

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CAMPUS POÇOS DE CALDAS

ROBSON LEOPOLDINO FERREIRA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE COMPRESSÃO E DUREZA DE
LIGAS Ti-Si-B COM ADIÇÃO DE Nb VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS**

Poços de Caldas/MG

2019

ROBSON LEOPOLDINO FERREIRA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DE
PROPRIEDADES DE COMPRESSÃO E DUREZA DE LIGAS Ti-Si-B COM ADIÇÃO
DE Nb VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS**

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: Dr. Alfeu Saraiva Ramos
Co-orientador: Dr. Gilbert Silva

Poços de Caldas/MG
2019

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

F383p Ferreira, Robson Leopoldino.

Produção, caracterização microestrutural e avaliação de propriedades de compressão e dureza de ligas Ti-Si-B com adição de Nb visando o desenvolvimento de biomateriais / Robson Leopoldino Ferreira. -- Poços de Caldas/MG, 2019.

101 f. –

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.
Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Sinterização. 3. Materiais biocompatíveis. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

ROBSON LEOPOLDINO FERREIRA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE COMPRESSÃO E DUREZA
DE LIGAS Ti-Si-B COM ADIÇÃO DE Nb VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a 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.

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

Aprovado em: 20 de dezembro de 2019.



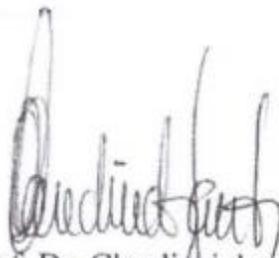
Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Instituição: Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI



Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida e por todas as oportunidades concedidas.

À minha família e namorada, pelo incentivo ao estudo, paciência e compreensão, os quais foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Orientador, Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos, por toda ajuda no meu crescimento acadêmico e profissional, por toda paciência, dedicação e incentivo.

Ao Co-orientador, Prof. Dr. Gilbert Silva, pelo apoio e tempo dedicado nas várias etapas desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcello Filgueira pela ajuda na sinterização por Spark plasma Sintering (SPS),

À Universidade Federal de Alfenas, pela oportunidade de cursar a pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À Universidade Federal de Itajubá, por todos os recursos oferecidos.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), por possibilitar a realização da sinterização por SPS em seu laboratório.

Aos professores e à equipe técnica da UNIFAL.

Aos professores e equipe técnica da UNIFEI.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Não ajunteis para vós tesouros na terra, onde a ferrugem e as traças corroem, onde os ladrões furam e roubam. Ajuntai para vós tesouros no céu, onde não os consomem nem as traças nem a ferrugem, e os ladrões não furam nem roubam. Porque, onde está o teu tesouro, lá também está teu coração.

(Mateus 6:19-21)

