

Fernando Froes

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE LIGAS TERNÁRIAS  
NOS SISTEMAS  
Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni

Fernando Froes

---

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE LIGAS TERNÁRIAS  
NOS SISTEMAS  
Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva do autor, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos ao autor, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial****Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



## Síntese e caracterização de ligas ternárias nos sistemas Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni

**Diagramação:** Natália Sandrini de Azevedo  
**Correção:** Maiara Ferreira  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** RevisAtena  
**Autor:** Fernando Froes

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F926 Froes, Fernando  
Síntese e caracterização de ligas ternárias nos sistemas Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni / Fernando Froes. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
ISBN 978-65-258-0733-1  
DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.331220711>

1. Engenharia mecânica. I. Froes, Fernando. II. Título.  
CDD 620.1

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

**Atena Editora**  
Ponta Grossa – Paraná – Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)



## DECLARAÇÃO DO AUTOR

O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certifica que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



## DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo por ter fornecido as estruturas e os meios para realização deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Paulo Atsushi Suzuki, pelo empenho dedicado a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Agradeço à Pró-Reitoria de Graduação da USP pela bolsa concedida no Programa Ensinar com Pesquisa (PEP) e no Programa Unificado de Bolsas de Estudo para Estudantes de Graduação (PUB).



## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
Fases Laves.....	5
Sistema Ti-Zr-Cr.....	6
Sistema Ti-Zr-Ni.....	11
<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
Ligas do Sistema Ti-Zr-Cr.....	18
Ligas do Sistema Ti-Zr-Ni.....	22
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
Análise da liga de composição $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$ .....	25
Análise da liga de composição $Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$ .....	27
Análise da liga de composição $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$ .....	30
Análise da liga de composição $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$ .....	33
Análise da liga de composição $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$ .....	39
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>44</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>
<b>SOBRE O AUTOR.....</b>	<b>47</b>

## RESUMO

FROES, F. **Síntese e caracterização de ligas ternárias nos sistemas Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni.** 2017. 61 p. Monografia. (Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Física) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

A crescente demanda por energia tem aumentado a busca por desenvolvimento de baterias mais eficientes. As baterias recarregáveis a base de hidreto de metal-níquel (NiMH) tem sido uma das soluções para essas aplicações. Os materiais que possuem boa capacidade de armazenamento de hidrogênio possuem uma microestrutura constituída de fase Laves C14 e uma fase cúbica de corpo centrado. A fase Laves é uma família de compostos que possuem estequiometria  $AB_2$ . O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar ligas dos sistemas ternários Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni para investigar a formação e estabilidade das fases cristalinas. As amostras foram fundidas em um forno à arco. Em seguida, os lingotes foram quebrados em um pilão de aço. Os pedaços foram analisados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva. As amostras de composições:  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  e  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$  apresentaram um ganho de massa, possivelmente pela oxidação dos elementos Ti e Zr. As micrografias eletrônicas das amostras do sistema ternário Ti-Zr-Cr mostraram uma microestrutura não homogênea, possivelmente devido à solidificação rápida no processo de fusão a arco. A análise por espectrometria de energia dispersiva destas amostras mostrou a presença predominante de fase Laves C14 e a presença minoritária de outras fases. Nos difratogramas, observou-se predominantemente o aparecimento de picos da fase Laves. O deslocamento dos picos nos difratogramas mostrou que a fase Laves formada no sistema ternário Ti-Zr-Cr deve ser uma solução sólida de estequiometria  $(Ti,Zr)Cr_2$ . No sistema ternário Ti-Zr-Ni, as micrografias eletrônicas mostraram microestruturas complexas. A análise de espectrometria de energia dispersiva mostrou que a região predominante com aspecto dendrítico é constituída pela solução sólida Ti-Zr. Os difratogramas mostraram a presença majoritária da fase Laves C14. No sistema Ti-Zr-Ni, a fase Laves é uma fase ternária de composição aproximada TiZrNi.

**PALAVRAS-CHAVE:** síntese de ligas, caracterização, sistema Ti-Zr-Cr, sistema Ti-Zr-Ni, fase Laves

## ABSTRACT

FROES, F. **Synthesis and characterization of ternary alloys in Ti-Zr-Cr and Ti-Zr-Ni systems.** 2017. 61 p. Monograph (Undergraduate Final Project in Engineering Physics) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

The increasing demand for energy has increased the search for development of more efficient batteries. Nickel-Metal Hydride (NiMH) rechargeable batteries have been one of the solutions for these applications. Materials that have good hydrogen storage capacity have a microstructure consisting of the Laves phase C14 and a body centered cubic phase. The Laves phase is a family of compounds that have  $AB_2$  stoichiometry. The objective of this work was to synthesize and characterize the Ti-Zr-Cr and Ti-Zr-Ni ternary alloys to investigate the formation and stability of the crystalline phases. The samples were melted in an arc-melting furnace. The ingots were then broken into a steel pylon. The pieces were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. Samples of compositions:  $Ti_{133}Zr_{146}Ni_{21}$  and  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$  presented a mass gain, possibly by oxidation of Ti and Zr elements. The electron micrographs of Ti-Zr-Cr alloys shown a non-homogeneous microstructure, possibly due to the rapid solidification in the arc-melting process. The analysis by energy dispersive spectrometry shown the majority presence of Laves phase C14 and the minority presence of other phases. In the diffractograms, the appearance of peaks of the Laves phase was predominantly observed. The displacement of the peaks in the diffractograms shown that the Laves phase formed in the Ti-Zr-Cr ternary system should be a solid solution of  $(Ti,Zr)Cr_2$  stoichiometry. In the Ti-Zr-Ni alloys, the electron micrographs shown complex microstructures. The energy dispersive spectrometry analysis shown that the major region with dendritic aspect consists of Ti-Zr solid solution. The diffractograms shown the majority presence of the Laves C14 phase. In the Ti-Zr-Ni system, the Laves phase is a ternary phase of approximate TiZrNi composition.

**KEYWORDS:** alloys synthesis, characterization, Ti-Zr-Cr system, Ti-Zr-Ni system, Laves phase

## INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia com o desenvolvimento de veículos elétricos para substituir os veículos movidos a combustíveis fósseis, assim como o desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos eletrônicos tem trazido a necessidade de aprimoramento de baterias mais eficientes. As baterias recarregáveis a base de hidreto de metal-níquel (NiMH) (FETCENKO et al., 2007) tem sido uma das soluções para essas aplicações, pois são seguras de se trabalhar em alta voltagem, livres de manutenção, os materiais são recicláveis e apresentam excelente relação de energia por volume.

Os materiais que possuem boa capacidade de armazenamento de hidrogênio apresentam uma microestrutura constituída de uma fase de estrutura cúbica de corpo centrado (C.C.C.) e uma fase Laves C14 (NOMURA; AKIBA, 1995; TAMURA et al., 2003). A fase Laves é uma família de compostos que possuem estequiometria  $AB_2$ . O estudo da formação e estabilidade destes materiais podem levar ao desenvolvimento de baterias eficientes.

## OBJETIVOS

Síntese e caracterização de ligas dos sistemas ternários Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni para a investigação da formação e estabilidade das fases cristalinas.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## FASES LAVES

As baterias à base de hidreto de metal-níquel (NiMH) são constituídas de uma fase Laves C14 e uma fase que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. A fase Laves C14 consiste numa fase que cristaliza numa estrutura hexagonal cujo protótipo é  $MgZn_2$ .

Os átomos estão ordenados formando redes de modo a ter uma configuração mais estável de energia. Existem 14 tipos de redes cristalinas conhecidas como redes Bravais. As dimensões da rede são determinadas pelos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . A Figura 1 mostra as redes Bravais:

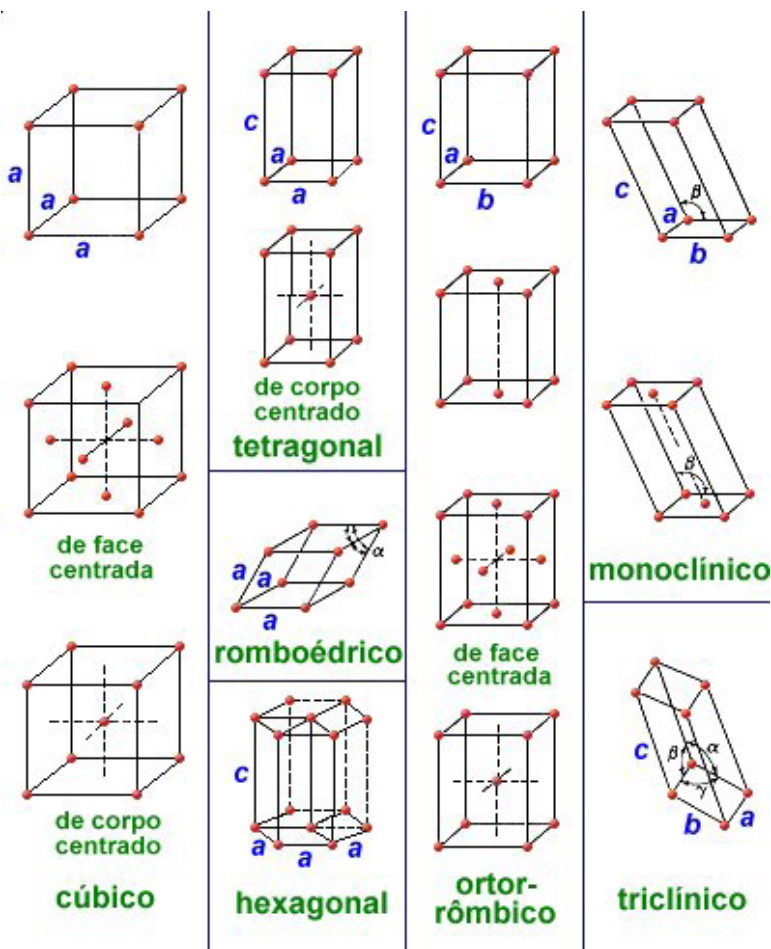


Figura 1- As Redes Bravais (células unitárias)

Fonte: CIMM

A fase Laves (XIAN et al., 2016) é uma fase intermetálicas com composição  $AB_2$  e foram batizadas assim por Fritz Laves. Sua classificação (SINHA, 1972) se baseia na geometria da estrutura, sendo classificadas em três diferentes tipos: a fase C15 (cF24) possui estrutura cúbica do tipo  $MgCu_2$ , a fase C14 (hP12) possui estrutura hexagonal do tipo  $MgZn_2$  e a fase C36 (hP24) possui estrutura hexagonal do tipo  $MgNi_2$ . Elas são interessantes por terem propriedades físicas e químicas diferentes. Na Figura 2 são mostrados os esquemas das estruturas cristalinas dos três tipos de fases Laves:

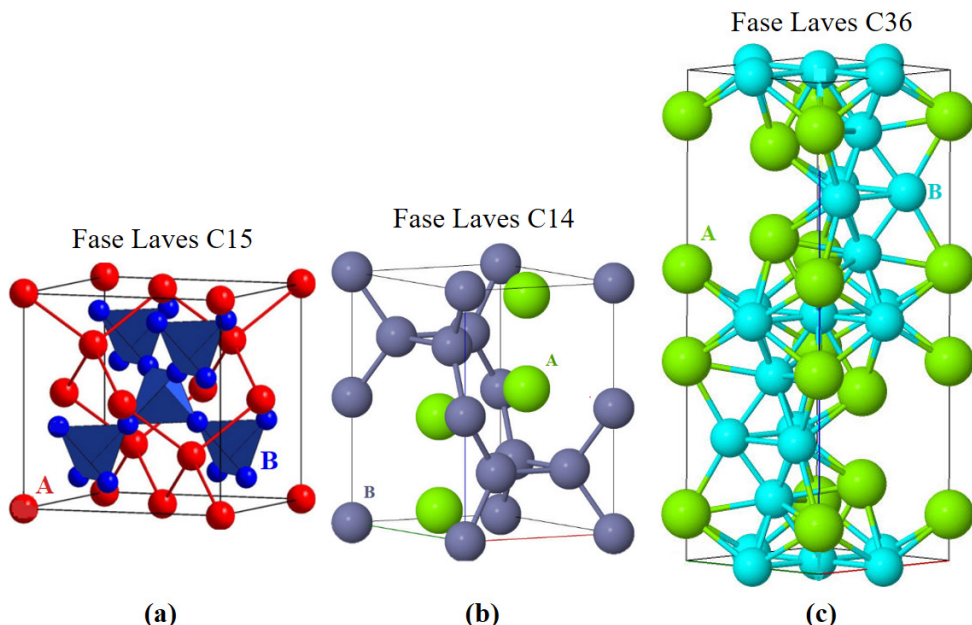
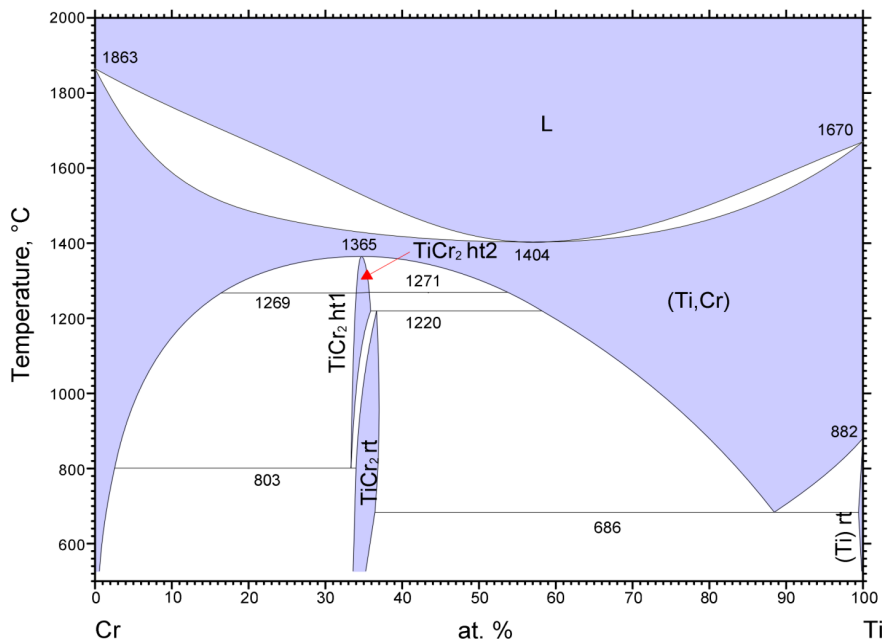


Figura 2- Estrutura cristalina da fase Laves (a) C15, (b) C14 e (c) C36

Fonte: Adaptado de INTERNATIONAL (2016), FILE:C14-MGZN2.JPG (2017) e FILE:C36-MGNI2.JPG (2017)

## SISTEMA TI-ZR-CR

A Figura 3 mostra o diagrama de fase binário Cr-Ti. As fases binárias presentes neste diagrama são:  $TiCr_2$  que cristalizam em estruturas C36 (ht1), C14 (ht2), C15 (rt).



