 10 horas, que indica uma dissolução destes átomos na estrutura cristalina do titânio, e suas presenças em pequenos cristalitos e amorfizados⁽⁹⁾. Utilizando diferentes parâmetros (velocidade variada), tamanhos de partículas inferiores a $400 \mu m$ são observados em pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B após moagem por 10 horas.⁽¹⁴⁾

Em pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B moídos por 30 horas, observa-se o início da formação de halos na região do pico mais intenso de titânio e a diminuição dos tamanhos das partículas. Como a diminuição dos tamanhos ($< 250 \mu m$) é mais acentuada e a intensidade do halo é maior nos pós Ti-7,5Si-22,5B, é provável que uma amorfização quase completa ocorra nos pós Ti-18Si-6B, fenômeno que tem como característica a formação de agregados.

Após 60 horas de moagem, novamente são observados halos nas regiões próximas dos maiores picos de titânio. Após este tempo de moagem são encontrados agregados com morfologia arredondada nos pós Ti-18Si-6B. Isto acontece apenas após 100 horas nos experimentos com interrupção a cada 1 hora (em ambas as misturas) e não acontece nos realizados sob velocidade variada.⁽¹⁴⁾ A baixa intensidade do halo destas misturas pode estar relacionada com esta deformação residual da estrutura. Os tamanhos de partícula diminuem ($< 150 \mu m$) em pós Ti-7,5Si-22,5B moídos por 60 horas e a intensidade do halo aumenta, o que provavelmente está relacionado com a formação de fases frágeis (TiB_2) que contribui para a ocorrência de mecanismos de fratura e reduz o índice de amorfização dos pós.

Até 150 horas de moagem, nota-se uma diminuição progressiva do tamanho médio das partículas dos pós Ti-18Si-6B, enquanto que a outra mistura sofre um pequeno e progressivo aumento, assim ambas as misturas contêm partículas com dimensões ($< 400 \mu m$) e formas bastante aproximadas. A intensidade e largura dos halos também sofrem uma pequena variação em sentidos contrários até este período de moagem.

Nos estágios finais, são encontrados agregados de partículas dos pós Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B com distribuição heterogênea dos tamanhos ($< 400 \mu m$) e morfologias que variam entre arredondadas e irregulares. Agregados menores que $150 \mu m$ são encontrados nos pós com maior teor de boro, o que pode estar relacionado com uma grande formação de núcleos de TiB_2 , e consequentemente maior recristalização do titânio e da fase Ti_6Si_2B , como indica o aumento na intensidade dos picos principais destas fases.

Os difratogramas de raios X das ligas, Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, após prensagem a quente (900°C / 30 MPa por 30 minutos), indicam a presença majoritária de picos das fases Ti+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃ e Ti+Ti₆Si₂B+TiB, respectivamente (Figura 3). Uma quantidade considerável da fase Ti₃Si se forma nas ligas Ti-18Si-6B, provavelmente pela temperatura empregada na sinterização, a qual é diferente da seção isotérmica a 1250°C consultada.⁽¹⁾ Os picos menos intensos e sem identificação podem ser óxidos e/ou fases metaestáveis formados a partir da contaminação atmosférica e/ou dos meios de moagem.

As estruturas (Figura 4) das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B, após prensagem a quente, confirmam a presença majoritária das mesmas fases estáveis mencionadas anteriormente. Os pequenos tamanhos das fases formadas (< 3 μm) dificultam a realização de microanálises pontuais por EDS. Teores inferiores a 6 %-p. de ferro e uma contaminação de cromo e níquel (menor que 2%-at.) são detectados por EDS, provavelmente provenientes das esferas e dos vasos de moagem. As micrografias das duas ligas Ti-7,5Si-22,5B contêm regiões onde o crescimento de grão é anormal, provavelmente pela existência de partículas em que o processo de homogeneização não se completa, decorrente da soldagem preferencial de algumas partículas durante a moagem.

Principalmente o auxílio de pressão e o uso de menores temperatura e tempo de sinterização, podem ter tornado as estruturas das ligas Ti-18Si-6B mais finas que as produzidas pelas outras rotas de moagem,⁽¹⁴⁾ além da possível maior influência de Fe e TiB₂ (halo deslocado para a esquerda) dos pós coletados no presente trabalho. O maior tempo de moagem dos pós utilizados na confecção da amostra cdp2 pode ter sido o fator que propicia a obtenção de um menor tamanho das fases em relação à amostra cdp1, além da pequena diferença de perfil entre seus halos (Figura 1a).

