

SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Si-B¹

Katia Cristiane Gandolpho Candioto²

Carlos Angelo Nunes³

Gilberto Carvalho Coelho³

Resumo

Tendo em vista o potencial de aplicação das ligas de Ti para altas temperaturas, que em geral é de até 700°C, decidiu-se investigar como as relações de fases no sistema Ti-Si-B se desenvolvem nesta temperatura. No sentido de evitar possíveis contaminações das ligas e ao mesmo tempo facilitar a obtenção de condições de equilíbrio em tempos razoáveis, adotou-se o processo de solidificação rápida (*splat-cooling*) para a produção das ligas. Assim, neste trabalho apresenta-se resultados de caracterização microestrutural de ligas Ti-Si-B produzidas via solidificação rápida, com foco adicional na verificação de possíveis regiões de amorfização no ternário Ti-Si-B. Diversas composições de liga sugerem formação de material nanocristalino/amorfo de forma que se propõe uma janela de amorfização a partir do líquido para este sistema. Observou-se claramente a estabilidade da fase Ti_6Si_2B a 700°C, mostrando que possivelmente esta fase seja estável até a temperatura ambiente.

Palavras-chave: Sistema Ti-Si-B; Solidificação rápida; Amorfo; Ligas de Ti; Diagrama de fases.

RAPID SOLIDIFICATION OF Ti-Si-B ALLOYS

Abstract

In view of the potential for application of Ti alloys for high temperature, which is usually up to 700°C, we decided to investigate the phases relationship of Ti-Si-B system at this temperature. In order to avoid possible contamination of the alloys, and facilitate equilibrium conditions in reasonable time, we have used the rapid solidification (*splat-cooling*) technique to produce the alloys. In this work we present results of microstructural characterization of Ti-Si-B alloys produced via rapid solidification, with additional focus on the verification of possible regions of amorphization in Ti-Si-B system. In several alloys compositions, there is indication of nanocrystalline / amorphous material formation and thus a window of amorphization is proposed. It was clearly observed the stability of the Ti_6Si_2B -phase at 700°C, indicating that this phase is possibly stable up to room temperature.

Key words: Ti-Si-B system; Rapid solidification; Amorphous; Ti alloys; Phase diagrams.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Mestre, Departamento de Eng de Materiais – EEL/USP, Lorena (SP).*

³ *Doutor, Departamento de Eng de Materiais – EEL/USP, Lorena (SP).*

1 INTRODUÇÃO

O primeiro estudo experimental sistemático relativo à avaliação da estabilidade de fases em ligas do sistema Ti-Si-B foi realizado por Ramos^[1] e resultou na determinação da projeção liquidus e de uma seção isotérmica a 1.250°C na região compreendida por 100%Ti-80%Si-80%B. Um fato especial desta investigação foi a descoberta de uma nova fase ternária de estequiometria Ti_6Si_2B ,^[1,2] a qual a 1250°C se equilibra com Ti_{ss} , TiB e Ti_5Si_3 através de estreitos campos bifásicos. A fase Ti_6Si_2B não se forma congruentemente, tendo em vista que a fase TiB_2 é primária para uma liga com composição global Ti_6Si_2B . Além disso, foi observado que a solubilidade de Si nos boretos e de B nos silicetos é praticamente desprezível. Em um estudo de oxidação ao ar de ligas do sistema Ti-Si-B a 900°C por 48 h, Ramos et al.^[3] observaram que o aumento da fração volumétrica da fase Ti_6Si_2B nas ligas conduz a menores taxas de oxidação. Yang, Chang e Tang^[4] realizaram a otimização termodinâmica do sistema Ti-Si-B na região rica em Ti e os resultados dos cálculos suportam as informações experimentais de Ramos.^[1]

Tendo em vista o potencial de aplicação das ligas de Ti para altas temperaturas, que em geral é de até 700°C, decidiu-se investigar como as relações de fases no sistema Ti-Si-B se desenvolvem nesta temperatura. No sentido de evitar possíveis contaminações das ligas e ao mesmo tempo facilitar a obtenção de condições de equilíbrio em tempos razoáveis, adotou-se o processo de solidificação rápida (*splat-cooling*) para a produção das ligas. Assim, neste trabalho apresenta-se resultados preliminares de caracterização microestrutural de ligas Ti-Si-B produzidas via solidificação rápida e tratadas termicamente a 700°C.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta o fluxograma das etapas de produção e caracterização das ligas do sistema Ti-Si-B desenvolvidas neste trabalho.

