

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – ICT
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

BÁRBARA DE OLIVEIRA FIORIN

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ti-Si-B**

Poços de Caldas/MG

2018

BÁRBARA DE OLIVEIRA FIORIN

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ti-Si-B**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos

Poços de Caldas/MG

2018

Dados internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

F513e Fiorin, Bárbara de Oliveira.

Efeito da composição e da sinterização na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas ti-si-b . / Bárbara de Oliveira Fiorin. – Poços de Caldas /MG, 2018 .
89 f. –

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas– Campus de Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Corrosão. 2. Moagem de alta energia .3. Ligas de titânio. I. Ramos, Alfeu Saraiva.
II. Título.

CDD - 620.11

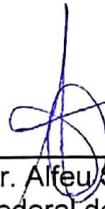
BÁRBARA DE OLIVEIRA FIORIN

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO E DA SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ti-Si-B**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 15 de fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos
Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar



Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho
Universidade de São Paulo - USP

Dedico esse trabalho à minha família, meu namorado e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos pela oportunidade, ensinamentos, amizade, paciência e ajuda durante todo momento.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), *campus* Poços de Caldas, pela oportunidade oferecida e pelo apoio financeiro. A todos seus professores e técnicos que participaram no desenvolvimento desta pesquisa. Em especial, aos Profs. Lucíola Lucena de Sousa, Neide Aparecida Mariano, Erika Coaglia Trindade Ramos, Gael Poirier, Marilsa Aparecida Mota, e aos técnicos Cristiano Ramos da Cunha, Ícaro Hissao Rocha Mandai e Mayara da Mota Matos, pelos conhecimentos transmitidos, disponibilidade de tempo, auxílio para uso de equipamentos e apoio administrativo.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) e à Colorado State University (CSU) assim como aos respectivos pesquisadores parceiros, que disponibilizaram a infraestrutura necessária para os experimentos de sinterização. Em especial, ao Prof. Dr. Marcello Figueira, ao Prof. Dr. Troy Holland e aos colegas de trabalho Trevor Aguirre, Paul Colasuonno e David Anderson pela paciência, ensinamentos e colaboração.

À Universidade de São Paulo (USP), *campus* Lorena, pela disponibilidade e realização de medidas do MEV, EDS e DRX das amostras avaliadas nesse trabalho. Em especial, ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho e ao doutorando Lucas Moreira Ferreira do DEMAR-EEL-USP.

À FAPEMIG e à FINEP pela estrutura predial e equipamentos usados nesse trabalho.

À Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda. e aos seus colaboradores, pela disponibilidade e realização de medidas de difratometria de raios X de amostras avaliadas nesse trabalho. Em especial, ao Sérgio Luis D'amalio e Leandro Cesar Ribeiro por toda disponibilidade de tempo, trabalho e conhecimento transmitido.

Aos meus vários amigos, por compartilhar essa jornada acadêmica, pelas conversas e por todo apoio destinado à conclusão deste trabalho.

À minha família pelo apoio e por sempre acreditar em mim. Em especial, à minha mãe Marilda de Oliveira, por toda ajuda, paciência e colaboração.

Ao meu namorado Gabriel Henrique Faria pela paciência, apoio e ajuda na realização deste trabalho.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.
Agradeço à Deus por tudo.

“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

As ligas de titânio são amplamente utilizadas para aplicações odontológicas, médicas e automotivas/aeronáuticas/aeroespaciais devido às suas propriedades químicas, físicas, biológicas e mecânicas. Implantes dentários da liga Ti-10Si-5B demonstraram boa capacidade de integração óssea, assim como as ligas $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$ apresentaram maior resistência à oxidação do que as ligas $Ti_{ss} + Ti_5Si_3$. Este trabalho visou a avaliação do comportamento de corrosão de ligas Ti-Si-B pelo método de polarização potenciodinâmica em diferentes meios: saliva artificial, solução de fluido corpóreo (SBF) e atmosfera salina. As ligas Ti-8Si-4B, Ti-10Si-5B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B foram produzidas por moagem de alta energia e sinterizadas por duas rotas: (a) sinterização convencional e (b) sinterização por plasma pulsado (SPS). As ligas Ti-Si-B sinterizadas foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS), as quais confirmaram a presença das fases Ti_{ss} e Ti_6Si_2B . Ensaio de porosidade baseado no princípio de Arquimedes também foram realizados para avaliar a porosidade, bem como a densidade das amostras, os quais indicaram que as ligas Ti-Si-B produzidas por SPS apresentaram maiores valores de densificação. Ao contrário do esperado, a liga Ti-22Si-11B produzida por sinterização convencional iniciou primeiro o processo de corrosão em relação às demais e apresentou um maior valor de densidade de corrente de passivação, que foi associado à sua alta porosidade. Como esperado, a técnica de SPS produziu ligas Ti-Si-B mais densas e com microestruturas mais finas, enquanto que a liga Ti-22Si-11B contendo uma maior quantidade de Ti_6Si_2B exibiu um menor valor da densidade de corrente de passivação ($0,08 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) e um maior valor de potencial de corrosão (-0,232V) em comparação com a liga Ti-8Si-4B ($-0,415$ e $5,45 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), indicando uma maior resistência à corrosão para todos os meios estudados.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Corrosão. Moagem de alta energia. Sinterização por plasma pulsado. Ti_6Si_2B

ABSTRACT

Titanium alloys are widely used for dental, medical, automotive/aeronautic/aerospace applications due to their chemical, physical, biological and mechanical properties. Orthopedic dental implants of the alloy Ti–10Si–5B present good bone integration capacity as well as the $Ti_{ss} + Ti_6Si_2B$ alloys exhibit higher oxidation resistance than the $Ti_{ss} + Ti_5Si_3$ alloys. In this way, this project aimed to evaluate the corrosion behavior of Ti-Si-B alloys using the potentiodynamic polarization methods in different medias: artificial saliva (AFNOR NF S90-701), simulated body fluid (SBF) and saline atmosphere (NaCl 3%). The alloys Ti-8Si-4B, Ti-10Si-5B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B and Ti-22Si-11B were produced by high-energy ball milling and sintered by two different routes: (a) conventional sintering and (b) spark plasma sintering (SPS). The alloys were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive spectrometry (EDS), confirming microstructures based on Ti_{ss} and Ti_6Si_2B phases. Porosity tests based on Arquimedes' principle were also performed to evaluate the porosity and the density of the samples, which indicated that Ti-Si-B alloys produced by SPS demonstrated higher densification values. For Ti-22Si-11B alloy produced by conventional sintering, the corrosion process initiated faster and the density current at the active-passive transition is higher, which can be associated to the higher porosity. As expected, SPS technique produced denser Ti-Si-B alloys and finer microstructures. The Ti-22Si-11B alloy containing a higher amount of Ti_6Si_2B phase exhibited a lower value for passivation current density ($0,08 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) and a higher corrosion potential ($-0,232 \text{ V}$) compared to Ti-8Si-4B alloy ($-0,415 \text{ V}$ e $5,45 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), indicating a better corrosion resistance to all evaluated medias.

Keywords: Titanium alloys. Corrosion. High-energy ball milling. Spark plasma sintering. Ti_6Si_2B .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esferas e vasos da MAE.....	18
Figura 2 – Molde de grafite contendo a amostra.....	23
Figura 3 – Configuração típica do sistema por Spark Plasma Sintering (SPS).....	24
Figura 4 – Equipamento SPS.....	25
Figura 5 – Diagrama de fases Ti-Si.....	29
Figura 6 – Diagrama de fases Ti-B.....	31
Figura 7 – Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C.....	34
Figura 8 – Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) em um diagrama em que as ia é positivo e ic é negativo. O potencial de equilíbrio (Ee) e a densidade de corrente (i) assumem valor nulo.....	42
Figura 9 – Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) em função das densidades de corrente em escala logarítmica. Ee = potencial de equilíbrio; io = densidade de corrente de troca.....	43
Figura 10 – Curva de polarização esquemática para um metal que exhibe transição ativa-passiva.....	46
Figura 11 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-10Si-5B: a) elétrons retroespalhados. b) elétrons secundários.....	56
Figura 12 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-20Si-10B: a) elétrons retroespalhados. b) elétrons secundários.....	57
Figura 13 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-22Si-11B: a) elétrons retroespalhados. b) elétrons secundários.....	58
Figura 14 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-8Si-4B.....	60
Figura 15 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-14Si-7B.....	60
Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-20Si-10B.....	61
Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-22Si-11B.....	61
Figura 18 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-22Si-11B.....	62
Figura 19 – Difractogramas de raios X de ligas Ti-Si-B previamente moídas e sinterizadas convencionalmente.....	64
Figura 20 – Difractograma de raios X das ligas Ti-Si-B previamente moídas e sinterizadas por SPS.....	65
Figura 21 – Curvas de polarização das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas convencionalmente em saliva artificial.....	69
Figura 22 – Curvas de polarização das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas convencionalmente em solução de fluido corpóreo.....	70
Figura 23 – Curvas de polarização das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas convencionalmente em solução de NaCl 3%.....	71
Figura 24 – Curvas de polarização obtidas em saliva artificial das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas por plasma.....	73
Figura 25 – Curvas de polarização das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas por plasma em SBF.....	74
Figura 26 – Curvas de polarização das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas por plasma em atmosfera salina (NaCl 3%).....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais reações do sistema Ti-Si.	30
Tabela 2 – Dados cristalográficos utilizados para as fases do sistema Ti-Si.	30
Tabela 3 – Principais reações do sistema Ti-B.	32
Tabela 4 – Dados cristalográficos utilizados para as fases do sistema Ti-B.	32
Tabela 5 – Dados cristalográficos utilizados para a fase Ti ₆ Si ₂ B.	34
Tabela 6 - Solução 1,5 SBF (ISO 23317) pH = 7,4.	54
Tabela 7 – Saliva artificial AFNOR S90-701 pH = 6,0.	54
Tabela 8 – Teores de titânio, silício e ferro medidos por microanálise via EDS das ligas Ti-Si-B sinterizadas convencionalmente.	59
Tabela 9 – Teores de titânio, silício e ferro medidos por microanálise via EDS das ligas Ti-Si-B consolidadas por SPS.	63
Tabela 10 – Valores de porosidade e densidade determinados pelo princípio de Arquimedes sem uso do esmalte.	66
Tabela 11 – Valores de porosidade e densidade determinados pelo princípio de Arquimedes com uso do esmalte.	67
Tabela 12 – Quantidade de poros fechados.	68
Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em saliva artificial para as ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas convencionalmente.	69
Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em fluido corpóreo simulado (SBF) para as ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas convencionalmente.	71
Tabela 15 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em meio salino (NaCl 3%) para as ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas convencionalmente.	72
Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em saliva artificial para as ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas por plasma.	73
Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de fluido corpóreo (SBF) para as ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B.	74
Tabela 18 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em atmosfera salina (NaCl 3%) para as ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B.	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	JUSTIFICATIVAS	15
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	17
4.1.1	Variáveis do Processo de Moagem	19
4.1.1.1	<i>Matérias-Primas</i>	19
4.1.1.2	<i>Parâmetros da moagem</i>	19
4.1.1.3	<i>Tipo do moinho</i>	20
4.1.2	MAE para o Sistema Ti-Si-B	21
4.2	SINTERIZAÇÃO POR PLASMA (SPS).....	22
4.3	CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	27
4.4	DIAGRAMA DE FASES	28
4.4.1	Sistema binário Ti-Si	28
4.4.2	Sistema binário Ti-B	31
4.4.3	Sistema ternário Ti-Si-B	33
4.5	APLICAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO	35
4.5.1.	Para altas temperaturas	35
4.5.2.	Biomateriais	36
4.6	CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS	38
4.6.1	Polarização	40
4.6.2	Método experimental de polarização potenciodinâmica	43
4.6.3	Passividade	45
4.6.4	Tipos de corrosão	47
4.6.5	Sobre o comportamento em corrosão do titânio e suas ligas	48
5	MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1	PROCESSAMENTO.....	51
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	52
5.3	ENSAIOS DE CORROSÃO	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	55
6.1.1	Sinterização convencional	55
6.1.2	Sinterização por plasma	59
6.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	63
6.2.1	Sinterização Convencional	63
6.2.2	Sinterização por plasma	65
6.3	POROSIDADE.....	66
6.4	CORROSÃO	68
6.4.1	Sinterização convencional	68
6.4.2	Sinterização por plasma	72
7	CONCLUSÕES	77
7.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	77
7.2	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ti-Si-B.....	78
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio apresentam uma excelente combinação de propriedades, envolvendo alta relação resistência mecânica/massa específica, estabilidade microestrutural em altas temperaturas, baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão, além de boas características de biocompatibilidade (ZHU, 2003; GEETHA, 2009). Assim, são amplamente utilizadas em componentes estruturais em aviões, materiais esportivos, indústria automotiva e na área da saúde (ortopedia e odontologia/ortodontia) (SUMIDA; KONDOH, 2005; GEETHA, 2009).

Nesse sentido, novas ligas de titânio têm sido desenvolvidas com o intuito de melhorar algumas limitações e o sistema Ti-Si-B, que é o foco desse trabalho, apresenta características com potencial para aplicação em biomateriais e componentes estruturais em altas temperaturas.

A projeção *liquidus* e a seção isotérmica à 1250°C do sistema Ti-Si-B indicaram a existência de uma nova fase ternária com estequiometria próxima de Ti_6Si_2B (RAMOS, 2001). Neste estudo, estruturas bifásicas ($Ti_{ss}^1+Ti_6Si_2B$, $TiB+Ti_6Si_2B$ e $Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$) e trifásicas ($Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$, $Ti_{ss}+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$ e $TiB+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$) foram produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico, a partir de ligas ricas em titânio (RAMOS *et al.*, 2004; RAMOS *et al.*, 2014). Entretanto, as dimensões grosseiras das fases formadas durante o processo de solidificação das ligas Ti-22Si-11B e Ti-20Si-10B (%-atômica) contribuíram para dificultar a obtenção de estruturas de equilíbrio (Ti_6Si_2B e $Ti+Ti_6Si_2B$, respectivamente) durante o tratamento térmico.

Estudos envolvendo o processamento de misturas de pós Ti-Si-B por moagem de alta energia (MAE) e subsequente sinterização foram conduzidos visando à preparação do composto Ti_6Si_2B e de ligas $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ (SILVA *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2006; SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007). Nestes trabalhos, pós de Ti, Si e B foram usados para a preparação das misturas de pós Ti-22Si-11B, Ti-20Si-10B e Ti-10Si-5B (%-at.²), e as ligas foram produzidas por prensagem uniaxial e posterior sinterização a 1100°C por 4h (SILVA *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2006;

¹ Ti_{ss} = solução sólida de titânio.

² %-at. = %-atômica

SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007). A microestrutura da liga Ti-22Si-11B indicou a presença majoritária do composto Ti_6Si_2B , enquanto as fases Ti_{ss} e Ti_6Si_2B foram formadas nas ligas Ti-20Si-10B (matriz de Ti_6Si_2B) e Ti-10Si-5B (matriz de Ti_{ss}). Estes resultados foram confirmados em análises por difratometria de raios X. Apesar das estreitas regiões de estabilidade do composto Ti_6Si_2B e do campo bifásico $Ti+Ti_6Si_2B$, o uso de moagem de alta energia preparou estruturas homogêneas (com tamanhos de precipitados de Ti_6Si_2B inferiores a 100 μm , no caso da liga Ti-10Si-5B) e requereu o uso de temperaturas e tempos inferiores para a obtenção de estruturas de equilíbrio. Todavia, as amostras revelaram uma quantidade significativa de poros.

Tendo em vista que muitas aplicações requerem o uso de materiais monolíticos, os materiais particulados podem ser consolidados para a obtenção de materiais com microestruturas e propriedades desejadas. Em um processo de sinterização convencional, as etapas de compactação e de aquecimento acontecem separadamente, enquanto que em processos de prensagem a quente como no caso de sinterização por plasma pulsado (SPS), tais etapas ocorrem simultaneamente (NASCIMENTO, 2013)

A técnica de SPS consiste em aplicar correntes diretas mediante prensagem uniaxial da amostra em pó dentro de uma matriz condutora, com taxas de aquecimento de 100°C/min até 1500°C/min, até atingir a temperatura desejada, mantendo-a por um tempo determinado nessa temperatura (SUMIDA; KONDOH, 2005). Os materiais compactados resultantes desse processo apresentam grãos mais finos e altos valores de densidade. Assim, o uso dessa técnica de consolidação possibilita a obtenção de materiais com estruturas mais refinadas devido às temperaturas e tempos reduzidos utilizados, quando comparado com outras técnicas de consolidação (HOLLAND; MUHKERJEE, 2010).

Materiais que apresentam microestruturas de equilíbrio formadas por um metal (ou liga refratária) com fase intermetálica apresentam potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas (SILVA *et al.*, 2006). No caso de ligas Ti-Si-B baseadas em microestruturas de $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico, foram encontradas boas características de biocompatibilidade e de capacidade de integração óssea (SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007). Ainda, a resistência à oxidação de ligas Ti-Si produzidas por fusão a arco foi melhorada com o aumento da quantidade de Ti_6Si_2B em ligas Ti-Si-B (RAMOS *et al.*, 2003).

Portanto, as ligas Ti-Si-B apresentam potencial para aplicação em altas temperaturas devido à estabilidade, resistência à oxidação e resistência mecânica em tais ambientes. Ainda, têm potencial para utilização como implantes ortopédicos e dentários devido ao baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e alta relação resistência/densidade. Contudo, para tais aplicações, deve ser destacada a necessidade de obtenção de materiais homogêneos e com microestrutura refinada, além de resistência à corrosão.

Nesse sentido, buscou-se com este trabalho avaliar o efeito da composição e da sinterização na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas Ti-Si-B, previamente processados por MAE.

2 OBJETIVOS

Visando contribuir para o desenvolvimento de materiais para aplicações estruturais ortopédicas/dentárias e para altas temperaturas, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos.

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito da composição e do tipo de sinterização na microestrutura e na resistência à corrosão das ligas Ti-8Si-4B, Ti-10Si-5B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B produzidas por moagem de alta energia (MAE) e subsequente sinterização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando entender sobre o efeito da composição química, da MAE e da sinterização na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas Ti-Si-B, o presente trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a microestrutura das ligas Ti-8Si-4B, Ti-10Si-5B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B produzidas por sinterização convencional (1100°C por 4h) ou por SPS, no que se refere às fases presentes e à distribuição de poros.
- Determinar os valores de densidade e porosidade dos materiais produzidos por sinterização convencional e por SPS .
- Avaliar o efeito da composição química, em particular, da quantidade de Ti_6Si_2B na microestrutura desses materiais, na resistência à corrosão em diferentes meios: SBF, saliva artificial e salina.

3 JUSTIFICATIVAS

Compósitos formados por metal e intermetálicos têm potencial para uso em aplicações estruturais em altas temperaturas, os quais devem apresentar um balanço adequado de resistência mecânica, resistência à fluência, resistência à fadiga, condutividade térmica, expansão térmica e resistência à oxidação (SUBRAMANIAN; MENDIRATA; DIMIDUK, 1996). O uso de materiais multicomponentes e multifásicos, como no caso de vários aços e superligas, pode atender a esses requisitos e manter a integridade estrutural (NOWOTNY *et al.*, 1960; WARD-CLOSE; MINOR; DOORBAR, 1996; NUNES *et al.*, 2000; SHUM; ZHOU, 2007).

As ligas Me-Si-B (Me - Metal refratário) apresentam microestruturas do tipo metal-intermetálico e os sistemas Mo-Si-B e Nb-Si-B têm sido avaliados (NUNES *et al.*, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2004)

A projeção *liquidus* e a seção isotérmica dos sistemas ternários Mo-Si-B e Nb-Si-B demonstraram a existência de uma fase ternária e outra binária com estabilidade no ternário, respectivamente, conhecidas como fase T₂ (NUNES, 2000; RODRIGUES, 2004). Nas ligas Mo-Si-B, essa fase apresenta relação estequiométrica próxima do Mo₅SiB₂. Para as ligas Nb-Si-B, o teor de boro na fase T₂ pode variar de α -Nb₅Si₃ (baixa temperatura) a Nb₅SiB₂, dependendo da composição da liga (RODRIGUES, 2004).

No caso do sistema Ti-Si-B, foi relatada a existência de uma nova fase ternária em ligas produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico. Essa fase possui estequiometria próxima de Ti₆Si₂B, apresentando uma estreita faixa de solubilidade de Si e B à 1250°C.

O processamento de pós por moagem de alta energia tem sido usado para o desenvolvimento de materiais nanocristalinos e de estruturas metaestáveis, tais como soluções sólidas supersaturadas e fases amorfas (SURYANARAYANA, 1995; SURYANARAYANA, 1996; LAI; LU, 1998; MURTY; RANGANATAN, 1998). Inicialmente, as técnicas de moagem de alta energia (MAE) foram usadas para o desenvolvimento de superligas à base de níquel e de ferro endurecidas por dispersão de óxidos. Na sequência, tais técnicas foram também utilizadas para a

preparação de diversos compostos intermetálicos, com superior homogeneidade química e estrutural (ELLIOT; HACK, 1990; SURYANARAYANA, 1998).

Recentemente, o composto Ti_6Si_2B e ligas $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ foram produzidas por MAE (SILVA *et al.*, 2006). Outro estudo indicou que a fase ternária Ti_6Si_2B apresenta menor anisotropia cristalográfica do que o Ti_5Si_3 , minimizando a possibilidade de ocorrência de tensões localizadas e geradas nas interfaces com o Ti_{ss} durante ciclagem térmica (RODRIGUES *et al.*, 2006). Além disso, a resistência à oxidação de ligas Ti-Si e Ti-Si-B produzidas por fusão a arco foi melhorada com o aumento da quantidade de boro na liga e, conseqüentemente, da quantidade de Ti_6Si_2B na liga (RAMOS *et al.*, 2003).

De acordo com Zhu (2003), uma pequena quantidade de adição de boro e silício proporciona um refinamento significativo da estrutura e, conseqüentemente, uma melhoria das propriedades mecânicas, tais como resistência mecânica. No entanto, estas podem ser prejudicadas pela existência de defeitos gerados pelo processamento, tais como porosidade interna e segregação. Assim, a obtenção de uma microestrutura fina com partículas das fases TiB e Ti_5Si_3 dispersas homogeneamente na matriz de titânio pode ter boas propriedades mecânicas, incluindo resistência ao desgaste (para aplicações em eixos automotivos e próteses articulares).

A sinterização por plasma (SPS) pode contribuir para a obtenção de materiais em escala nanométrica e densos, reduzindo assim sua porosidade. Além disso, o tempo de sinterização é reduzido e possibilita a utilização de menores temperaturas, reduzindo a mobilidade atômica e propiciando a obtenção de microestruturas remais refinadas (HOLLAND, MUHKERJEE, 2010).

Dessa forma, objetivou-se dar continuidade com as pesquisas baseadas em ligas Ti-Si-B e evoluir na busca de informações que possam contribuir para o desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão para uso em implantes ortopédicos articulares e/ou dentários, bem como para altas temperaturas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O referencial teórico para o presente trabalho engloba os seguintes tópicos: moagem de alta energia, sinterização por plasma, classificação das ligas de titânio, diagrama de fases, aplicações das ligas do sistema Ti-Si-B e, por fim, corrosão em materiais metálicos.

4.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Moagem de alta energia (MAE) é uma técnica de processamento de pós elementares ou ligados, que permite a produção de materiais homogêneos. É normalmente realizada a seco e, dependendo dos constituintes e objetivos do processamento, diferentes terminologias são utilizadas. O termo *Mechanical Milling* (MM ou moagem mecânica) é adotado no caso do processamento de substâncias puras, como metais e compostos intermetálicos/cerâmicos, que visa a redução dos tamanhos das partículas e sem transferência de massa (SURYANARAYANA, 2001). Para processos que envolvem a transferência de massa para se obter a homogeneização química e microestrutural em nível atômico, é usado o termo *Mechanical Alloying* (MA). Esses dois termos diferentes são normalmente utilizados para denotar o processamento de partículas de pós, em moinhos específicos, sob condições de alta energia (ALI; BAUMLI; MUCSI, 2015; SURYANARAYANA, 2001).

O processamento por MAE pode contribuir para a redução do tamanho das partículas, o aumento da extensão da solubilidade sólida, além da síntese e da amorfização de compostos (CABRAL *et al.*, 2012). Materiais com diferentes características microestruturais podem ser produzidos dependendo da composição, do tipo de moinho e dos parâmetros de moagem (SURYANARAYANA, 2001). Nesse sentido, estruturas metaestáveis podem ser produzidas durante a moagem, enquanto que a energia liberada a partir dessa condição pode contribuir para reduzir a temperatura durante a subsequente sinterização.

A técnica de MAE consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, utilizando esferas de um material de dureza mais elevada do que a do material a ser moído. Tais esferas são inseridas em um vaso de moagem, preferivelmente feito do mesmo material (LEITE, 2010; SURYANARAYANA, 2001). A Figura 1 mostra as esferas e o vaso de moagem utilizados em moinho SPEX.



Figura 1 – Esferas e vasos da MAE.
Fonte: Suryanarayana (2001).