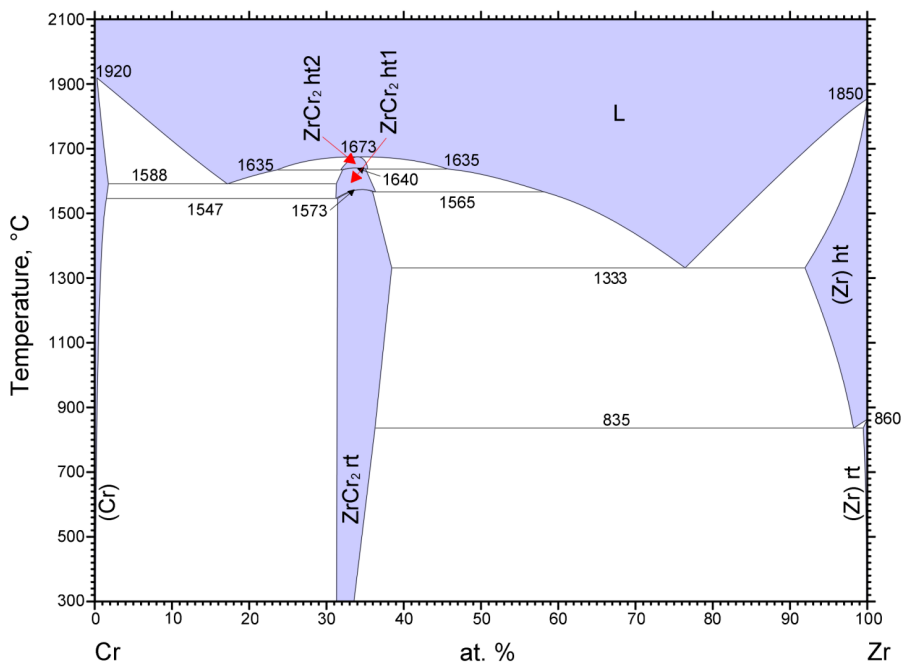
© ASM International 2014. Diagram No. 107073

Figura 3 - Diagrama de fases binário cromo - titânio.

Fonte: CUPID D.M. et al. (2011)

A Figura 4 mostra o diagrama de fase binário Cr-Zr. As fases binárias presentes neste diagrama são:  $ZrCr_2$  que cristalizam em estruturas C36 (ht1), C14 (ht2), C15 (rt).



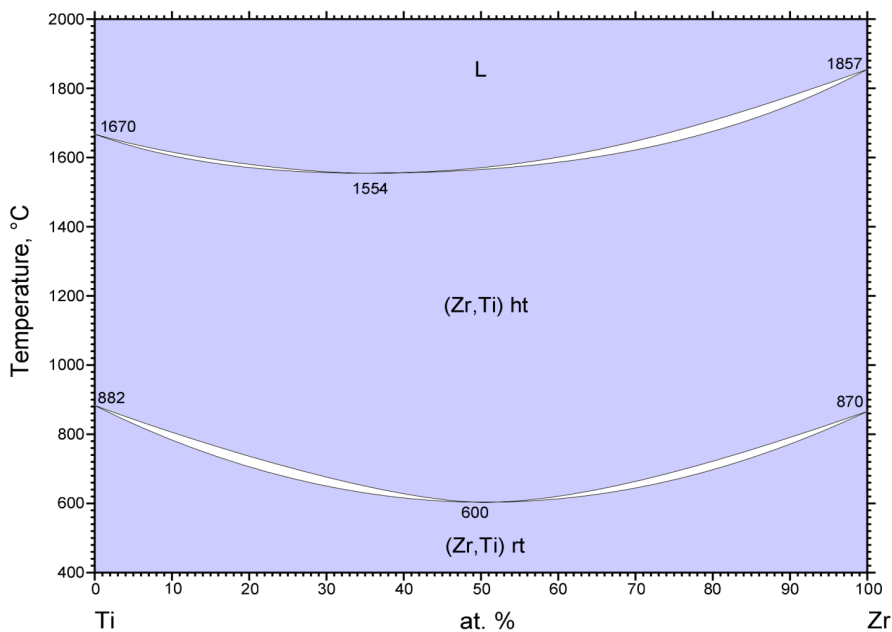


© ASM International 2006. Diagram No. 904736

Figura 4 - Digrama de fases binário cromo - zircônio.

Fonte: ZENG, HÄMÄLÄINEN e LUOMA (1993)

A Figura 5 mostra o diagrama de fase binário Ti - Zr. O diagrama mostra apenas a presença das soluções sólidas (Zr,Ti) ht (fase b) e (Zr,Ti) rt (fase a).



© ASM International 2006. Diagram No. 905413

Figura 5 - Diagrama de fases binário titânio - zircônio.

Fonte: KUMAR; WOLLANTS e DELACY (1994)

A Figura 6 mostra a projeção liquidus do diagrama de fases ternário Ti-Zr-Cr. A linha vermelha indica a posição das composições das amostras preparadas.

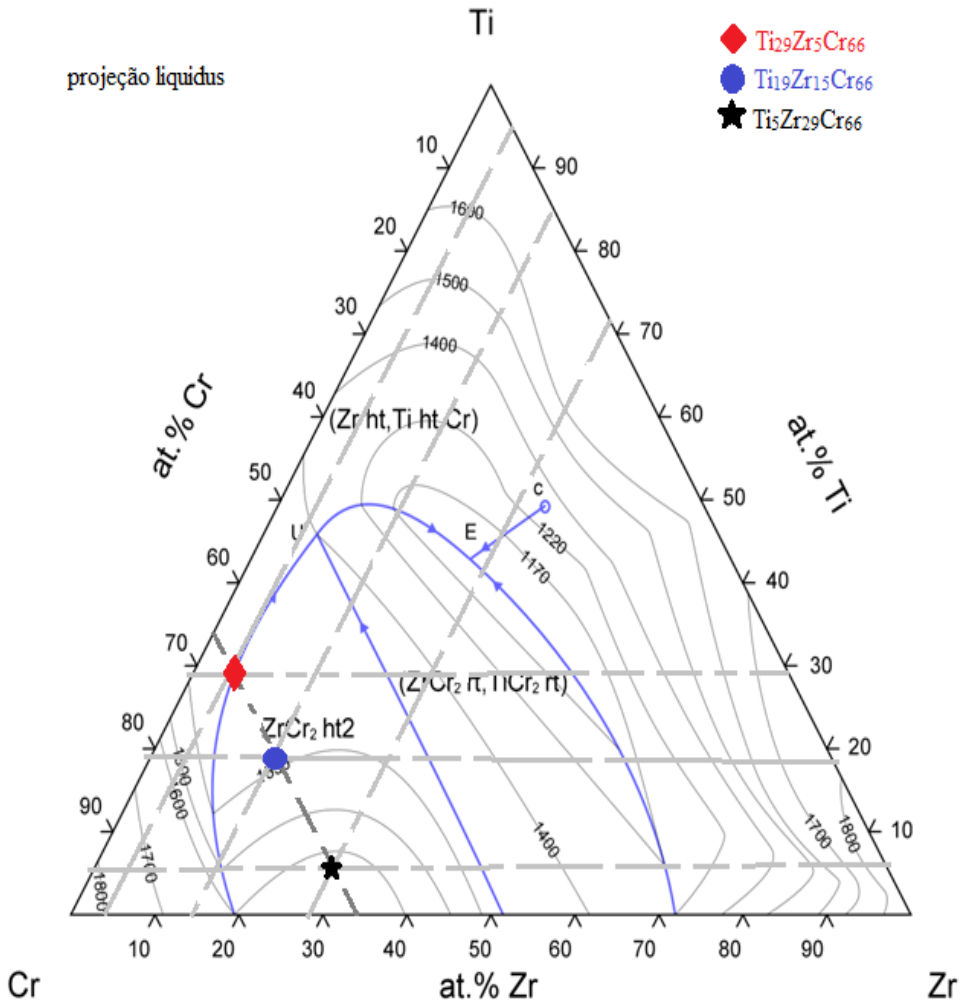


Figura 6 - Diagrama de fases ternário titânio - zircônio - cromo.

Fonte: Adaptado de MUSAYEV, KORNILOV E BELOUSOV (1974)

A Figura 7 mostra os dados cristalográficos das fases cristalinas  $Cr_2Ti$  e  $Cr_2Zr$ . A Figura 8 mostra os dados cristalográficos catalogados das fases ternárias do sistema Ti-Zr-Cr.

Cr<sub>2</sub>Ti - cF24

Grupo espacial	<i>Fd-3m O2 (227)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.6939, b = 0.6939, c = 0.6939 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90^\circ$ $V = 0.33411 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Cr	Cr	16c	$-\bar{3}m$	0	0	0	
	Ti	Ti	8b	$-43m$	3/8	3/8	3/8	

Cr<sub>2</sub>Ti - hP12

Grupo espacial	<i>P6<sub>3</sub>/mmc (194)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.49169, b = 0.49169, c = 0.79746 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ $V = 0.1670 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 0.617, c/a = 1.622$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Cr1	Cr	6h	<i>mm2</i>	0.1697	0.3394	1/4	
	Ti1	Ti	4f	<i>3m.</i>	1/3	2/3	0.5629	
	Cr2	Cr	2a	$-3m.$	0	0	0	

Cr<sub>2</sub>Zr - hP12

Grupo espacial	<i>P6<sub>3</sub>/mmc (194)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.509, b = 0.509, c = 0.827 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ $V = 0.1856 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 0.615, c/a = 1.625$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Cr1	Cr	6h	<i>mm2</i>	0.1697	0.3394	1/4	
	Zr1	Zr	4f	<i>3m.</i>	1/3	2/3	0.5629	
	Cr2	Cr	2a	$-3m.$	0	0	0	

Cr<sub>2</sub>Ti - hP24

Grupo espacial	<i>P6<sub>3</sub>/mmc (194)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.49133, b = 0.49133, c = 1.59821 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ $V = 0.3341 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 0.307, c/a = 3.253$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Cr1	Cr	6h	<i>mm2</i>	0.16429	0.32858	1/4	
	Cr2	Cr	6g	<i>.2/m.</i>	1/2	0	0	
	Cr3	Cr	4f	<i>3m.</i>	1/3	2/3	0.12514	
	Ti1	Ti	4f	<i>3m.</i>	1/3	2/3	0.65583	
	Ti2	Ti	4e	<i>3m.</i>	0	0	0.09400	

Cr<sub>2</sub>Zr - cF24

Grupo espacial	<i>Fd-3m O2 (227)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.7205(3), b = 0.7205(3), c = 0.7205(3) \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90^\circ$ $V = 0.374 \text{ nm}^3, a/b = 1., b/c = 1., c/a = 1.$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Zr	Zr	8b	$-43m$	3/8	3/8	3/8	
	Cr	Cr	16c	$-\bar{3}m$	0	0	0	

Figura 7 - Dados cristalográficos das fases cristalinas Cr<sub>2</sub>Zr e de Cr<sub>2</sub>Ti.

Fonte: Adaptado de JOHNSON e REILLY (1978), THE [...] (1998) e KOHLMANN (2001)

Cr<sub>2</sub>Ti<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>

Grupo espacial	<i>P6<sub>3</sub>/mmc (194)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.5, b = 0.5, c = 0.82 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ $V = 0.1775 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 0.610, c/a = 1.640$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Cr1	Cr	6h	<i>mm2</i>	0.1697	0.3394	1/4	
	M1	0.500Ti + 0.500Zr	4f	<i>3m.</i>	1/3	2/3	0.5629	
	Cr2	Cr	2a	$-3m.$	0	0	0	

Cr<sub>2</sub>Ti<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>

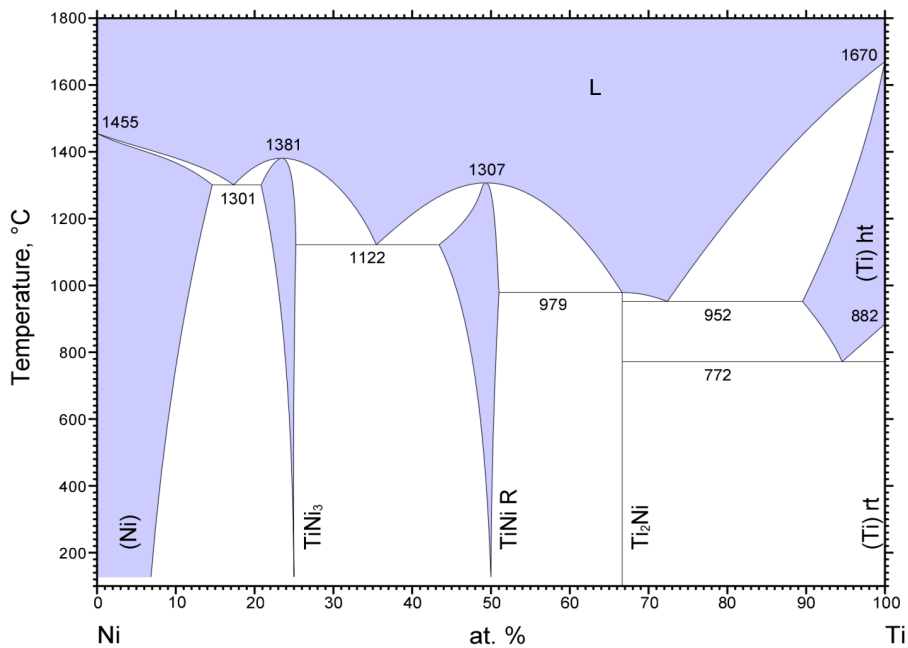
Grupo espacial	<i>P6<sub>3</sub>/mmc (194)</i>							
Parâmetros de rede	$a = 0.50778, b = 0.50778, c = 0.82188 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ $V = 0.1835 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 0.618, c/a = 1.619$							
Posições atômicas	Posição	Elementos	Wyck.	Sim.	x	y	z	SOF
	Cr1	Cr	6h	<i>mm2</i>	0.1697	0.3394	1/4	
	M1	0.750Zr + 0.250Ti	4f	<i>3m.</i>	1/3	2/3	0.5629	
	Cr2	Cr	2a	$-3m.$	0	0	0	

Figura 8 - Dados cristalográficos das fases ternárias do sistema titânio - zircônio - cromo.

Fonte: Adaptado de JACOB, I. et al (1980) e THE [...] (1998)

## SISTEMA TI-ZR-NI

A Figura 9 mostra o diagrama de fases binário Ni-Ti. O diagrama mostra a presença das seguintes fases binárias: TiNi<sub>3</sub>, TiNi e Ti<sub>2</sub>Ni. O sistema Ni-Ti não prevê a formação de fases Laves.