RESUMO

O titânio vem sendo amplamente utilizado como biomaterial, principalmente em aplicações ortopédicas e odontológicas, por apresentar uma relação atrativa de resistência mecânica/massa específica, resistência à corrosão e boas características de biocompatibilidade. Estudos recentes têm observado que as ligas compostas por Ti-Si-B, formadas pelas fases Ti+Ti₆Si₂B apresentam boas características de integração óssea e biocompatibilidade, que chegam a ser superiores às apresentadas pelo titânio puro e pela liga Ti-6Al-4V. Pelo fato de não possuírem alumínio em sua composição, essas ligas apresentam menor potencial de toxicidade (local e sistêmica) para aplicações em dispositivos implantáveis. Entretanto, informações sobre as propriedades mecânicas de ligas Ti-Si-B formadas por Ti₆Si₂B ainda são limitadas na literatura. Como a fase Ti₆Si₂B apresenta uma pequena região monofásica, a adição de pequenas quantidades outros elementos como Mo, Nb, Ta e Zr tem sido considerada em ligas Ti-Si-B, de forma a não comprometer sua estabilidade. Assim, este trabalho avalia o efeito da adição de 2 %-atômico de Nb na estabilidade da fase Ti₆Si₂B e nas propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B. Pós elementares foram utilizados para a preparação de ligas Ti-2Si-1B, Ti-6Si-3B, Ti-10Si-5B, Ti-2Nb-2Si-1B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-10Si-5B (%-atômica) através de moagem de alta energia (por 180 minutos) e subsequente spark plasma sintering (SPS) (1150°C, 15 min, 20 MPa). Para minimizar a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio excessiva, foi usada a adição de 5%-massa de parafina vegetal, em relação à massa total de pós a ser processado por moagem de alta energia. As amostras moídas foram caracterizadas por técnicas de granulometria por difração a laser, análise térmica, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a sinterização, as amostras foram avaliadas por DRX, MEV, espectrometria por energia dispersiva (EDS), ensaios de compressão e microdureza Vickers. Parafina vegetal, Ti- α e Si foram identificados nos difratogramas de raios X dos pós de Ti-Nb-Si-B preparados nesse trabalho. A adição de parafina vegetal foi eficiente para minimizar a aderência excessiva das partículas de pós dúcteis durante a moagem. Análises de granulometria por difração a laser dos materiais moídos indicaram que os valores de D₁₀, D₅₀ e D₉₀ variaram entre 43,8-47,8 μ m; 65,7-85,5 μ m e 110,9-144,5 μ m para as misturas de pós de Ti-Si-B e entre 43,3-52,1 μ m; 67,9-88,9 μ m e 117,0-152,1 μ m para Ti-Nb-Si-B avaliadas nesse estudo, indicando que as amostras mais ricas em Si e B apresentaram maiores quantidades de partículas finas devido a maior tendência de ocorrência de mecanismos de fratura durante a moagem. As curvas de TG dos pós moídos indicaram a presença de picos endotérmicos em temperaturas entre 200 e 300°C, o que está relacionado com a decomposição da parafina vegetal durante aquecimento. Independente da adição de Nb, as análises de DRX, MEV e EDS das amostras sinterizadas indicaram a presença da fase Ti₆Si₂B, além de outras fases como Ti₅Si₃ e TiB, o que está relacionado com o tempo curto de sinterização adotado (15 min) que é necessário para a ocorrência de difusão atômica. Nestas amostras, foram também notadas regiões com ferro e carbono em sua composição, provenientes do vaso/esferas de moagem e da parafina vegetal, respectivamente. Como esperado, a intensidade dos picos da fase ternária aumentou em ligas mais ricas em Si e B. Os ensaios de compressão das ligas Ti-Si-B indicaram que os valores médios do módulo de elasticidade, tensão de escoamento, limite de resistência, tensão de ruptura, deformação total, resiliência e tenacidade do material variaram entre 21,9-24,4 GPa; 1068-1143 MPa; 1351-1641 MPa; 1234-1566 MPa; 1,18-2,05 mm; 35,5-39,2 J/m³ e 126,5-271,9 J/m³, respectivamente. Em ligas Ti-Nb-Si-B, esses valores ficaram entre 18,2-23,5 GPa; 800-1061 MPa; 957-1429 MPa; 869-1371 MPa;

1,02-2,12 mm; 29,6-37,3 J/m³ e 89,3-246,1 J/m³, respectivamente, indicando que a adição de Nb reduziu esses valores. As ligas Ti-Si-B apresentaram valores médios de microdureza Vickers entre 355,9 a 401,9 HV, enquanto que as ligas Ti-Nb-Si-B variaram de 324,9 a 390,4 HV. Como esperado, os valores de resistência mecânica à compressão e de microdureza Vickers foram aumentados para ligas mais ricas em Si e B devido a maior quantidade de Ti₆Si₂B presente na microestrutura das ligas.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Moagem de alta energia. Sinterização. Biomateriais.