A redução do tamanho das partículas é obtida devido à energia introduzida aos materiais por mecanismos de impacto e de cisalhamento nos moinhos empregados no processo de MAE. Além disso, há uma tendência em produzir partículas com estrutura refinada devido a deformações severas introduzidas nesse processo por haver colisão entre duas esferas, o que promove um aumento significativo na temperatura local, podendo iniciar uma ignição de reações exotérmicas e com o aumento do tempo, pode levar à homogeneização química (SURYANARAYANA, 2001).

Geralmente, o processo de MAE contribui para a extensão da solubilidade sólida, quando comparada às condições de equilíbrio termodinâmico, devido a maior quantidade de defeitos (pontuais, lineares, planares e volumétricos) gerados durante a moagem que disponibilizam posições atômicas na estrutura da partícula. Dessa forma, gera-se variações nos parâmetros de rede, volume de célula e largura máxima à meia altura (FWHM – Full Width at Half Maximum). Ainda, a redução da energia necessária para a consolidação durante a sinterização pode ocorrer devido as mudanças microestruturais ocorridas durante o processamento por MAE (SURYANARAYANA, 2001).

4.1.1 Variáveis do Processo de Moagem

O processo de MAE envolve um número significativo de variáveis que podem influenciar na ocorrência de transformações de fases e da microestrutura do produto final (SURYANARAYANA, 2001). Alguns parâmetros importantes do processo de MAE são: as matérias primas, os parâmetros da moagem e o tipo do moinho.

4.1.1.1 Matérias-Primas

São normalmente usados produtos comerciais, com tamanhos de partículas de 1-200 μm . Devem possuir tamanho menor que as esferas utilizadas no moinho. As matérias-primas em MAE podem ser: metais puros, compostos intermetálicos/cerâmicos e pós previamente ligados.

4.1.1.2 Parâmetros da moagem

As principais variáveis envolvidas no processo de moagem são a velocidade de moagem; o tempo de moagem; o tamanho, a forma, a densidade e a distribuição do meio de moagem; a relação de massas esferas/pós; o volume de ocupação (pós e esferas) do vaso de moagem; o material (revestimento interno) do vaso de moagem; a atmosfera de moagem; os agentes controladores de processo; e a temperatura de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

A energia introduzida durante a moagem em um moinho planetário pode ser aumentada com o aumento da velocidade de moagem, especialmente no caso de moinhos planetários, sendo que esta pode aumentar até uma determinada velocidade limite, a partir da qual as esferas acompanham o movimento rotatório junto à parede do vaso, prejudicando a eficiência da moagem (ver seção 4.1.2.3) (SURYANARAYANA, 2001).

O uso de esferas de moagem com maiores valores de densidade e de tamanhos aumenta a energia de impacto, enquanto que o uso de esferas com diferentes tamanhos possibilita a ocorrência de movimento mais aleatórios e a obtenção de partículas mais homogêneas, sob o ponto de vista químico e microestrutural. O aumento da relação de massas esferas/pós contribui para o

aumento da frequência de colisões e, conseqüentemente, da energia introduzida durante a moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Com relação ao volume total ocupado pelos pós e pelas esferas, quanto menor for, mais espaços estarão disponíveis no interior do vaso, possibilitando que as esferas atinjam maiores velocidades até a ocorrência de impactos. Assim, a energia introduzida durante a moagem pode ser aumentada (SURYANARAYANA, 2001).

Quanto à atmosfera do interior do vaso de moagem, esta deve ser controlada tanto para evitar uma contaminação ou transformações de fases indesejáveis, quanto para viabilizar a formação de compostos desejados. Agentes controladores de processo (sólidos, líquidos ou gasosos) podem ser usados para minimizar a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio excessiva entre partículas dúcteis; porém, tais substâncias tendem a ficar incorporadas no produto final e modificar sua microestrutura e propriedades mecânicas (SURYANARAYANA, 2001).

A temperatura pode influenciar na formação de fases diferentes dependendo do material a ser processado; ou seja, estruturas amorfas e cristalinas podem ser formadas a partir de experimentos em baixa e alta temperatura, respectivamente (SURYANARAYANA, 2001).

4.1.1.3 Tipo do moinho

Os equipamentos usados para processos de MAE se distinguem quanto à sua capacidade, mecanismos de operação (impacto e atrito) e o uso de outros acessórios. O moinho planetário é um dos mais utilizados para realização de experimentos de MAE, nos quais os mecanismos de impactos prevalecem aos de cisalhamento. Seu princípio de funcionamento minimiza o efeito da força centrífuga atuante sobre os pós, a partir do movimento rotacional da base e do vaso em sentidos opostos. Dentro do recipiente do equipamento, ocorrem sucessivas colisões das esferas entre si e das esferas com as paredes do recipiente e, assim, pequenas quantidades de pós são aprisionadas, possibilitando a redução dos tamanhos das partículas e proporcionando a homogeneização química. Dependendo do moinho planetário, sistemas com 1, 2 e 4 vasos são disponíveis, com velocidades de moagem podendo variar até 1100 rpm (rotações por minuto). Em alguns

equipamentos, existe a possibilidade de programação de operação de moagem reversa e do tempo de moagem. O recipiente de moagem pode ser adaptado com válvulas para operações em atmosfera controlada/inerte (SURYANARAYANA, 2001).

No caso do moinho tipo SPEX, este pode ser constituído apenas de um vaso, que durante a moagem realiza movimentos nas três direções espaciais em forma de infinito (ou na forma de “8”) com alta frequência e amplitude elevada da agitação do vaso. Dessa forma, ocorre a introdução de uma quantidade elevada de energia de impacto. Assim, moinhos SPEX podem ser considerados como os moinhos que propiciam a introdução de maiores energias em comparação a moinhos planetários, devido à maior frequência de impactos, ainda que a velocidade linear das bolas no moinho planetário seja maior (SURYANARAYANA, 2001).

4.1.2 MAE para o Sistema Ti-Si-B

Estudos envolvendo moagem de alta energia para ligas Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B indicaram a presença de fases como Ti_{ss} , Ti_5Si_3 , TiB, TiB_2 e Ti_6Si_2B , conforme descrito a seguir.

Misturas de pós de Ti-xSi (x = 25, 37,5, e 50, 66,5 e 75%-at.) foram preparadas a partir de pós de Ti (200 mesh, 99%-peso) e Si (200 mesh, 99%-peso) (YANG; WU; HUA, 2000), visando a obtenção dos compostos Ti_3Si , Ti_5Si_3 e TiSi. Os experimentos foram realizados em um moinho de bolas planetário, sob atmosfera de argônio, usando vaso de aço endurecido e esferas de aço inoxidável, uma relação de massas esferas/pós de 14:1 e uma velocidade de 200 rpm. Com relação ao composto Ti_5Si_3 , inicialmente, as partículas apresentavam formato irregular e distribuição heterogênea. Após o processo de moagem, os tamanhos das partículas foram reduzidos, tendendo a um formato esférico. Ainda, estruturas amorfas foram formadas em misturas de pós de Ti-25Si, Ti-37,5Si e Ti-50Si (%-at.) moídas por 45h (YANG; WU; HUA, 2000).

No caso da preparação de TiB e TiB_2 por MAE, quantidades significativas desses compostos foram encontradas a partir de experimentos de moagem (usando velocidade de 200 rpm e uma relação de massas esferas/pós de 10:1) e subsequente tratamento térmico (SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007).

Em condições de equilíbrio, as ligas Ti-10Si-5B e Ti-20Si-10B (%-at.) apresentam microestruturas bifásicas $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ com matrizes formadas pelas fases Ti_{ss} (ss-solução sólida) e Ti_6Si_2B , respectivamente. Tais materiais foram preparados por MAE a partir de misturas de pós elementares, utilizando-se 300 rpm por 10h. Em função da quantidade significativa do componente dúctil na mistura de pós reagentes, a recuperação dos pós foi de 66,7%. Inicialmente, as partículas de pós de Ti, Si e B apresentaram formatos esférico, irregular e angular, respectivamente. Após 1h, os elementos Si e B, que são frágeis, foram fragmentados e ficaram incrustados na superfície do Ti, que é dúctil e apresentou a formação típica de lamelas. Após moagem por 5h, ocorreu uma aglomeração dos pós na superfície dos vasos e das esferas, indicando que os mecanismos de soldagem a frio ficaram acentuados. Após 7h de moagem, houve uma redução dos tamanhos das partículas de pós Ti-20Si-10B (%-at.), que poderia estar relacionada à formação do composto TiB_2 (e/ou Ti_5Si_3). Já com 10h de moagem, ocorreu novamente um aumento do tamanho das partículas, provavelmente devido à formação de uma fase amorfa (SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007).

Silva *et al.* (2007) estudaram a preparação do composto Ti_6Si_2B por MAE a partir de misturas de pós Ti-22Si-11B e (TiH_2) -22Si-11B (%-at.). Ao final do processo de moagem, os pós apresentaram formato arredondado e uma distribuição uniforme de tamanhos de partículas. As curvas de DSC dos pós moídos por 90h indicaram a presença de picos exotérmicos e endotérmicos durante o aquecimento até 1200°C. O pico exotérmico para os pós Ti-22Si-11B (%-at.) pode ser relacionado à formação da fase Ti_6Si_2B , enquanto que o endotérmico pode estar associado com a decomposição do TiB_2 para formar a fase Ti_6Si_2B . Já os picos endotérmicos obtidos com o aquecimento dos pós (TiH_2) -22Si-11B (%-at.) foram associados com a decomposição parcial do hidreto de titânio.

4.2 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA (SPS)

Spark Plasma Sintering (SPS) é uma técnica eficaz para sinterizar materiais em pó. Essa técnica aplica uma corrente direta à amostra em pó contida dentro de matrizes condutoras, além da aplicação simultânea de pressão. Isso aquece a amostra rapidamente em direção a uma temperatura desejada, em comparação com

o forno elétrico convencional, e é capaz de obter curto tempo de sinterização. Ainda, é possível obter um material mais denso aplicando uma pressão apropriada (SUMIDA; KONDOH, 2005).

O processamento de pós por SPS consiste em aplicar uma carga e uma corrente elétrica para o aquecimento da amostra, geralmente sob vácuo ou em atmosferas inertes. Utiliza-se um molde e dois êmbolos (representados na Figura 2), que são geralmente de grafite, o qual apresenta benefícios como baixo custo, facilidade de manuseio, boa condutividade térmica e resistência a altas temperaturas. Para a determinação da temperatura, podem ser utilizados pirômetros ou termopares. Os termopares são utilizados para determinar a temperatura das amostras contidas dentro do molde. Para medir a temperatura externa, podem ser utilizados pirômetros ou termopares do tipo K, dependendo das condições do experimento (HOLLAND; MUHKERJEE, 2010).

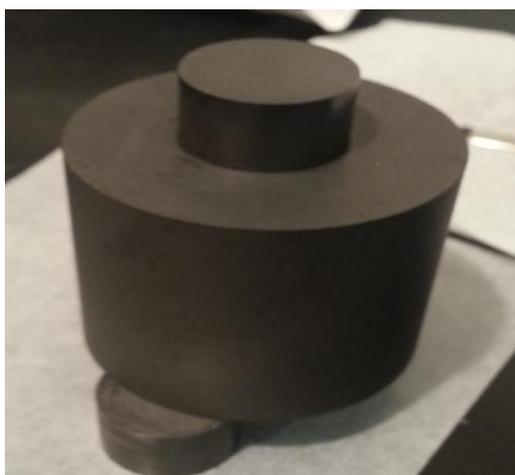


Figura 2 – Molde de grafite contendo a amostra.
Fonte: Próprio autor.

Alguns materiais são difíceis de sinterizar utilizando métodos convencionais e devido às vantagens apresentadas por SPS, espera-se um aumento no uso dessa técnica na fabricação de materiais como compostos intermetálicos, cerâmicas reforçadas com fibras, compósitos de matriz metálica e materiais nanocristalinos. (TROMBINI *et al.*, 2007). As Figuras 3 e 4 representam a configuração típica do sistema SPS e um equipamento Dr. Sinter type SPS 3.20MK-IV Sumitomo Coal Mining, respectivamente.

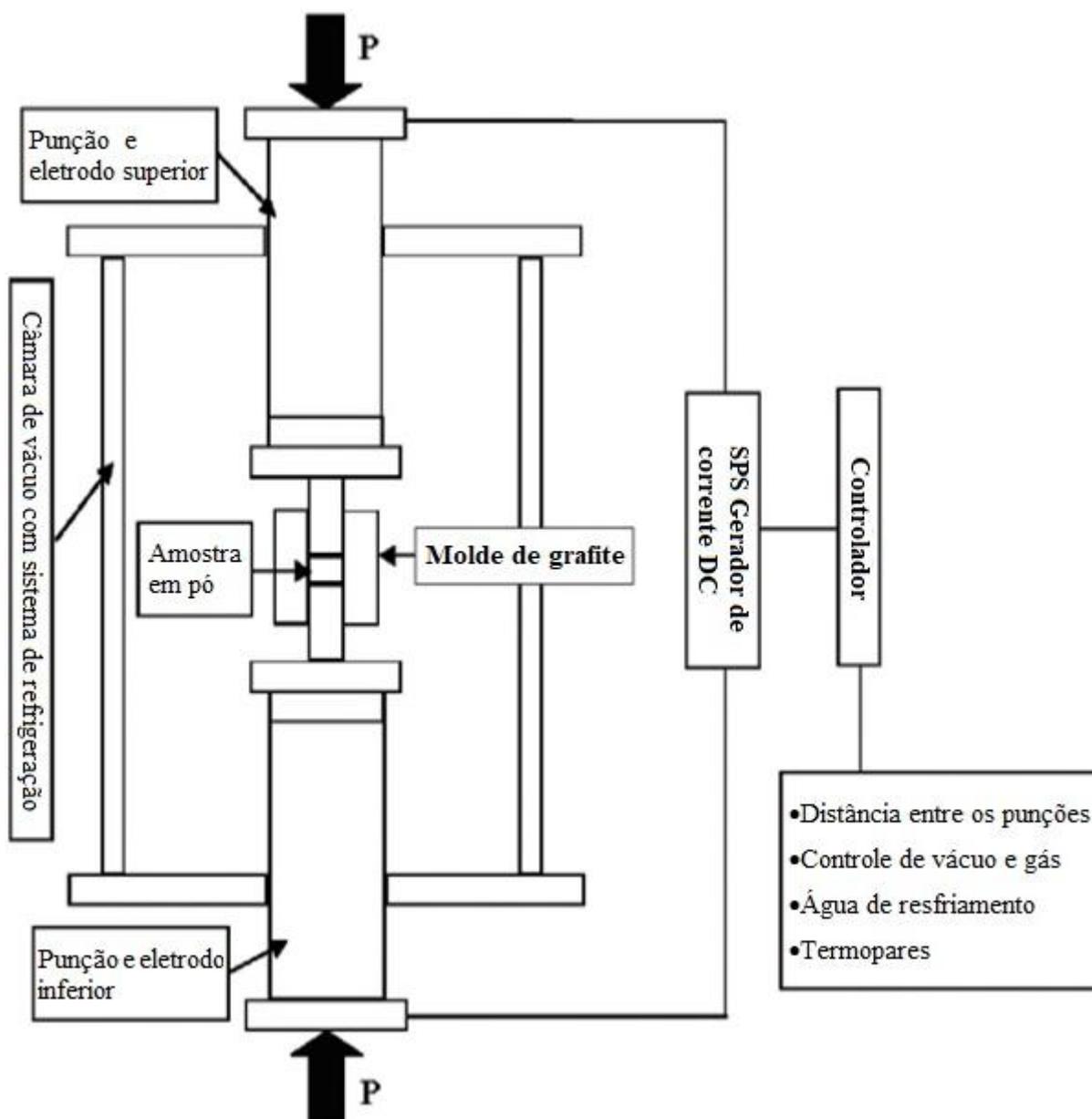


Figura 3 – Configuração típica do sistema por Spark Plasma Sintering (SPS).

Fonte: Trombini *et al.* (2007).



Figura 4 – Equipamento SPS.
Fonte: Próprio autor.

No que diz respeito ao processo de sinterização de pós metálicos e cerâmicos, a redução das superfícies livres, dentro da matriz, possui três estágios distintos: inicial, intermediário e final. No primeiro estágio, ocorre a formação de pescoços e envolve processos de difusão apenas na superfície. Como esta é caracterizada por uma baixa energia de ativação, é o primeiro mecanismo de transporte ocorrido durante a sinterização. Já o estágio intermediário envolve a esferoidização dos poros de acordo com o crescimento do “pescoço” ocorrido na fase anterior e o posterior crescimento dos grãos. O transporte de massa nessa fase está relacionado à difusão dos contornos de grãos e do volume. Por fim, o estágio final se baseia na competição entre o crescimento de grão e a redução do tamanho dos poros remanescentes. A remoção de vacâncias dos poros fechados é controlada pela difusão do volume, dos contornos de grão e mecanismos de evaporação-condensação (GERMAN, 1996).

Para explicar o efeito gerado pela sinterização utilizando SPS podem ser abordados dois aspectos, sendo que um deles envolve a temperatura e o outro não.

O processo pode ser influenciado pelos campos elétricos e/ou pelas altas densidades de corrente. Com relação ao campo, os pós compactados sofrem maior

influência no estágio inicial da sinterização devido à alta densidade de campo local. A função do plasma é remover os óxidos de superfície e os contaminantes das regiões do pescoço, os quais retardam a taxa de sinterização em materiais metálicos. Outra possibilidade que pode ajudar na formação e crescimento dos pescoços entre as partículas inclui ruptura dielétrica, a qual envolve a formação de regiões condutoras dentro de um material isolante, quando este é exposto a um campo elétrico intenso. Escalas nanométricas, que são geralmente usadas em SPS, intensificam o campo aplicado (CONRAD, 2000).

Quanto à densidade de corrente, os efeitos desta devem ser avaliados para um material condutor. Quando a densidade imposta é alta, apresenta um efeito significativo nas taxas de difusão e nas transformações de fases resultantes em sistemas controlados de difusão, tais como precipitação e recristalização. Ocorre o aumento da mobilidade atômica, que pode estar relacionado com a migração de elétrons, o aumento na concentração de vacâncias ou a redução da energia de ativação pela difusão de defeitos. A presença de poros nos contornos de grão restringe o crescimento de grãos até que a diferença entre as taxas de mobilidade dos poros e de crescimento de grão seja suficiente para remover os poros (HOLLAND, MUHKERJEE, 2010).

Quando se considera os efeitos da temperatura, observa-se que um aumento da taxa de aquecimento leva a um aumento na densificação do material, visto que irá aumentar a força-motriz para a reação e a taxa de nucleação (ZHOU *et al.*, 2003).

Os efeitos da pressão estão relacionados com o aumento da taxa de compressão, especialmente nas primeiras fases de sinterização. Portanto, o aumento da pressão também leva a um aumento na densificação. Porém, o grafite, que é na maioria das vezes o material do molde e dos êmbolos, apresenta resistência a tensão e compressão limitadas, o que restringe a aplicação de pressões de sinterização a no máximo 200 MPa. Para os casos em que se torna necessário o uso de pressões acima desse valor, podem ser utilizados o carbetos de silício (SiC) ou o carbetos de tungstênio (WC). O primeiro não permite que a corrente aplicada passe pela amostra e as taxas de aquecimento são limitadas devido à condução térmica do exterior para o interior do molde. Já o WC é um condutor metálico, resistente a altas temperaturas e a altas pressões (HOLLAND, MUHKERJEE, 2010).

Estudos realizados por Sumida e Kondoh (2005) partindo de pós de Ti e SiO₂ e utilizando SPS para sinterizar um composto de matriz de titânio reforçado com partículas de Ti₅Si₃ dispersas, demonstrou que aumentando a temperatura de sinterização, a transformação ocorre em um menor período de tempo. Na sinterização em baixas temperaturas, observou-se que ainda havia SiO₂ dentro do Ti₅Si₃. Além disso, a densidade foi aumentada com o aumento da temperatura, apesar de ser reduzida com o aumento de SiO₂ na composição. No entanto, a dureza Vickers aumentou quando se utilizou maiores quantidades de SiO₂ e maiores temperaturas (SUMIDA; KONDOH, 2005).

4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

O titânio na sua forma elementar possui um alto ponto de fusão (1678°C) e apresenta uma transformação alotrópica por volta de 883°C, mudando da fase α (hexagonal compacta) para a fase β (cúbica de corpo centrado). Elementos de liga classificados como estabilizadores α ou β , podem diminuir ou aumentar a temperatura de transformação (NIEMEYER *et al.*, 2006; LÜTJERING, 1998).

As ligas de titânio são classificadas de acordo com sua microestrutura à temperatura ambiente. De acordo com a proporção de fases presentes no material, as ligas podem ser do tipo α , quase α , $\alpha+\beta$, quase β e ligas β (LÜTJERING, 1998). As ligas α são aquelas em que qualquer retenção da fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. As ligas quase- α também contém elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β . Já as ligas $\alpha+\beta$ são ligas cuja estrutura cristalina é uma mistura da fase α e fase β à temperatura ambiente, com quantidade de fase β entre 10 e 50% (NIEMEYER *et al.*, 2006).

As ligas quase- β podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α e permite a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente. As ligas β são, a princípio, ligas com concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente. Cada uma destas denota o tipo geral de microestrutura presente depois do processamento e tratamento térmico, o que está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas (NIEMEYER *et al.*, 2006;

LÜTJERING, 1998). Elementos de liga substitucionais têm um importante papel no controle da microestrutura e das propriedades das ligas de titânio (MELLO, 2004).

Nesse sentido, os elementos de liga para o titânio se dividem em três categorias: α -estabilizadores, tais como Al, O, N e C; β -estabilizadores, tais como Mo/V/Nb/Ta (isomorfos), Fe/W/Cr/Si/Ni/Co/Mn/H (eutetóides) e Zr/Sn (neutros), que formam soluções sólidas com o titânio (LÜTJERING, 1998; GEETHA, 2009).

As ligas de titânio da classe $\alpha+\beta$ são as mais comuns dentro dos vários tipos de ligas de titânio. A Ti-6Al-4V é a mais conhecida por possuir estruturas cristalinas hexagonal compacta (fase alfa) e cúbica de corpo centrado (beta) presentes à temperatura ambiente, combinando resistência mecânica e resistência à corrosão com conformabilidade e usinabilidade. Com excelentes combinações de resistência/peso e alta resistência à corrosão, as ligas de titânio têm sido um excelente atrativo para aplicações nas indústrias aeronáutica e automobilística, bem como na fabricação de próteses ortopédicas (JESUINO *et al.*, 2001).

4.4 DIAGRAMA DE FASES

Tendo em vista que o comportamento dos materiais está diretamente relacionado com as fases presentes em sua microestrutura, informações sobre os diagramas de fases são fundamentais para o entendimento e o desenvolvimento de materiais.

4.4.1 Sistema binário Ti-Si

A combinação do titânio e silício confere à liga uma maior resistência à corrosão e a temperaturas mais altas (MASSALSKI, 1990). O diagrama de fases envolvendo esses dois elementos é apresentado na Figura 5.

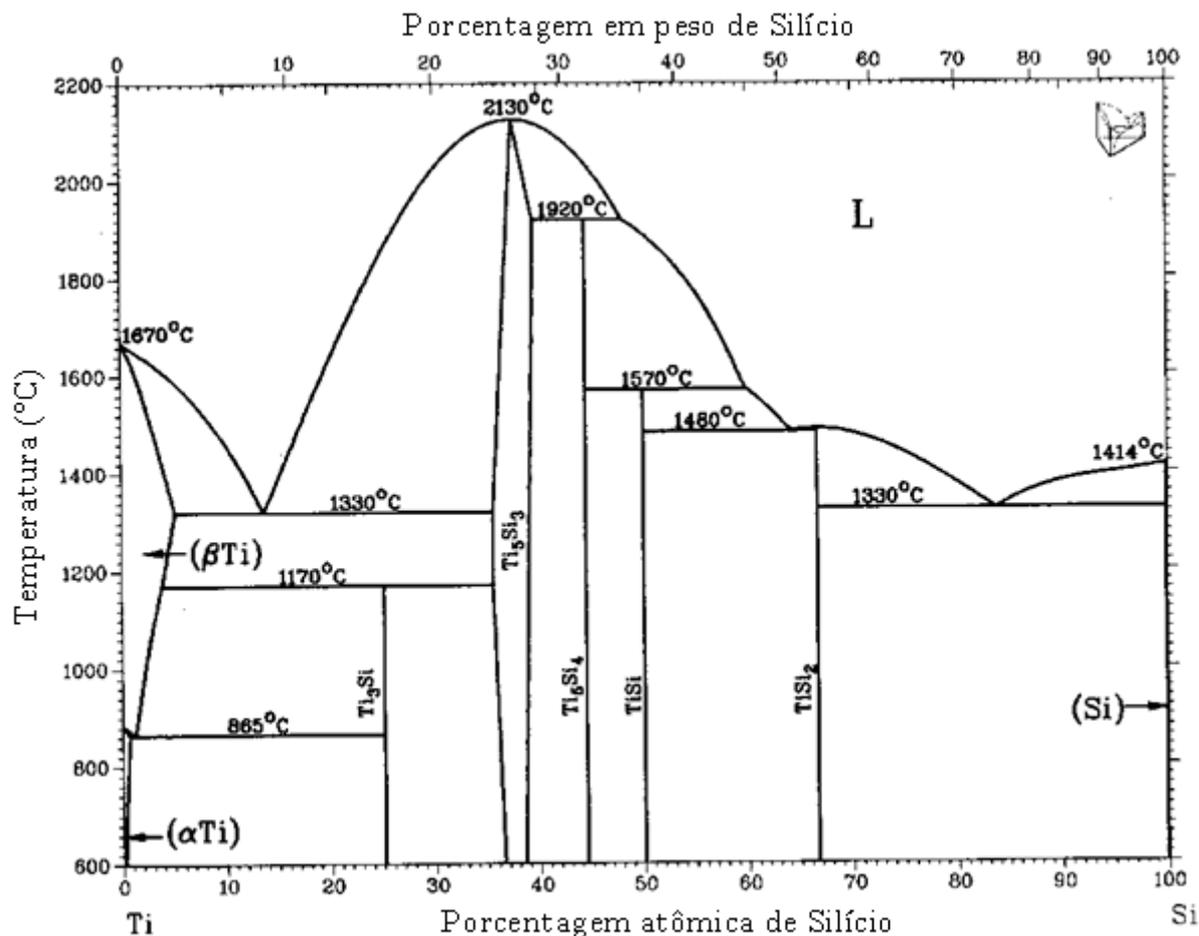


Figura 5 – Diagrama de fases Ti-Si.
Fonte: Adaptado de Massalski (1990).