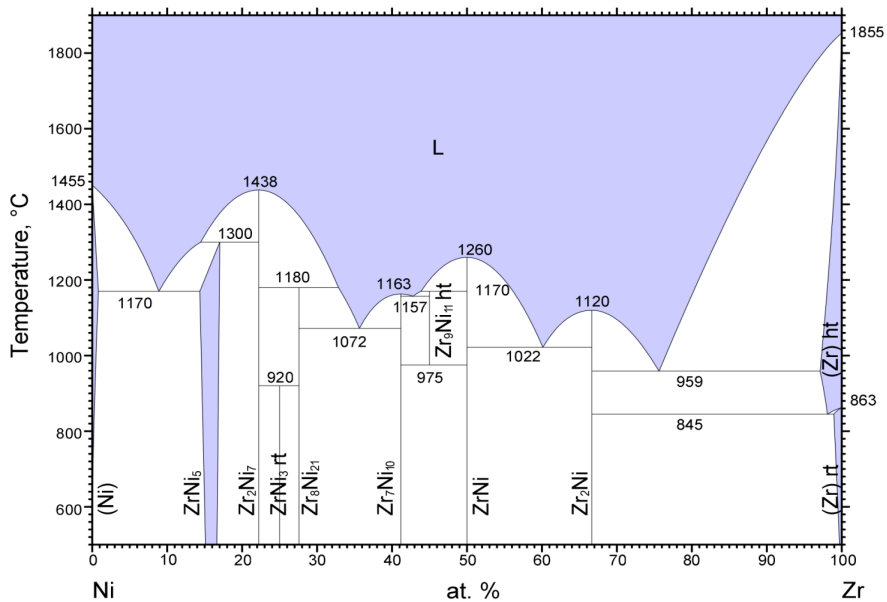


© ASM International 2014. Diagram No. 107127

Figura 9 - Diagrama de fases binário níquel - titânio.

Fonte: Adaptado de BELLEN, KUMAR E WOLLANTS (1996)

A Figura 10 mostra o diagrama de fases binário Ni-Zr. O diagrama mostra a presença das seguintes fases binárias: ZrNi<sub>5</sub>, Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ZrNi<sub>3</sub>, Zr<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub>, Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. O sistema Ni-Zr não prevê a formação de fases Laves.



© ASM International 2011. Diagram No. 104175

Figura 10 - Digrama de fases binário níquel - titânio

Fonte: Adaptado de TOKUNAGA T., et al. (1990)

A Figura 11 mostra a projeção liquidus do diagrama de fases ternário Ti-Zr-Ni. O diagrama prevê a formação de uma fase ternária TiZrNi que cristaliza na estrutura cristalina da fase Laves C14 (WATERSTRAT, 1992).

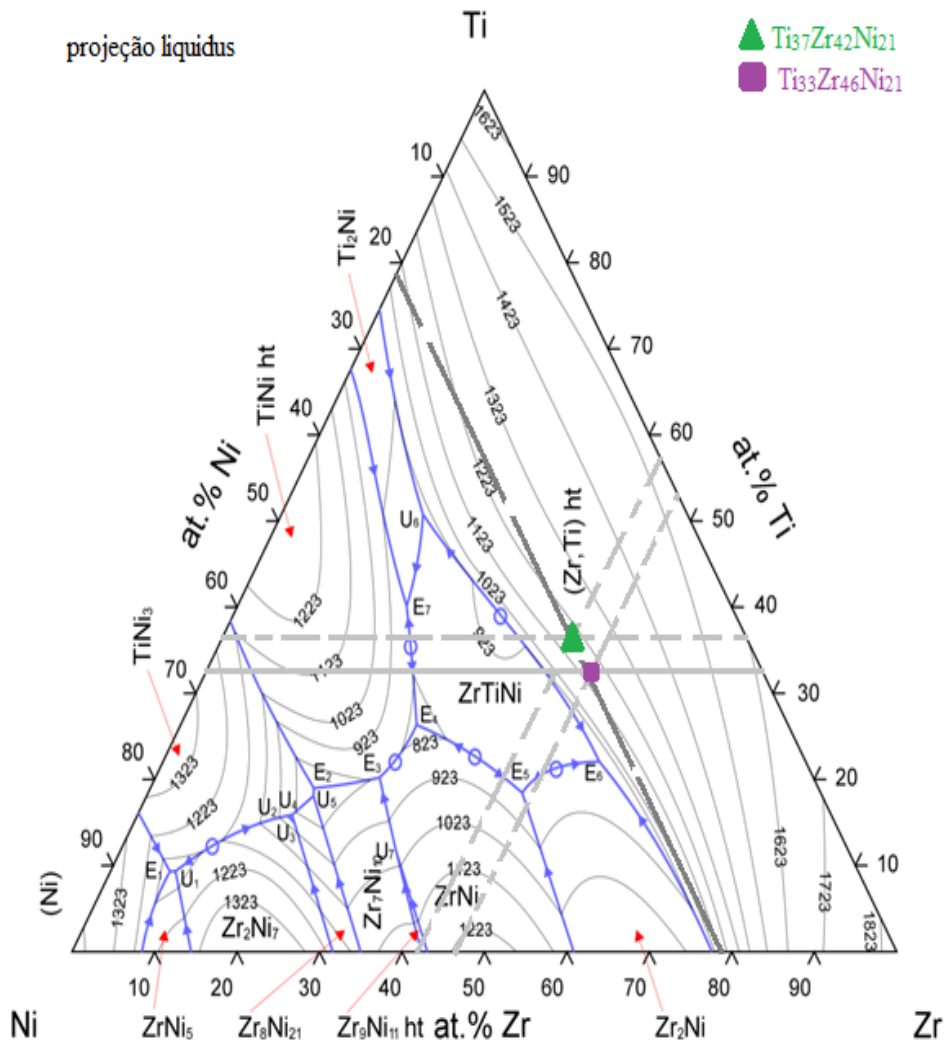


Figura 11 - Diagrama de fases ternário titânio-zircônio-níquel.

Fonte: Adptado de TOKUNAGA et al. (2007)

Recentemente, investigadores da Universidade de Washington liderado por Lee, Gangopadhyay e Kelton (2011) mostraram que ligas de Ti-Zr-Ni preparadas por fusão com resfriamento rápido apresentaram estruturas cristalinas de quase-cristais icosaédricos, denominadas de fase i. Os quase-cristais não apresentam periodicidade atômica no espaço tridimensional. De acordo com este grupo de pesquisa, estas ligas possuem potencial para armazenar hidrogênio em sua estrutura, podendo ser utilizado futuramente na fabricação de baterias (LEE; GANGOPADHYAY; KELTON, 2011)

A Figura 12 mostra um diagrama de fases do sistema ternário Ti-Zr-Ni na condição

como-fundida. A fase  $\alpha$  é uma solução sólida Ti,Zr cuja a estrutura cristalina é hexagonal. A linha vermelha indica a posição das composições das amostras preparadas.

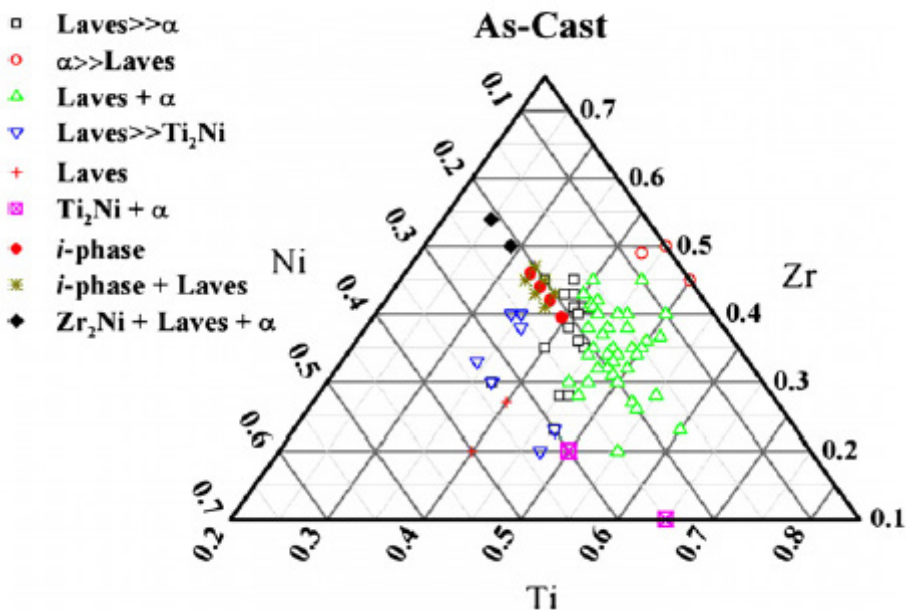


Figura 12 - Gráfico do sistema Ti-Zr-Ni na condição como-fundida.

Fonte: LEE; GANGOPADHYAY; KELTON (2011)

A Figura 13 mostra os dados cristalográficos das fases binárias  $\text{TiNi}_2$ ,  $\text{ZrNi}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  e a fase ternária  $\text{TiZrNi}$ .



**TiNi<sub>2</sub> - cF96**

<b>Grupo espacial</b>	<i>Fd-3m O2 (227)</i>							
<b>Parâmetros de rede</b>	$a = 1.1307, b = 1.1307, c = 1.1307 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90^\circ$ $V = 1.44558 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000$							
<b>Posições atômicas</b>	<b>Posição</b>	<b>Elementos</b>	<b>Wyck.</b>	<b>Sim.</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>SOF</b>
	Ti1	Ti	48f	2.mmm	0.436	1/8	1/8	
	Ni1	Ni	32e	.3m	0.213	0.213	0.213	
	Ti2	Ti	16c	..-3m	0	0	0	

**Zr<sub>2</sub>Ni**

<b>Grupo espacial</b>	<i>I4/mcm (140)</i>							
<b>Parâmetros de rede</b>	$a = 0.64875, b = 0.64875, c = 0.52656 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90^\circ$ $V = 0.22162 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 1.232, c/a = 0.812$							
<b>Posições atômicas</b>	<b>Posição</b>	<b>Elementos</b>	<b>Wyck.</b>	<b>Sim.</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>SOF</b>
	Zr	Zr	8h	m.2m	0.1641	0.6641	0	0.98
	Ni	Ni	4a		0	0	1/4	0.97

**ZrNi<sub>2</sub> - cF24**

<b>Grupo espacial</b>	<i>Fd-3m O2 (227)</i>							
<b>Parâmetros de rede</b>	$a = 0.69155, b = 0.69155, c = 0.69155 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90^\circ$ $V = 0.33073 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000$							
<b>Posições atômicas</b>	<b>Posição</b>	<b>Elementos</b>	<b>Wyck.</b>	<b>Sim.</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>SOF</b>
	Ni	Ni	16c	..-3m	0	0	0	
	Zr	Zr	8b	-43m	3/8	3/8	3/8	

**Ni Ti Zr**

<b>Grupo espacial</b>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc (194)</i>							
<b>Parâmetros de rede</b>	$a = 0.5205, b = 0.5205, c = 0.8476 \text{ nm}, \alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ $V = 0.1989 \text{ nm}^3, a/b = 1.000, b/c = 0.614, c/a = 1.628$							
<b>Posições atômicas</b>	<b>Posição</b>	<b>Elementos</b>	<b>Wyck.</b>	<b>Sim.</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>SOF</b>
	M1	0.500Ni + 0.500Ti	6h	mm2	0.1697	0.3394	1/4	
	Zr1	Zr	4f	3m.	1/3	2/3	0.5629	
	M2	0.500Ni + 0.500Ti	2a	-3m.	0	0	0	

Figura 13 - Dados cristalográficos das fases binárias TiNi<sub>2</sub>, ZrNi<sub>2</sub>, Zr<sub>2</sub>Ni e a fase ternária TiZrNi.

Fonte: Adaptado de WATERSTRAT (1992), CHIKDENE et al (1989), OLIVEIRA e HARRIS (1983) e SRIDHARAH, NOWOTNY e WAYNE (1983)

A Figura 14 mostra alguns difratogramas das ligas do sistema Ti-Zr-Ni reportadas na literatura. Elas identificam as amostras pela sua estrutura cristalina.

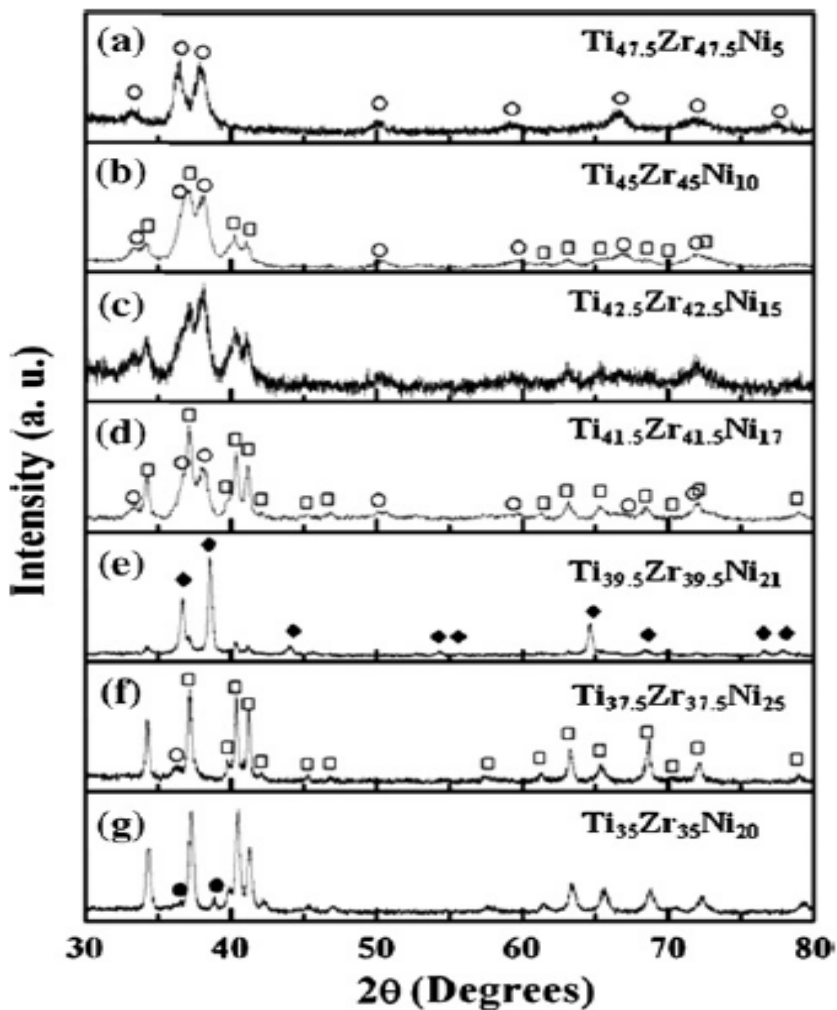


Figura 14 - Difractogramas obtidas pelo grupo do Kelton com as fases identificadas: (o) representa a fase Ti-Zr, (□) indica a fase C14, (•) indica a fase icosaédrica, (◆) indica a fase quase-cristalina icosaédrica e (●) a fase  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$  (tetragonal).

Fonte: LEE, GANGOPADHYAY E KELTON (2011)

# MATERIAIS E MÉTODOS

## LIGAS DO SISTEMA TI-ZR-CR

Inicialmente, chapas de zircônio e titânio de alta pureza (> 99 %) foram cortadas em dimensões reduzidas de alguns centímetros quadrados na guilhotina. Após serem cortadas, foram decapadas. Para as chapas de zircônio foi utilizado uma mistura de ácido nítrico, ácido fluorídrico e água nas seguintes proporções para a decapagem:  $5 \text{ HNO}_3 + 0,5 \text{ HF} + 5 \text{ H}_2\text{O}$ . Para as chapas de titânio foi utilizada uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico nas seguintes proporções:  $4 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ HF}$ . Em ambos os casos a mistura ficou em contato com o material por aproximadamente 1 minuto. Após o processo de tratamento de superfície (decapagem), passou-se pelo processo de ultrassom inserindo as amostras em um recipiente com álcool de 98,2% de pureza. Após esses dois processos para retirar impurezas da superfície as amostras estavam prontas para ser utilizadas. Na Figura 15 são mostradas fotos das chapas de Ti e Zr respectivamente.