ABSTRACT

Titanium has been widely used as a biomaterial, especially in orthopedic and dental applications, as it has an attractive ratio of mechanical strength/specific mass, corrosion resistance and good biocompatibility characteristics. Recent studies have observed that Ti-Si-B alloys formed by Ti+Ti₆Si₂B phases have good bone integration and biocompatibility characteristics, which are superior to those presented by pure titanium and Ti-6Al-4V alloy. Because they do not have aluminum in their composition, these alloys have lower potential for toxicity (local and systemic) for implantable device applications. However, information about the mechanical properties of Ti-Si-B alloys formed by Ti₆Si₂B is still limited in the literature. As the Ti₆Si₂B phase has a small single phase region, the addition of small amounts other elements such as Mo, Nb, Ta and Zr has been considered in Ti-Si-B alloys, so as not to compromise their stability. Thus, this work evaluates the effect of 2%-atomic addition of Nb on Ti₆Si₂B phase stability and on the mechanical compression properties of Ti-Si-B alloys. Elemental powders were used for the preparation of Ti-2Si-1B, Ti-6Si-3B, Ti-10Si-5B, Ti-2Nb-2Si-1B, Ti-2Nb-6Si-3B and Ti-2Nb-10Si-5B alloys (%-atomic) by high energy milling (for 180 minutes) and subsequent spark plasma sintering (SPS) (1150°C, 15 min, 20 MPa). To minimize the occurrence of excessive cold welding mechanisms, the addition of 5% vegetable paraffin mass in relation to the total mass of powders to be processed by high energy grinding was used. The ground samples were characterized by laser diffraction, thermal analysis, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. After sintering, the samples were evaluated by XRD, SEM, dispersive energy spectrometry (EDS), compression tests and Vickers microhardness. Vegetable paraffin, Ti- α and Si were identified in the X-ray diffractograms of Ti-Nb-Si-B powders prepared in this work. The addition of vegetable paraffin was efficient to minimize excessive adhesion of ductile powder particles during grinding. Laser diffraction particle size analysis of the ground materials indicated that the values of D₁₀, D₅₀ and D₉₀ ranged from 43,8 to 47,8 μ m; 65,7-85,5 μ m and 110,9-144,5 μ m for Ti-Si-B powder mixtures and between 43,3-52,1 μ m; 67,9-88,9 μ m and 117,0-152,1 μ m for Ti-Nb-Si-B evaluated in this study, indicating that the samples richest in Si and B presented higher amounts of fine particles due to the higher tendency of occurrence of fracture mechanisms during grinding. TG curves of milled powders indicated the presence of endothermic peaks at temperatures between 200 and 300°C, which is related to the decomposition of vegetable paraffin during heating. Regardless of the addition of Nb, the XRD, SEM and EDS analyzes of the sintered samples indicated the presence of the Ti₆Si₂B phase, in addition to other phases such as Ti₅Si₃ and TiB, which is related to the short sintering time adopted (15 min), necessary for the occurrence of atomic diffusion. In these samples, regions with iron and carbon in their composition were also noted, coming from the milling vessel/spheres and the vegetable paraffin, respectively. As expected, the intensity of the ternary phase peaks increased in richer Si and B alloys. The Ti-Si-B alloy compression tests indicated that the mean values of modulus of elasticity, yield stress, strength limit, stress rupture, total deformation, resilience and material toughness ranged from 21,9 to 24,4 GPa; 1068-1143 MPa; 1351-1641 MPa; 1234-1566 MPa; 1,18-2,05 mm; 35,5-39,2 J/m³ and 126,5-271,9 J/m³, respectively. In Ti-Nb-Si-B alloys, these values were between 18,2-2,5 GPa; 800-1061 MPa; 957-1429 MPa; 869-1371 MPa; 1,02-2,12 mm; 29,6-37,3 J/m³ and 89,3-246,1 J/m³, respectively, indicating that the addition of Nb reduced these values. Ti-Si-B alloys showed average Vickers microhardness values between 355,9 to 401,9 HV, while Ti-Nb-Si-B alloys ranged from 324,9 to 390,4 HV.