O diagrama de fases do sistema Ti-Si aceito atualmente é baseado principalmente nos resultados obtidos por Hansen *et al.* (1952) e Svechnikov *et al.* (1970). Nesse sistema, o Ti- α (HC) é uma fase estável abaixo de 880°C e o Ti- β (CCC) é estável até o ponto de fusão a 1670°C. O limite solubilidade do Si no Ti é relativamente pequeno, sendo 0,8 (%-at.) à temperatura eutetóide (860°C), e de 5%-at. à temperatura eutética (1330°C). A fase Ti₅Si₃ tem uma temperatura de fusão muito alta e possui uma faixa de solubilidade sólida de aproximadamente 4%. Ti- α equilibra-se com Ti₃Si abaixo de 860°C e acima desta temperatura até 1170°C, enquanto que o Ti- β equilibra-se com Ti₅Si₃ até 1330°C (SUMIDA; KONDOH, 2005).

De acordo com Massalski (1990), as seguintes fases sólidas estáveis podem ser identificadas: Ti- α (HC), Ti- β (CCC) e Si como soluções sólidas terminais; Ti₃Si (estequiométrica); Ti₅Si₃ (faixa de homogeneidade de aproximadamente 4%-at.); Ti₅Si₄, TiSi e TiSi₂ também estequiométricas. As principais reações envolvidas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais reações do sistema Ti-Si.

Reação	Composição (%-at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$(\beta\text{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Si}$	1,1/0,5/25	865	Eutetóide
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$	3,5 / 35,5 / 25	1170	Peritetóide
$\text{L} \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	13,5 / 4,7 / 35,5	1330	Eutética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$	37,5	2130	Congruente
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \Leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4$	48,1/37,5/44,4	1920	Peritética
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \Leftrightarrow \text{TiSi}$	60/44,4/50	1570	Peritética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiSi} + \text{TiSi}_2$	64,2/50/66,7	1480	Eutética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiSi}_2$	66,7	1500	Congruente
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiSi}_2 + (\text{Si})$	83,8/66,7/100	1330	Eutética
$\text{L} \Leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	1670	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	882	Transformação alotrópica
$\text{L} \Leftrightarrow (\text{Si})$	100	1414	Fusão elemento puro

Fonte: Adaptada de Massalski (1990).

Os dados cristalográficos utilizados para a indexação das fases relacionadas ao sistema Ti-Si estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados cristalográficos utilizados para as fases do sistema Ti-Si.

Fase	Grupo espacial	Pearson symbol	Wyckhoff position	Simetria	Átomo	a (Å)	b	c
						x	y	z
αTi_{ss}	P6 ₃ /mmc 194	hP2	2c	-6m2	Ti	2.970	2.970	4.720
						0.333	0.667	0.25
Ti_5Si_3	P6 ₃ /mcm 193	hP16	4d	m2m	Ti	7.444	7.444	5.143
			6g	m2m	Ti	0.3333	0.6667	0
			6g	3.2	Si	0.2358	0	0.2500
						0.5992	0	0.2500

Fonte: Adaptado do Software Pearson's Crystal Data.

4.4.2 Sistema binário Ti-B

O boro é adequado para reforço de ligas de titânio, aumentando seu módulo de elasticidade e sua resistência (ZHU *et al.*, 2003). O diagrama de fases do sistema Ti-B atualmente aceito (MASSALSKI, 1990) está representado na Figura 6, o qual é baseado nos resultados de Rudy *et al.* (1996) e Fenish (1964).

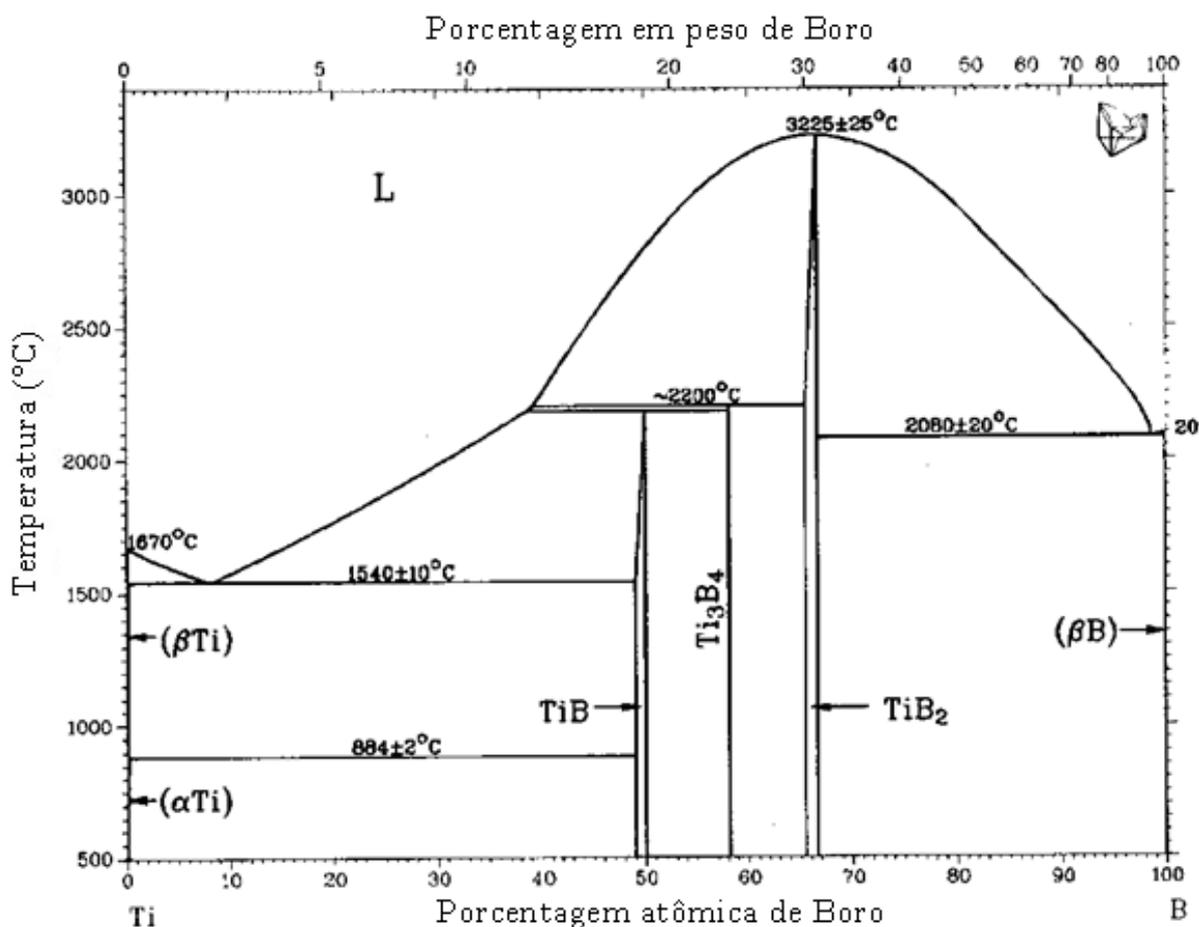


Figura 6 – Diagrama de fases Ti-B.
Fonte: Adaptado de Massalski (1990).

De acordo com Massalski (1990), as fases sólidas estáveis envolvendo o sistema Ti-B são: Ti- β CCC em alta temperatura, Ti- α HC em baixa temperatura e β -romboédrico como soluções sólidas terminais; TiB e TiB₂ como compostos intermediários, apresentando uma faixa de homogeneidade de 1 e 2 (%-at.) B, respectivamente; e a fase Ti₃B₄ (estequiométrica). Dados de temperatura e tipos de reações envolvidas neste sistema estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais reações do sistema Ti-B.

Reação	Composição (%-at. B)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	865	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	1170	Transformação alotrópica
$L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$	$7 \pm 1 / < 1 / \sim 50$	1330	Eutética
$L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \Leftrightarrow \text{TiB}$	$\sim 39/58,1/50$	2130	Peritética
$(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	$\sim 0,1/49/\sim 0,2$	1920	Peritetóide
$L + \text{TiB}_2 \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$	$42 \pm 3 / \sim 65,5/58,1$	1570	Peritética
$L \Leftrightarrow \text{TiB}_2$	66,7	3225	Congruente
$L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}_2$	$\sim 98/\sim 100/\sim 66,7$	1500	Eutética
$L \Leftrightarrow (\beta\text{B})$	100	1330	Fusão elemento puro

Fonte: Adaptada de Massalski (1990).

A Tabela 4 apresenta os dados cristalográficos utilizados para a indexação das fases relacionadas ao sistema Ti-B.

Tabela 4 – Dados cristalográficos utilizados para as fases do sistema Ti-B.

Fase	Grupo espacial	Pearson symbol	Wyckhoff position	Simetria	Átomo	a (Å)	b	c
						x	y	z
TiB	Pnma 62	oP8	4c	.m.	Ti	6.120	3.060	4.560
			4c	.m.	B	0.1770	0.2500	0.1230
TiB ₂	P6/mmm 191	hP3	1a	-6m2	Ti	3.031	3.031	3.2377
			2d	6/mmm	B	0.0000	0.0000	0.0000
						0.3333	0.6667	0.5000

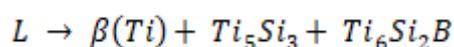
Fonte: Adaptado do Software Pearson's Crystal Data.

4.4.3 Sistema ternário Ti-Si-B

A projeção *liquidus* e a seção isotérmica a 1250°C na região compreendida por 100%Ti-80%Si-80%B foi determinada por Ramos (2001). Foi observada uma nova fase ternária com estequiometria representada por Ti_6Si_2B , não relatada anteriormente na literatura (RAMOS, 2001; RAMOS *et al*, 2003).

As únicas informações anteriores encontradas na literatura relacionadas ao sistema Ti-Si-B se tratavam de seções isotérmicas a 727 e 1600°C relatadas por Maex *et al* (1989) e Meschter (1989), respectivamente. No entanto, essas seções foram calculadas com base em dados termodinâmicos das fases existentes nos sistemas binários, e não a partir de dados experimentais. Em ambas as seções, as fases foram consideradas como estequiométricas e nenhuma fase ternária foi relatada.

Tais resultados foram confirmados por Yang *et al.* (2005), assim como a reação eutética ternária dada por:



Estudos realizados por Rodrigues *et al.* (2006) demonstraram que a fase ternária Ti_6Si_2B apresenta baixa anisotropia cristalográfica; ou seja, exibe baixas diferenças de coeficientes de expansão térmica nas direções “a” e “c”, os quais são mais próximos daqueles do titânio quando comparados com a fase Ti_5Si_3 . Além disso, foi relatado por Ramos *et al.* (2003) um aumento na resistência à oxidação de ligas Ti-Si-B produzidas por fusão a arco, com o aumento da quantidade de Ti_6Si_2B na liga.

Estudos envolvendo o processamento de misturas de pós Ti-Si-B por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico foram realizados para a preparação do composto Ti_6Si_2B e de ligas $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$. Nestes experimentos, foram utilizados pós de Ti, Si e B para a preparação de misturas com as seguintes composições: Ti-22Si-11B, Ti-20Si-10B e Ti-10Si-5B(%-at). Após processo de moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico, o composto Ti_6Si_2B e ligas $Ti_{ss}+ Ti_6Si_2B$ foram produzidas com êxito (SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007).

A Figura 7 mostra a seção isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C determinada por Ramos (2001). Foi observado que a solubilidade de Si nos boretos

e de B nos silicetos é praticamente desprezível. Nota-se a existência da fase ternária Ti_6Si_2B , a qual se equilibra com Ti_{55} , TiB e Ti_5Si_3 através de estreitos campos bifásicos (SILVA; RAMOS; RAMOS, 2007).

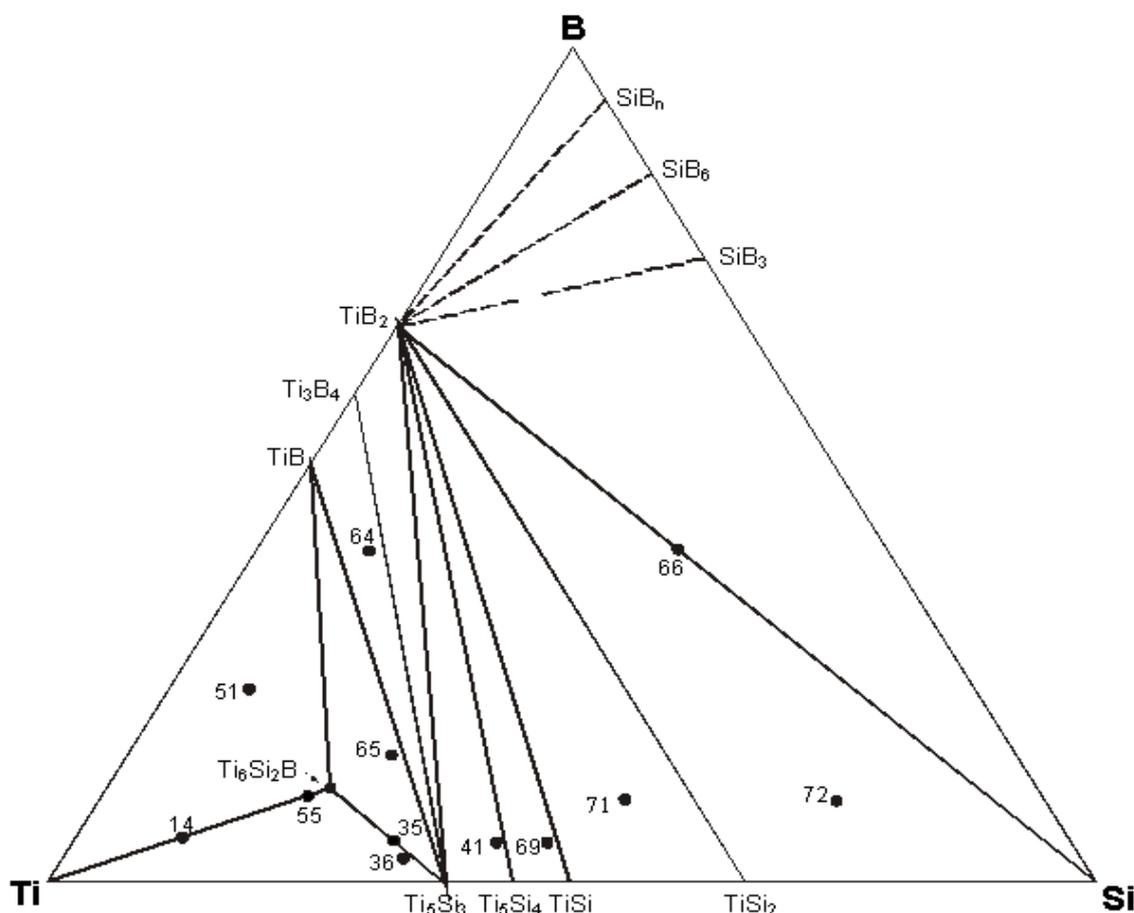


Figura 7 – Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C.
Fonte: Ramos (2001).

Os dados cristalográficos para a fase Ti_6Si_2B estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados cristalográficos utilizados para a fase Ti_6Si_2B .

Fase	Grupo espacial	Pearson symbol	Wyckhoff position	Simetria	Átomo	a (Å)				
						x	y	z		
Ti_6Si_2B	P-62m 189	hP9	1b	m2m	B	6.8050	6.8050	3.3550		
			2c	m2m	Si	0	0	0.5000		
			3f	-6..	Ti	0.3333	0.6667	0		
			3g	.62m	Ti	0.2470	0.0000	0		
								0.6080	0.5000	0.5000

Fonte: Adaptado do Software Pearson's Crystal Data.

4.5 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO

As ligas de titânio apresentam uma excelente combinação de propriedades, tais como alta resistência mecânica, baixa densidade, estabilidade a altas temperaturas, alta resistência à corrosão, além de boas características de biocompatibilidade (ZHU, 2003; GEETHA, 2009). A crescente demanda por materiais leves se concentra nas ligas de titânio, as quais são largamente utilizadas em componentes estruturais em aviões, materiais esportivos, indústria de veículos e biomateriais (SUMIDA; KONDOH, 2005; GEETHA, 2009). O uso das ligas de titânio em altas temperaturas e em biomateriais se encontra descrito a seguir.

4.5.1. Para altas temperaturas

Como as ligas de titânio apresentam uma significativa resistência específica a altas temperaturas, muitas pesquisas relacionadas a essas ligas são direcionadas ao aumento da mesma. Apenas à temperatura abaixo de 300°C, os plásticos reforçados com fibra de carbono possuem uma resistência específica maior do que as ligas de titânio (DAI *et al.*, 2016).

No titânio, os elementos de liga tendem a estabilizar a fase α hexagonal compacta de baixa temperatura ou o alotrópico de temperatura mais alta, a fase β cúbica de corpo centrado. As ligas de titânio para aplicações aeroespaciais contêm elementos estabilizadores α e β em várias proporções dependendo da aplicação e, portanto, das propriedades mecânicas necessárias. Para otimizar completamente as propriedades mecânicas, as ligas de titânio são trabalhadas para controlar a microestrutura - tamanho, forma e dispersão das fases β e α (EYLON *et al.*, 1984).

Essencialmente, três diferentes métodos têm sido adotados para a melhoria da resistência a altas temperaturas: o desenvolvimento de ligas quase- α convencionais, de elementos de dispersão para reforço e de ligas de aluminato de titânio baseadas em compostos intermetálicos (LEYENS; PETERS, 2003).

Para melhorar o comportamento em altas temperaturas de ligas de titânio convencionais quase-alfa, estudos demonstraram que a adição de apenas 0,1% de Si aumentaria significativamente a resistência à fluência. Uma possível explicação é que em altas temperaturas, o silício se precipita como silicetos e assim, dificulta o

movimento de discordância. Outra maneira de se aumentar a resistência à fluência é o processamento por solidificação rápida, que proporciona a incorporação de dispersantes estáveis baseados em metaloides ou metais de terras raras (Er_2O_3 , TiB e Y_2O_3) dentro da liga de titânio (LEYENS; PETERS, 2003).

Com o aprimoramento do desempenho da aviação e o aumento da relação peso/empuxo de motores de aeronaves, ligas de titânio e aluminetos de titânio são atraentes por serem leves. Atualmente, essas ligas representam um terço do peso dos motores de aeronaves modernas e são o segundo material de motor mais utilizado após as superligas a base de níquel (DAI *et al.*, 2016). O titânio é resistente à oxidação devido a uma fina camada de TiO_2 que se forma espontaneamente quando uma superfície limpa é exposta ao ar. No entanto, a temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, esta resistência à oxidação é perdida. Este efeito proíbe a aplicação de ligas de titânio em ambientes de alta temperatura e em turbinas a gás, para as quais são, de outro modo, perfeitamente adequadas (TEGNER *et al.*, 2015).

Estudos envolvendo ligas de silicato de Nb foram desenvolvidos devido à uma maior capacidade de resistência à temperatura e uma densidade reduzida, podendo assim substituir as superligas à base de níquel para aplicações aeronáuticas e aeroespaciais. Nestes compostos, o intermetálico duro e frágil Nb_5Si_3 (e/ou Nb_3Si) proporciona resistência a altas temperaturas, enquanto a fase dúctil Nb_{ss} oferece resistência à temperatura ambiente. Nos últimos anos, a maioria dos estudos se concentrou no desenvolvimento dessas ligas com base no sistema ternário Nb-Ti-Si, que apresenta boas propriedades. No entanto, apresentam baixa tenacidade à fratura à temperatura ambiente e baixa resistência à oxidação a altas temperaturas. Um dos métodos mais utilizados para aprimorar essas propriedades é a adição de outros elementos. No caso da adição de B, pode-se melhorar a resistência à oxidação, a tenacidade à fratura à temperatura ambiente e a resistência em temperaturas elevadas (QIAO; GUO; ZENG, 2017).

4.5.2. Biomateriais

Na área biomédica, o uso do titânio e suas ligas como biomateriais, principalmente como implantes odontológicos e próteses ortopédicas, tem aumentado devido às suas propriedades atrativas tais como excelente

biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade, boa resistência à corrosão e características favoráveis para a integração óssea (CHOE; SAJI; KO, 2009; LIU; CHU; DING, 2004).

Materiais usados para a fabricação de dispositivos médicos implantáveis devem apresentar boas características de biocompatibilidade (local e sistêmica) e a capacidade de contribuir para estimular a integração óssea, quando for o caso. Nesse sentido, materiais com módulos de elasticidade próximos aos dos ossos, com uma superfície porosa podem contribuir para aumentar a integração óssea e minimizar riscos de soltura (na interface metal-implante), revisão e substituição do implante. A baixa resistência à corrosão dos implantes no fluido corporal resulta na liberação de íons metálicos, que causam reações alérgicas e tóxicas (GEETHA, 2009). Além disso, esses detritos podem contribuir para acelerar a ocorrência de mecanismos de desgaste de próteses articulares.

Como o titânio comercialmente puro apresenta um módulo de elasticidade maior que o do osso humano, torna-se importante o desenvolvimento de ligas para a obtenção de ligas com menores valores de módulo de elasticidade para utilização como implantes (CORREA; VICENTE; GRANDINI, 2010). Isso levou ao desenvolvimento de ligas β , que consistem em adições de elementos de liga compatíveis e com um módulo mais próximo do osso (GEETHA, 2009).

As propriedades mecânicas de desgaste e de corrosão de um material estão intrinsicamente ligadas à microestrutura. Com as ligas de titânio, pode-se obter um amplo espectro de microestruturas dependendo da composição da liga e do processamento. Assim, torna-se possível adaptar as propriedades da liga de acordo com requisitos específicos (GEETHA, 2009).

Estudos indicam que a liga Ti-10Si-5B (constituída por $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$) apresenta características de biocompatibilidade (já avaliadas em ensaios in-vitro e in-vivo) e integração óssea superiores à do titânio. Ela apresenta microestrutura similar às ligas de Co-Cr-Mo, do tipo metal-intermetálico, que apresentam uma resistência ao desgaste superior às ligas de titânio contendo os elementos de liga Mo, Nb, Ta e Zr, o que pode aumentar a resistência ao desgaste de dispositivos médicos articulares (KATO *et al.*, 2009). Todavia, deve ser destacada a maior tolerância/biocompatibilidade das ligas Ti-Si-B quando comparada com àquelas das ligas Co-Cr-Mo.

Sobre o efeito do silício na resistência à corrosão de ligas Ti-Si, a formação do óxido mais estável SiO_2 promove uma maior resistência à corrosão do que a formação de TiO_2 (JIANG; DAI; MIDDLETON, 2011).

4.6 CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

A corrosão é um fenômeno destrutivo que resulta da reação química entre um metal ou uma liga metálica e o ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (JONES, 1996; CALLISTER, 2007). Ocorre na interface (material/meio) por meio de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da incorporação de uma espécie química do meio no material (GEMELLI, 2001).

Corrosão contribui para a modificação das propriedades ou da massa do material ao longo do tempo devido aos efeitos ambientais. É a tendência natural dos elementos presentes no material para retornar ao estado termodinâmico mais estável, visto que o processo de corrosão é um processo eletroquímico e segue as leis da termodinâmica. Sob condições controladas, pode ser medido, repetido e previsto (SCHWEITZER, 1996).

Normalmente, os processos de corrosão para os materiais metálicos envolvem transferência de elétrons em soluções aquosas e essas reações são consideradas eletroquímicas. A maioria das reações de corrosão envolve água tanto na fase líquida quanto na fase vapor, processo denominado de corrosão úmida. Até mesmo as reações de corrosão secas (sem água) envolvem transferência de carga em um eletrólito de estado sólido e, assim, também são consideradas como reações eletroquímicas (JONES, 1996; GEMELLI, 2001).

A umidade na presença de sais e poluentes gasosos é considerada como uma solução eletrolítica, ou seja, contém íons. Portanto, ela é condutora de elétrons e é denominada de eletrólito. A corrente elétrica é gerada devido ao transporte de íons na solução (GEMELLI, 2001).