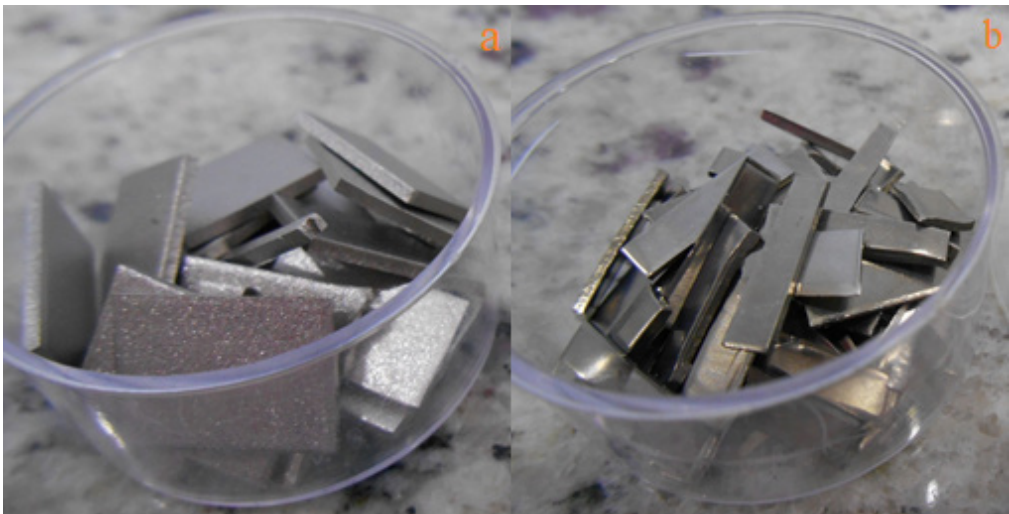


Figura 15 - Foto do a) titânio e do b) zircônio após o processo de decapagem.

Fonte: Autoria própria

O elemento cromo encontrava-se em pedaços.

Foram preparadas três amostras da liga de Ti-Zr-Cr com aproximadamente 3 g cada pesada na balança semi-analítica Ohaus.

A Tabela 1 mostra a quantidade em porcentagem atômica de cada elemento da amostra.

	%at (%)		
	Ti	Zr	Cr
$Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$	29%	5%	66%
$Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$	19%	15%	66%
$Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$	5%	29%	66%

Tabela 1 - Porcentagem atômica de Ti, Zr e Cr para a preparação de cada amostra.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 2 mostra a composição em porcentagem mássica calculada para cada amostra.

	% massa		
	Ti	Zr	Cr
$Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$	26,31%	8,65%	65,04%
$Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$	15,22%	24,17%	60,61%
$Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$	3,79%	41,88%	54,33%

Tabela 2 - Porcentagem mássica de Ti, Zr e Cr para a preparação de cada amostra.

Fonte: Autoria própria

Com isso, calculou-se a composição para uma amostra de 3 gramas, como está mostrada na Tabela 3.

	massa para 3 g da composição em gramas		
	Ti (g)	Zr (g)	Cr (g)
$Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$	0,78932	0,25936	1,95133
$Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$	0,45654	0,72506	1,81839
$Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$	0,11367	1,25646	1,62987

Tabela 3 - Composição teórica para 3 gramas de amostras.

Fonte: Autoria própria

Experimentalmente, obteve-se as seguintes massas para as amostras como mostrado na Tabela 4:

Amostra	Ti (g)	Zr (g)	Cr (g)	Total pesado na balança (g)
$Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$	0,7977	0,2605	1,9627	3,0209
$Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$	0,4274	0,6757	1,7010	2,8047
$Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$	0,1162	1,2734	1,6531	3,0428

Tabela 4 - Composição experimental para as três amostras.

Fonte: Autoria própria

Em seguida, as ligas foram fundidas no forno a arco Flukiger, com atmosfera inerte de argônio e mantendo as chapas de titânio por cima das de zircônio que por sua vez estavam por cima dos pedaços de cromo, esse arranjo é para evitar se perder os pedaços menores. Antes da fusão, fez-se vácuo de  $10^{-2}$  torr com bomba mecânica, 3 purgas com argônio e fundiu-se o getter de titânio para a absorção de resquícios de oxigênio. Após a primeira fusão, virou-se o material para que ocorresse uma melhor mistura dos elementos na liga. Após 3 fusões em cada amostra, pesou-se os lingotes e foram obtidos os valores de 3,0190 g (tendo uma perda de massa de 0,06%) para a liga de composição  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$ , 2,0844 g (tendo uma perda de massa de 0,01%) para a liga de composição  $Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$  e 3,0245 g (tendo uma perda de massa de 0,6%) para a liga de composição  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$ . A fusão completa ocorre na temperatura de fusão mais alta que é do elemento zirconio. As amostras foram quebradas em pedaços em um pilão de aço e separadas para as caracterizações por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A seguir na Figura 16 tem-se as amostras após a fusão e após a quebra.

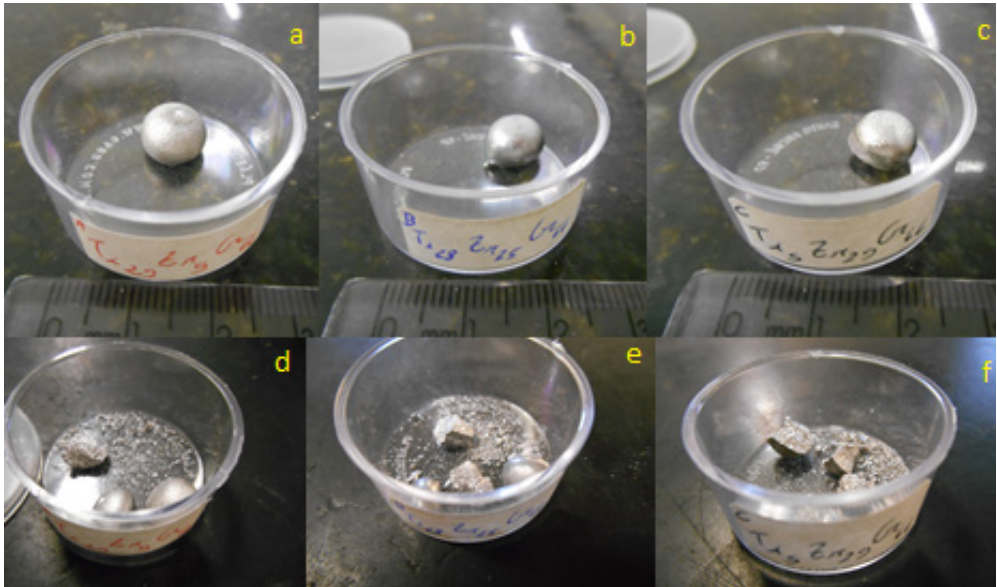


Figura 16 - Lingotes das amostras de composição: a)  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$  b)  $Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$  c)  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$  e após as quebras das amostras de composição: d)  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$  e)  $Ti_{18}Zr_5Cr_{66}$  f)  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$ .

Fonte: Autoria própria

Para as medidas por difratometria de raios X, foi preciso pulverizar parte da amostra fazendo moagem dela deixando o pó fino e depois passou-se pela peneira de 100 mesh (abertura de 0,149 mm), separando o pó fino do grosso. Na difratometria de raios X as fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas. Os dados das estruturas cristalinas foram obtidos na literatura (VILLARS, 1991; WATERSTRAT, 1992) e simulações dos difratogramas foram feitas com o programa Powdercell (KRAUS, 1996). As medidas das ligas de Ti-Zr-Cr foram feitas no difratômetro de marca Panalytical, modelo Empryean com radiação Ka de Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) filtrada com filme de níquel nas seguintes condições de medida: intervalo angular entre 10 e 90 °, passo angular de 0,02 ° e tempo de contagem de 50 segundos.

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, foi feito embutimento a quente dos pedaços com a resina de baquelite. As amostras foram inseridas na máquina Panpress aplicando-se uma força constante de 30 kN durante 12 minutos. Após isso, lixou-se a amostra já embutida na resina com a lixa de 400, 500, 800, 1000, 1200 e por último de 2400 (grãos/cm<sup>2</sup>). Substituiu-se a lixa por um pano de polimento e utilizou-se solução sílica coloidal (OP-S) para completar o polimento. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no microscópio eletrônico de marca Hitachi, modelo TM-3000. Foram utilizados os detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Foram realizadas análises de espectrometria de energia dispersiva no microscópio Hitachi

para a determinação das composições das regiões observadas.

## LIGAS DO SISTEMA TI-ZR-NI

Foram separadas chapas de titânio e zircônio de alta pureza (> 99 %) que passaram pelo processo de decapagem e ultra-som. O níquel encontrava-se em pedaços. Duas amostras da liga de Ti-Zr-Ni com aproximadamente 5 g foram pesadas na balança Shimadzu, modelo AY220 de acordo com as proporções atômicas calculadas.

A Tabela 5 mostra a porcentagem atômica de cada elemento da amostra:

	%at (%)		
	Ti	Zr	Ni
$Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$	33	46	21
$Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$	37	42	21

Tabela 5 - Porcentagem atômica de Ti, Zr e Ni para a preparação de cada amostra.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 6 mostra o cálculo da composição em porcentagem mássica para cada amostra:

	%massa		
	Ti	Zr	Ni
$Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$	22,54%	59,87%	17,59%
$Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$	25,91%	56,06%	18,03%

Tabela 6 - Porcentagem mássica de Ti, Zr e Ni para a preparação de cada amostra.

Fonte: Autoria própria

Com isso, calculou-se a composição teórica para uma amostra de 5 gramas que está mostrada na Tabela 7 a seguir.

massa para 5 g da composição em grama			
	Ti (g)	Zr (g)	Ni (g)
$Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$	1,12693	2,99374	0,87933
$Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$	1,29559	2,80277	0,90164

Tabela 7 - Composição teórica para uma amostra de 5 gramas.

Fonte: Autoria própria

Experimentalmente, obteve-se a seguinte composição para as amostras de Ti, Zr e Ni contidas na Tabela 8.

Amostra	Ti (g)	Zr (g)	Ni (g)	Total pesado na balança (g)
$Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$	1,1195	2,999	0,8843	5,0028
$Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$	1,2993	2,8029	0,9047	5,0069

Tabela 8 - Composição experimental para as amostras

Fonte: Autoria própria

Em seguida, as ligas foram fundidas no forno a arco Flukiger, com atmosfera inerte de argônio e mantendo as chapas de titânio por cima da de zircônio que por sua vez estava por cima dos pedaços de níquel. Antes da fusão, fez-se vácuo de  $10^{-2}$  torr com bomba mecânica, 3 purgas com argônio e fundiu-se o getter de titânio para a absorção de resquícios de oxigênio. Após a primeira fusão, virou-se o material para que ocorresse uma melhor mistura dos elementos na liga. Após 3 fusões em cada amostra, pesou-se os lingotes e foram obtidos os valores de 5,0440 g (tendo um ganho de 0,82% de massa) para a liga de composição  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  e 5,0139 g (tendo um ganho de 0,14% de massa) para a liga de composição  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$ . As amostras foram quebradas em pedaços em um pilão de aço e separadas para as caracterizações por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Para as medidas por difratometria de raios X, foi preciso pulverizar parte da amostra fazendo moagem dela deixando o pó fino e depois passou-se pela peneira de 100 mesh (abertura de 0,149 mm), separando o pó fino do grosso. Na difratometria de raios X as fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas. Os dados das estruturas cristalinas foram obtidos na literatura (VILLARS, 1991; WATERSTRAT, 1992) e simulações dos difratogramas foram feitas com o programa Powdercell (KRAUS, 1996). As medidas foram feitas no difratômetro de marca Panalytical, modelo Empyrean com radiação Ka



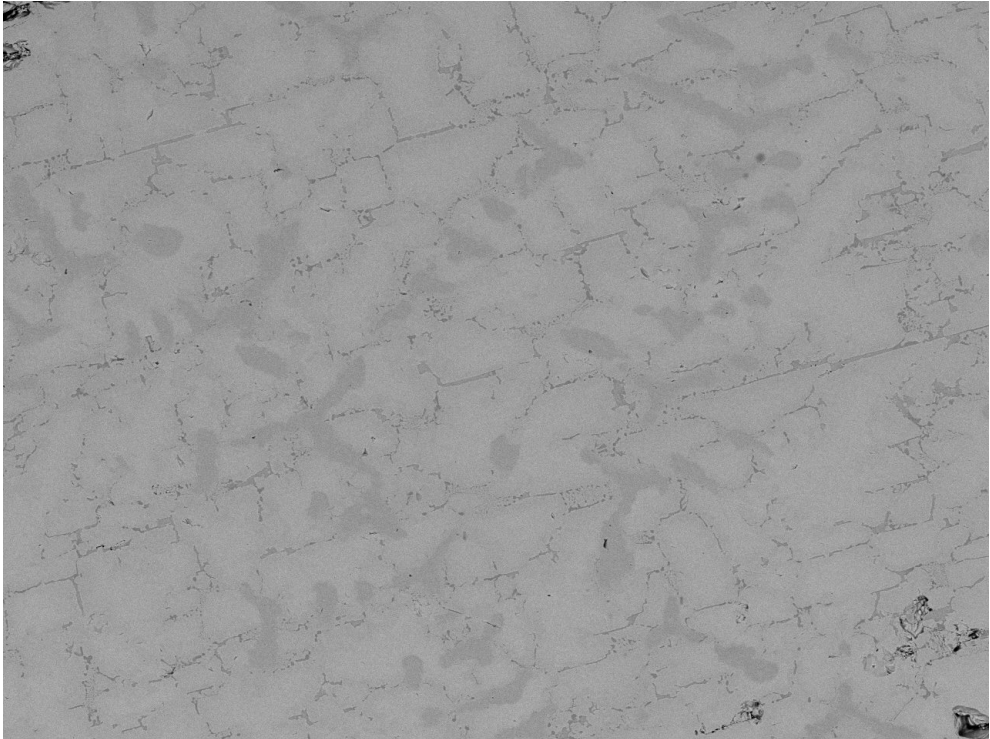
de molibdênio ( $\lambda = 0,7101 \text{ \AA}$ ) filtrada com filme de zircônio nas seguintes condições de medida: intervalo angular entre 10 e 100 °, passo angular de 0,02 ° e tempo de contagem de 20 segundos para as ligas de Ti-Zr-Ni. A radiação neste caso foi devido ao níquel ter alto índice de absorção da radiação de Cu.