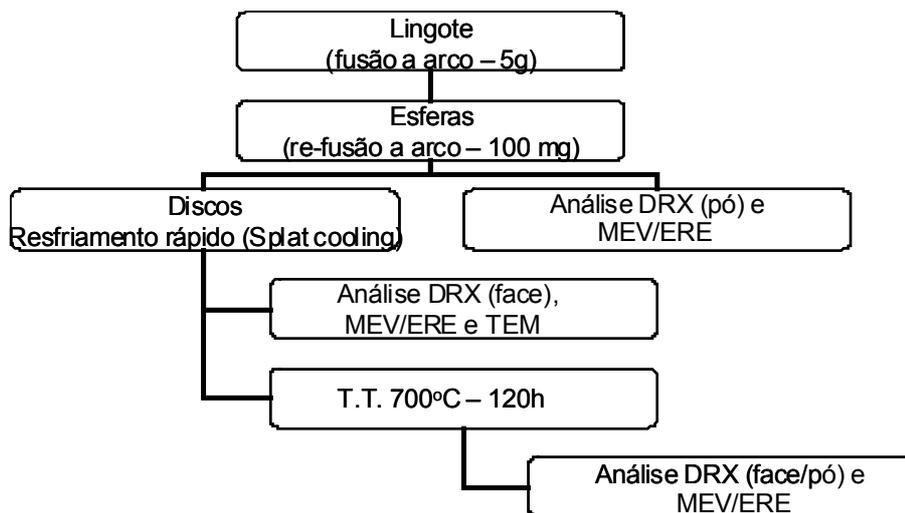


Figura 1 – Fluxograma das etapas de produção e caracterização das ligas desenvolvidas neste trabalho.

Utilizou-se inicialmente material de alta pureza, Ti (min. 99.8%-p), B (min. 99.5%-p) e Si (99.998%-p) para a produção dos lingotes das ligas através de fusão a arco em cadinho de cobre refrigerado a água sob atmosfera de argônio (min. 99,999%). Após a produção dos lingotes, quebrou-se os mesmos pesando-se uma massa de

~100mg para produção de esferas através de re-fusão a arco. Produziu-se discos de solidificação rápida (SR) a partir das esferas utilizando-se um equipamento de solidificação rápida *splat cooling*, sob atmosfera de argônio. Encapsulou-se algum dos discos em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio juntamente com cavacos de titânio (*getter*) e tratou-se termicamente a 700°C por 120 h. Analisou-se as microestruturas das ligas no estado bruto de fusão, solidificadas rapidamente e tratadas termicamente através de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura / Elétrons retro-espalhados (MEV/ERE). Para as análises de MEV/ERE embutiu-se as ligas no estado bruto de fusão a quente e os discos em resina a frio. Preparou-se as amostras pelo método convencional de metalografia (lixamento seguido de polimento com sílica coloidal OP-S). Para as análises de DRX utilizou-se as ligas no estado bruto de fusão e discos após tratamento térmico na forma de pó e para os discos solidificados rapidamente realizou-se as análises em uma de suas faces. Realizaram-se os experimentos na temperatura ambiente, utilizando radiação Cu-K α . Identificou-se as fases através da comparação dos difratogramas obtidos com as simulações realizadas no programa PowderCell,^[5] a partir de dados cristalográficos catalogados.^[6] Analisou-se algumas composições de discos após SR através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Preparou-se as amostras para MET através de bombardeamento de íons sob refrigeração de N₂.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fases Presentes nas Esferas e nos Discos

As composições nominais (%at.) das ligas produzidas neste trabalho estão indicadas na Figura 2, que mostra superpostos a seção isotérmica a 1250°C e a projeção liquidus dada por Ramos^[1] para o sistema Ti-Si-B.