Na corrosão úmida, o material metálico encontra-se em contato com um eletrólito e o fenômeno ocorre na interface. Para alguns materiais, os produtos da corrosão geram filmes finos e compactos que protegem o material do eletrólito e

assim, tem-se duas interfaces: interna (metal/filme) e externa (filme/eletrólito) (GEMELLI, 2001).

Inicialmente, a reação química ocorrida na interface envolve transferência de elétrons de uma espécie para outra, ou seja, ocorrem reações de oxidação e redução entre o metal e o agente oxidante (CALLISTER, 2007; GEMELLI, 2001). Se tratando de metais, esses são tanto agentes como elementos redutores e no caso de ligas, estas são os agentes redutores e o metal ou metais presentes nas mesmas se tratam do elemento redutor (GEMELLI, 2001).

Nesse sentido, o metal sofre oxidação (perde elétrons) e como o local onde ocorre esse processo é chamado de ânodo, essa reação é denominada como reação parcial anódica. Os elétrons gerados são transferidos para uma outra espécie química, normalmente uma solução eletrolítica, ocorrendo assim uma reação de redução ou reação parcial catódica devido ao local em que ocorre ser denominado de cátodo (CALLISTER, 2007).

A reação global do processo envolve a transferência de cargas na interface material/solução, ou seja, transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito (GEMELLI, 2001). A taxa total de oxidação deve ser igual à de redução para que não haja acúmulo líquido de cargas dos elétrons e íons (CALLISTER, 2007).

Segundo Gemelli (2001), a reação em questão faz com que haja a geração ou o consumo de corrente elétrica e, de acordo com a lei de Faraday, a intensidade de corrente é proporcional à velocidade de reação na interface, conforme equações (1) e (2):

$$I_a = nFv_a \quad (1)$$

$$I_c = -nFv_c \quad (2)$$

em que:

I_a = intensidade de corrente anódica

I_c = intensidade de corrente catódica

n = número de elétrons que participam da reação

F = constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$)

v_a = velocidade da reação anódica

v_c = velocidade da reação catódica

Quando se tem $v_a = v_c$, o sistema se encontra em equilíbrio e a soma da corrente total (I_{corr}) que circula é igual a zero, ou seja $I_a = -I_c = I_{corr}$. Portanto, a velocidade de corrosão está associada à velocidade das reações nas interfaces (GEMELLI, 2001).

Em uma célula eletroquímica, a intensidade de corrente também está associada à diferença de potencial (E) entre os dois eletrodos e à resistência (R) dos condutores, conforme equação (3) (GEMELLI, 2001):

$$I = \frac{E}{R} \quad (3)$$

4.6.1 Polarização

Caso um eletrodo metálico em estado de equilíbrio seja perturbado por um processo qualquer, como por exemplo, imposição de um potencial externo ou passagem de corrente elétrica, e o potencial de equilíbrio E_e for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. Já a extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é denominada de sobretensão ou sobrepotencial, sendo normalmente designada por η (CALLISTER, 2007; WOLYNEC, 2003). Assim, se o potencial resultante da polarização for E, então:

$$\eta = E' - E \quad (4)$$

Sendo o valor de η positivo, tem-se uma polarização anódica e para η negativo, uma polarização catódica. As correspondentes sobretensões são designadas por sobretensão anódica (η_a) e catódica (η_c), respectivamente (WOLYNEC, 2003).

Como reações eletroquímicas ocorrem em taxas finitas, o potencial na superfície se torna mais negativo quando há elétrons livres. Isso leva ao acúmulo de elétrons na interface metal/solução esperando para reagir, ou seja, a reação não é

rápida o suficiente para acomodar todos os elétrons disponíveis. Essa mudança negativa no potencial é chamada de polarização catódica (JONES, 2006).

Já a deficiência de elétrons no metal liberada pela interface gera uma mudança de potencial positivo denominado polarização anódica. Conforme a deficiência se torna maior, a tendência pela dissolução anódica também aumenta. Portanto, a polarização anódica representa a força motriz para a corrosão por meio da reação anódica e, assim, o poder de oxidação, ou seja, corrosivo, aumenta quando o potencial na superfície é mais positivo (JONES, 2006).

A polarização relacionada à presença de uma fonte externa pode ser dividida em dois tipos principais, ativação e concentração (CALLISTER, 2007). A polarização por ativação é caracterizada por uma barreira de energia de ativação que limita a taxa de reação, a qual é controlada pela etapa do processo eletroquímico com taxa mais lenta. E na polarização por concentração, as reações são limitadas pela difusão de íons na solução devido à variação na concentração que ocorre entre a área do eletrólito em contato com o eletrodo e o restante da solução (CALLISTER, 2008; GENTIL, 1996).

Para a polarização por ativação, a relação entre a sobretensão η e a densidade de corrente, i , é dada pela Equação (5), denominada Equação de Tafel (CALLISTER, 2008; WOLYNEC, 2003)

$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (5)$$

em que:

η = sobretensão aplicada;

β = constante de Tafel;

i = densidade de corrente resultante da polarização (anódica ou catódica);

i_0 = densidade de corrente de troca do sistema.

A densidade de corrente se refere ao valor da corrente por unidade de área superficial do material que sofre corrosão (CALLISTER, 2007).

Como a velocidade das reações de eletrodo depende do potencial e varia linearmente com a densidade de corrente, para obter uma melhor visualização da

influência da polarização sobre a densidade de corrente, é traçada uma curva de polarização, isto é, uma representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i) (GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003).

As Figuras 8 e 9 ilustram as curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos, e i_c , valores negativos.

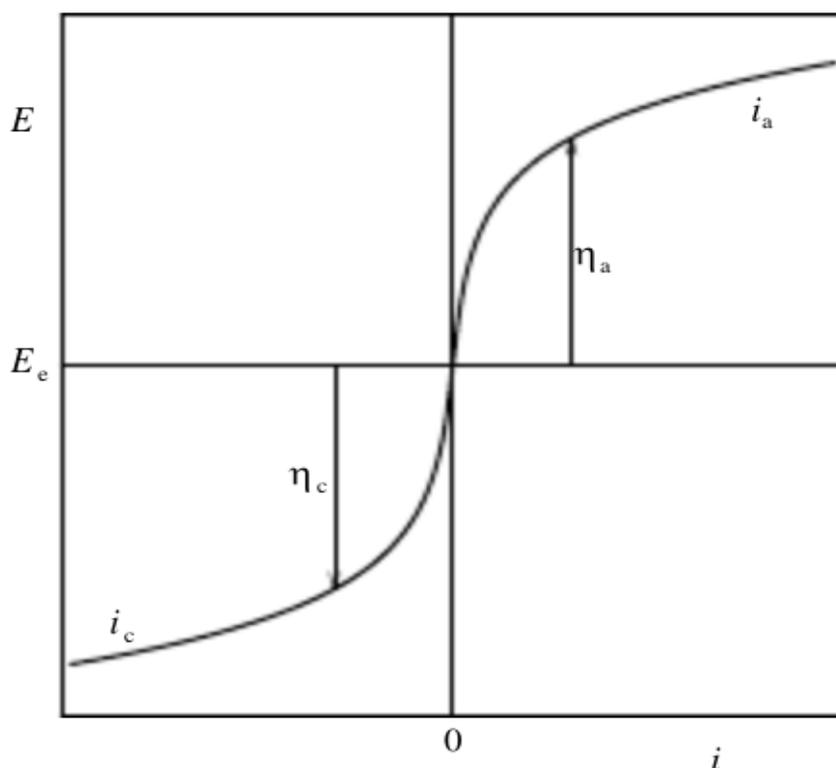


Figura 8 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama em que as i_a é positivo e i_c é negativo. O potencial de equilíbrio (E_e) e a densidade de corrente (i) assumem valor nulo.

Fonte: Wolyneec (2003).

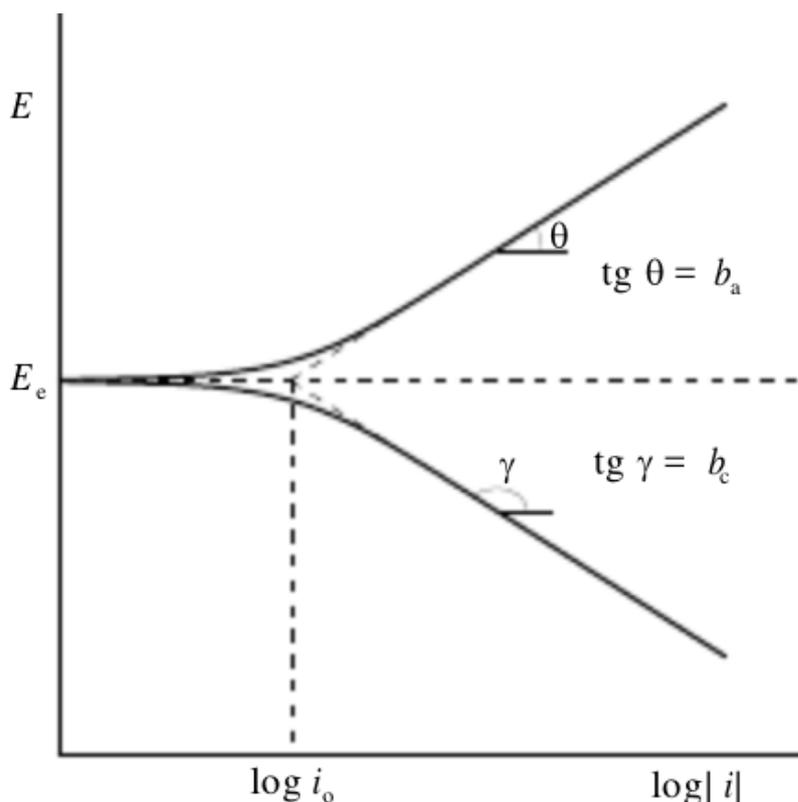


Figura 9 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em função das densidades de corrente em escala logarítmica. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca. Fonte: Wolyneec (2003).

Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, a melhor maneira para representar as curvas de polarização é por um diagrama E vs. $\log |i|$. A vantagem disso é que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é linear. Ainda, é possível obter o coeficiente de Tafel e a densidade de corrente de troca i_0 , pela interseção das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e , onde $\eta = 0$ para $i = i_0$.

4.6.2 Método experimental de polarização potenciodinâmica

O método de polarização consiste em realizar uma eletrólise envolvendo um eletrodo (metal) e o meio (eletrólito). O ensaio pode ser conduzido a partir de potenciais de eletrodo controlados ou de corrente de eletrólise controlada. Com isso, obtém-se uma curva de polarização (GENTIL, 1996).

Os ensaios de polarização podem ser realizados por meio de um galvanostato ou um potenciostato, sendo este último mais favorável para uso em laboratório, devido ao fato do procedimento de ensaio permitir maior controle (GEMELLI, 2001).

Esses instrumentos consistem basicamente em uma corrente estabilizada ou fonte de tensão, à qual são acoplados um amperímetro e um voltímetro de alta impedância, respectivamente (GENTIL, 1996).

Com o potenciostato, controla-se o potencial com relação ao eletrodo de referência e a resposta é dada em função da corrente do sistema, a qual é registrada por meio de um registrador (WOLYNEC, 2003). Há dois métodos envolvendo esse equipamento, o potenciostático e o potenciodinâmico (GENTIL, 1996).

No método potenciostático, é considerada a variação descontínua do potencial de eletrodo (E) e determina-se o valor da variação de corrente (Δi) após a estabilização do potencial. Já no potenciodinâmico, que foi utilizado no presente trabalho, considera-se a varredura contínua do potencial em função do tempo (t) e registra-se a variação de corrente (Δi), que também varia de forma contínua (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização experimentais representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato, o que pode ser útil na investigação de processos corrosivos. Além disso, essas curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de parâmetros eletroquímicos de corrosão, tais como taxa de corrosão e declives de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Na curva de polarização potenciodinâmica, a relação $I = f(E)$ é representada graficamente. O ensaio consiste em realizar uma eletrólise, utilizando-se o metal como eletrodo e o meio cuja interação se deseja estudar como eletrólito. Assim, o metal é conduzido a potenciais de eletrodo controlado, corrente medida em função do potencial e uma velocidade de varredura padronizada (GENTIL, 1996).

Os ensaios eletroquímicos realizados em laboratório são caracterizados por pequenos corpos-de-prova e pela solução, que representa o meio a ser estudado. O material e o meio são colocados na célula de polarização para que as condições reais sejam simuladas. Se tratando do estudo de um processo de corrosão específico, é importante que as variáveis que possam causar algum efeito sobre o processo sejam controladas durante o ensaio, tais como agitação, temperatura e aeração (GENTIL, 1996).

Uma montagem clássica da célula de polarização é a célula a três eletrodos, a qual consiste em um eletrodo de trabalho contendo o corpo de prova, um eletrodo de referência, normalmente de calomelano e um contra-eletrodo, que normalmente é de platina (GEMELLI, 2001; GENTIL, 1996).

4.6.3 Passividade

A taxa de corrosão em alguns metais e ligas envolvendo ferro, níquel, cromo, titânio e cobalto é reduzida acima de um potencial crítico E_p , mesmo com uma força motriz elevada para a corrosão (polarização anódica). Esse fenômeno é denominado de passividade, o qual ocorre devido à formação de um filme protetor que age como uma barreira para a reação de dissolução anódica (JONES, 2006; CALLISTER, 2007).

Nesse sentido, passividade pode ser definida como uma condição de resistência à corrosão, que está ligada à presença de um filme superficial de óxido e/ou hidróxido muito fino sob condições de oxidação com alta polarização anódica (JONES, 2006; GEMELLI, 2001).

A ocorrência desse fenômeno depende do material e do meio no qual o material está imerso, sendo que alguns metais e ligas se passivam ao ar, mas outros sofrem passivação apenas em meios muito específicos (GENTIL, 1996).

Alumínio e silício apresentam um filme estável até mesmo em potenciais característicos de água com pouco oxigênio. Titânio, tântalo e nióbio formam filmes isolantes muito estáveis, resistentes para potenciais muito altos. Ainda, ferros fundidos contendo silício são resistentes em altos potenciais e baixos valores de pH (JONES, 2006). Porém, uma alteração na natureza do ambiente pode causar o retorno do material passivado para seu estado ativo e um dano subsequente a uma película preexistente pode resultar em um aumento substancial da taxa de corrosão (CALLISTER, 2007).

A passivação pode ser expressa em termos das curvas do potencial de polarização em função do logaritmo da densidade de corrente (CALLISTER, 2007). Se tratando de um metal que exibe uma transição ativa-passiva, essa curva terá o formato mostrado na Figura 10.

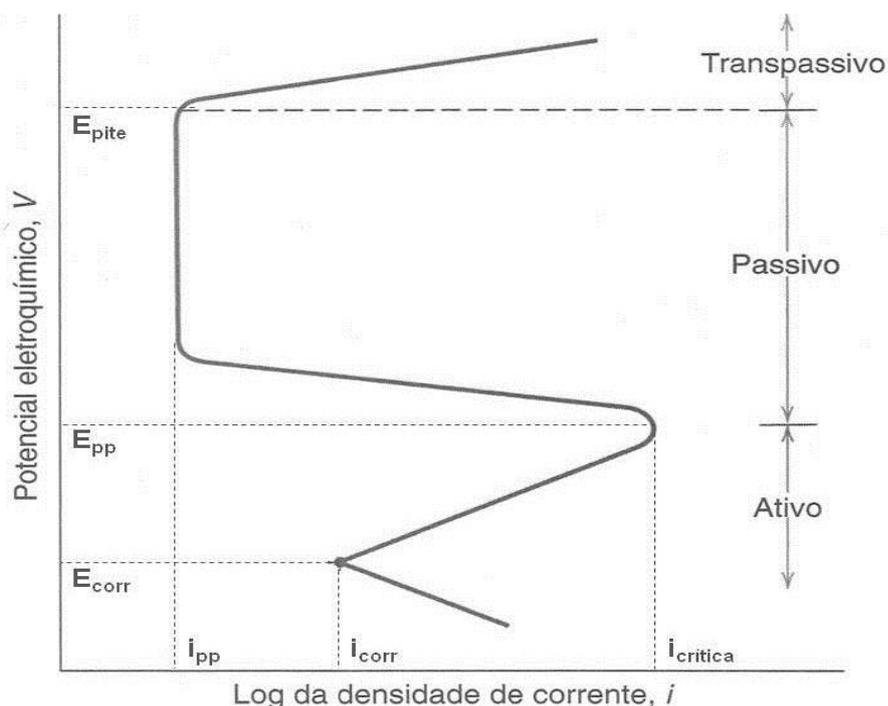


Figura 10 – Curva de polarização esquemática para um metal que exibe transição ativa-passiva. Fonte: Modificada de Callister (2007).

Para valores de potencial mais baixos, dentro da região ativa, o comportamento é linear assim como para os metais que não apresentam passivação, ou seja, ocorre um aumento da taxa de dissolução do metal com a elevação do potencial aplicado (CALLISTER, 2007)

Acima do potencial primário passivo, E_{pp} , o filme passivo se torna estável e a densidade de corrente, que está ligada à taxa de corrosão, se reduz para valores muito baixos na região passiva. Aumentando-se ainda mais os valores de potencial, o filme passivo se rompe e a densidade de corrente aumenta novamente na região denominada transpassiva (JONES, 2006; CALLISTER, 2007).

Em uma solução eletrolítica, a superfície irá atingir um estado de potencial estável, E_{corr} , o qual depende da capacidade e da taxa em que os elétrons podem ser expulsos pelas reações catódicas e anódicas. Conforme o potencial se eleva de E_{corr} até E , a taxa de reação anódica ou taxa de corrosão, que é definida como $\varepsilon_a = E - E_{corr}$, também aumenta (JONES, 2006).

Estudos demonstram que a resistência à corrosão pode ser melhorada drasticamente por uma liga adequada. Isto é possível porque a composição e as propriedades dos filmes passivos dependem da composição da liga. Sabe-se que o filme passivo se adapta às mudanças no potencial ou na concentração de ânions no eletrólito. As propriedades dinâmicas do filme passivo fornecem as condições

adequadas para a alta resistência de aços inoxidáveis e outras ligas a ataques corrosivos (OLSSON, 2003).

4.6.4 Tipos de corrosão

No processo de corrosão, as reações são governadas em um nível atômico. Entretanto, podem ocorrer em regiões localizadas ou em toda a extensão do material exposto, em áreas superficiais uniformes ou como resultado de defeitos microscópicos abaixo da superfície. As formas de corrosão podem ser divididas em: uniforme, galvânica, erosão-corrosão, por pites, em frestas, lixiviação seletiva, intergranular e corrosão sob tensão (SCHWEITZER, 1996; CALLISTER, 2008).

Corrosão uniforme (ou generalizada): está relacionada com uma taxa uniforme de metal perdida ao longo da superfície exposta, sendo uma das formas mais fáceis de medir e prevenir. As taxas de corrosão são normalmente expressas em termos de perda de espessura por unidade de tempo. Esse tipo de corrosão está normalmente associada à perda de metal devido à ligação deste com oxigênio para formar óxidos metálicos, ou escamas, que descasca para retornar à sua natureza metálica, resultando em perda de material.

Corrosão galvânica: ocorre quando dois metais ou ligas de diferentes composições estão ligados eletricamente e expostos a um eletrólito, onde irá existir um potencial elétrico. Essa diferença de potencial irá gerar uma força motriz para a dissolução do material menos nobre (mais eletronegativo), além de reduzir a tendência do material mais nobre sofrer a corrosão.

Erosão-corrosão: atribuída ao movimento de um fluido corrosivo ao longo de uma superfície, que pode ser associado à ação combinada de ataque químico e abrasão ou desgaste mecânico. Como ocorre o aumento da corrosão localizada devido à erosão, pode ocorrer a remoção do filme passivo da superfície.

Corrosão em frestas: ocorre devido à diferença de concentração de íons ou gases dissolvidos na solução eletrolítica e entre duas regiões da mesma peça do metal.

Corrosão por pites: está geralmente associada a outros tipos de mecanismos de corrosão e é caracterizada por uma perda de metal localizada, consistindo na formação de cavidades de pequena extensão e razoável

profundidade na superfície do metal. O início da formação de um pite está associado com a ruptura do filme protetor na superfície do metal e pode ser associado com a geometria do material, o mecanismo do processo de corrosão ou imperfeições do material.

Lixiviação seletiva: ocorre quando um elemento específico é removido da liga devido à uma interação eletroquímica com o ambiente, deixando uma porosidade. O exemplo mais comum é a perda de zinco do latão.

Corrosão Intergranular: está relacionada à corrosão ao longo dos contornos de grão, sendo que essas regiões possuem alta energia devido ao deslocamento dos átomos, além de serem os locais de segregação elementar e de fases secundárias.

Corrosão sob tensão: é específica para certas ligas em ambientes específicos. É desenvolvida como resultado da combinação de um ambiente corrosivo e uma tração aplicada.

4.6.5 Sobre o comportamento em corrosão do titânio e suas ligas

Dentre os tipos de ligas de titânio, aquelas do tipo α e quase- α apresentam uma alta resistência à corrosão, porém possuem limitada resistência mecânica em baixas temperaturas. As ligas $\alpha+\beta$ apresentam maior resistência devido à presença de ambas as fases e suas propriedades dependem da composição, das proporções relativas das mesmas e das condições de processamento da liga. Porém, para aplicações em implantes dentários/ortopédicos; essas ligas apresentam um módulo de elasticidade relativamente alto, que resulta na reabsorção óssea e no afrouxamento do implante (GEETHA, 2009; LIU; CHU; DING, 2004). Já as ligas β possuem alta resistência, boa formabilidade e alta dureza, além de apresentarem um módulo de elasticidade baixo combinado a uma alta resistência à corrosão (LIU; CHU; DING, 2004).

Para a utilização como biomaterial, as ligas do tipo $\alpha+\beta$ e β são as mais comuns, uma vez que possuem módulo de elasticidade mais baixo do que aço inoxidável e ligas Ti-6Al-4V, além de maior resistência mecânica e à fadiga. As ligas do tipo α têm sido utilizadas para a aplicação como implantes na área odontológica, apesar de suas limitações, sendo que atuam em uma região do corpo com intenso

trabalho mecânico e em contato com diferentes substâncias corrosivas (CORREA; VICENTE; GRANDINI, 2010).

Apesar da liga Ti-6Al-4V (%-peso) estar sendo utilizada para a fabricação de diferentes próteses ortopédicas, é bem conhecido que os íons de vanádio e alumínio podem gerar problemas neurológicos, como mal de Alzheimer, e reações adversas nos tecidos em longo prazo. Assim, houve a necessidade do desenvolvimento de novas ligas de titânio (LONG; RACK, 1998; HO *et al.*, 2009).

Estudos realizados por Song *et al.* (1999) relataram que Nb, Zr, Mo e Ta são os elementos de liga mais adequados para reduzir o módulo de elasticidade em ligas β , sem comprometer a resistência mecânica (GEETHA, 2009). Porém, deve-se ressaltar que a resistência à corrosão depende da composição e do ambiente em que a liga será exposta.

As ligas de titânio baseadas no sistema Ti-Mo foram desenvolvidas, porém estudos com animais demonstraram que Mo pode causar reações teciduais graves. Nesse sentido, as ligas de titânio desenvolvidas recentemente para utilização como biomateriais consistem principalmente de Ti, Nb, Ta e Zr, uma vez que esses elementos produzem óxidos essencialmente insolúveis (GEETHA, 2009; LONG; RACK, 1998). Assim, ligas envolvendo a adição exclusiva de elementos biocompatíveis foram desenvolvidas, tais como Ti-13Nb-13Zr e ligas do sistema Ti-Nb-Zr-Ta (LONG; RACK, 1998).

He *et al.* (2016) avaliaram a resistência à corrosão da liga de composição Ti-13Nb-13Zr com e sem recobrimento. A adição de hidroxiapatita apresentou um efeito positivo na resistência à corrosão em solução de fluido corpóreo, visto que o potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga contendo 10% de hidroxiapatita foi de -0,150V, enquanto para a liga sem a adição do recobrimento foi de -0,400V.

Estudos conduzidos por Dai *et al.* (2016) envolvendo a liga Ti-6Al-4V (grau 5) em solução de NaCl demonstraram que o valor da corrente de passivação é de $3,90 \times 10^{-7}$ A/ cm^2 . Após tratamento por fusão seletiva a laser, a corrente de passivação é de $8,41 \times 10^{-7}$ A/ cm^2 , sendo assim, menos resistente à corrosão. Com relação à solução de SBF (Hank's solution), estudos relataram que a liga Ti-6Al-4V apresenta potencial de corrosão de -0,199V quando não é tratada e de 0,003V quando tratada por laser pulsado na melhor condição obtida por Zaveri *et al.* (2008).

Ligas do sistema Ti-Si-N apresentam potencial para aumentar a vida útil das ferramentas de corte devido à alta dureza, baixo coeficiente de atrito e excelente

resistência à oxidação. O teor de silício exerce uma importante influência na estrutura e nas propriedades mecânicas dessas ligas. Com relação ao mecanismo de corrosão, estudos indicaram que a densidade de corrente de corrosão é menor para a liga com maior teor de silício ($2,008 \times 10^{-7}$ A/cm²), indicando uma maior resistência à corrosão (WAN *et al.*, 2016).