Para a microscopia eletrônica de varredura, foi feito embutimento a quente com a resina de baquelite. As amostras foram inseridas na máquina Panpress aplicando-se força constante de 30 kN durante 12 minutos. Após isso, lixou-se a amostra com a lixa de 400, 500, 800, 1000, 1200 e por último de 2400 (grãos/cm<sup>2</sup>). Trocou-se a lixa por um pano de polimento e utilizou-se solução sílica coloidal (OP-S) para completar o polimento. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em dois microscópios eletrônicos: um de marca LEO-Zeiss modelo 1450VP e outro de marca Hitachi, modelo TM-3000. Foram utilizados os detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Foram realizadas análises de espectrometria de energia dispersiva no microscópio Hitachi para a determinação das composições das regiões.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ANÁLISE DA LIGA DE COMPOSIÇÃO $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$

Na Figura 17 é mostrada a micrografia da amostra de composição  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$  na condição como-fundida obtidas no microscópio eletrônico de varredura.



EEL-USP

HL D7.8 x500 200 um

Ti29-Zr5-Cr66

Figura 17 - Imagem da amostra  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$  na condição como-fundida com ampliação de 500 vezes obtida com o detector de elétrons retroespalhados.

Fonte: Autoria própria

A Figura 18 mostra a micrografia obtida com detector de elétrons retroespalhados no microscópio Hitachi com ampliação de 2000 vezes. As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas na Figura.

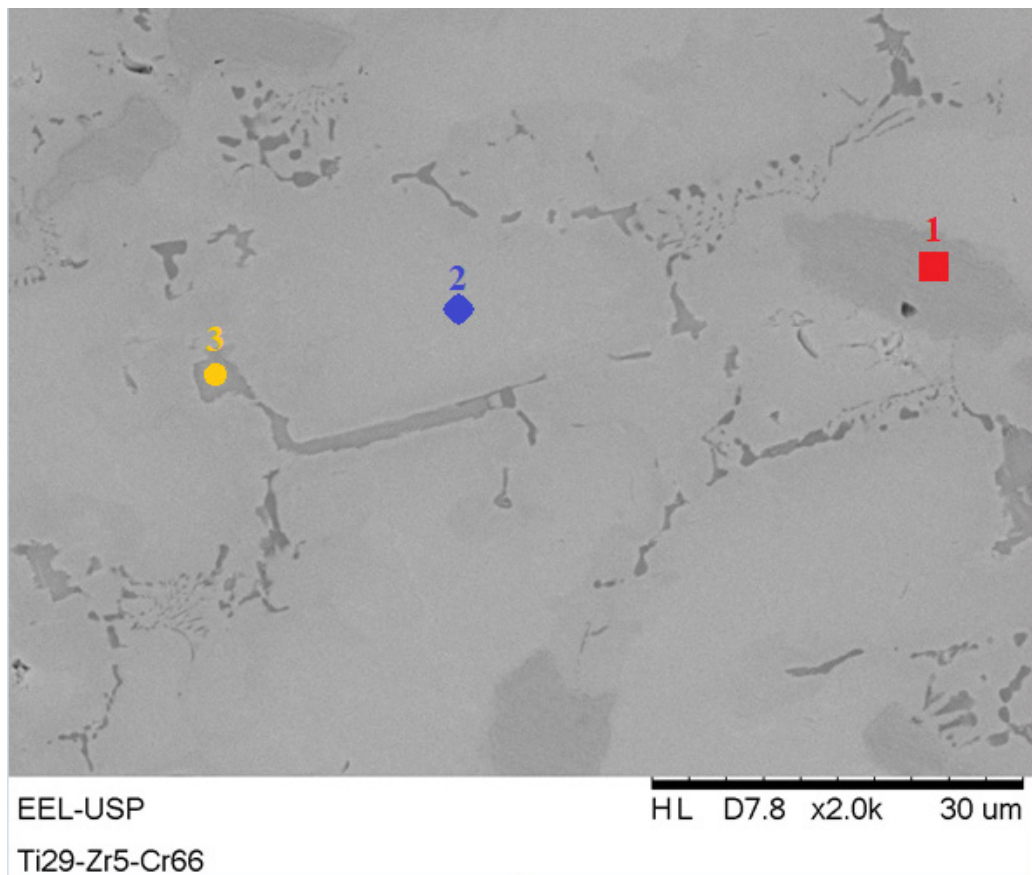


Figura 18 - Micrografia da amostra  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$  na condição como-fundida com ampliação de 2000 vezes com detector de elétrons retroespalhados. As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas: o número 1 corresponde à região cinza, o número 2 a região clara e o número 3 a região escura.

Fonte: Autoria própria

		% -at. por EDS na amostra de composição $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$		
Região		Ti	Zr	Cr
1	clara	22%	2%	76%
2	cinza	28%	8%	64%
3	escura	57%	5%	38%

Tabela 9 - Análise composicional por EDS em %-at. da amostra de composição  $Ti_{29}Zr_5Cr_{66}$

Fonte: Autoria própria

A análise composicional por EDS da área mostrada na Figura 18 indicou a composição mostrada na Tabela 9. Nota-se que as regiões escuras são mais ricas em Ti e pobres em Cr, enquanto que as regiões claras são mais ricas em Cr e pobre em Ti. As

regiões cinzas possuem composição intermediária de Ti e Cr. Pelo diagrama de fases, a região clara pode ser associada à região que contém  $\text{Cr}+(\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2$ . A região cinza pode ser associada à presença de  $(\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2$ . A região escura deve ser constituída pelas fases  $\beta(\text{Ti,Zr}) + (\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2$ .

A Figura 19 mostra o resultado de difratometria de raios X da amostra  $\text{Ti}_{29}\text{Zr}_5\text{Cr}_{66}$  na condição como-fundida analisada no programa Powdercell (KRAUS, 1996). Foram feitas simulações das fases Laves C14 de  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  (em vermelho) e  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  (em azul) a partir dos dados cristalográficos obtidos na literatura (VILLARS, 1991).

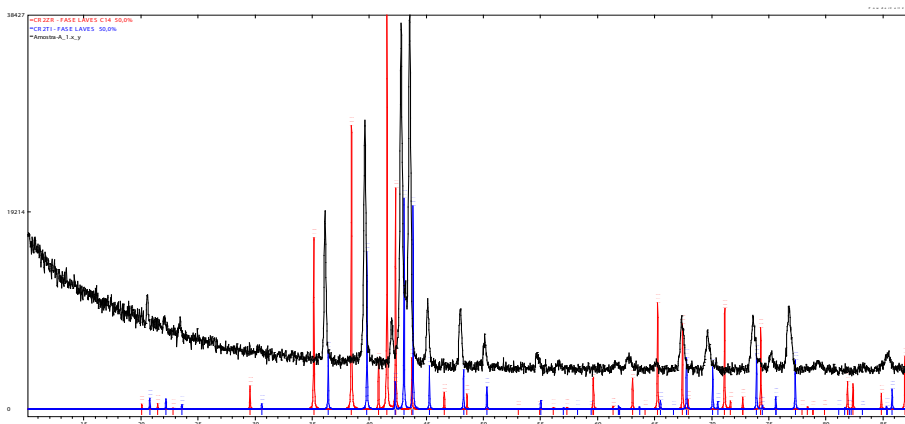


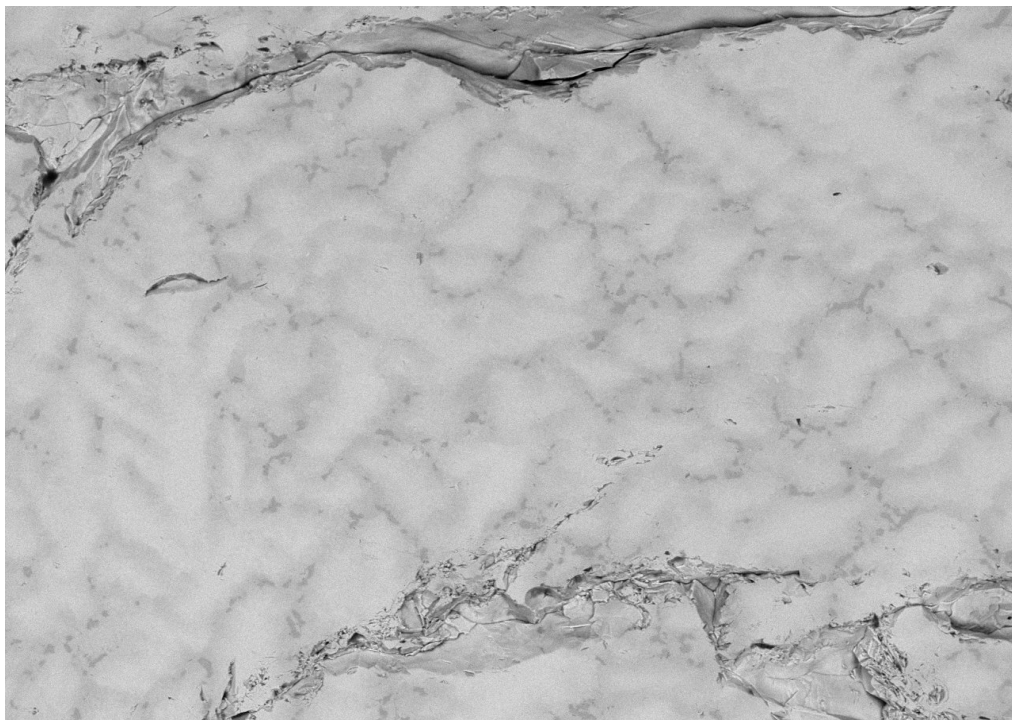
Figura 19 - Difratograma de raios X da amostra  $\text{Ti}_{29}\text{Zr}_5\text{Cr}_{66}$ .

Fonte: Autoria própria

Esta amostra apresenta picos mais próximos da fase Laves  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  devido à composição mais rica neste elemento.

## ANÁLISE DA LIGA DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Cr}_{66}$

Na Figura 20 é mostrada a micrografia da amostra de composição  $\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Cr}_{66}$  na condição como-fundida obtidas no microscópio eletrônico de varredura Hitachi



EEL-USP

HL D7.9 x500 200 um

Ti18-Zr29-Cr66

Figura 20 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_{18}Zr_{15}Cr_{66}$  na condição como-fundida com ampliação de 500 vezes obtida com o detector no modo de composição.

Fonte: Autoria própria

A Figura 21 mostra a micrografia obtida com detector de elétrons retroespalhados no microscópio Hitachi com ampliação de 2000 vezes. As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas na Figura.

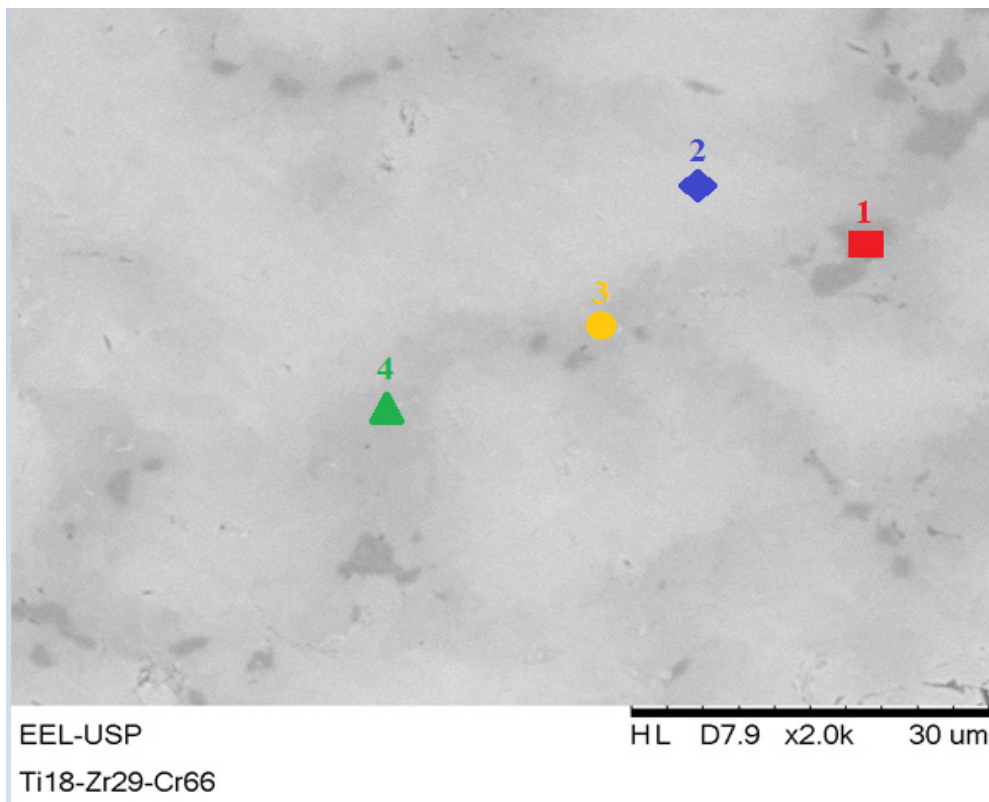


Figura 21 - Micrografia da amostra  $Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$  na condição como-fundida com ampliação de 2000 vezes com detector de elétrons retroespalhados. As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas: o número 1 corresponde à região escura, o número 2 à região clara e o número 3 e 4 à região cinza.

Fonte: Autoria própria

A análise composicional por EDS das regiões mostradas na Figura 21 indicou a composição mostrada na Tabela 10:

% -at. por EDS na amostra $Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$				
Região		Ti	Zr	Cr
1	escura	21%	6%	73%
2	clara	15%	21%	64%
3	cinza 1	22%	13%	65%
4	cinza 2	25%	13%	62%

Tabela 10 - Análise composicional por EDS em %-at. da amostra de composição  $Ti_{19}Zr_{15}Cr_{66}$ .

Fonte: Autoria própria

Nota-se que as regiões cinzas são mais ricas em Ti, as regiões mais escuras são mais ricas em Cr e as regiões claras são mais ricas em Zr. A região escura provavelmente corresponde à fase  $(\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2 + \text{Cr}$ , enquanto a região clara deve ser composta de  $(\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2$  e a fase cinza possui composição próxima de  $(\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2$ .

A Figura 22 mostra o resultado de difratometria de raios X da amostra  $\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Cr}_{66}$  na condição como-fundida., junto com a simulação das fases Laves C14 de  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  (em vermelho) e  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  (em azul).