As expected, Vickers mechanical compressive strength and microhardness values were increased for Si and B rich alloys due to the higher amount of Ti_6Si_2B present in the microstructure of the alloys.

Keywords: Titanium alloys. High-energy Ball Milling. Sintering. Biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Microestrutura característica do Ti-6Al-4V, detalhando as fases α e β presentes.....	18
Figura 2 –	Tipos de diagramas binários Ti-X.....	19
Figura 3 –	Diagrama das fases Ti-Si.....	22
Figura 4 –	Diagrama de fases do sistema Ti-B.....	24
Figura 5 –	Diagrama de Fase Ti-Nb.....	26
Figura 6 –	Difratogramas: (a) Ti_6Si_2B , simulado no PowerCell. (b) pós de Ti-22,2Si-11,1B após moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico a 1100 °C por 4 h.....	27
Figura 7 –	Projeção Liquidus do sistema Ti-Si-B, na região rica em Ti.....	28
Figura 8 –	Estrutura cristalina da fase Ti_6Si_2B	29
Figura 9 –	Seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B.....	30
Figura 10 –	Esquema representando a região de colisão de duas esferas nas partículas de pós, conhecida como “hot spot”.....	33
Figura 11 –	Transformações sofridas pelos pós no processo de moagem de alta energia.....	34
Figura 12 –	Difratogramas de diferentes tempos de moagem dos pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B(%at.).....	35
Figura 13 –	Moinho SPEX do laboratório de preparo de amostras.....	36
Figura 14 –	Esquema do movimento das esferas/pós dentro do moinho de atrito.....	37
Figura 15 –	Esquema do movimento dentro do moinho de bolas planetário.....	38
Figura 16 –	Esquema do movimento das esferas/pós dentro do moinho de bolas planetário.....	38
Figura 17 –	Esquema representativo do processo de sinterização a plasma (SPS)...	40
Figura 18 –	Ensaio de compressão em material: (a) dúctil (b) frágil.....	42
Figura 19 –	Diagonais d1 e d2.....	44
Figura 20 –	Fluxograma das etapas realizadas no presente trabalho.....	45

Figura 21 –	Composição química das amostras de pós, de acordo com a seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B.....	47
Figura 22 –	Parafina usada na como ACP, (a) antes de ser fragmentada (b) após ser fragmentada.....	48
Figura 23 –	(a) Moinho utilizado no processo de moagem (b) esferas de aço no interior do moinho.....	49
Figura 24 –	Equipamento de Spark Plasma Sintering (Lamav/UENF).....	49
Figura 25 –	Medidor de tamanho de partícula por difração a laser.....	50
Figura 26 –	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e módulo EDS utilizados nesse trabalho.....	51
Figura 27 –	Difratômetro de raios X.....	52
Figura 28 –	Máquina de ensaio universal.....	53
Figura 29 –	Microdurômetro do laboratório de metalurgia e materiais.....	54
Figura 30 –	Micrografias (MEV) das misturas de pós moídas por 180 min: (a) amostra 1 com aumento de 100x; (b) amostra 1 com aumento 500x; (c) amostra 2 com aumento de 100 x (d) amostra 2 com aumento de 500x; (e) amostra 3 com aumento de 100x; (f) amostra 3 com aumento de 500x.....	55
Figura 31 –	Resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser dos pós-moídos: (a) Ti-10Si-5B, (b) Ti-6Si-3B e (c) Ti-2Si-1B.....	57
Figura 32 –	Micrografias (MEV) das misturas de pós após passar pela moagem de alta energia.....	58
Figura 33 –	Micrografias (MEV) das misturas de pós moídas por 180 min: (a) amostra 4 com aumento de 100x; (b) amostra 4 com aumento 500x; (c) amostra 5 com aumento de 100 x (d) amostra 5 com aumento de 500x; (e) amostra 6 com aumento de 100x; (f) amostra 6 com aumento de 500x.....	59
Figura 34 –	Resultados do ensaio de granulometria por difração a laser para as amostras: (a) Ti-2Nb-10Si-5B, (b) Ti-2Nb-6Si-3B e (c) Ti-2Nb-2Si-1B.....	60
Figura 35 –	Difratogramas de raios X das misturas: Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B, após MAE.....	61