Huang *et al.* (2015) estudaram a resistência à corrosão de ligas Ti₄₂Zr₄₀Si₁₅Ta₃ em SBF (Hank's solution) de acordo com a cristalinidade desses materiais. As amostras analisadas apresentaram resultados próximos, com potencial de corrosão em torno de -0,400 V e densidade de corrente de passivação em torno de $6,0 \times 10^{-8}$ A/cm².

Estudos realizados por Jiang; Dai e Middleton (2011) em ligas Ti-Si produzidas por fusão a arco, indicaram que o silício aumenta a resistência à corrosão devido à formação do óxido mais estável SiO₂, quando comparado com TiO₂.

Qiao; Shen e Guo (2015) realizaram estudos de co-deposição de silício e boro em ligas Nb-Ti-Si e demonstraram que a resistência à oxidação é melhorada com esse revestimento.

Com relação à porosidade, estudos realizados por Fojt; Joska e Málek (2013) em ligas Ti-39Nb com diferentes valores de porosidade demonstraram que ocorre uma corrosão localizada para amostras com maior porosidade.

Cui e Shao (2015) realizaram estudos envolvendo ligas Ti-Zr pré-oxidadas termicamente e constataram que a liga Ti-20Zr apresenta maior resistência à corrosão que a liga Ti-40Zr tratada pelo mesmo método, visto que apresentou potencial de corrosão em torno de 0,04V em comparação com 0,05V desta última. Com relação à densidade de corrente de passivação, foi obtido o valor de $2,5 \times 10^{-7}$ A/cm² para as duas composições.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizadas ligas Ti-Si-B envolvendo titânio, silício e boro produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização (convencional ou por SPS). A partir disso, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX) e ensaios de porosidade. Posteriormente, foram submetidas a ensaios de corrosão em três meios distintos (saliva artificial, solução de fluido corpóreo e meio salino), como segue.

5.1 PROCESSAMENTO

As ligas Ti-Si-B foram produzidas a partir de matérias-primas de alta pureza: Ti (>99,7%-peso), Si (99,999%-peso) e B (99,5%-peso). As composições (%at) das ligas utilizadas neste trabalho foram: (1) Ti-8Si-4B; (2)Ti-10Si-5B; (3)Ti-14Si-7B; (4) Ti-20Si-10B; (5) Ti-22Si-11B. As misturas dos pós foram processadas por moagem de alta energia e subsequente sinterização. Para efeito de comparação, foram utilizadas duas rotas distintas de sinterização: (a) método convencional e (b) Spark Plasma Sintering (SPS).

Os processos de moagem das misturas de pós de Ti-Si-B foram produzidos em um trabalho prévio por RAMOS *et al.* (2009) sob atmosfera de argônio em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 usando esferas (12 mm de diâmetro) e vaso (225 mL) de aço inoxidável. Para as ligas sinterizadas pelo método convencional (Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B) e também para uma das ligas sinterizadas por SPS (Ti-22Si-11B (2)), foi utilizada uma velocidade de 150 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 2:1. Para as demais ligas sinterizadas por plasma, a velocidade foi de 200 rpm e a relação de massas esferas-pós de 10:1.

Para a sinterização convencional, as ligas foram tratadas à 1100°C por 4h sob atmosfera de argônio. O processamento por SPS de uma das ligas de composição Ti-22Si-11B (%-at.), caracterizada nesse trabalho como Ti-22Si-11B (2), foi realizado em um equipamento Dr. Sinter type SPS 3.20MK-IV (marca Sumitomo Coal Mining,

Japan) instalado na Universidade do Estado do Colorado (Colorado State University). As amostras foram sinterizadas sob vácuo a 1100°C por 6 minutos, com uma taxa de aquecimento de 200°C por minuto mediante uma carga de carregamento inicial de 10 kN. A partir de 600°C, a carga foi aumentada até atingir 15 kN. As demais composições foram sinterizadas no equipamento marca Fuji Eletronic Industrial Co Ltd, tipo Dr. Sinter Lab TM, modelo SPS-211LX instalado na Universidade Estadual do Norte Fluminense sob as mesmas condições.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a caracterização estrutural das ligas sinterizadas e previamente produzidas por moagem de alta energia, foram utilizadas técnicas de MEV, EDS e DRX, visando identificar possíveis transformações de fases ocorridas durante o processamento destes materiais e contribuir para análise sobre sua densificação.

Imagens de MEV foram obtidas em equipamento Hitachi modelo TM3000, instalado no DEMAR-EEL-USP, usando os detectores nos modos de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, dependendo da necessidade de identificação de poros e das fases formadas nas ligas sinterizadas, respectivamente. Análises por espectrometria de energia dispersiva (EDS-MEV) foram realizadas em termos qualitativos de Ti, Fe e Si (usando padrões eletrônicos) para a identificação das fases existentes nas estruturas formadas em amostras sinterizadas. O ferro foi analisado devido ao material do vaso e das esferas de moagem utilizados nesse trabalho. Para a identificação das fases em produtos sinterizados, as amostras foram embutidas (a quente) em resina fenólica, lixadas (com lixas de SiC, sequencialmente, em granas de 220, 320, 400, 600 e 1200) e polidas com o auxílio de uma suspensão de sílica coloidal.

Os experimentos de difração de raios X das amostras sinterizadas das ligas Ti-Si-B foram realizados em um equipamento de marca Shimadzu, modelo XRD-6000 instalado no DEMAR-EEL-USP, e também em um equipamento de marca PanAnalytical, modelo X'pert Pro instalado na Elfusa Geral de Eletrofusão. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente usando radiação de Cu-K α e um filtro de Ni. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo de difração (2θ) variando de 20 a 80°, passo angular de 0,02° e

tempo de contagem por passo de 2s (para a obtenção de boa relação sinal-ruído). As fases presentes foram identificadas com o auxílio dos dados cristalográficos das fases (dos respectivos sistemas binários) contidas em registros JCPDS e Pearson's Crystal Data. O programa de computador Powdercell também foi utilizado para auxiliar na indexação das fases (NOLZE; KRAUS, 1998).

Medidas de porosidade foram obtidas pelo princípio de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C20-00. Primeiramente, as amostras foram secas em estufa a 100°C por no mínimo 2h, a fim de se determinar a massa seca, D. Após, as amostras foram colocadas em água fervente por 2h, mantendo-as totalmente cobertas com água e não permitindo contato com o fundo do recipiente. Na sequência, foram mantidas imersas na água por um período mínimo de 12 h antes da pesagem. Com isso, foi determinado a massa suspensa, S, de cada amostra e posteriormente, a massa úmida, W, após cada amostra ser levemente seca. Esse procedimento foi realizado com e sem esmalte, a fim de obter a quantidade de poros abertos e fechados.

A partir dos dados acima, foi calculada a porosidade aparente (P,%) de acordo com a equação 1 e a densidade aparente (B) segundo a equação 2.

$$P, \% = [(W-D)/W-S] \times 100 \quad (1)$$

$$B = D/(D-S) \quad (2)$$

5.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

A avaliação da resistência à corrosão desses materiais foi realizada por meio de ensaios de corrosão de polarização potenciodinâmica linear. Os ensaios foram realizados utilizando 3 soluções eletrolíticas distintas: (i) saliva artificial pH = 6,0 (AFNOR S90-701); (ii) 1,5 SBF (Simulated Body Fluid) pH = 7,4 na temperatura de 36,5°C (ISO 23317) e (iii) NaCl 3%.

Nos ensaios, foi utilizada uma célula eletroquímica, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Para as curvas de polarização das ligas sinterizadas convencionalmente, o potencial de corrosão (E) foi variado de -3,0V (ECS) a +3,0 V com passo de 0,001 V e velocidade de varredura de 0,001 V/segundo utilizando um potenciostato Metrohm,

modelo Autolab/PGSTART302, conectado a um computador controlado pelo programa NOVA 1.8 do mesmo fabricante, instalado LABMAT, no ICT-UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas. Já para as ligas sinterizadas por SPS, o potencial de corrosão (E) foi variado de -1,5 V (ECS) a + 3,0 V com passo de 0,001 V e velocidade de varredura de 0,001 V/segundo no mesmo equipamento.

As composições do fluido biológico simulado (ISO 23317) e da saliva artificial (AFNOR S90-701) utilizados nos ensaios de corrosão estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 - Solução 1,5 SBF (ISO 23317) pH = 7,4.

Reagentes	1,5 SBF
NaCl	12,053 g
NaHCO ₃	0,533 g
KCl	0,338 g
K ₂ HPO ₄	0,264 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,467 g
HCl 1,0M	58,5 MI
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,579 g
Na ₂ SO ₄	0,108 g
Tris*	9,177 g
HCl 1,0M	0 a 7,5 MI

Fonte: ISO 23317

Tabela 7 – Saliva artificial AFNOR S90-701 pH = 6,0.

Reagentes	Saliva artificial
Na ₂ HPO ₄	0,26 g
NaCl	6,7 g
KSCN	0,33 g
KH ₂ PO ₄	0,2 g
NaHCO ₃	1,5 g
KCl	1,2 g
HCl 1,0M	0 a 7,5 mL

Fonte: Elagli *et al.* (1993).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguem os resultados e as discussões referentes à microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX), porosidade e avaliação da resistência à corrosão do presente trabalho.

6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Seguem as microscopias realizadas por MEV em sinterização convencional e sinterização por plasma.

6.1.1 Sinterização convencional

As Figuras 11, 12 e 13 se referem às imagens de MEV das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), respectivamente, sinterizadas convencionalmente.

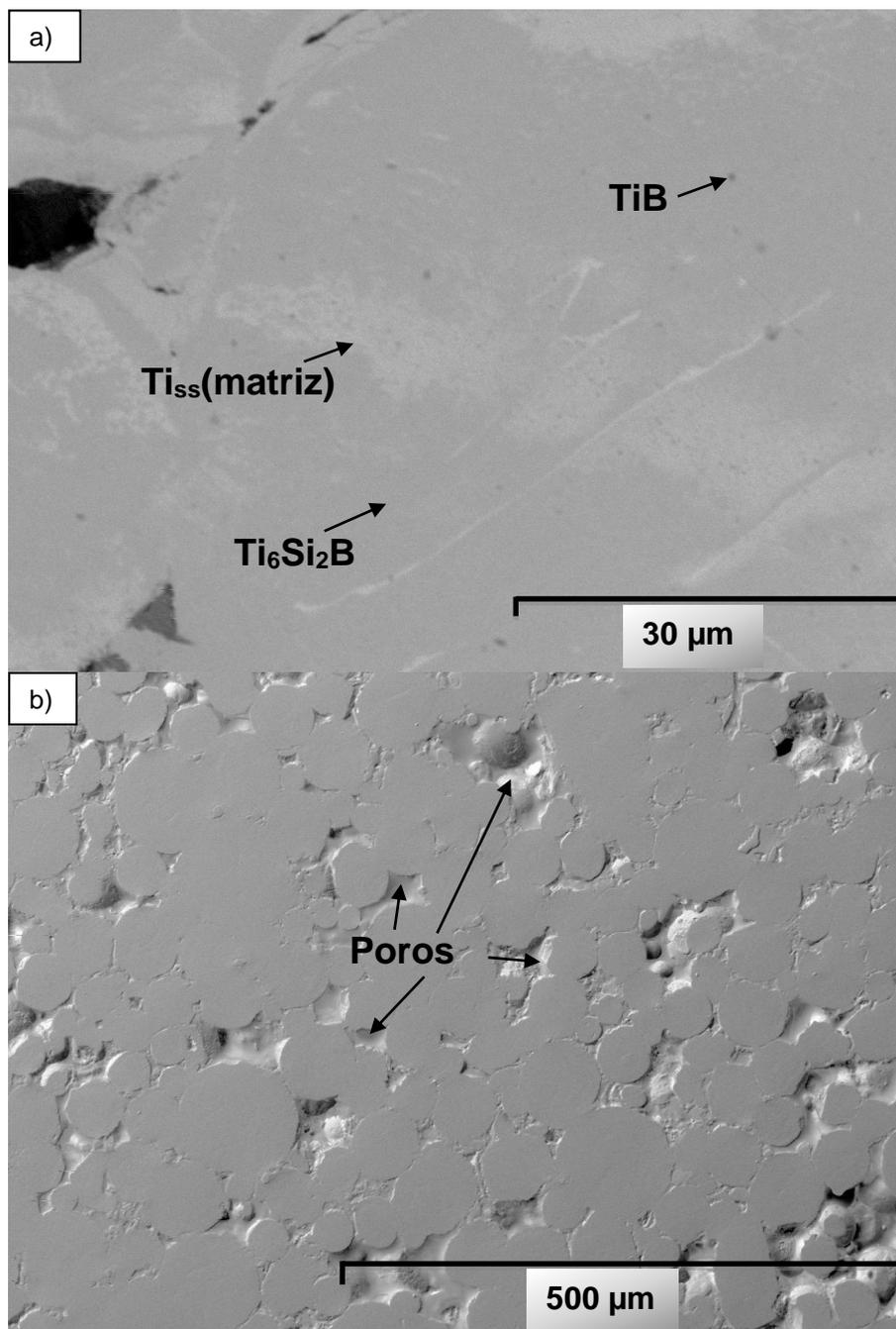


Figura 11 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-10Si-5B:
a) elétrons retroespalhados. b) elétrons secundários.

Fonte: Próprio autor.

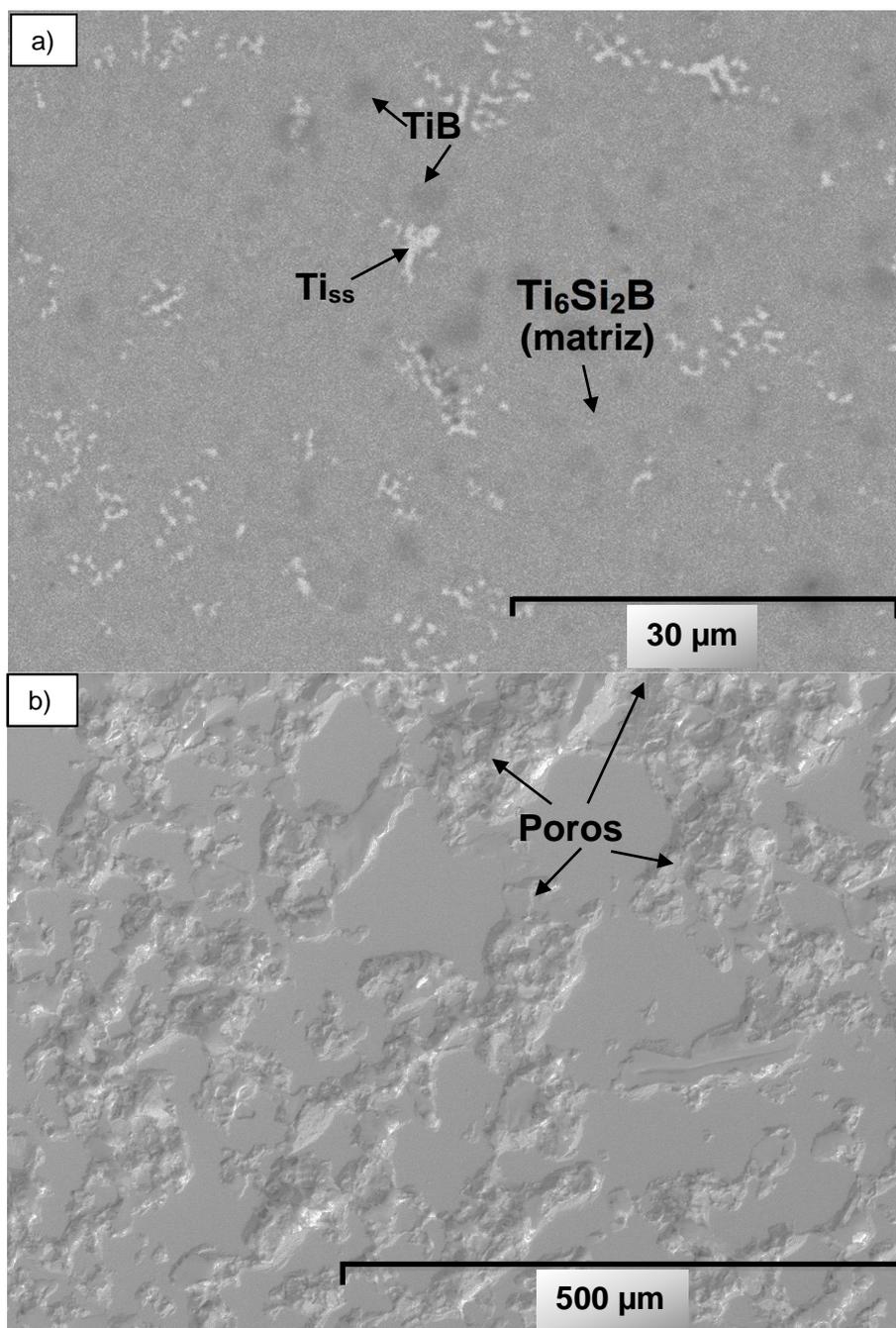


Figura 12 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-20Si-10B:
a) elétrons retroespalhados. b) elétrons secundários.

Fonte: Próprio autor.

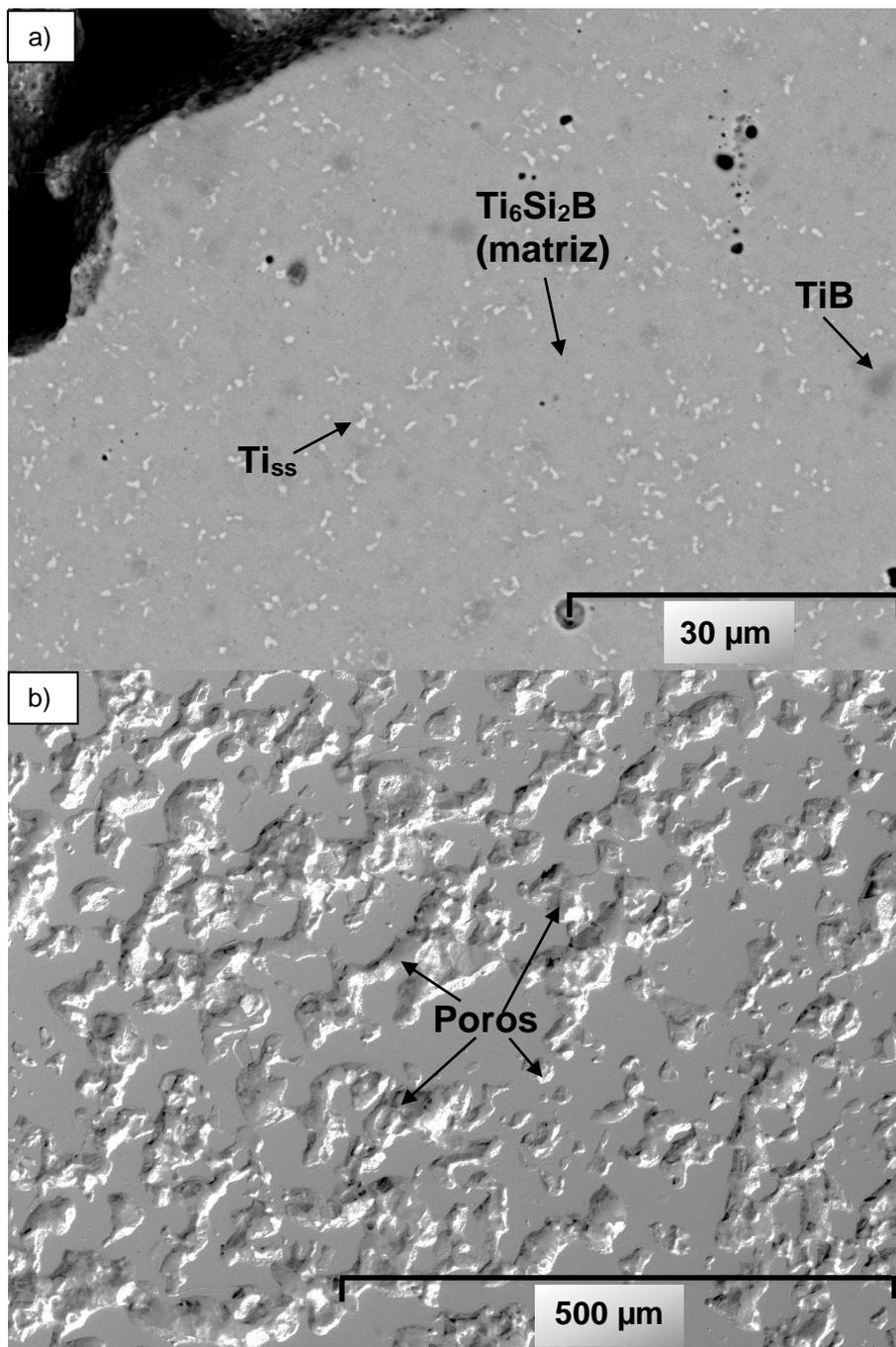


Figura 13 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-22Si-11B:
a) elétrons retroespalhados. b) elétrons secundários.
Fonte: Próprio autor.

Pode ser notado que a amostra contendo maior quantidade de partículas dúcteis apresentou uma maior consolidação; ou seja, a liga Ti-10Si-5B apresentou uma menor quantidade de poros. Os resultados indicaram que a densificação das ligas Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.) foi dificultada pelas maiores quantidades de partículas duras e frágeis presentes nas misturas de pós precursoras.

A Tabela 8 mostra os resultados de EDS das fases formadas nas ligas Ti-

10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), os quais têm confirmada a presença das fases Ti_{ss} e TiB (determinado com base nos contrastes obtidos em imagens de elétrons retroespalhados e na baixa solubilidade de silício no TiB). A fase ternária Ti_6Si_2B foi confirmada apenas nas ligas Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), que apresentam a fase em questão como matriz.

Tabela 8 – Teores de titânio, silício e ferro medidos por microanálise via EDS das ligas Ti-Si-B sinterizadas convencionalmente.

Ligas (% at.)	Fases	Ti (% at.)	Si (% at.)	Fe (% at.)
Ti-10Si-5B	Ti_{ss} (matriz)	$99,35 \pm 0,24$	$0,82 \pm 0,18$	$0,46 \pm 0,12$
Ti-20Si-10B	Ti_6Si_2B (matriz)	$71,48 \pm 0,80$	$28,52 \pm 0,80$	0,00
	Ti_{ss} (precipitado)	$89,33 \pm 0,22$	$10,13 \pm 0,15$	$0,53 \pm 0,07$
Ti-22Si-11B	Ti_6Si_2B (matriz)	$72,26 \pm 0,82$	$27,66 \pm 0,84$	$0,07 \pm 0,02$
	Ti_{ss} (precipitado)	$87,30 \pm 1,29$	$11,43 \pm 0,01$	$1,28 \pm 1,28$

* possível medida de teores da região vizinha de Ti_6Si_2B

Fonte: Próprio autor.

6.1.2 Sinterização por plasma

As Figuras de 14 a 18 se referem às imagens de MEV das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), respectivamente, produzidas por SPS. Quando comparadas com as ligas sinterizadas por processo convencional, pode-se observar que as amostras apresentaram maior consolidação e menor quantidade de poros devido ao método utilizado, SPS. Como esperado, a quantidade de Ti_6Si_2B foi aumentada com o aumento de silício e boro na composição da liga. Em algumas regiões, foi também notada a formação de precipitados de TiB.

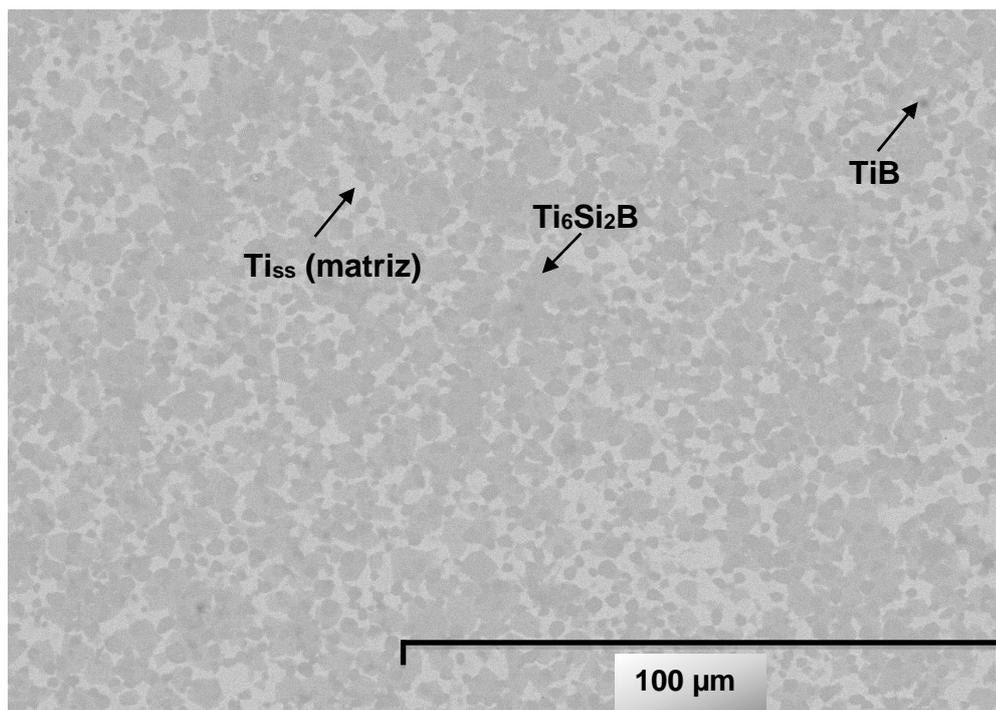


Figura 14 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-8Si-4B.
Fonte: Próprio autor.