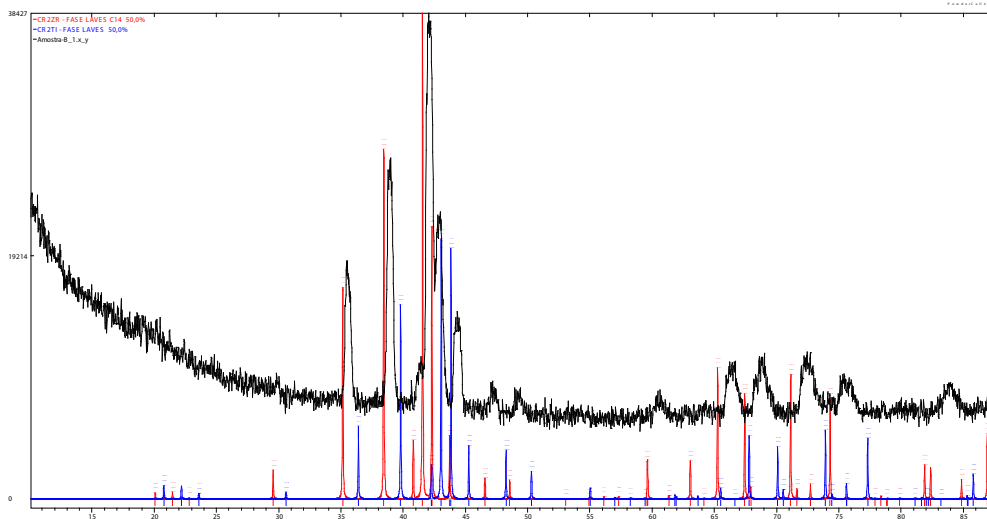


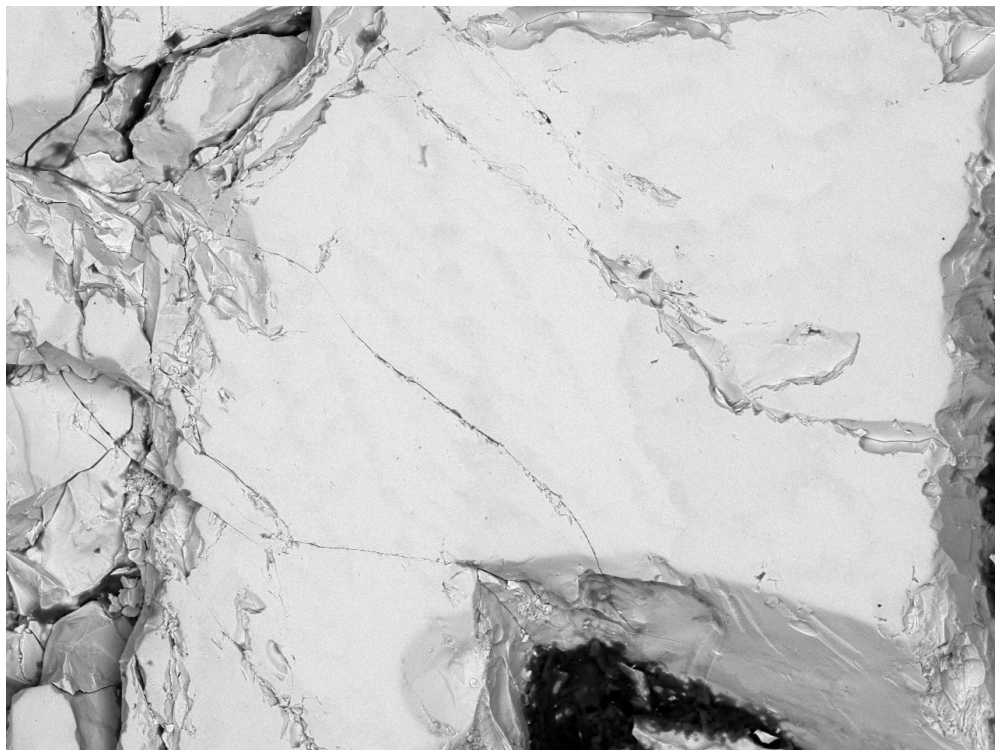
Figura 22 - Difratograma de raios X da amostra  $\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Cr}_{66}$ .

Fonte: Autoria própria

Esta amostra provavelmente é constituída da fase Laves C14 de estequiometria  $\text{Cr}_2(\text{Ti,Zr})$ . Os picos apresentam-se largos, o que mostra uma possível desordem na estrutura cristalina que foi causada pela formação de solução sólida na amostra. O deslocamento dos picos no difratograma mostra que a fase Laves formada no sistema ternário Ti-Zr-Cr é uma solução sólida de estequiometria  $(\text{Ti,Zr})\text{Cr}_2$ .

## ANÁLISE DA LIGA DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}_5\text{Zr}_{29}\text{Cr}_{66}$

Na figura 23 é mostrada a micrografia da amostra de composição  $\text{Ti}_5\text{Zr}_{29}\text{Cr}_{66}$  na condição como-fundida obtida no microscópio eletrônico de varredura Hitachi. A amostra apresentou-se muito frágil fragmentando-se diversas vezes no polimento.



EEL-USP

HL D7.9 x500 200 um

Ti5-Zr29-Cr66

Figura 23 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$  na condição como-fundida com ampliação de 500 vezes obtida com o detector de elétrons retroespalhados.

Fonte: Autoria própria

A Figura 24 mostra a micrografia obtida com detector de elétrons retroespalhados no microscópio Hitachi com ampliação de 2000 vezes. As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas na Figura.



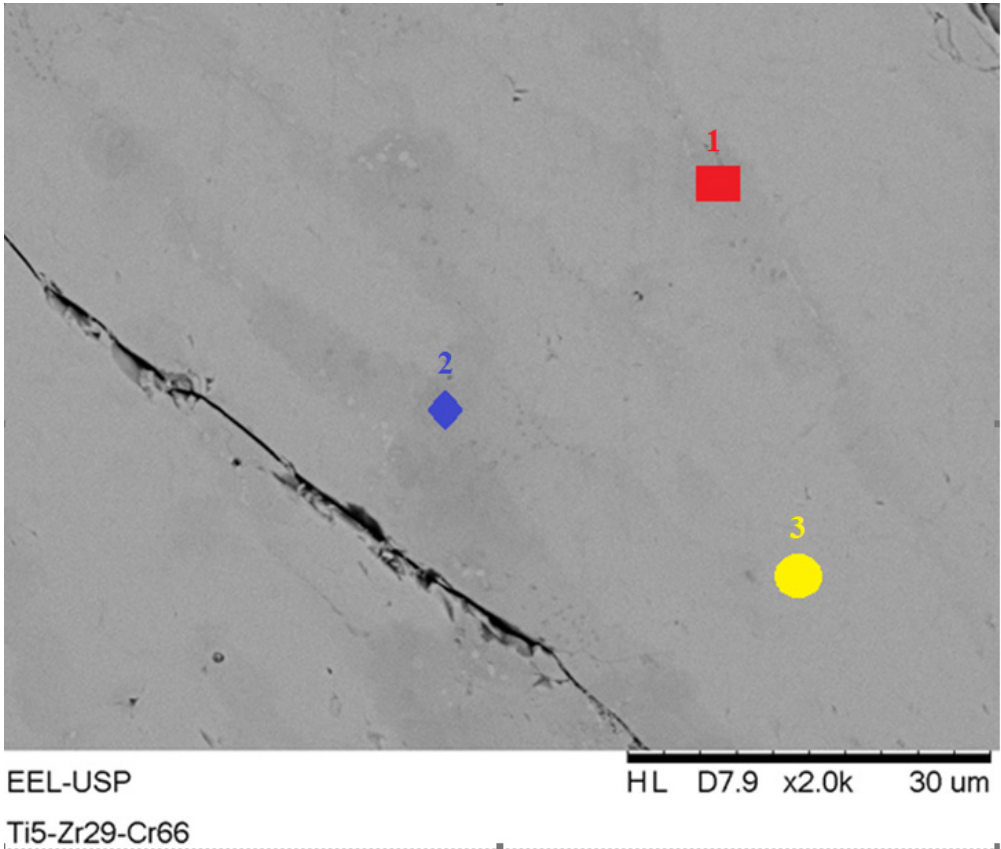


Figura 24 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$  na condição como-fundida com ampliação de 2000 vezes com detector de elétrons retroespalhados. As análises composicionais por EDS foram feitas nas corresponde seguintes regiões indicadas: o número 1 e 2 correspondem à região cinza e o 3 corresponde à região clara.

Fonte: Autoria própria

% -at. por EDS na amostra $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$				
Região		Ti	Zr	Cr
1	cinza1	9%	29%	62%
2	cinza2	11%	26%	63%
3	clara	5%	32%	63%

Tabela 11 - Análise composicional por EDS em %-at. da amostra de composição  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$ .

Fonte: Autoria própria

A análise composicional por EDS das regiões mostradas na Figura 24 indicou as composições mostradas na Tabela 11.

A Figura 25 mostra o resultado de difratometria de raios X da amostra de composição

Ti<sub>5</sub>Zr<sub>29</sub>Cr<sub>66</sub> na condição como-fundida, junto a simulação das fases Laves C14 Cr<sub>2</sub>Zr (em vermelho) e Cr<sub>2</sub>Ti (em azul).

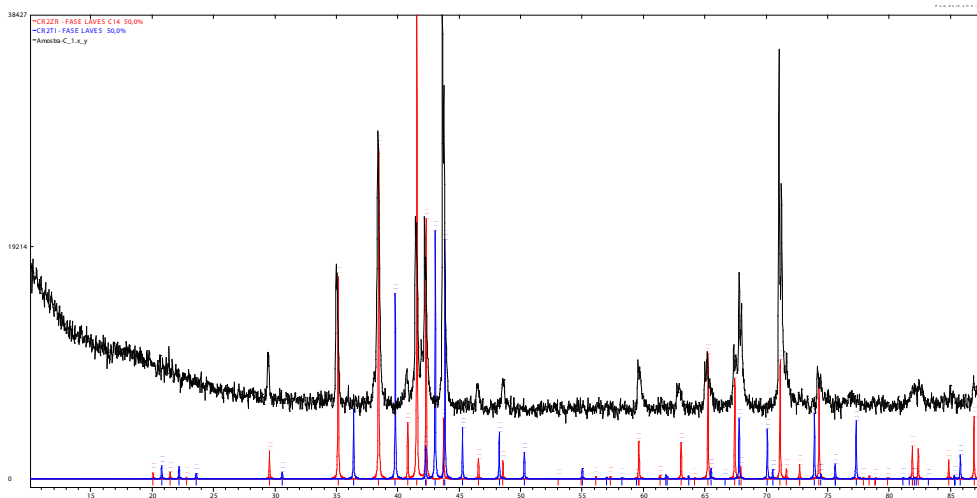


Figura 25 - Difratoograma de raios X da amostra de composição Ti<sub>5</sub>Zr<sub>29</sub>Cr<sub>66</sub>.

Fonte: Autoria própria

Esta amostra mostra que os picos estão próximos da fase Laves C14 de Cr<sub>2</sub>Zr devido sua composição rica em Zr.

## ANÁLISE DA LIGA DE COMPOSIÇÃO Ti<sub>33</sub>Zr<sub>46</sub>Ni<sub>21</sub>

Nas Figuras 26 e 27 são mostradas micrografias da amostra de composição Ti<sub>33</sub>Zr<sub>46</sub>Ni<sub>21</sub> na condição como-fundida obtidas no microscópio eletrônico de varredura LEO-Zeiss por elétrons secundários e elétrons retroespalhados, respectivamente.

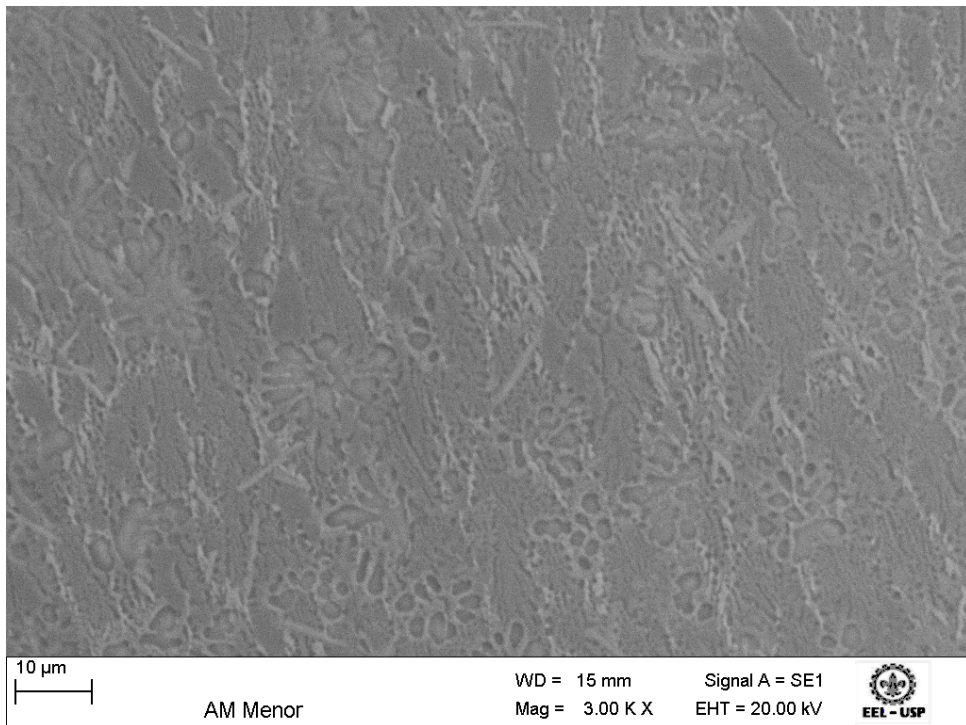


Figura 26 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  na condição como-fundida com ampliação de 3000 vezes obtida com detector de elétrons secundários.

Fonte: A autoria própria

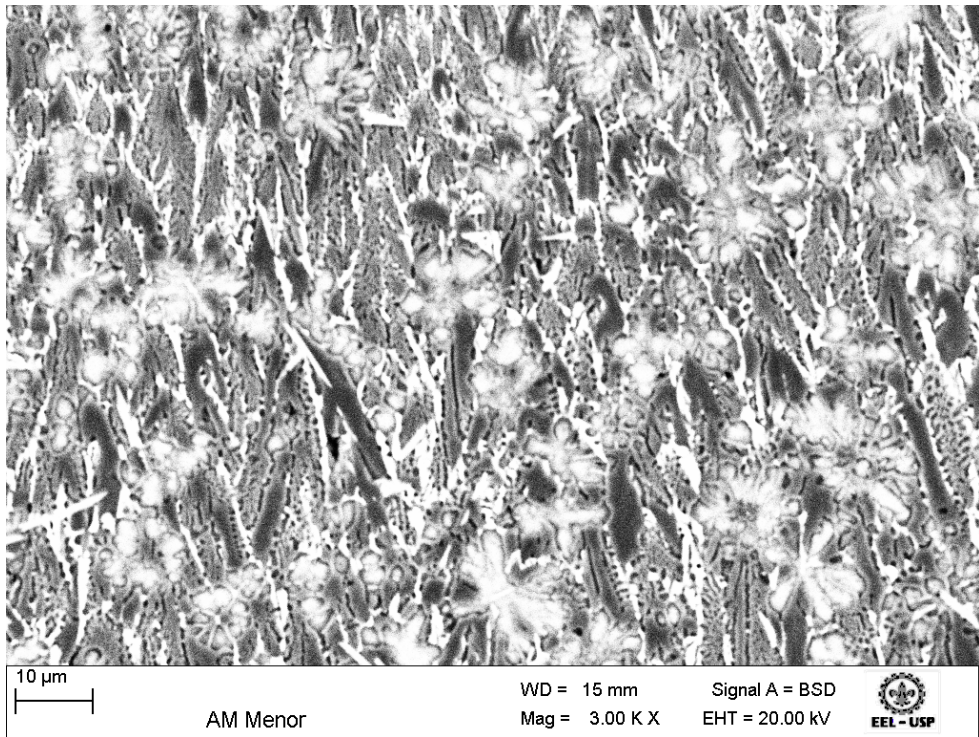
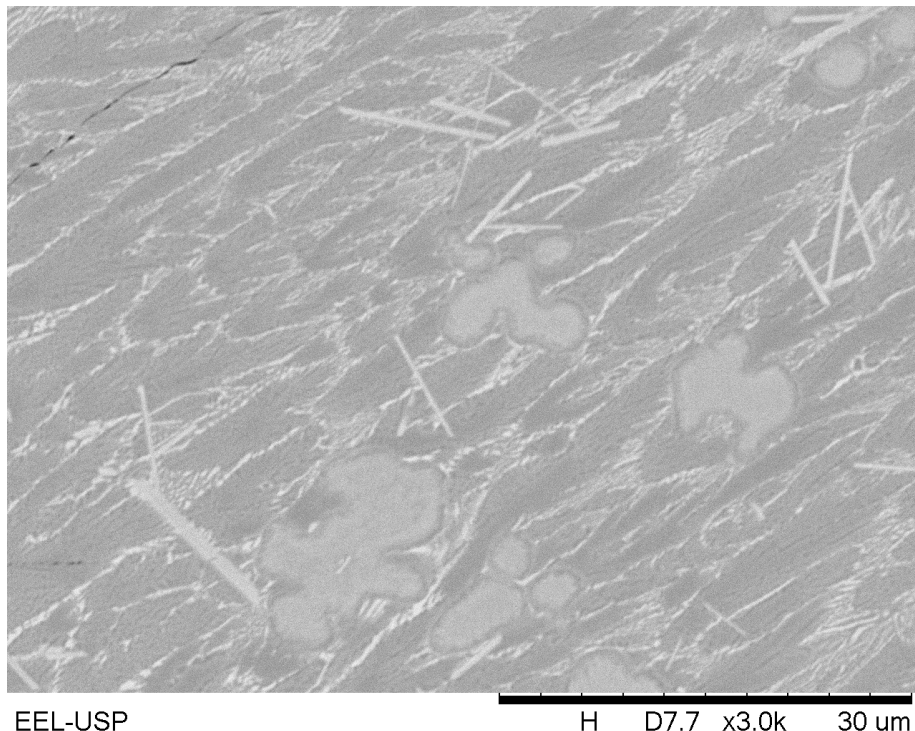


Figura 27 - Imagem da amostra  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  na condição como-fundida com ampliação de 3000 vezes com detector de elétrons retroespalhados.