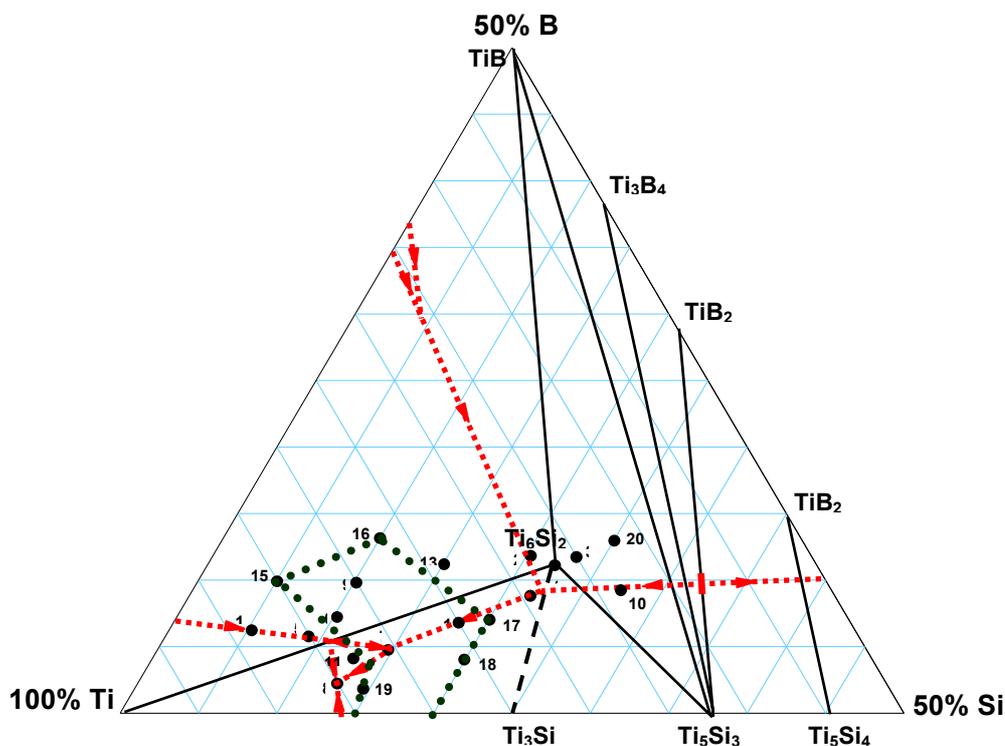


Figura 2 – Seção isotérmica a 1.250°C e projeção liquidus do sistema Ti-Si-B. ^[1]

A Tabela 1 apresenta as fases presentes nas esferas e discos após SR de cada composição de liga com base nas reflexões de intensidade significativa nos difratogramas de raios X e nas micrografias obtidas via MEV/ERE.

Tabela 1 – Fases presentes nas esferas e discos.