Figura 36 –	Difratogramas de raios X das misturas (a) Ti–2Nb–10Si–5B, (b) Ti–2Nb–6Si–3B e (c) Ti–2Nb–2Si–1B, após MAE.....	62
Figura 37 –	Curvas de TG das amostras moídas das ligas (a) Ti–10Si–5B, (b) Ti–6Si–3B e (c) Ti–2Si–1B.....	63
Figura 38 –	Curvas de TG dos pós-moídos: (a) Ti–2Nb–10Si–5B, (b) Ti–2Nb–6Si–3B e (c) Ti–2Nb–2Si–1B.....	64
Figura 39 –	Micrografias da liga Ti-10Si-5B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa).....	66
Figura 40 –	Micrografias da liga Ti-6Si-3B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa).....	68
Figura 41 –	Micrografias da liga Ti-2Si-1B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa).....	70
Figura 42 –	Micrografias da liga Ti-2Nb-10Si-5B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa).....	72
Figura 43 –	Micrografias da liga Ti-2Nb-6Si-3B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa):.....	74
Figura 44 –	Micrografias da liga Ti-2Nb-2Si-1B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa).....	77
Figura 45 –	Difratogramas das amostras de Ti–10Si–5B, Ti–6Si–3B e Ti–2Si–1B (%-at.) após moagem de alta energia e sinterização por SPS.....	80
Figura 45 –	Difratogramas das amostras de Ti–2Nb–10Si–5B, Ti–2Nb–6Si–3B e Ti–2Nb–2Si–1B (%-at.) após moagem de alta energia e sinterização por SPS.....	82
Figura 47 –	Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-2Si-B.....	83
Figura 48 –	Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-6Si-3B.....	84
Figura 49 –	Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-10Si-5B.....	85