Fonte: Autoria própria

É possível notar a formação de uma microestrutura complexa com a presença de diversas fases. A microestrutura observada é similar à reportada na literatura (LEE; GANGOPADHYAY; KELTON, 2011; PARK et al., 2014). De acordo com este artigo, as regiões com formato dendrítico correspondem à fase b (Ti,Zr) e a matriz corresponde a uma região eutética ultrafina.

A Figura 28 mostra a micrografia obtida com detector de elétrons retroespalhados no microscópio Hitachi. Nesta micrografia, a presença de bastões retangulares é mais evidente. A presença destes bastões não é reportada na literatura.



EEL-USP  
Ti<sub>33</sub>-Zr<sub>46</sub>-Ni<sub>21</sub>

Figura 28 - Micrografia da amostra de composição Ti<sub>33</sub>Zr<sub>46</sub>Ni<sub>21</sub> com ampliação de 3000 vezes com detector de elétrons retroespalhados.

Fonte: Autoria própria

A Figura 29 mostra a ampliação da região da dendrita, identificada como fase b (Ti,Zr) e a região eutética ultrafina (PARK et al., 2014). As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas na Figura. O número 1 corresponde à região cinza, interna à dendrita; o número 2 à região correspondente ao eutético ultrafino de coloração clara e o número 3 representa a região escura correspondente ao eutético ultrafino de coloração escura.

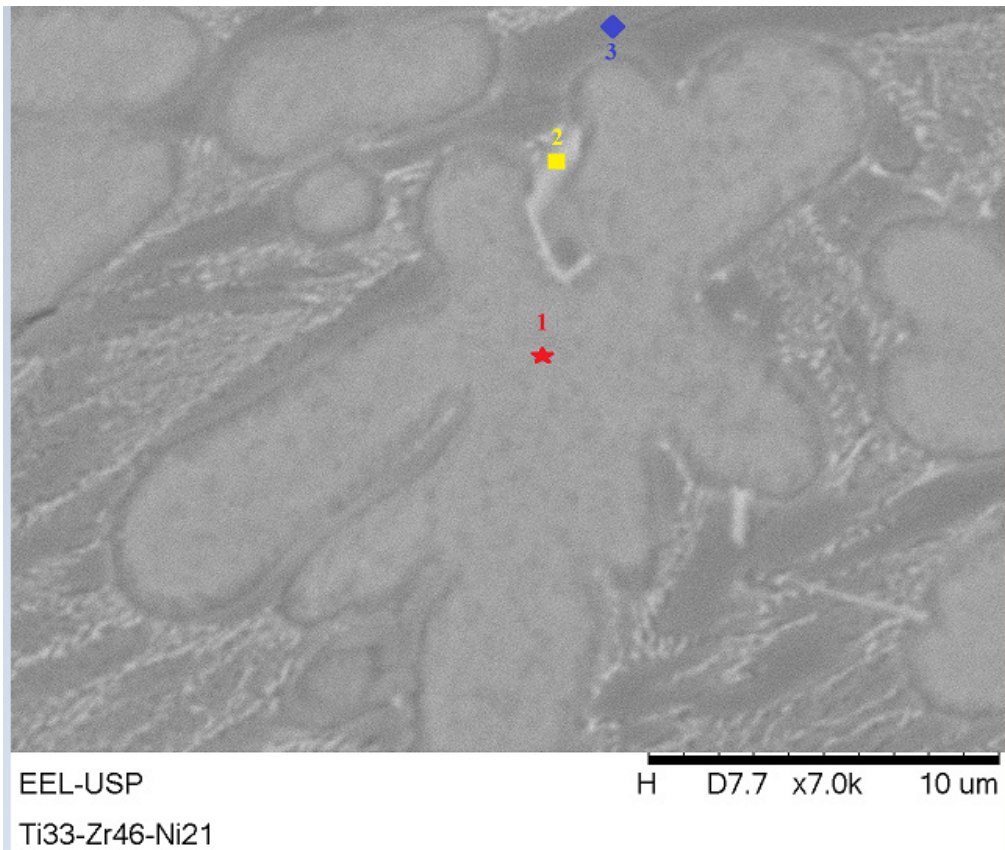


Figura 29 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  na condição como-fundida com ampliação de 7000 vezes com detector de elétrons retroespalhados. As análises composicionais por EDS foram feitas nas seguintes regiões indicadas.

Fonte: Autoria própria

A composição das regiões analisadas por EDS é mostrada na Tabela 12. A região cinza corresponde ao interior da dendrita. A proporção de Ni nesta fase é muito baixa, podendo concluir-se que trata-se da solução sólida Ti-Zr. Inicialmente, acreditava-se que se tratava da fase a (LEE; GANGOPADHYAY; KELTON, 2011). No entanto, PARK et al. (2014) mostraram recentemente por microscopia eletrônica de transmissão que trata-se da fase b. As regiões escura e clara possuem composição ternária e correspondem à região eutética ultra-fina. Eles devem estar relacionados com a fase Laves C14  $(Ti,Zr)_2Ni$  ou à fase quase-cristalina (LEE; GANGOPADHYAY; KELTON, 2011).

% -at. por EDS na amostra $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$				
Região		Ti	Zr	Ni
1	cinza	37%	60%	3%
2	clara	33%	54%	13%
3	escura	30%	52%	18%

Tabela 12 - Análise composicional por EDS em %-at. da amostra de composição  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$ .

Fonte: Autoria própria

A análise composicional por EDS da área mostrada na Figura 29 indicou a composição de  $Ti_{31}Zr_{50}Ni_{19}$  em porcentagem atômica. Os valores obtidos indicam que houve ganho de Ti e Ni em relação à composição inicial. Estes ganhos podem ter ocorrido durante a fusão por oxidação do titânio ou do cromo. Devido a isso as ligas ficaram mais ricas em zircônio.

A Figura 30 mostra o resultado de difratometria de raios X da amostra de composição  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$ . A curva vermelha representa a simulação do difratograma da fase Laves. A curva azul representa a simulação do difratograma da fase b(Ti,Zr) (VILLARS, 1991). O difratograma mostra claramente a concordância entre os picos das fases Laves e b(Ti,Zr) dos difratogramas simulados e medido. Os picos não identificados correspondem, segundo a literatura (PARK et al., 2014), à fase quase-cristalina icosaédrica.

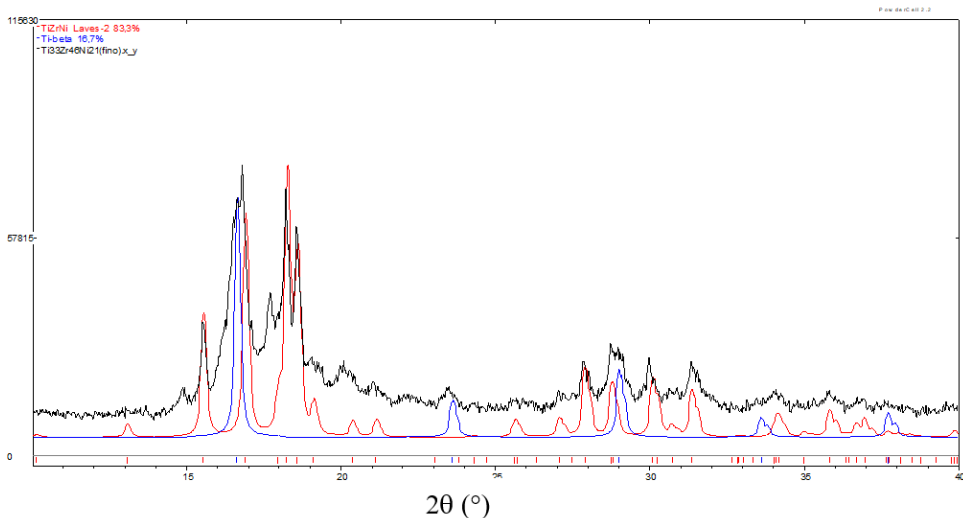


Figura 30 - Difratograma de raios X da amostra  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  na condição como-fundida.

Fonte: Autoria própria

## ANÁLISE DA LIGA DE COMPOSIÇÃO $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$

Nas Figuras 31 e 32 são mostradas micrografias de MEV no microscópio LEO-Zeiss da amostra de composição  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$  na condição como-fundida utilizando detectores de elétrons secundários e retroespalhados respectivamente:

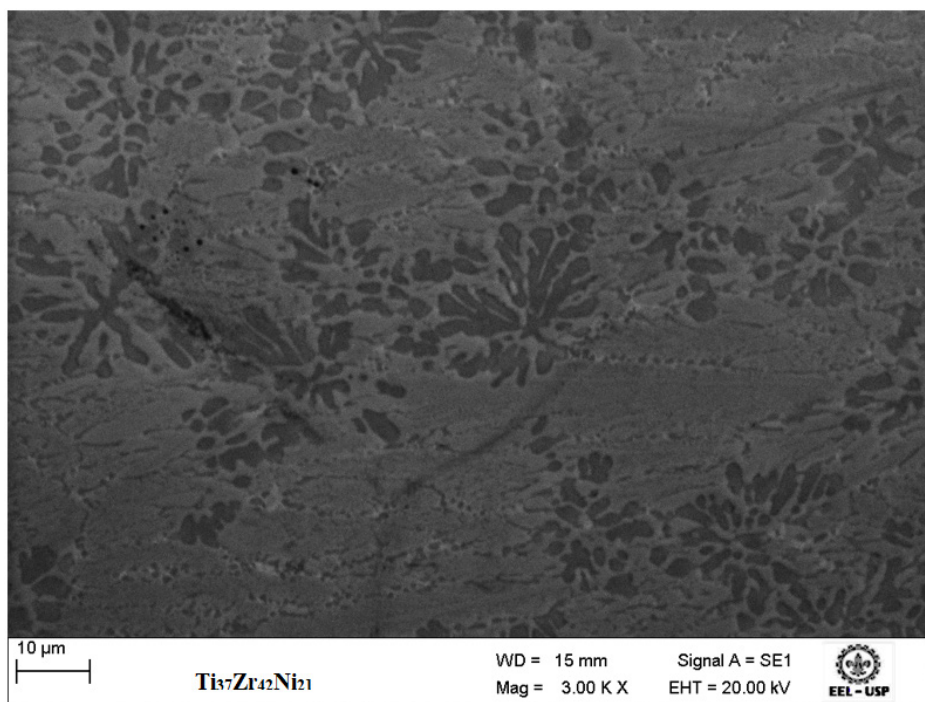


Figura 31 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$  na condição como-fundida com ampliação de 3000 vezes obtida com detector de elétrons secundários.

Fonte: A autoria própria



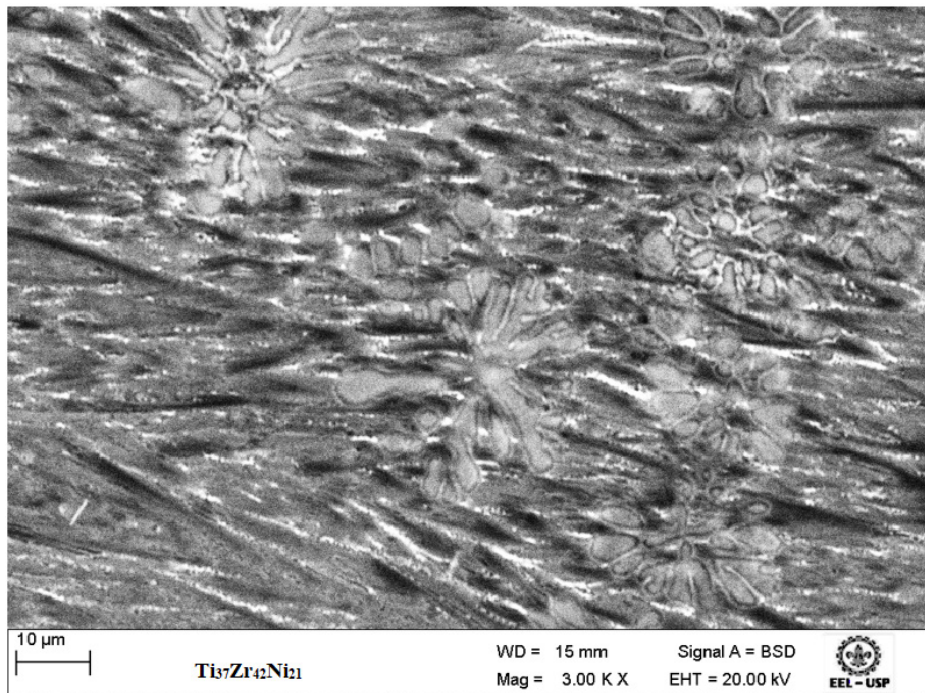


Figura 32 - Micrografia da amostra de composição  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$ , na condição como-fundida utilizando detector de elétrons retro-espalhados e uma ampliação de 3000 vezes.

Fonte: Autoria própria

Nestas imagens observam-se claramente a região composta por dendritas, identificadas como fase b (Ti,Zr). Na matriz observam-se regiões claras e escuras formando possivelmente um eutético.