Nº	Composição (%at.)	Esfera	Disco	Nº	Composição (%at.)	Esfera	Disco
1	Ti _{66,6} Si _{22,2} B _{11,2}	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+TiB+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	11	Ti ₈₃ Si _{12,5} B _{4,5}	αTi+Ti ₃ Si+Ti ₆ Si ₂ B	βTi _(ss)
2	Ti ₆₈ Si ₂₀ B ₁₂	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+TiB+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	12	Ti _{88,5} Si ₅ B _{6,5}	αTi+TiB+Ti ₆ Si ₂ B	αTi (pouco cristalino)
3	Ti ₆₅ Si ₂₃ B ₁₂	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	13	Ti _{73,5} Si ₁₅ B _{11,5}	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₆ Si ₂ B (pouco cristalino)
4	Ti _{69,5} Si _{21,5} B ₉	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	14	Ti ₈₃ Si _{12,5} B _{4,5}	αTi+Ti ₃ Si+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo
5	Ti ₈₅ Si ₉ B ₆	αTi+Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₆ Si ₂ B (pouco cristalino)	15	Ti ₈₅ Si ₅ B ₁₀	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₆ Si ₂ B (pouco cristalino)
6	Ti _{82,5} Si ₁₀ B _{7,5}	αTi+TiB+Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo	16	Ti ₇₇ Si ₁₀ B ₁₃	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₆ Si ₂ B (pouco cristalino)
7	Ti _{80,5} Si _{14,5} B ₅	αTi+Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo	17	Ti ₇₃ Si ₂₀ B ₇	αTi+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo
8	Ti ₈₅ Si _{12,5} B _{2,5}	αTi+Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₆ Si ₂ B (pouco cristalino)	18	Ti ₇₆ Si ₂₀ B ₄	αTi+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo
9	Ti ₈₀ Si ₁₀ B ₁₀	αTi+TiB+Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo	19	Ti ₈₄ Si ₁₄ B ₂	αTi+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo
10	Ti _{63,5} Si ₂₇ B _{9,5}	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	αTi+Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	20	Ti ₆₂ Si ₂₅ B ₁₃	αTi+TiB+TiB ₂ +Ti ₅ Si ₃ +Ti ₆ Si ₂ B	Nanocristalino / amorfo

De uma forma geral, as fases presentes nas diversas composições de liga das esferas estão de acordo com a proposta de Ramos^[1] para projeção liquidus do sistema Ti-Si-B. Observou-se no caso das esferas que as microestruturas eram homogêneas e que a maior dimensão das fases presentes foi em torno de 10µm. A Figura 3 apresenta micrografias via MEV/ERE da esfera de composição Ti_{69,5}Si_{21,5}B₉ (nº 4).

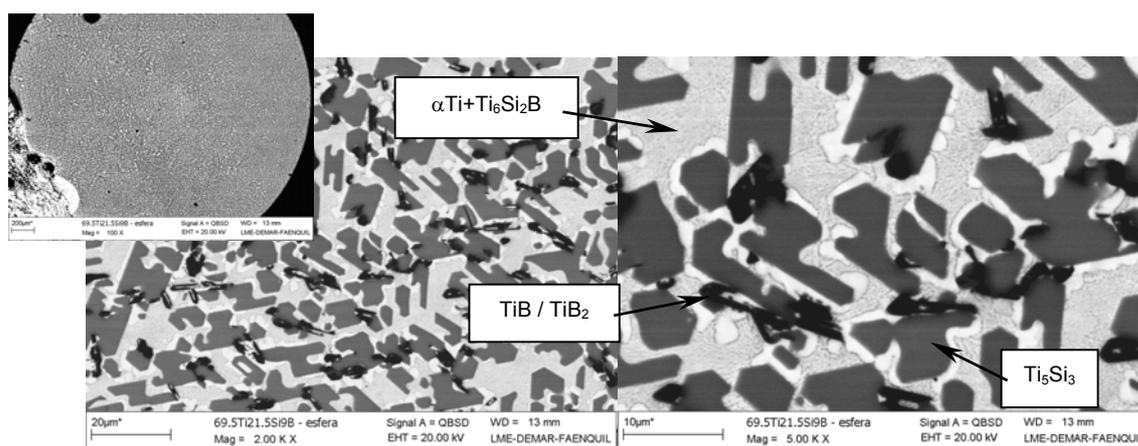


Figura 3 – Micrografias (MEV/ERE) da esfera da liga Ti_{69,5}Si_{21,5}B₉ (nº 4).

O conjunto de ligas de 1 a 4, que se encontram bem próximas da composição Ti₆Si₂B (Figura 2), apresentaram microestruturas semelhantes. Os resultados mostraram a presença das seguintes fases nas esferas: αTi; TiB; TiB₂; Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B. Após SR foi possível observar que praticamente todos os discos apresentaram-se cristalinos, compostos das fases αTi, TiB, Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B.