Figura 50 –	Curvas tensão-deformação de corpos de prova da liga Ti-2Nb-2Si-B sinterizada.....	86
Figura 51 –	Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-2Nb-6Si-3B.....	86
Figura 52 –	Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-2Nb-10Si-5B.....	87
Figura 53 –	Comparação entre curvas típicas para cada composição.....	88
Figura 54 –	Superfícies de fratura das ligas Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B, após ensaios de compressão.....	90
Figura 55 –	Micrografia das ligas Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B, e Ti-2Nb-2Si-1B com aumentos de 500 e 3000 vezes.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades do titânio.....	18
Tabela 2 –	Ligas de titânio em aplicações biomédicas.....	20
Tabela 3 –	Reações invariantes do Sistema Ti-Si.....	23
Tabela 4 –	Reações invariantes do sistema Ti-B.....	24
Tabela 5 –	Propriedades mecânicas das ligas de titânio.....	42
Tabela 6 –	Microdureza Vickers de ligas Ti-Zr-Si-B.....	44
Tabela 7 –	Composição química das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B avaliadas nesse estudo, dadas em %-at.....	46
Tabela 8 –	Resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas dos pós-móidos de Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B.....	57
Tabela 9 –	Resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas dos pós-móidos de Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B.....	60
Tabela 10 –	Resultados de EDS da liga Ti-10Si-5B sinterizada.....	67
Tabela 11 –	Resultados de EDS da liga Ti-6Si-3B sinterizada.....	69
Tabela 12 –	Resultados de EDS da liga Ti-2Si-1B sinterizada.....	70
Tabela 13 –	Resultados de EDS da amostra de composição Ti-2Nb-10Si-5B.....	73
Tabela 14 –	Resultados de EDS da amostra de composição Ti-2Nb-6Si-3B.....	75
Tabela 15 –	Resultados de EDS da amostra de composição Ti-2Nb-2Si-1B.....	78
Tabela 16 –	Propriedades mecânicas de compressão das ligas avaliadas nesse trabalho.....	89
Tabela 17 –	Média e desvio padrão das propriedades mecânicas para diferentes composições.....	89
Tabela 18 –	Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B sinterizadas.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX/XRD	Difração de Raios X/X-Ray Diffraction
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SPS	Spark Plasma Sintering
PCA	Process Control Agent
MAE	Moagem de Alta Energia
ASM	American Society of Metals
ES	Elétrons Secundários
ERE	Elétrons Retroespalhados
MO	Microscopia óptica
ASTM	American Society for Testing and Materials
CP	Corpo de prova
\bar{x}	Média
σ	Desvio Padrão
LRC	Limite de Ruptura à Compressão
TR	Tensão de Ruptura
DT	Deformação Total
kgf	quilograma-força
M	Massa molar
Z	Número atômico
T_f	Temperatura de fusão
T_e	Temperatura de ebulição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1	TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	17
2.1.1	Ligas de Titânio Para Implantes.....	20
2.1.2	Diagrama de fases do sistema Ti-Si.....	21
2.1.3	Diagrama de fases do sistema Ti-B.....	23
2.1.4	Diagrama de fases do sistema Ti-Nb.....	25
2.1.5	A fase ternária Ti_6Si_2B	26
2.1.5.1	Efeito do nióbio na estabilidade do composto Ti_6Si_2B	30
2.2	METARLUGIA DO PÓ.....	31
2.3	MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	33
2.3.1	Tipos de moinhos.....	36
2.3.2	Agentes controladores de processo (ACP).....	38
2.4	SPARK PLASMA SINTERING.....	39
2.5	ENSAIO DE COMPRESSÃO.....	41
2.6	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS.....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
3.1.1	Misturas de Pós.....	46
3.1.2	Moagem de Alta Energia das Misturas de Pós.....	47
3.1.3	Sinterização por Spark Plasma.....	49
3.1.4	Preparação Metalográfica e Usinagem das Amostras Sinterizadas.....	50
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	50
3.2.1	Análise da distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser.....	50
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS).....	51
3.2.3	Difratometria de raios x.....	51
3.2.4	Análises Térmicas.....	52
3.2.5	Ensaio de compressão.....	53
3.2.6	Ensaio de Microdureza Vickers.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55

4.1	MISTURAS DE PÓS.....	55
4.1.1	Morfologia dos Pós Após Moagem de Alta Energia.....	55
4.1.1.1	Ti-Si-B.....	55
4.1.1.2	Ti-Nb-Si-B.....	58
4.1.2	Difração de Raios X.....	61
4.1.3	Análises Térmicas.....	63
4.2	AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	65
4.2.1	Caracterização das amostras por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
4.2.2	Caracterização estrutural das amostras sinterizadas por Difração de Raios X.....	79
4.2.3	Ensaio de Compressão.....	83
4.2.3.1	Análise da Fratura.....	90
4.2.4	Ensaio de Microdureza Vickers.....	92
5	CONCLUSÕES.....	94
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	REFERÊNCIAS.....	96

1 INTRODUÇÃO

A perda total ou parcial de alguma parte do corpo pode causar uma série de consequências, tanto físicas e relacionadas com a funcionalidade, como também psicológicas e que envolvam transtornos sociais; o que diminui muito a qualidade de vida do indivíduo (LONG; RACK, 1997).