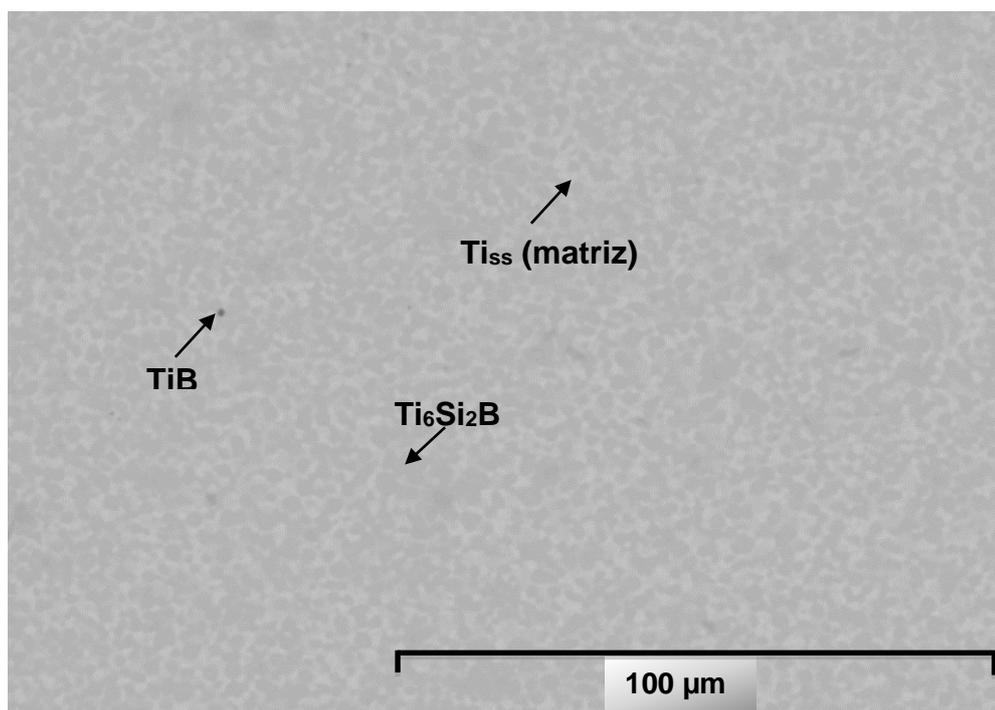


Figura 15 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-14Si-7B.
Fonte: Próprio autor.

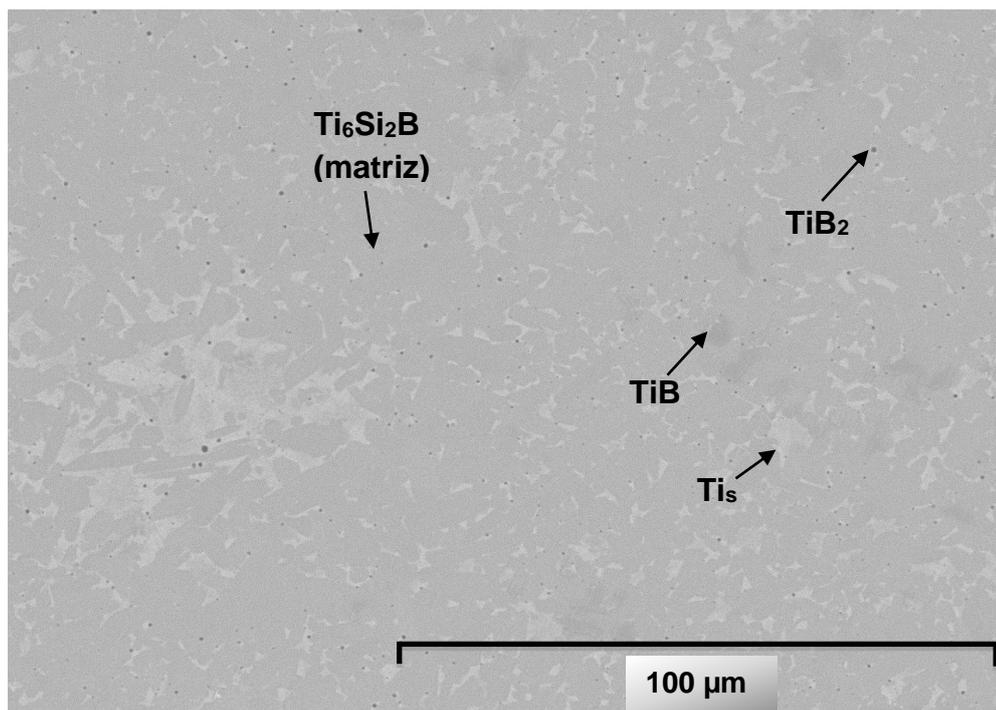


Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-20Si-10B.
Fonte: Próprio autor.

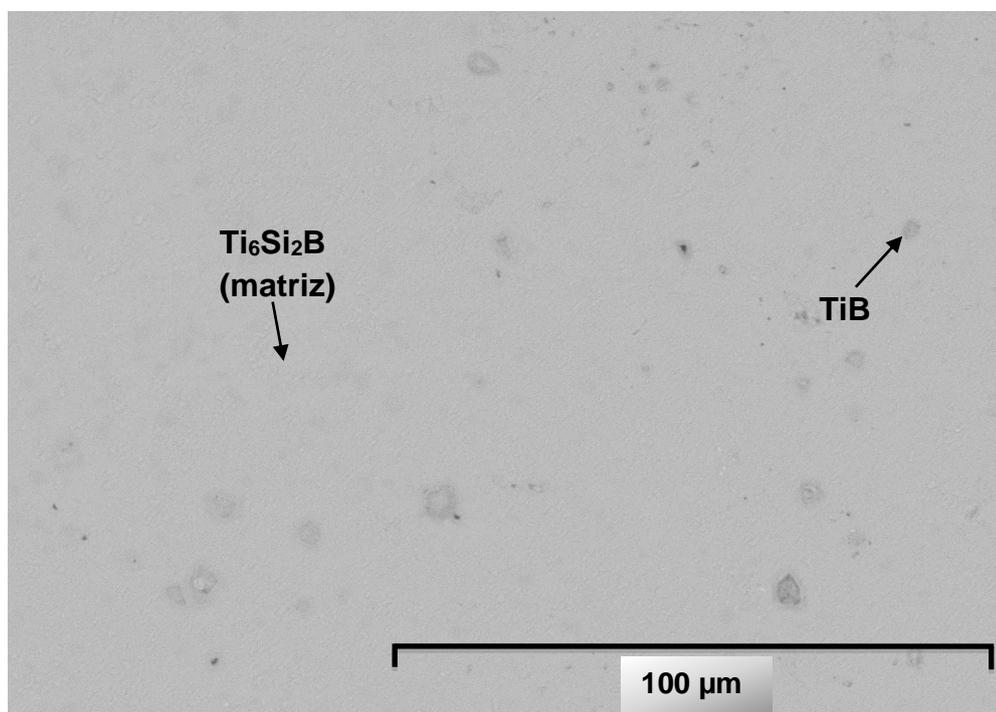


Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-22Si-11B.
Fonte: Próprio autor.

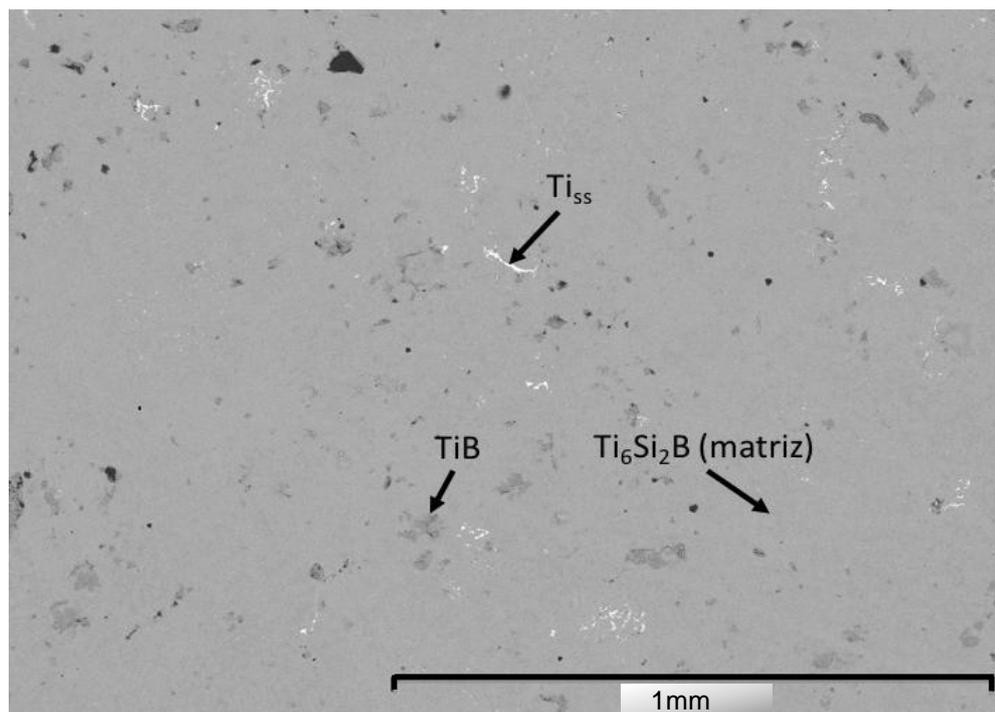


Figura 18 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-22Si-11B.
Fonte: Próprio autor.

A Tabela 9 mostra os resultados de EDS das fases formadas nas ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), os quais têm confirmada a presença das fases Ti_{ss}, Ti₆Si₂B e de TiB. Este último determinado com base nos contrastes obtidos em imagens de elétrons retroespalhados e na baixa solubilidade de silício no TiB. Os teores de Si/Fe do Ti e Ti₆Si₂B variaram entre 2,5-5,4/0,2-0,5 e 20,1-27,6/0,2-2,6, respectivamente. No caso do T_{iss} (ss – solução sólida), teores maiores de Si e acima do seu limite de solubilidade sólida foram medidos devido a suas dimensões serem pequenas (< 3 μm de diâmetro) e localizadas próximas do Ti₆Si₂B.

Tabela 9 – Teores de titânio, silício e ferro medidos por microanálise via EDS das ligas Ti-Si-B consolidadas por SPS.

Ligas (% at.)	Fases	Ti (% at.)	Si (% at.)	Fe (% at.)
Ti-8Si-4B	Ti ₆ Si ₂ B (precipitado)	79,61 ± 0,13	20,24 ± 0,08	0,15 ± 0,05
	Ti _{ss} (matriz)	96,49 ± 0,06	2,67 ± 0,02	0,84 ± 0,04
Ti-14Si-7B	Ti ₆ Si ₂ B (precipitado)	78,94 ± 0,20	20,68 ± 0,34	0,38 ± 0,17
	Ti _{ss} (matriz)	94,19 ± 0,08	5,38 ± 0,04	0,52 ± 0,04
Ti-20Si-10B	Ti ₆ Si ₂ B (matriz)	75,33 ± 0,77	23,51 ± 0,99	1,15 ± 0,41
	Ti _{ss} (precipitado)	83,16 ± 1,29	8,59* ± 0,75	8,24 ± 0,84
Ti-22Si-11B (1)	Ti ₆ Si ₂ B (matriz)	72,51 ± 1,74	27,49 ± 1,74	0,00
	Ti _{ss} (precipitado)	87,55 ± 0,92	12,45* ± 0,92	0,00
Ti-22Si-11B (2)	Ti ₆ Si ₂ B (matriz)	72,63 ± 3,23	27,37 ± 3,23	0,00
	Ti _{ss} (precipitado)	93,44 ± 2,82	3,99 ± 0,25	2,56 ± 2,56

* possível medida de teores da região vizinha de Ti₆Si₂B

Fonte: Próprio autor.

6.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

6.2.1 Sinterização Convencional

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), previamente moídas e tratadas termicamente à 1100°C por 4 h. Picos de Ti_{ss}, Ti₅Si₃, Ti₆Si₂B e B foram identificados no DRX da liga Ti-22Si-11B (%-at.). Picos de TiB, ou outro boreto qualquer, não foram identificados, provavelmente devido à quantidade limitada nas amostras. Porém, foi identificado a presença de boro com característica amorfa, sugerindo que a microestrutura de equilíbrio não foi atingida e que provavelmente foi devido às condições utilizadas para moagem (baixa velocidade e baixa relação esferas/pós). Para a liga Ti-20Si-10B, também foram indexados picos de Ti_{ss}, Ti₅Si₃, Ti₆Si₂B, com exceção apenas do boro. No caso da liga Ti-10Si-5B (%-at.), foram indexados os picos principais de Ti_{ss} e Ti₆Si₂B.

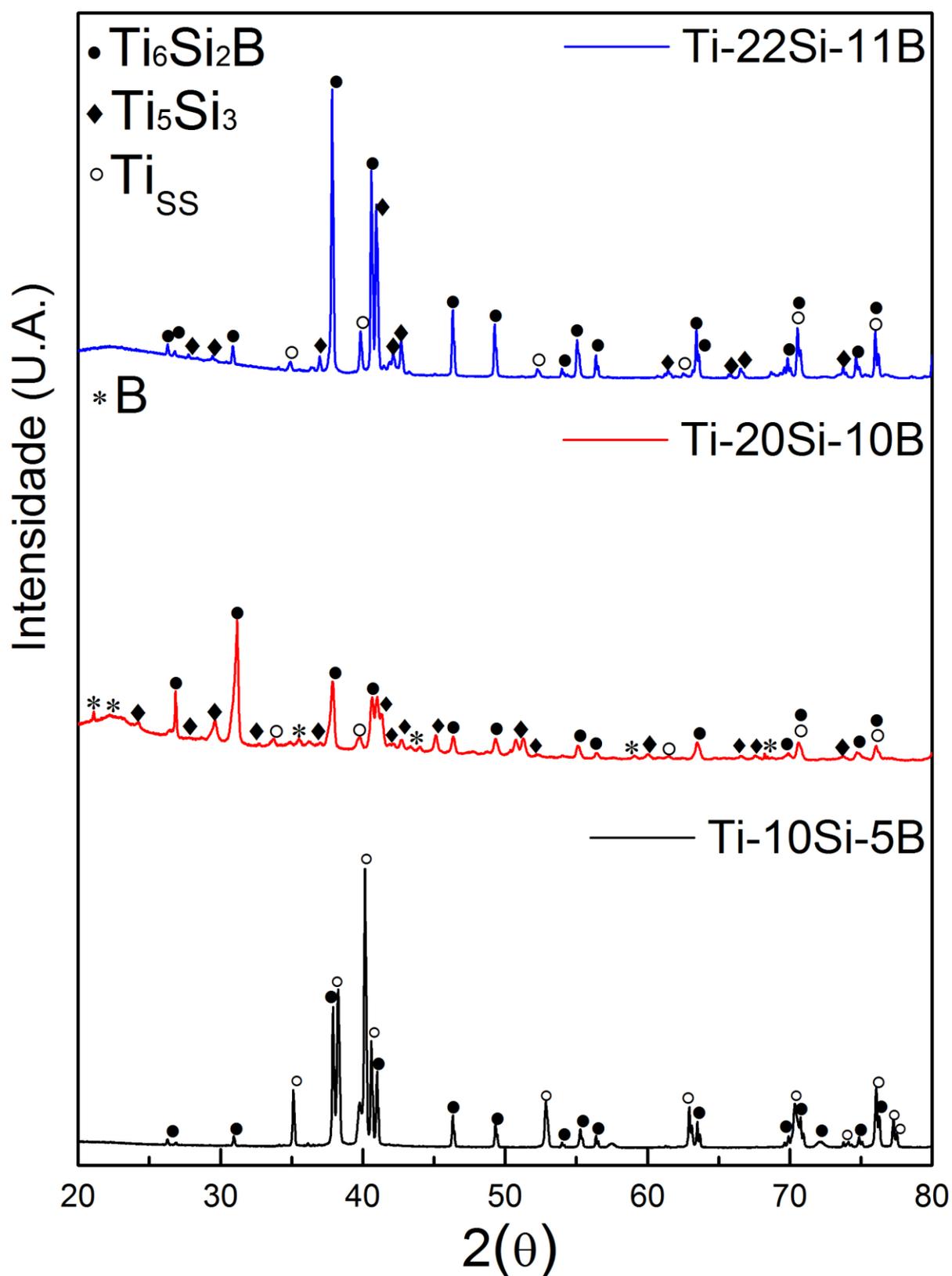


Figura 19 – Difractogramas de raios X de ligas Ti-Si-B previamente moídas e sinterizadas convencionalmente.

Fonte: Próprio autor

6.2.2 Sinterização por plasma

A Figura 20 mostra o difratograma de raios X das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.) previamente moídas e sinterizadas por SPS. A fase ternária e as principais fases do sistema foram indexadas para todas as composições, o que pode ser associado às melhores condições de moagem.

Para a liga de composição Ti-22Si-11B, picos intensos de Ti_6Si_2B foram identificados, além de outros minoritários de Ti_5Si_3 . Para as demais composições, os principais picos de Ti_{53} e Ti_6Si_2B foram indexados, além de picos de TiB e alguns de TiB_2 , que foram menos intensos devido sua quantidade limitada na amostra.

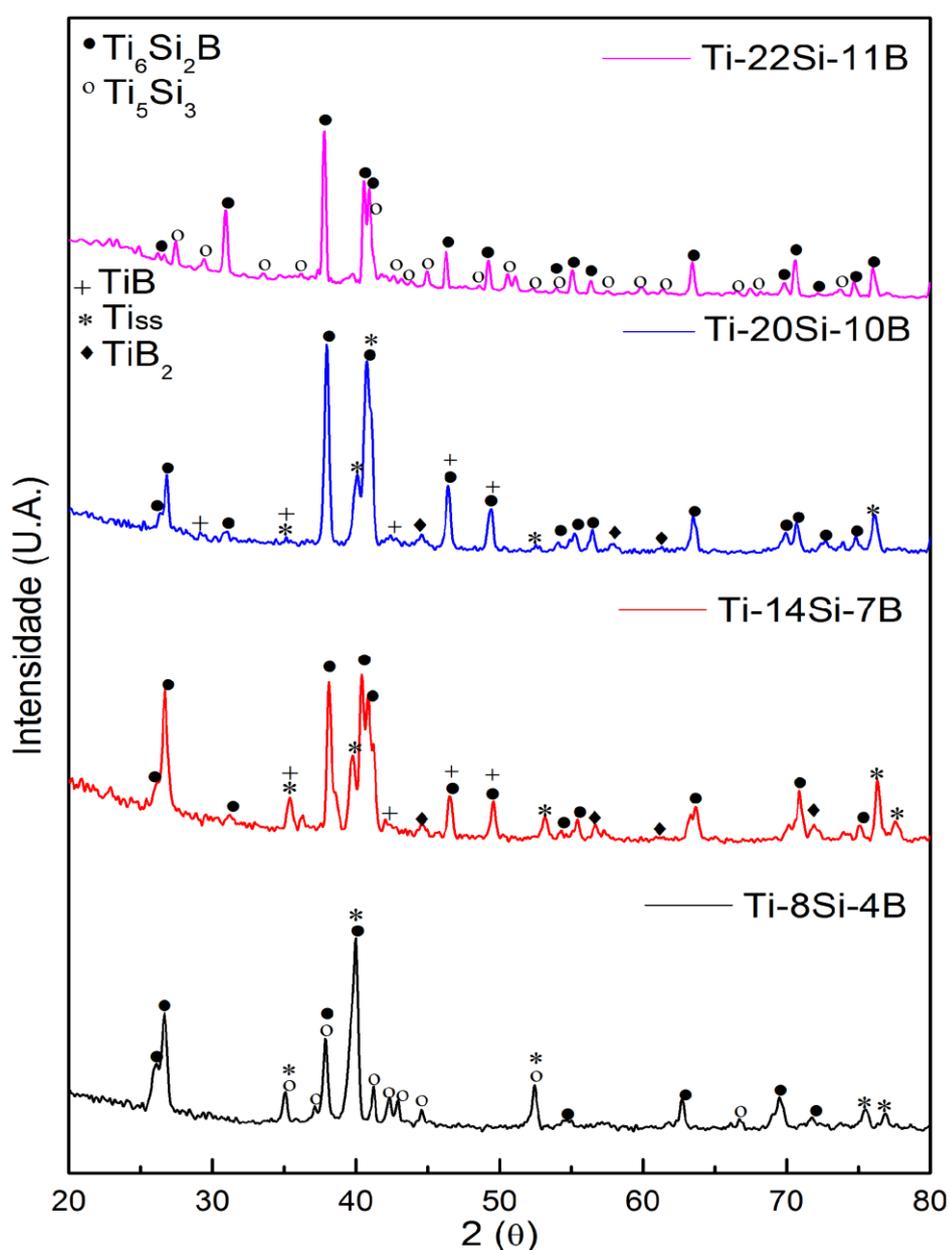


Figura 20 – Difratograma de raios X das ligas Ti-Si-B previamente moídas e sinterizadas por SPS.

Fonte: Próprio autor.

6.3 POROSIDADE

Com o intuito de comparar a porosidade e a densidade aparente entre as composições, bem como entre as formas de processamento, foram realizadas medidas da massa seca, suspensa e úmida das amostras, as quais foram baseadas no princípio de Arquimedes.

Primeiramente, o experimento foi realizado sem uso de esmalte na superfície da amostra para considerar apenas os poros abertos e depois, as amostras foram recobertas com esmalte para que as medidas considerassem os poros fechados, além dos abertos. Os resultados obtidos estão descritos nas Tabela 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 – Valores de porosidade e densidade determinados pelo princípio de Arquimedes sem uso do esmalte.

Sinterização	Condições estudadas sem esmalte	Massa seca (D[g])	Massa suspensa (S[g])	Massa úmida (W[g])	Volume exterior (V[cm ³])	Porosidade aparente (P) (%)	Densidade aparente (B[g/cm ³])
Convencional	Ti-10Si-5B	0,4899	0,3705	0,5255	0,1550	22,9677	3,1606
	Ti-20Si-10B	0,4549	0,3439	0,4911	0,1472	24,5924	3,0903
	Ti-22Si-11B	0,4252	0,3200	0,4604	0,1404	25,0712	3,0285
SPS	Ti-8Si-4B	1,3434	0,9952	1,3501	0,3549	1,8879	3,7853
	Ti-14Si-7B	1,4514	1,0432	1,4586	0,4154	1,7333	3,4940
	Ti-20Si-10B	1,1750	0,8238	1,1815	0,3577	1,8172	3,2849
	Ti-22Si-11B (1)	0,6854	0,4918	0,7047	0,2129	9,0653	3,2194
	Ti-22Si-11B (2)	0,3105	0,2386	0,3109	0,0723	0,5532	4,2946

Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 – Valores de porosidade e densidade determinados pelo princípio de Arquimedes com uso do esmalte.

Sinterização	Condições estudadas com esmalte	Massa seca (D[g])	Massa suspensa (S[g])	Massa úmida (W[g])	Volume exterior (V[cm ³])	Porosidade aparente (P) (%)	Densidade aparente (B[g/cm ³])
Convencional	Ti-10Si-5B	0,4974	0,3843	0,5684	0,1841	23,5198	2,7018
	Ti-20Si-10B	0,4691	0,3603	0,5282	0,1679	24,9553	2,7939
	Ti-22Si-11B	0,4342	0,3201	0,4752	0,1551	26,4345	2,7994
SPS	Ti-8Si-4B	1,3756	0,9278	1,3760	0,4482	7,2959	3,0692
	Ti-14Si-7B	1,4831	1,0139	1,4878	0,4739	7,7020	3,1296
	Ti-20Si-10B	1,1994	0,8212	1,2009	0,3797	7,4006	3,1588
	Ti-22Si-11B (1)	0,7138	0,5085	0,7268	0,2182	20,7560	3,2706
	Ti-22Si-11B (2)	0,3166	0,2386	0,3195	0,0809	3,5847	3,9134

Fonte: Próprio autor.

Os resultados demonstram que a porosidade aumenta conforme é aumentado o teor de silício e de boro na composição da liga. Ainda, mostra que a porosidade é significativamente reduzida com a sinterização por plasma, o que torna a amostra mais densa e mais próxima da densidade teórica, que é de aproximadamente 4,40 g/cm³ (FERNANDES *et al.*, 2012).

Apesar da amostra Ti-22Si-11B (2) ter sido moída sob condições de mais baixa energia comparando-se com a outra amostra de mesma composição, esta apresentou uma menor porosidade e um valor mais próximo da densidade teórica, que pode ser atribuído ao diferente tipo de equipamento utilizado para sinterização.