Observou-se microestruturas mais finas nas regiões mais próximas das superfícies comparadas aos centros dos discos. Isto é devido ao fato das superfícies serem aquelas que estiveram em contato direto com os pistões de cobre, conduzindo a maiores taxas de resfriamento. A Figura 4 apresenta micrografias do disco de composição $Ti_{65}Si_{23}B_{12}$ (nº 3) onde se observa a presença de grandes partículas de boretos na região central do disco. É possível que o processo de solidificação tenha se iniciado a partir do campo bifásico L+TiB.

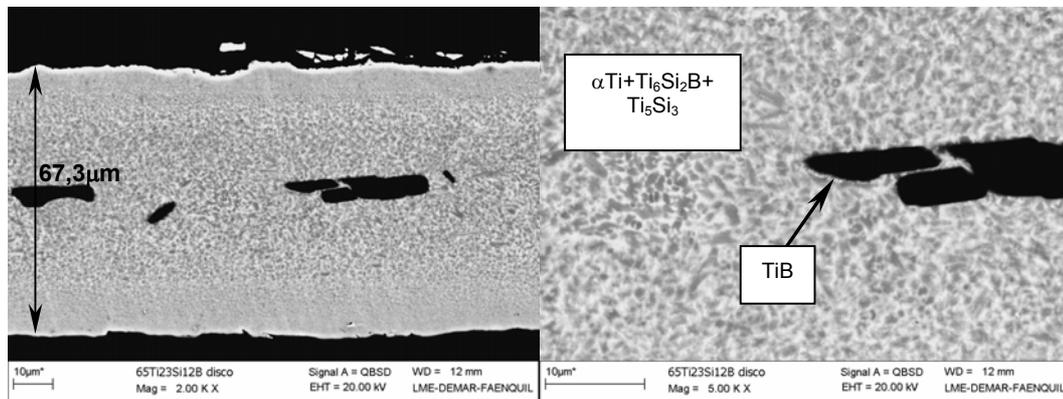


Figura 4 – Micrografias (MEV/ERE) do disco após SR da liga $Ti_{65}Si_{23}B_{12}$ (nº 3).

As esferas das ligas 10 e 20 apresentaram as fases αTi , TiB, TiB_2 , Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B . Os discos destas ligas após SR mostraram as fases αTi , Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B e a presença de possíveis boretos aparecendo em regiões isoladas.

As ligas 5 e 12 se encontram sobre a calha eutética L+ Ti_{ss} +TiB da projeção liquidus proposta por Ramos (Figura 2).⁽¹⁾ As esferas destas ligas apresentaram microestruturas semelhantes, compostas das fases αTi , TiB e Ti_6Si_2B e os discos após SR praticamente compostos de αTi e Ti_6Si_2B . Para estes discos não foi possível observar diferenças de contraste no modo elétrons retroespalhados. Considerando-se que os materiais são multifásicos, conclui-se que estas fases devem apresentar dimensões muito reduzidas.

As esferas das ligas 8 e 11 apresentaram as fases αTi , Ti_5Si_3 e Ti_6Si_2B . Após SR, o disco 8 mostrou as fases αTi e Ti_6Si_2B e o disco 11 apenas a fase βTi_{ss} com base nos resultados de DRX. Este disco foi o único a apresentar a fase βTi_{ss} . Para estes discos, também não foi possível observar diferenças de contraste nas micrografias de MEV/ERE.

As esferas das ligas 6 e 9 apresentaram as fases αTi , TiB e Ti_6Si_2B , já a esfera da liga 7 apresentou as fases αTi e Ti_6Si_2B . Em contraste com as ligas anteriores, os resultados de DRX dos discos destas ligas sugeriram que as microestruturas fossem nanocristalinas/amorfas. Os resultados preliminares de MET indicaram que os discos 6 e 9 apresentaram uma matriz amorfa com regiões nanocristalinas, já para o disco 7 apenas a formação de material amorfo. A Figura 5 apresenta micrografias em alta resolução e em campo claro obtidas via MET e o padrão de difração de área selecionada do disco 9.