A Figura 33 mostra a imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados no microscópio Hitachi com ampliação de 7000 vezes. As análises composicionais por EDS foram feitas nas regiões indicadas na Figura. A região 1 corresponde à região clara, interna à dendrita. A região 2 corresponde à região escura e a região 3 corresponde à região cinza. A Tabela 13 mostra os resultados de composição obtidas com EDS.

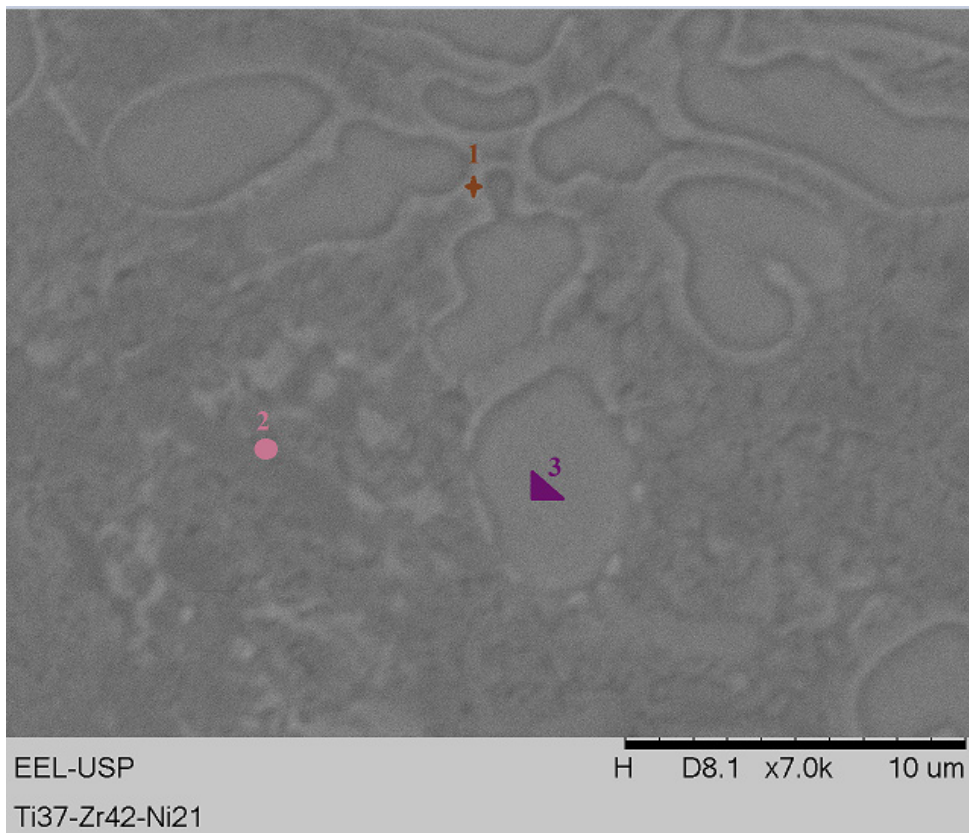


Figura 33 - Micrografia da amostra de composição Ti<sub>37</sub>Zr<sub>42</sub>Ni<sub>21</sub> na condição como-fundida com ampliação de 7000 vezes com detector de elétrons retroespalhados. As análises composicionais por EDS foram feitas nas seguintes regiões indicadas.

Fonte: Autoria própria

% -at. por EDS na amostra Ti <sub>37</sub> Zr <sub>42</sub> Ni <sub>21</sub>				
Região		Ti	Zr	Ni
<b>1</b>	<b>clara</b>	32%	49%	24%
<b>2</b>	<b>escura</b>	36%	49%	15%
<b>3</b>	<b>cinza</b>	44%	2%	54%

Tabela 13 - Análise composicional por EDS em %-at. da amostra de composição Ti<sub>37</sub>Zr<sub>42</sub>Ni<sub>21</sub>.

Fonte: Autoria própria

Na região cinza da amostra, notou-se a presença da fase beta, que consiste em e Ti-Ni, com uma proporção de níquel muito baixa. As regiões claras e escuras possuem composições ternárias  $\beta(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$ , possivelmente o eutético ultrafino e a fase quase-cristalina. A fase cinza consiste na fase  $\beta(\text{Ti,Zr})$  exclusivamente.

A análise composicional por EDS da área mostrada na Figura 33 indicou a composição  $Ti_{35}Zr_{47}Ni_{18}$  em porcentagem atômica. Os valores obtidos indicam que houve ganho de massa em relação à composição inicial. Estes ganhos podem ter ocorrido durante a fusão por oxidação dos elementos titânio e zircônio.

A Figura 34 mostra o resultado de difratometria de raios X da amostra  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$  na condição como-fundida. A curva vermelha representa a simulação do difratograma da fase Laves C14. A curva azul representa a simulação do difratograma da fase b(Ti,Zr) (VILLARS, 1991). O difratograma mostra predominantemente a concordância entre os picos das fases Laves e b(Ti,Zr) dos difratogramas simulados e medido. Observam-se resquícios de picos não identificados. Estes picos correspondem eventualmente à fase quase-cristalina icosaédrica (PARK et al., 2014).

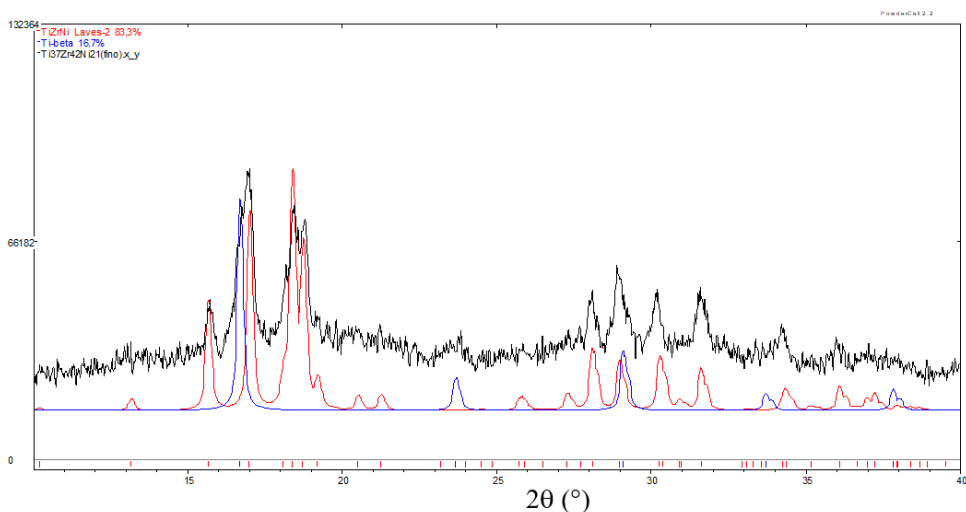


Figura 34 - Difratograma de raios X da amostra de composição  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$ .

Fonte: Autoria própria

## CONCLUSÕES

A síntese das ligas ternárias de composições:  $Ti_{29}Zr_{15}Cr_{66}$ ,  $Ti_{18}Zr_{15}Cr_{66}$ ,  $Ti_5Zr_{29}Cr_{66}$ ,  $Ti_{33}Zr_{46}Ni_{21}$  e  $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$  foram bem sucedidas. Em relação às amostras do sistema ternário Ti-Zr-Cr, as micrografias eletrônicas mostraram uma microestrutura não homogênea, possivelmente devido à solidificação rápida no processo de fusão a arco. A análise de Espectrometria de Energia Dispersiva mostrou a presença predominante de fase Laves C14 e a presença minoritária de outras fases. Nos difratogramas, observou-se predominantemente o aparecimento de picos da fase Laves. O deslocamento dos picos nos difratogramas mostrou que a fase Laves formada no sistema ternário Ti-Zr-Cr é uma solução sólida de estequiometria  $(Ti,Zr)Cr_2$ .

No sistema ternário Ti-Zr-Ni, as micrografias eletrônicas mostraram microestruturas complexas e as amostras apresentaram um pequeno ganho na massa, possivelmente por oxidação dos elementos titânio e zircônio. A análise de Espectrometria de Energia Dispersiva mostrou que a região predominante com aspecto dendrítico é constituída pela solução sólida  $\beta Ti-Zr$ . Os difratogramas mostraram a presença majoritária da fase Laves C14. No sistema Ti-Zr-Ni, a fase Laves é uma fase ternária de composição aproximada TiZrNi.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, propõe-se o tratamento térmico das amostras para promover uma homogeneização da microestrutura e o estudo da estabilidade em temperaturas constantes.

Estudo das propriedades físicas, tais como propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas para futuras aplicações na fabricação de baterias.

## REFERÊNCIAS

BELLEN P., KUMAR K.C.H., and WOLLANTS P. Thermodynamic Assessment of the Ni-Ti Phase Diagram **Z. Metallkd.** v. 87, p. 972-978, 1996.

CHIKDENE, Amezziane. et al. Neutron Diffraction Studies of  $Zr_2NiH(D)_x$  Hydrides. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, v. 163, n. 1, p.219-224, 1989.

CIMM. Introdução: Empacotamento Atômico dos Cristais. Disponível em: <[http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6414-empacotamento-atmico-dos-cristais-introduo#.UmHEb\\_mfgb8](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6414-empacotamento-atmico-dos-cristais-introduo#.UmHEb_mfgb8)>. Acesso em: 07 nov. 2017.

CUPID, Damian M. et al. Thermodynamic assessment of the Cr–Ti and first assessment of the Al–Cr–Ti systems. **Intermetallics**, v. 19, n. 8, p.1222-1235, 2011.

FETCENKO, M.a. et al. Recent advances in NiMH battery technology. **Journal Of Power Sources**, v. 165, n. 2, p.544-551, 2007.

FILE:C14-MGZN2.JPG. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C14-MgZn2.jpg>>. Acesso em: 16 dez. 2017.

FILE:C36-MGNI2.JPG. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C36-MgNi2.jpg>>. Acesso em: 16 dez. 2017.

HENNIG, R. G. et al. Structure of the icosahedral Ti-Zr-Ni quasicrystal. **Physical Review B**, v. 67, n. 13, p.1-13, 2003. American Physical Society (APS).

INTERNATIONAL CONGRESS ON THE WORLD OF TECHNOLOGY AND ADVANCED MATERIALS, 2016, Kırşehir. Quality and Earthquake Risk of the Building in Urban Areas: A Case Study for Kırşehir. p166, 2016. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/311952720\\_Quality\\_and\\_Earthquake\\_Risk\\_of\\_the\\_Building\\_in\\_Urban\\_AreasA\\_Case\\_Study\\_for\\_Kirsehir\\_Turkey](https://www.researchgate.net/publication/311952720_Quality_and_Earthquake_Risk_of_the_Building_in_Urban_AreasA_Case_Study_for_Kirsehir_Turkey)>. Acesso em: 08 dez. 2017.

JACOB, I. et al. Hydrogen absorption in  $(Zr_xTi_{1-x})B_2$  (B=Cr, Mn) and the phenomenological model for the absorption capacity in pseudo-binary Laves-phase compounds. **Journal of the Less Common Metals**, v. 73, n. 2, p.369-376, 1980.

JOHNSON, John R.; REILLY, James J. Reaction of hydrogen with the low-temperature form (C15) of titanium-chromium (TiCr<sub>2</sub>). **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 11, p.3103-3108, 1978. American Chemical Society (ACS).

KOHLMANN, H. et al. Low-temperature deuterium ordering in the cubic Laves phase derivative  $\alpha$ -ZrCr<sub>2</sub>D<sub>0.66</sub>. **Journal of Alloys And Compounds**, v. 327, n. 1-2, p.4-9, 2001.

KRAUS, W. e NOLZE, G. POWDERCELL - a program for representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder patterns. **J. Appl. Cryst.** v.29, p.301-303, 1996.

KUMAR, K. C. Hari; WOLLANTS, P.; DELACY, L. Thermodynamic assessment of the Ti-Zr system and calculation of the Nb-Ti-Zr phase diagram. **J. Alloys Compd.** vol. 206, p 121-127, 1994.

LEE, G.w.; GANGOPADHYAY, A. K.; KELTON, K. F. Phase diagram studies of Ti–Zr–Ni alloys containing less than 40at.% Ni and estimated critical cooling rate for icosahedral quasicrystal formation from the liquid. **Acta Materialia**, v. 59, n. 12, p.4964-4973, 2011.

MUSAYEV R.S., KORNILOV I.I., and BELOUSOV O.K. The constitution diagram and mechanical properties of Ti-Zr-Cr alloys. **Russ. Metall.** p 168-171, 1974.

NOMURA, Kei; AKIBA, Etsuo. H<sub>2</sub> Absorbing-desorbing characterization of the TiVFe alloy system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, n. 1-2, p.513-517, 1995.

OLIVEIRA, J. M. da C. Brochado. HARRIS, I. R. Valency Compensation in the Laves system, Ce(Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 12, p.3649-3660, 1983.

PARK, G. H. et al. Phase transformation and mechanical properties of as-cast Ti<sub>41.5</sub>Zr<sub>41.5</sub>Ni<sub>17</sub> quasicrystalline composites. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 392-393, p. 6-10, 2014.

SINHA, Ashok K.. Topologically close-packed structures of transition metal alloys. **Progress In Materials Science**, v. 15, n. 2, p.81-185, 1972.

SRIDHARAN, Srinivasan; NOWOTNY, Hans; WAYNE, Steven F. Investigation Within the Quaternary System Titanium-Nickel-Aluminium-Carbon. **Monatshefte Für Chemie Chemical Monthly**. v. 114, p. 127-135, 1983.

TAMURA, Takuya et al. Protium absorption properties and protide formations of Ti–Cr–V alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p.505-509, 2003.

The investigation of the Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>(Cr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system 0.0 ≤ y ≤ 1.0 and Phase composition analysis and thermodynamics properties. **J. Alloys Compd.** v. 281, p. 290-300, 1998.

TOKUNAGA, Tatsuya et al. Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibria in the Nb-Ni-Zr System. **Materials Transactions**, v. 48, n. 9, p.2263-2271, 2007.

TOKUNAGA, Tatsuya et al. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System. **Materials Transactions**, v. 48, n. 2, p.89-96, 2007.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases., 2nd ed. Materials Park (OH): ASM International (1991).

WATERSTRAT, Richard M. New ternary Laves phases. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 179, n. 1-2, p.33, 1992.

XIAN, Yong et al. A two-dimensional structure map for prediction of the transition-metal Laves phases. **Computational Materials Science**, v. 125, p.1-7, dez. 2016.

ZENG K., HÄMÄLÄINEN M., and LUOMA R. A. Thermodynamic Assessment of the Cr-Zr System. **Z. Metallkd.** vol. 84, p 23-28, 1993.


## **SOBRE O AUTOR**

**FERNANDO FROES** - Graduado em Engenharia Física e Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo. Atualmente faz pós-graduação em Engenharia de Materiais na mesma instituição. Atua no estudo e desenvolvimento de novos materiais magnéticos.



---

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS NOS SISTEMAS Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni

-  [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)
-  [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS NOS SISTEMAS Ti-Zr-Cr e Ti-Zr-Ni

-  [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)
-  [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)