Ambas as ligas Ti-7,5Si-22,5B prensadas também apresentam tamanhos das fases muito próximos, em concordância com os tamanhos de partícula e dos difratogramas, dos pós utilizados para o processamento de consolidação.

Os valores de porosidade sugerem que maiores tempos de moagem auxiliam na densificação dos pós, pois estes devem possuir uma maior energia armazenada.

5 CONCLUSÕES

Apesar da adição de componentes frágeis, mecanismos de soldagem a frio entre partículas dúcteis ocorrem de forma significativa.

Uma maior recuperação de pós é encontrada nos experimentos de moagem realizados neste trabalho, quando comparada às outras duas rotas citadas. Assim, temperaturas mais elevadas ocorrem normalmente em experimentos com menos interrupção, e mecanismos de recuperação, cristalização ou recristalização podem ocorrer e reduzir a taxa de endurecimento efetiva dos materiais, possibilitando a ocorrência de maior aglomeração de pós no interior do vaso. A interrupção do processo de moagem permite o controle da temperatura de moagem e o endurecimento dos pós ocorre de forma mais efetiva.

Estruturas metaestáveis (solução sólida estendida e fases amorfas) podem ser formadas durante o processo de moagem de pós Ti+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃ e Ti+Ti₆Si₂B+TiB. As fases Ti₆Si₂B e TiB₂ podem ter sido formadas durante a moagem.

A preparação de ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B por moagem de alta energia produz com êxito estruturas trifásicas formadas pelas fases Ti+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃ e Ti+Ti₆Si₂B+TiB, respectivamente, após prensagem a quente, com precipitados finos e uniformemente dispersos de Ti₆Si₂B, Ti₅Si₃ e TiB.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas de Mestrado (Processo nº 04/01517-8) e de Doutorado (Processo nº 142800/2006-6), respectivamente.

REFERÊNCIAS

- 1 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.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) 2001.
- 2 LI, W. et al. Microstructure and properties of directionally solidified NbSi₂/Nb₅Si₃ composites. *Prism 5: The Fifth Pacific Rim International Conference On Advanced Materials And Processing, Parts 1-5. **Materials Science Forum***, v. 475-479, p. 733-736, 2005.
- 3 QU, S. Y.; HAN, Y. F.; SONG, L. G. Microstructures and properties of refractory niobium-silicide-based composites. *Prism 5: The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Parts 1-5. **Materials Science Forum***, v. 475-479, p. 737-740, 2005.
- 4 ZHU, J. et al. Microstructure and mechanical properties of a rolled Ti-Si-B alloy. ***Materials Transactions***, v. 44, n. 6, p. 1128-1132. Jun 2003.
- 5 KATRYCH, S et al. Structural materials: metal-silicon-boron. The Nb-rich corner of the Nb-Si-B system. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 177, n. 2, p. 493-497. Feb, 2004.
- 6 JHA, A. K. et al. Failure analysis of a Ti-6Al-4V gas bottle. ***Engineering Failure Analysis***, v. 13, p. 843-856. 2006.
- 7 VALIEV, R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. ***Nature Materials***, v. 3, p. 511-516. August 2004.
- 8 VALIEV, R. Nanomaterial advantage. ***Nature***, v. 419, p. 887,888. 31 October 2002.
- 9 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. ***Progress in Materials Science***, v. 46, p. 1-184. 2001.
- 10 FAN, G. J. et al. In-situ explosive formation of NbSi₂-based nanocomposites by mechanical alloying. ***Scripta Materialia***, v. 41, n. 11, p. 1147-1151, 1999.
- 11 SILVA, G. et al. Phase transformations during the preparation of Ti₆Si₂B by high-energy ball milling. ***Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials***, v. 20-21, p. 145. 2004.
- 12 SILVA, G. **Estudo sobre a preparação do composto Ti₆Si₂B e de ligas Ti+Ti₆Si₂B por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia.** Tese de doutorado. Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D). 2006.
- 13 SILVÉRIO, D. M. et al. Synthesis of Ti₆Si₂B + Ti₅Si₃ powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **ISMAMAM**, Symposium H, Article P068, Sendai-Japan, August, 2004.
- 14 FERNANDES, B. B. **Preparação de ligas trifásicas Ti_{ss}+Ti₅Si₃+Ti₆Si₂B e Ti_{ss}+TiB+Ti₆Si₂B por moagem de alta energia.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D) 2006.

- 15 VILLARS, P.; CALVERT, L. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd Edition, **ASM International**, Materials Park, 1991.
- 16 RAMOS, A. S. et al. Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, v. 12, Issue 5, p. 487-491. May 2004.