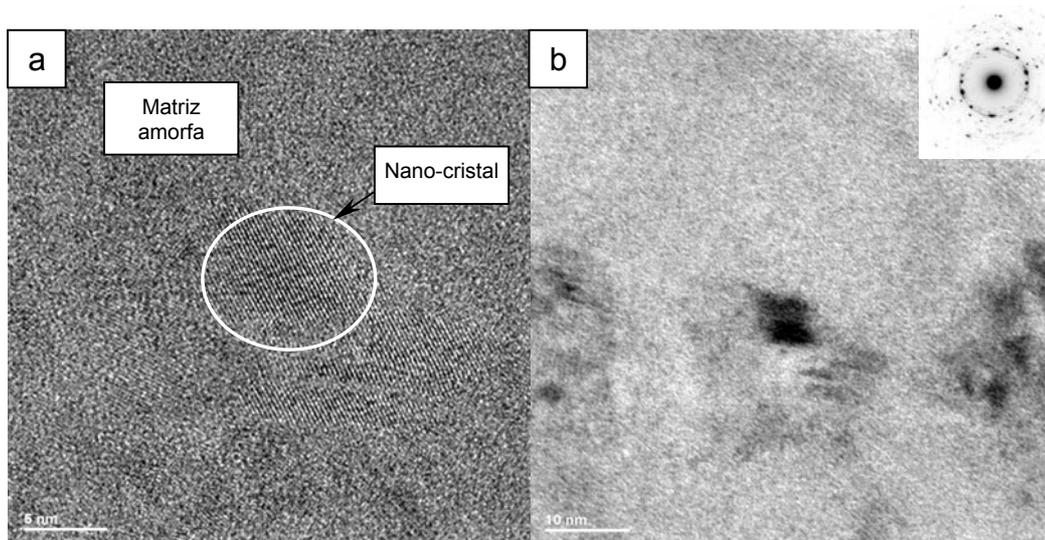


Figura 5 – Micrografias (MET) do disco da liga $Ti_{80}Si_{10}B_{10}$ (n° 9) após SR. (a) imagem de alta resolução; (b) imagem de campo claro com padrão de difração de área selecionada.

Com base nestes resultados e em resultados de solidificação rápida de ligas Ti-B^[7] e Ti-Si,^[8-10] sugere-se uma possível janela de amorfização para o sistema Ti-Si-B, a qual é indicada pela região pontilhada da Figura 2.

3.2 Relações de Fases a 700°C

A Tabela 2 apresenta as fases presentes nos discos após tratamento térmico a 700°C por 120h com base nas reflexões de intensidade significativa nos difratogramas de raios X e nas micrografias obtidas via MEV/ERE.

Tabela 2 – Fases presentes nos discos após tratamentos térmicos a 700°C/120h.

Nº	Composição (%at.)	TT 700°C 120h	Nº	Composição (%at.)	TT 700°C 120h
6	$Ti_{82,5}Si_{10}B_{7,5}$	$\alpha Ti + Ti_6Si_2B$	16	$Ti_{77}Si_{10}B_{13}$	$\alpha Ti + Ti_6Si_2B$
7	$Ti_{80,5}Si_{14,5}B_5$	$\alpha Ti + Ti_6Si_2B$	18	$Ti_{76}Si_{20}B_4$	$\alpha Ti + Ti_5Si_3 + Ti_6Si_2B$
9	$Ti_{80}Si_{10}B_{10}$	$\alpha Ti + Ti_6Si_2B$	19	$Ti_{84}Si_{14}B_2$	$\alpha Ti + Ti_3Si + Ti_6Si_2B$
11	$Ti_{83}Si_{12,5}B_{4,5}$	$\alpha Ti + Ti_6Si_2B$	20	$Ti_{62}Si_{25}B_{13}$	TiB/TiB ₂ + $Ti_5Si_3 + Ti_6Si_2B$
15	$Ti_{85}Si_5B_{10}$	$\alpha Ti + Ti_6Si_2B$			