Para obter a quantidade de poros fechados, calculou-se a diferença entre os valores de porosidade obtidos dos testes com esmalte e sem esmalte. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 12 e indicaram uma maior quantidade de poros abertos para as ligas sinterizadas convencionalmente, enquanto que uma maior quantidade de poros fechados foi encontrado para amostras consolidadas por SPS.

Tabela 12 – Quantidade de poros fechados.

Sinterização	Condições estudadas	
	Condições estudadas	Poros fechados (%)
Convencional	Ti-10Si-5B	0,55
	Ti-20Si-10B	0,36
	Ti-22Si-11B	1,36
SPS	Ti-8Si-4B	5,41
	Ti-14Si-7B	5,97
	Ti-20Si-10B	5,58
	Ti-22Si-11B (1)	11,69
	Ti-22Si-11B (2)	2,98

Fonte: Próprio autor.

6.4 CORROSÃO

6.4.1 Sinterização convencional

As curvas de polarização obtidas em solução de saliva artificial das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.) produzidas por sinterização convencional estão apresentadas na Figura 21, a partir das quais foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (I_{corr}) e densidade de passivação (I_{pass}), mostrados na Tabela 13.

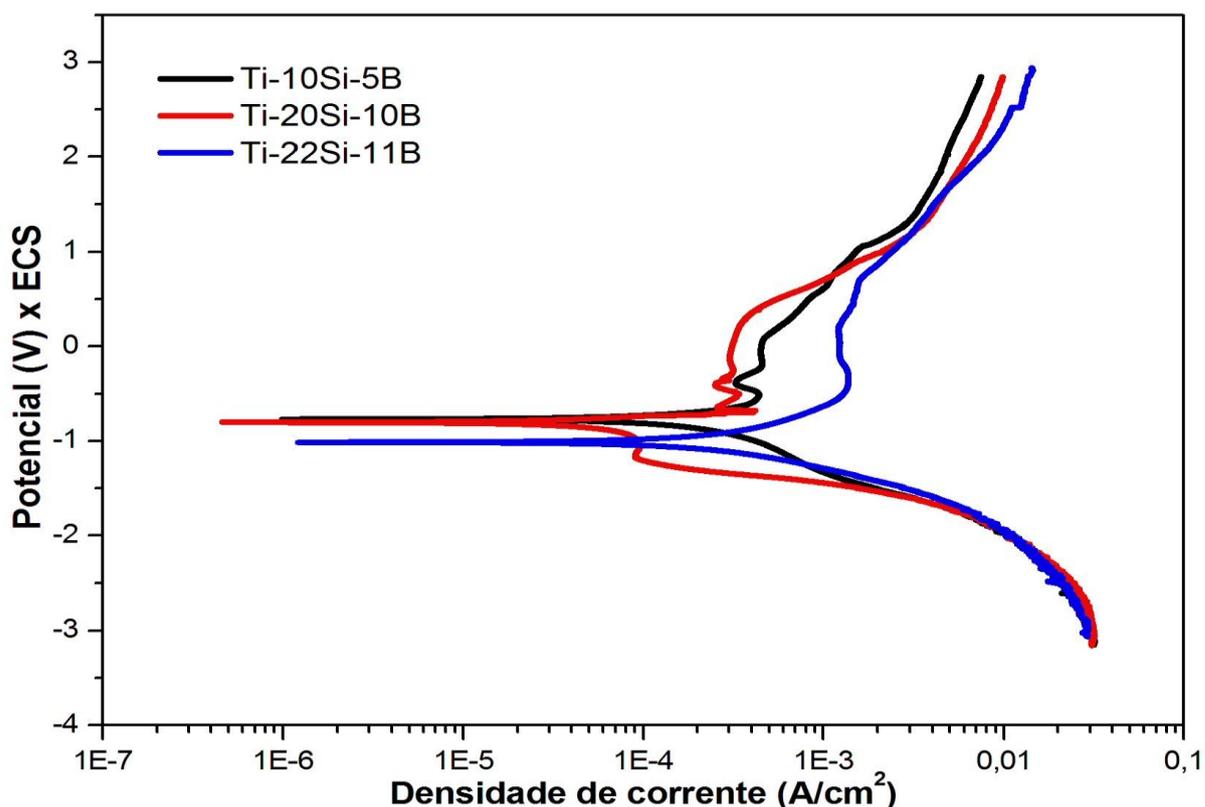


Figura 21 – Curvas de polarização das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas convencionalmente em saliva artificial.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em saliva artificial para as ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas convencionalmente.

Condições estudadas	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{pass} (A/cm ²)
Ti-10Si-5B	$-0,759 \pm 2,31 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4} \pm 3,07 \times 10^{-9}$	$3,74 \times 10^{-4} \pm 1,41 \times 10^{-8}$
Ti-20Si-10B	$-0,977 \pm 1,47 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-4} \pm 8,00 \times 10^{-10}$	$5,41 \times 10^{-4} \pm 1,07 \times 10^{-7}$
Ti-22Si-11B	$-0,927 \pm 6,52 \times 10^{-3}$	$2,81 \times 10^{-4} \pm 9,81 \times 10^{-9}$	$7,60 \times 10^{-4} \pm 2,80 \times 10^{-7}$

Fonte: Próprio autor

Os resultados demonstraram que as ligas com maiores teores da fase ternária, Ti_6Si_2B , iniciam o processo de corrosão primeiro e possuem um valor maior para a densidade de corrente de passivação, diferentemente do esperado devido ao fato dessas ligas possuírem um maior teor de silício. Estudos sobre o efeito do silício na resistência à corrosão em ligas Ti-Si, realizados por Jiang *et al.* (2011), demonstraram que o óxido SiO_2 é mais estável que o óxido de TiO_2 , promovendo maior resistência à corrosão. Porém, deve-se ressaltar que em tal estudo, as amostras foram produzidas por fusão a arco com amostras isentas de poros,

enquanto que neste trabalho foram obtidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização convencional.

Nesse sentido, os resultados obtidos podem estar associados à maior porosidade das ligas Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.), conforme observado nas micrografias por MEV e nos ensaios de porosidade. Tais poros aumentam a área de contato e geram sítios ativos, diminuindo a resistência à corrosão do material. Estudos realizados por Fojt; Joska e Málek (2013) indicaram a ocorrência de uma corrosão localizada em amostras mais porosas para ligas Ti-39Nb.

A Figura 22 representa as curvas de polarização para as ligas em questão em solução de fluido corpóreo (SBF). Com isso, foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (I_{corr}) e a densidade de passivação (I_{pass}), conforme estão mostrados na Tabela 14.

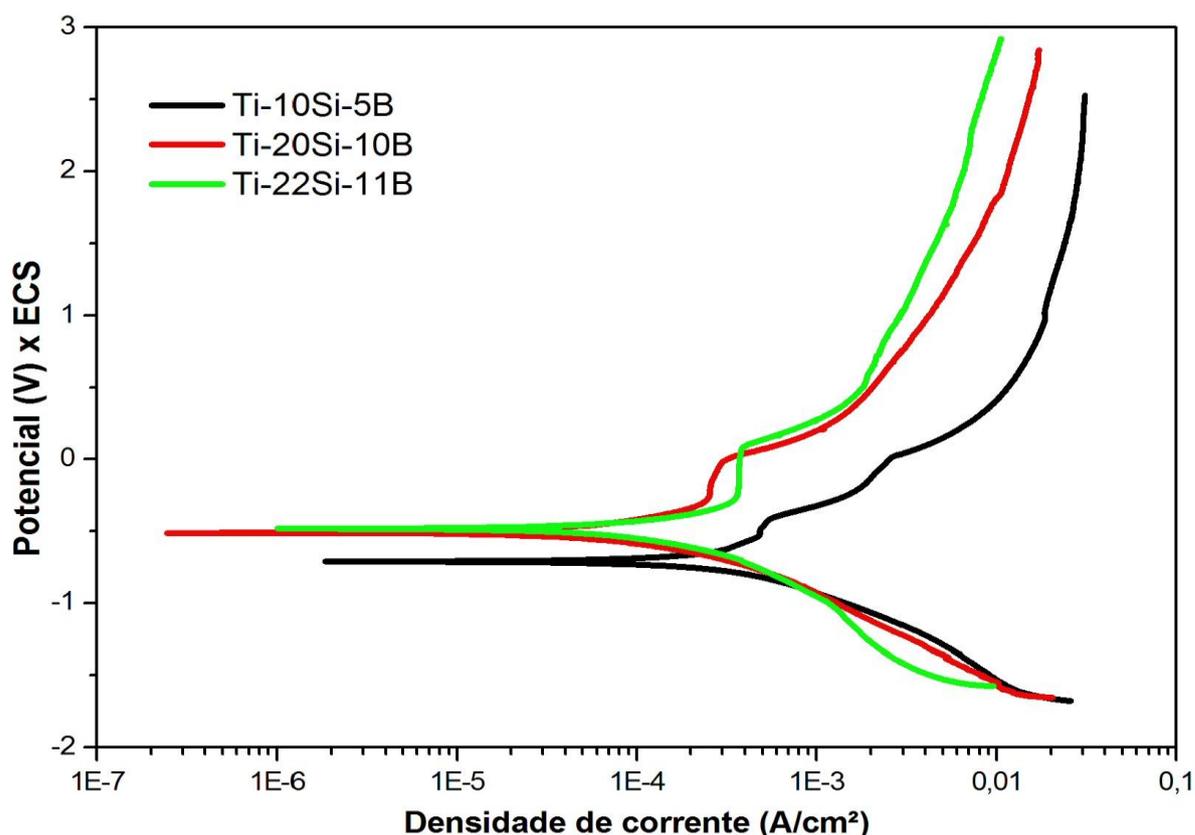


Figura 22 – Curvas de polarização das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas convencionalmente em solução de fluido corpóreo.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em fluido corpóreo simulado (SBF) para as ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas convencionalmente.

Condições estudadas	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{pass} (A/cm ²)
Ti-10Si-5B	$-0,101 \pm 2,11 \times 10^{-3}$	$8,61 \times 10^{-6} \pm 1,15 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{-4} \pm 2,41 \times 10^{-8}$
Ti-20Si-10B	$-0,463 \pm 8,00 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4} \pm 1,65 \times 10^{-9}$	$1,91 \times 10^{-4} \pm 7,44 \times 10^{-9}$
Ti-22Si-11B	$-0,475 \pm 5,78 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-4} \pm 1,10 \times 10^{-9}$	$7,28 \times 10^{-4} \pm 2,77 \times 10^{-7}$

Fonte: Próprio autor.

Os resultados demonstraram que a liga de composição Ti-10Si-5B (%-at.), assim como para a saliva artificial, apresentou maior resistência à corrosão para SBF devido ao maior valor de potencial de corrosão e menor valor para a densidade de corrente de passivação, enquanto a liga Ti-22Si-11B se mostrou menos resistente. Assim, o resultado pode ser novamente associado à porosidade.

As curvas de polarização das ligas Ti-Si-B em solução de NaCl 3% simulando o meio salino estão apresentadas na Figura 23, a partir das quais foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (I_{corr}) e a densidade de passivação (I_{pass}), como estão mostrados na Tabela 15.

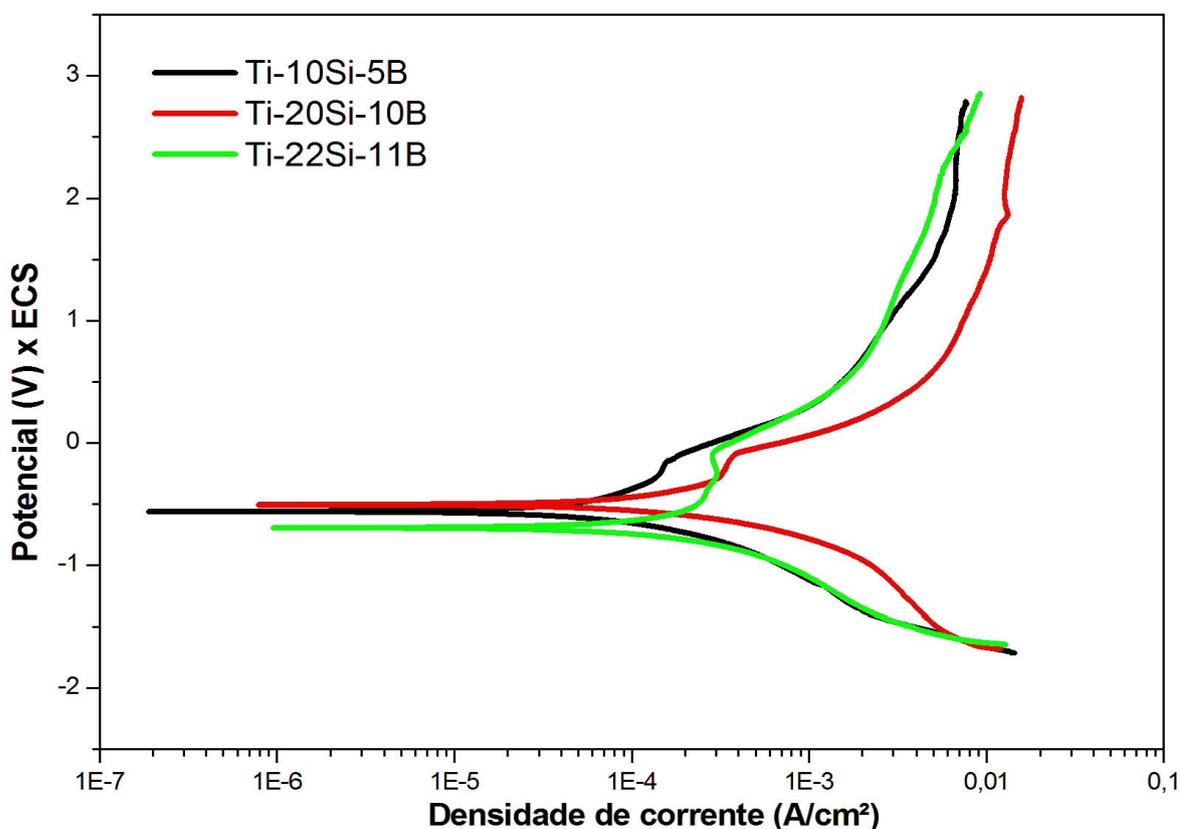


Figura 23 – Curvas de polarização das ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas convencionalmente em solução de NaCl 3%.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em meio salino (NaCl 3%) para as ligas Ti-10Si-5B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas convencionalmente.

Condições estudadas	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm²)	I_{pass}(A/cm²)
Ti-10Si-5B	$-0,469 \pm 7,20 \times 10^{-5}$	$0,81 \times 10^{-4} \pm 5,00 \times 10^{-11}$	$1,32 \times 10^{-4} \pm 1,45 \times 10^{-10}$
Ti-20Si-10B	$-0,451 \pm 2,42 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^{-4} \pm 1,16 \times 10^{-9}$	$3,63 \times 10^{-4} \pm 1,25 \times 10^{-9}$
Ti-22Si-11B	$-0,670 \pm 4,11 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-4} \pm 3,03 \times 10^{-9}$	$2,45 \times 10^{-4} \pm 2,62 \times 10^{-9}$

Fonte: Próprio autor.

As amostras apresentaram resultados próximos, porém novamente podem ser associados à porosidade, tendo em vista que a liga Ti-22Si-11B (%-at.), que possui um teor maior da fase ternária, apresenta uma menor resistência à corrosão.

6.4.2 Sinterização por plasma

As curvas de polarização das ligas sinterizadas por SPS de composição Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (%-at.) e obtidas em solução de saliva artificial estão apresentadas na Figura 24, a partir das quais foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e a densidade de corrente de passivação (I_{pass}), como mostrado na Tabela 16. Ressalta-se que para a composição Ti-22Si-11B, foram utilizadas duas amostras com diferentes porosidades, sendo que a Ti-22Si-11B (2) foi identificada como a amostra com menor porosidade.

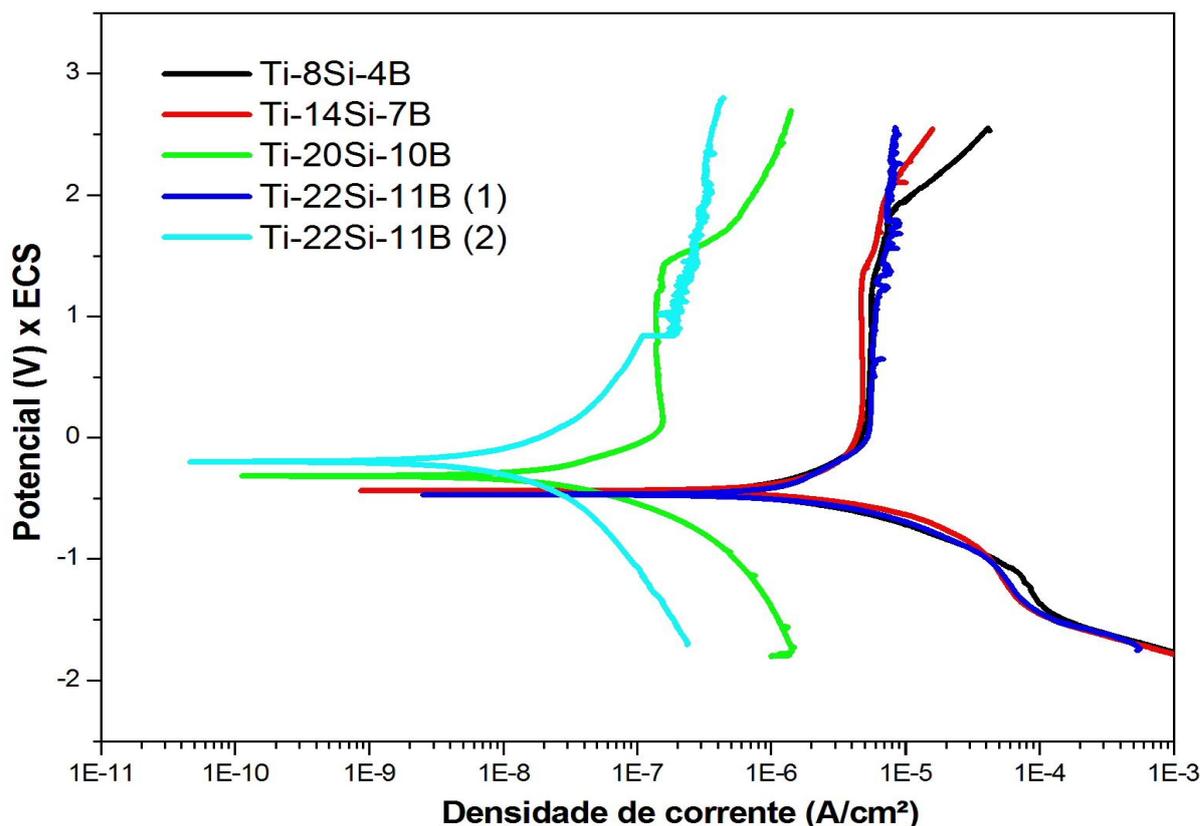


Figura 24 – Curvas de polarização obtidas em saliva artificial das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas por plasma.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em saliva artificial para as ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B, sinterizadas por plasma.

Condições estudadas	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{pass} (A/cm ²)
Ti-8Si-4B	$-0,396 \pm 1,81 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6} \pm 1,28 \times 10^{-15}$	$5,45 \times 10^{-6} \pm 3,61 \times 10^{-13}$
Ti-14Si-7B	$-0,395 \pm 2,00 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-6} \pm 1,28 \times 10^{-14}$	$4,40 \times 10^{-6} \pm 1,25 \times 10^{-15}$
Ti-20Si-10B	$-0,329 \pm 1,86 \times 10^{-3}$	$0,11 \times 10^{-6} \pm 1,78 \times 10^{-14}$	$2,54 \times 10^{-6} \pm 5,78 \times 10^{-12}$
Ti-22Si-11B (1)	$-0,415 \pm 2,88 \times 10^{-4}$	$2,84 \times 10^{-6} \pm 1,82 \times 10^{-12}$	$5,10 \times 10^{-6} \pm 1,62 \times 10^{-13}$
Ti-22Si-11B (2)	$-0,232 \pm 1,27 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-6} \pm 1,63 \times 10^{-12}$	$2,69 \times 10^{-6} \pm 5,40 \times 10^{-12}$

Fonte: Próprio autor

Os resultados indicaram que a liga sinterizada por plasma, de composição Ti-22Si-11B (%-at.) com menor porosidade (2), apresentou maior resistência à corrosão, sendo a última a iniciar o processo de corrosão e com menor densidade de corrente de passivação.

A Figura 25 representa as curvas de polarização para as ligas Ti-Si-B sinterizadas por plasma em solução de fluido corpóreo (SBF), e a Tabela 17 demonstra os respectivos valores do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente (I_{corr}) e da densidade de passivação (I_{pass}).

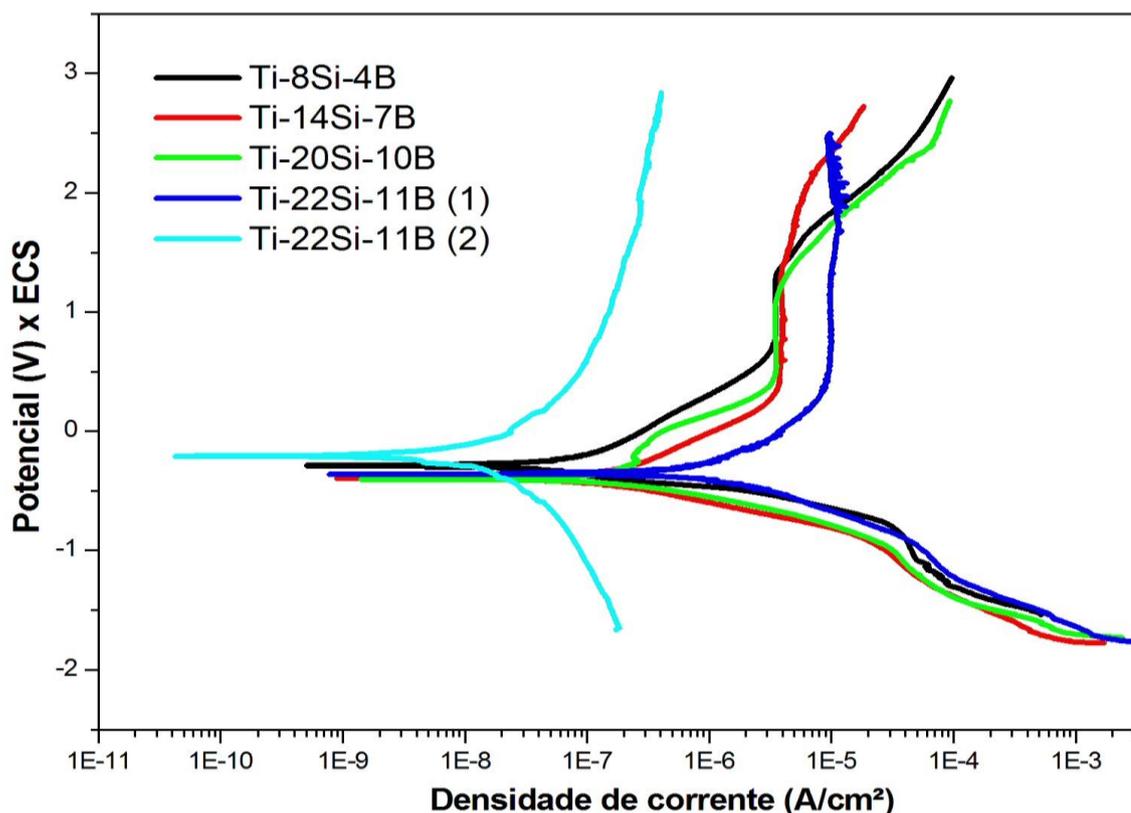


Figura 25 – Curvas de polarização das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas por plasma em SBF.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em solução de fluido corpóreo (SBF) para as ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B.

Condições estudadas	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{pass} (A/cm ²)
Ti-8Si-4B	$-0,339 \pm 1,01 \times 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-6} \pm 3,38 \times 10^{-16}$	$3,65 \times 10^{-6} \pm 3,04 \times 10^{-13}$
Ti-14Si-7B	$-0,329 \pm 1,80 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-6} \pm 1,10 \times 10^{-13}$	$5,72 \times 10^{-6} \pm 8,45 \times 10^{-12}$
Ti-20Si-10B	$-0,327 \pm 1,13 \times 10^{-4}$	$0,15 \times 10^{-6} \pm 7,20 \times 10^{-17}$	$4,72 \times 10^{-6} \pm 2,12 \times 10^{-12}$
Ti-22Si-11B (1)	$-0,451 \pm 3,38 \times 10^{-4}$	$6,82 \times 10^{-6} \pm 1,98 \times 10^{-12}$	$9,25 \times 10^{-6} \pm 4,05 \times 10^{-13}$
Ti-22Si-11B (2)	$-0,258 \pm 3,28 \times 10^{-3}$	$0,02 \times 10^{-6} \pm 5,72 \times 10^{-17}$	$0,08 \times 10^{-6} \pm 2,23 \times 10^{-16}$

Fonte: Próprio autor

Assim como para a solução de saliva artificial, a liga de composição Ti-22Si-11B (2) apresentou um potencial de corrosão maior e uma menor densidade de corrente de passivação com relação às demais, o que está relacionado com a maior quantidade de Ti_6Si_2B presente em sua microestrutura.