Observou-se que após tratamento térmico as microestruturas eram homogêneas e que a maior dimensão das fases presentes foi em torno de 1µm, exceto para o caso da liga 20 onde encontramos presença de partículas que sugerem ser de TiB/TiB₂ com tamanhos alongados e variados. Os resultados apresentados na Tabela 2 indicaram claramente a estabilidade da fase Ti_6Si_2B a 700°C, mostrando que possivelmente esta fase seja estável até a temperatura ambiente e conseqüentemente o campo bifásico $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$. Entretanto, os resultados não são conclusivos com relação às outras fases participando dos outros equilíbrios. Salientamos que diferentemente da seção a 1250°C, espera-se a existência de relações de fases envolvendo a fase Ti_3Si , a qual é estável no binário Ti-Si a 700°C.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se os efeitos da solidificação rápida na microestrutura de ligas Ti-Si-B ricas em Ti. As fases observadas nas diversas composições de liga são aquelas de equilíbrio deste sistema.

Não foi possível a supressão da formação de boretos durante a solidificação rápida de ligas com composição próxima da fase ternária Ti_6Si_2B . É possível que o processo de solidificação tenha se iniciado a partir de L + boreto, devido a limitações de temperatura do processo utilizado.

Diversas composições de liga sugerem formação de material nanocristalino/amorfo de forma que propõe-se uma janela de amorfização a partir do líquido para este sistema.

Observou-se claramente a estabilidade da fase Ti_6Si_2B a $700^{\circ}C$, mostrando que possivelmente esta fase seja estável até a temperatura ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq, FAPESP através do processo número 01/09529-7 e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas análises de MET.

REFERÊNCIAS

- 1 RAMOS, A.S. Determinação da seção isotérmica a $1250^{\circ}C$ e da projeção liquidus do sistema Ti-B-Si na região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), 2001.
- 2 RAMOS, A.S.; NUNES, C. A.; RODRIGUEZ, G.; SUZUKI, P.; COELHO, G. C.; GRYTSIV, A.; ROGL, P.. Ti_6Si_2B , a new ternary phase in the Ti-Si-B system. *Intermetallics*, v.12, p.487-491, 2004.
- 3 RAMOS, E.C.T.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; C.A.R.P. *Materials Science and Engineering A*, v.363(1-2), p.297-306, 2003.
- 4 YANG, Y.; CHANG, Y.A.; TANG, L.. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti-Si-B system. *Intermetallics*, v.13, p.1110-1115, 2005.
- 5 KRAUS, W.; NOLZE, G.. Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structure and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Cryst.*, v.29, p.301-303, 1996.
- 6 VILLARS, P.; CALVERT, L.D.: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases*, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, 1991, four volumes.
- 7 LIMA, G.F.; COSTA, A.M.S.; SUZUKI, P.A.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.. Rapid solidification and heat treatment of the $Ti_{92}B_8$ eutectic alloy. *Materials Science Engineering A*, submetido.
- 8 COSTA, A.M.S.; LIMA, G.F.; RODRIGUEZ, G.; NUNES, C.A.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A.. Rapid solidification of Ti rich alloys of the Ti-Si system and phase establish of the Ti_3Si phase. *Materials Characterization*, a ser submetido.
- 9 POLK, D.E.; CALKA, A. Calka; GIESSEN, B.C.. *Acta Metallurgica*, v.26, p.1097-1103, 1978.
- 10 SURYANARAYANA, C.; INOUE, A.; MASUMOTO, T.. Transformation studies and mechanical properties of melt-quenched amorphous titanium-silicon alloys. *Journal of materials science*, v. 15, p.1993-2000, 1980.