As curvas de polarização obtidas em atmosfera salina (NaCl 3%) para as ligas Ti-Si-B sinterizadas por plasma estão representadas pela Figura 26.

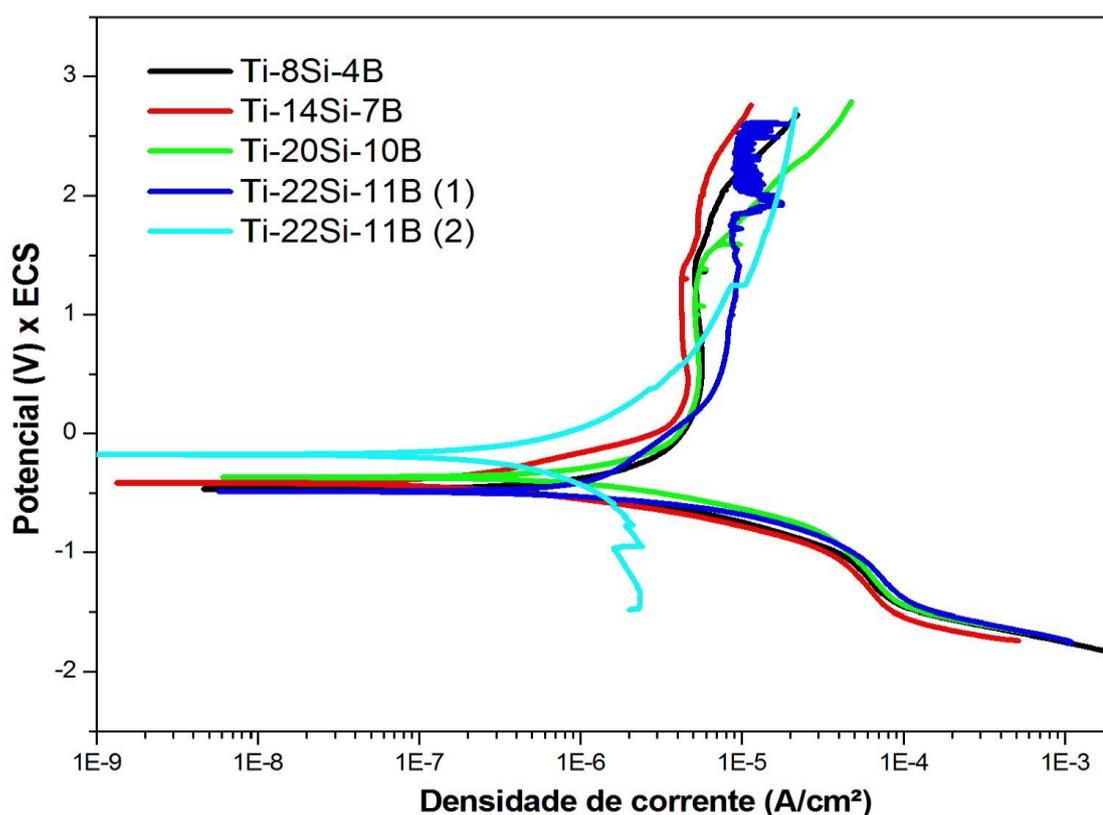


Figura 26 – Curvas de polarização das ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B sinterizadas por plasma em atmosfera salina (NaCl 3%).

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 18 mostra os valores obtidos para o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (I_{corr}) e a densidade de passivação (I_{pass}) e indicaram que a liga de composição Ti-20Si-10B (% at.) apresentou maior resistência à corrosão, porém com resultados próximos da liga Ti-22Si-11B com menor porosidade (2).

Tabela 18 – Parâmetros eletroquímicos obtidos em atmosfera salina (NaCl 3%) para as ligas Ti-8Si-4B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B.

Condições estudadas	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{pass} (A/cm ²)
Ti-8Si-4B	$-0,415 \pm 2,00 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-6} \pm 3,22 \times 10^{-12}$	$4,40 \times 10^{-6} \pm 3,30 \times 10^{-12}$
Ti-14Si-7B	$-0,414 \pm 1,62 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-6} \pm 4,62 \times 10^{-12}$	$3,54 \times 10^{-6} \pm 1,67 \times 10^{-12}$
Ti-20Si-10B	$-0,302 \pm 2,45 \times 10^{-3}$	$0,19 \times 10^{-6} \pm 6,89 \times 10^{-14}$	$3,01 \times 10^{-6} \pm 9,81 \times 10^{-12}$
Ti-22Si-11B (1)	$-0,443 \pm 6,85 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-6} \pm 2,29 \times 10^{-12}$	$13,5 \times 10^{-6} \pm 5,16 \times 10^{-11}$
Ti-22Si-11B (2)	$-0,299 \pm 1,34 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^{-6} \pm 2,00 \times 10^{-11}$	$6,00 \times 10^{-6} \pm 4,99 \times 10^{-11}$

Fonte: Próprio autor

Comparando-se os dois métodos de sinterização, a sinterização por plasma se mostrou mais eficiente para a resistência à corrosão para todos os meios estudados. Nas ligas sinterizadas por SPS, os valores de potencial de corrosão ficaram entre -0,232 e -0,451V, enquanto a densidade de corrente de passivação variou de $0,08 \times 10^{-6}$ a $13,5 \times 10^{-6}$ A/cm².

Ainda, foi demonstrada a influência da composição da liga, especialmente com relação à quantidade da fase ternária, Ti₆Si₂B, tendo em vista que a liga Ti-22Si-11B apresentou melhores resultados quando sua porosidade é reduzida.

Em comparação com outras ligas de titânio recentemente estudadas, as ligas Ti-Si-B apresentam uma maior resistência à corrosão do que a liga Ti₄₂Zr₄₀Si₁₅Ta₃ em SBF, a qual apresentou um valor em torno de -0,400V para o potencial de corrosão e $3,0 \times 10^{-6}$ A/cm² para a densidade de corrente de passivação estudada por (HUANG *et al.*, 2015). Com relação às demais ligas (Ti-6Al-4V, Ti-Si-N e Ti-xZr), apresentaram uma menor resistência, porém com valores próximos, tendo em vista que estas ligas apresentaram uma densidade de corrente de passivação em torno de $2,0 \times 10^{-7}$ A/cm².

7 CONCLUSÕES

7.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As seguintes conclusões foram encontradas a partir da caracterização microestrutural das ligas sinterizadas convencionalmente:

- As micrografias realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que a quantidade da fase Ti_{ss} foi aumentada na microestrutura das ligas Ti-10Si-5B (%-at.) (matriz Ti) e Ti-20Si-10B (%-at.) (Ti_6Si_2B como matriz), enquanto que a amostra contendo maior quantidade de partículas dúcteis apresentou maior consolidação.

- Picos de Ti_{ss} , Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B e B foram identificados no DRX da liga Ti-22Si-11B (%-at.). Picos de TiB, ou outro boreto qualquer, não foram identificados, provavelmente devido à quantidade limitada nas amostras. Porém, foi identificado a presença de boro com característica amorfa, sugerindo que a microestrutura de equilíbrio não foi atingida e que provavelmente foi devido às condições utilizadas para moagem (baixa velocidade e baixa relação esferas/pós). Para a liga Ti-20Si-10B, também foram indexados picos de Ti_{ss} , Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B , com exceção apenas do boro. No caso da liga Ti-10Si-5B (%-at.), foram indexados os picos principais de Ti_{ss} e Ti_6Si_2B .

No caso das ligas consolidadas por SPS, pode-se concluir:

- As imagens de MEV e microanálises por EDS identificaram a presença majoritária de Ti_{ss} e Ti_6Si_2B nas microestruturas das ligas Ti-8Si-4B (%-at.) e Ti-14Si-7B (%-at.), que possuem a matriz de Ti, e também na liga Ti-20Si-10B (%-at.), a qual possui a fase Ti_6Si_2B como matriz. Como esperado, a liga Ti-22Si-11B (%-at.) (Ti_6Si_2B como matriz) apresentou maior quantidade da fase ternária.

- Picos de Ti e Ti_6Si_2B foram indexados nos DRX das ligas Ti-8Si-4B (%-at.) e Ti-14Si-7B (%-at.), além de TiB nesta última. A liga Ti-20Si-10B (%-at.) apresentou picos de Ti, Ti_6Si_2B , TiB e TiB_2 , o que foi confirmado pelo contraste obtido nas micrografias realizadas por MEV. No caso da liga Ti-22Si-11B (%-at.), picos de Ti_6Si_2B e Ti_5Si_3 foram indexados assim como para a liga sinterizada convencionalmente.

- Apesar do tempo limitado para a ocorrência de difusão atômica durante o processamento por SPS, as fases de equilíbrio foram formadas nas ligas Ti-Si-B avaliadas, o que ocorreu devido ao prévio processamento das mesmas por moagem de alta energia reduzindo as distâncias necessárias para a difusão atômica.
- Como esperado, o processo de consolidação por SPS foi mais eficiente para produzir ligas mais densas, a partir da qual a porosidade foi aumentada conforme os teores de Si e B foram aumentados na composição nominal das ligas.

7.2 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ti-Si-B

Para os testes de corrosão relacionados às ligas previamente moídas e sinterizadas convencionalmente, pode-se concluir que a liga Ti-22Si-11B iniciou primeiro o processo de corrosão em relação às demais e apresenta um maior valor de densidade de corrente de passivação, o que foi associado com a alta porosidade apresentada pela liga, aumentando a área de contato, criando sítios ativos e diminuindo assim a resistência à corrosão.

Com relação às ligas sinterizadas por plasma, concluiu-se que a liga Ti-22Si-11B com maior quantidade de Ti_6Si_2B e menor porosidade (2), apresentou maior resistência à corrosão, sendo a última a iniciar o processo de corrosão e com menor densidade de corrente de passivação, apresentando assim maior resistência à corrosão que as demais.

Para todos os meios avaliados (saliva artificial, solução de fluido corpóreo e atmosfera salina), a sinterização por plasma produziu ligas mais resistentes à corrosão.

Com a realização do presente projeto, confirmou-se que com a rota de moagem de alta energia seguido de sinterização por plasma possibilita a obtenção de ligas Ti-Si-B homogêneas, densas e baseadas principalmente no Ti_6Si_2B , com menor quantidade de poros do que quando comparado com os mesmos sinterizados convencionalmente, o que pode contribuir com o conhecimento acadêmico e o desenvolvimento de componentes estruturais para as áreas da saúde e automotiva/aeronáutica/aeroespacial.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em vista dos resultados obtidos e com a finalidade de dar sequência nos estudos do presente trabalho, tem-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- a) Realizar adição de elementos de liga e avaliar as diferenças na microestrutura e na resistência à corrosão das ligas Ti-Si-B.
- b) Revisão das condições de moagem, visando otimizar a homogeneidade química e microestrutural das ligas Ti-Si-B, aumentar a recuperação dos pós e evitar a contaminação por ferro proveniente dos meios de moagem.
- c) Avaliar as propriedades mecânicas das ligas Ti-Si-B através de ensaios de compressão, tração, fadiga e fluência, tendo em vista a informação limitada contida na literatura sobre esses materiais.
- d) Realizar estudos sobre a resistência à oxidação em altas temperaturas das ligas Ti-Si-B.

REFERÊNCIAS

AFONSO, C.R.M.; ALEIXO, G.T.; RAMIREZ, A.J; CARAM, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**. v. 27, p. 908-913, 2007.

ALI, A.-A.; BAUMLI, P.; MUCSI, G. **Mechanical alloying and milling**. University of Miskolc, Hungary. Applied materials science and nanotechnology symposium. 2015. Disponível em:
<http://www.unimiskolc.hu/~microcad/publikaciok/2015/B1_Ali_AIAzzawi.pdf>.
Acesso em: 02 jul. 2017.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C20-00**. Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, 2015.

CABRAL, R. F. *et al.* Síntese e caracterização do compósito Al₂O₃ -YAG e do Al₂O₃-YAG e Al₂O₃ aditivados com Nb₂O₅. **Cerâmica**, v.58, n. 345, p. 14-19, 2012.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2008.

CANDIOTO, K.C.G., NUNES, C.A., COELHO, G.C., SUZUKI, P.A., GABRIEL, S.B. Rapid solidification and phase stability evaluation of Ti-Si-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5263-5268, 2011.

CONRAD, H. Electroplasticity in metals and ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 287, p. 276-287, 2000.

CORREA, D. R. N; VICENTE, F. B; GRANDINI, C. R.. Efeito Do Elemento

Substitucional Na Microestrutura E Dureza De Ligas Do Sistema Ti-Zr Para Aplicação Como Biomaterial. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Cbecimat**, 21 A 25 De Novembro De 2010, Campos Do Jordão, Sp, Brasil.

CUI, W.F.; SHAO, C.J. The improved corrosion resistance and anti-wear performance of Zr-xTi alloys by thermal oxidation treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 283, p.101-107, 2015.

DAI, N.; ZHANG, L-C.; ZHANG, J.; CHEN, Q.; WU, M. Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4 V alloy in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 102, p. 484-489, 2016.

DAI, J.; ZHU, J.; CHEN, C.; WENG, F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 784-798, 2016,.

ELAGLI, K.; TRAISNEL, M.; HILDEBRAND, H.F. Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1769-1774, 1993.

ELLIOTT, I. C.; HACK, G. A. J. **Structural applications of mechanical alloying**. Materials Park, OH: ASM International. 1990, p. 15-24.

EYLON, D.; FUJISHIRO, S.; POSTANS, P.J.; FROES, F.H.. High-temperature titanium alloys - a review. **Journal of minerals, metals and materials society**, v. 36, p. 55-62, 1984.

FERNANDES, B.B.; RAMOS, A. S.; MOURA NETO, C.; MELO, F. C. L.; FERNANDES, P.B. **Estudo das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B confeccionadas por moagem de alta energia e prensagem a quente**. CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 62., 2007, Vitória, ES. São Paulo: ABM, 2007.

FERNANDES, B.B.; RAMOS, A. S.; MOURA NETO, C.; COELHO, G.C.; SUZUKI, P.A. On Ti-18Si-6B and Ti-7.5Si-22.5B powder alloys prepared by high-energy ball milling and sintering. **Materials Research**, v. 15, 2012.

FIRSTOV, S. O.; HORNA, I. D.; HORPENKO, K. O.; BEHA, M. D.; KOVAL, O. YU.; KOTKO, A. V. Structure And Physicomechanical Properties Of Eutectic Ti–Si–X Alloys. **Materials Science**, v. 44, 2008.

FOJT, J.; JOSKA, L.; MÁLEK, J. Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications. **Corrosion Science**, v. 71, 2013.

GAL, J-Y.; FOVET, Y.; ADIB-YADZI, M. About a synthetic saliva for in vitro studies. **Talanta**, v. 53, p. 1103-1115, 2001.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants – A Review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GERMAN, R. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996.

HE, Y.H.; ZHANG, Y.Q.; JIANG, Y.H.; ZHOU, R. Effect of HA (Hydroxyapatite) content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of (Ti-13Nb-13Zr)-xHA biocomposites synthesized by sparkle plasma sintering. **Vacuum**, v. 131, p. 176-180, 2016.

HOLLAND, T.; MUHKERJEE, A. **Spark Plasma Sintering**. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials, 2010, 175-194.

HO, W. F.; CHENG, C. H.; PAN, C. H.; WU, S. H.; HSU, H. C. Structure, Mechanical Properties, and Grindability of Dental Ti–10Zr-X Alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 36-43, 2009.

HUANG, C.H.; LAI, J.J.; WEI, T.Y.; CHEN, Y.H., WANG, X.; KUAN, S.Y.; HUANG, J.C. Improvement of bio-corrosion resistance for Ti₄₂Zr₄₀Si₁₅Ta₃ metallic glasses in simulated body fluid by annealing within supercooled liquid region. **Materials Science and Engineering C**, v. 52, p.144-150, 2015.

KATO, M.K.N., ONARI, E., ARISAWA, E.A.L., SILVA, N.S.DA, RAMOS, A.S. Osseointegration features of orthopedic Ti–10Si–5B implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p.980–986, 2009.

ITO, K.; IHARA, K.; TANAKA, K.; FUJIKURA, M.; YAMAGUCHI, M. Physical and mechanical properties of single crystals of T₂ phase in the Mo-Si-B system. **Intermetallics**, v. 9, p. 591-602, 2000.

JACKSON, M. R. *et al.* A High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. **Journal of Metals**. v. 48, n. 1, p. 39-43, 1996.

JESUINO, G.A. *et al.* Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga Ti-4Al-4V obtida da reciclagem da liga Ti-6Al-4V. **Mat. Res.**, São Carlos , v. 4, n. 2, p. 63-69, 2001.

JIANG, Z., DAI, X., MIDDLETON, H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti-Si alloys. **Materials Science and Engineering B**, v.176, p.79-86, 2011.

JONES, D. A.. **Principles and prevention of corrosion**. 7 ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996.

LAI, M. O.; LU, L. **Mechanical alloying**. Boston, MA: Kluwer Academic Publishing, 1998.

LEITE, D. W. **Obtenção de cermet Ni-ZrO₂ por moagem de alta energia.**

Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2010.

LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys: **Fundamentals and Applications.** Weinheim: John Wiley & Sons, 2003.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R.**, v. 47, p. 49-121, 2004.

LONG, M.; RACK, H. J. Rack Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials.** v. 19, p. 1621-1639, 1998.

LÜTJERING, G. Influence of Processing on Microstructure and Mechanical Properties of ($\alpha+\beta$) Titanium Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 32-45, 1998.

MASSALSKI, T. B. *et al.* Binary Alloy Phase Diagrams, **Metals Park: ASM**, p.387-391, 1986.

MASSALSKI, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. **Metals Park: ASM Internacional**, 1990.

MELLO, G.M.R., **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos.** Tese de Doutorado (2004). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN. S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **Materials Review**, v. 43, p. 101-141, 1998.

NASCIMENTO, W, J. **Sinterização de Cerâmicas multiferróicas nanoestruturadas de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ e Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ Via “Spark Plasma Sintering – SPS”.** Tese de Doutorado (2013). Universidade Federal de São Carlos,

São Carlos.

NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R.; FLORÊNCIO, O.; SCHNEIDER, S. G. Atrito interno em baixa temperatura para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr usadas como biomaterial. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, v. 25, n. 2, 89-91, 2006.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical**. v. 1, n. 1, p. 30-42, 2008.

NOLZE, G.; KRAUS, W, PowderCell 2.0 for Windows. **Powder Diffraction**, v. 13, p. 256, 1998.

NOWOTNY, H. *et al.* Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen. **Mh. Chem. Bd.** v. 91, (H 5), 1960, p. 975-990, 1960.

NUNES, C. A., **Estabilidade de Fases em Ligas Mo-B-Si Ricas em Molibdênio**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R. DONG, Z.; PEREPEZKO, J. H. Liquidus projection for the Mo-rich portion of the Mo-Si-B ternary system. **Intermetallics**. v. 8, n. 4, p. 327-337, 2000.

PARK, J. S.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H. Coating Design for Oxidation Control of Mo-Si-B Alloys. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 11, p. 765-770, 2002.

PATON, N.E.; MAHONEY, M. W. Creep of Titanium-Silicon Alloys. **Metallurgical Transactions A**. v. 7A, 1976.

PENG, Z.; SURYANARAYANA, C.; (SAM) FROES, F.H. Mechanical alloying of Nb-Al powders. **Metallurgical and Materials Transaction A**. v. 27, p. 41-48, 1996.

PEREIRA, W. L. ; RAMOS, E. C. T.; RAMOS, A. S.; SILVA, A. N.; LIMA, F. T. C.; FILGUEIRA, M. High-Pressure Assisted Sintering of Ti-20Si-10B and Ti-10Si-5B Powders. **Materials Science Forum (Online)**, v. 727-728, p. 462-467, 2012.

QIAO, Y.; SHEN, Z.; GUO, X. Co-deposition of Si and B to form oxidation-resistant coatings on an Nb–Ti–Si based ultrahigh temperature alloy by pack cementation technique. **Corrosion Science**. v. 93, p. 126-137, 2015.

QIAO, Y. GUO, X.; ZENG, Y. Study of the effects of Zr addition on the microstructure and properties of Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloys. **Intermetallics**, v. 88, p. 19-27, 2017.

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

RAMOS, E. C. T.; SILVA, G.; RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; BAPTISTA, R. P. Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 363, p. 297-306, 2003.

RAMOS, E. C. T.; SANTOS, D.R.; CAIRO, C.A.A.; HENRIQUES, V. A. R.; RAMOS, A. S. Effect of Composition and Milling Parameters on the Critical Ball Milling of Ti-Si-B Powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 190-194, 2009.

RAMOS, A. S. *et al.* Isothermal section of the Ti-Si-B system at 1250°C in the Ti-TiSi₂-TiB₂ region. **Materials Research**, v. 17, p. 392-396, 2014.

RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYSIV, A.; ROGL, P. Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, v. 12, p. 487-491, 2014.

RAWN, C. J.; SCHNEIBEL, J. H.; HOFFMANN, C. M.; HUBBARD, C. R. The crystal structure and thermal expansion of Mo₅SiB₂. **Intermetallics**, v. 9, p. 209-16, 2001.

RODRIGUES, G.; NUNES, C.A.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C. **Intermetallics**, v. 12, p. 181–188, 2004.

RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Thermal expansion of the Ti_5Si_3 and Ti_6Si_2B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**. v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.

SAKIDJA R.; PEREPEZKO, J.H.; KIM, S.; SEKIDO, N. Phase stability and structural defects in high-temperature Mo–Si–B alloys. **Acta Materialia**, v.56, p. 5223–5244, 2008.

SCHNEIBEL, J. H.; KRAMER, M. J.; EASTON, D. S. A Mo-Si-B Intermetallic Alloy with a Continuous Alpha-Mo Matrix. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 3, p. 217-221, 2002.

SCHWEITZER, P. A. **Corrosion Engineering Handbook**, 1996

SHAH, D. M. *et al.* In-situ Refractory Intermetallic-Based Composites. **Materials Science and Engineering**, p. 658-672, 1995.

SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; SILVÉRIO, D.M.; RAMOS, A. S.; CARDOSO, K.R.; NUNES, C.A. Phase transformations during preparation of Ti_6Si_2B by high-energy ball milling. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. v. 20-21, p. 145-150, 2004.

SILVA, A. N.; SILVA, G., RAMOS, A. S.; PASCHOAL, A. L.; RAMOS, E. C. T.; FILGUEIRA, M. Preparation of $Ti+Ti_6Si_2B$ powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**. v. 14, n. 6, p. 585-591, 2006.

SILVA, G., RAMOS, A. S.; RAMOS, E. C. T. Synthesis of the Ti_6Si_2B compound by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, p. 173-178, 2007.

SONG, Y.; XUA, D.S.; LI, D.; WU, W.T.; GUO, Z.X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Mater Sci Eng A**. v. 74, p. 260:269, 1999. 

SHUM, P.W. ZHOU, Z.F.; LI, K.Y. Enhancement of adhesion strength and tribological performance of pure carbon coatings on Ti-6Al-4V biomaterials with ion implantation pre-treatments. **Tribology International**. v. 40, p. 313-318, 2007.

SUMIDA, M.; KONDOH, K. In-Situ Synthesis of Ti Matrix Composite Reinforced with Dispersed Ti_5Si_3 Particles via Spark Plasma Sintering. **Materials Transactions**, v. 46, p. 2135-2141, 2005.

SUBRAMANIAN, P. R.; MENDIRATTA, M.G.; DIMIDUK, D.M. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications. **Journal of Metals**, v. 48, n.1, p. 33-38, 1996.

SURYANARAYANA, C. **Bibliography on mechanical alloying and milling**. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 1995.

SURYANARAYANA, C. Recent advances in the synthesis of alloy phases by mechanical alloying/milling. **Metals and Materials**, v.2, p. 195-209. 1996.

SURYANARAYANA, C. **Powder metal technologies and applications**. Materials Park, OH: ASM International. 1998. p. 80-90. (*ASM Handbook*, vol. 7)

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**. v. 46, p. 1-184, 2001.

TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**. v. 24, Pages 683-687, 2004.

TEGNER, B.E.; ZHU, L.; SIEMERS, C.; SAKSL, K.; ACKLAND, G.J. High temperature oxidation resistance in titanium–niobium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 100–105, 2015.

TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A. and TOMASI, R.. "Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂. *Cerâmica* [online]. 2007, vol.53, n.325, pp.62-67.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

YANG, J.; WU, J.; HUA, W. Study on mechanical alloying and subsequent heat treatment of the Ti–Si system. **Physica B**. v. 279, p. 241-245, 2000.

ZAVERI, N.; MAHAPATRA, M.; DECEUSTER, A.; PENG, Y.; LI, L.; ZHOU, A. Corrosion resistance of pulsed laser-treated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5022-5032, 2008.

ZHU, J.; WATAZU, A.; SHI, W.; KATO, K.; SONODA, T.; YAMADA, T.; ASAHINA, T. Microstructure and mechanical properties of a rolled Ti-Si-B alloy. *Materials Transactions*, v. 44, p. 1128-1132, 2003.

ZHOU, Y; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina. **Scripta materialia**. v. 48, p. 1631-1636, 2003.