Diante do aumento da expectativa de vida e do número crescente de pacientes que necessitam de troca ou substituição de próteses, torna-se importante o desenvolvimento de biomateriais, com microestruturas adequadas para suportar aos esforços de compressão e de desgaste por maiores períodos de tempo, de forma a estender o período de uma possível revisão ou substituição parcial (ou total) dos componentes utilizados em próteses.

Todavia, tais componentes devem apresentar propriedades adequadas em função do tipo de carregamento que estarão sujeitos; ou seja, devem ser resistentes à compressão (também tração ou flexão, dependendo do caso), ao desgaste, à oxidação/corrosão e à fadiga. Além das propriedades mecânicas, o material deve ser atóxico e não liberar toxinas no corpo humano (MARC; RACK, 2001).

O termo biomaterial vem sendo definido ao longo dos anos de diversas maneiras, por diversos autores. Uma definição bem aceita atualmente é a de que biomateriais são aqueles que entram em contato com sistemas e fluidos biológicos, que possuem aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas; podendo ser de origem sintética ou natural (PIRES *et al.*, 2015).

O titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados como biomateriais, especialmente em próteses, para fixação de fraturas e dispositivos para uso cardiovascular. Isso se deve principalmente à sua elevada biocompatibilidade, baixa massa específica, baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão superior, em comparação ao aço inoxidável. Tais ligas apresentam valores de módulo de elasticidade próximos dessa propriedade dos ossos, o que favorece a ocorrência de osseointegração, característica importante para parte de implantes permanentes de longa duração que ficam em contato com o tecido ósseo e dependem de sua adesão/fixação (PIRES *et al.*, 2015).

A principal liga de titânio utilizada em implantes é a Ti-6Al-4V. Embora tenha sido desenvolvida inicialmente para aplicações aeroespaciais, essa liga tem sido amplamente utilizada devido às suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão em meio corpóreo, quando comparado com aço inoxidável 316L. Contudo, estudos têm demonstrado que o Al e o V existentes na liga podem causar toxicidades sistêmica e neurológica (IWABUCHI *et al.*, 2007). Dentro desse contexto, novas ligas de titânio contendo a adição de Nb, Ta, Mo e/ou zircônio têm sido avaliadas, as quais são baseadas em soluções sólidas substitucionais (RAMOS *et al.*, 2004).

Em componentes articulares sujeitos a esforços de compressão e de desgaste, em meio corrosivo, as ligas de cobalto apresentam resistência ao desgaste superior às ligas de titânio convencionais e formadas por soluções sólidas substitucionais. Neste contexto, alguns estudos têm avaliado ligas Ti-Si-B, que possuem microestrutura do tipo Ti+Ti₆Si₂B, similar àquela apresentada pelas ligas Co-Cr-Mo baseadas em matriz metálica e precipitados intermetálicos. Tais estudos mostraram que tal estrutura apresenta características de biocompatibilidade e integração óssea superiores às do titânio puro (KATO *et al.*, 2009).

Alguns trabalhos que envolveram a preparação do Ti₆Si₂B a partir de misturas de pós de Ti-22Si-11B (%-at.) indicam que mesmo após a adição de 2 %-at. Mo (NUNES *et al.*, 2012), Nb (ZANARDO *et al.*, 2014), ou Ta (FERREIRA *et al.*, 2014), e cerca de 6 %-at. de Zr (RAMOS *et al.*, 2014), ainda foi possível a obtenção da fase ternária. Após esse limite, Ti₅Si₃ e TiB são preferencialmente formados (RAMOS, 2004).

As ligas Ti-Si-B têm sido produzidas por diferentes rotas, dentre as quais se destacam fusão a arco/tratamento térmico e moagem de alta energia/sinterização. É bem conhecido que o uso de técnicas de moagem de alta energia pode contribuir para a obtenção de materiais homogêneos sob os pontos de vista químico e microestrutural. Dependendo da composição química, do tipo de moinho e dos parâmetros de processo, materiais nanoestruturados e/ou amorfos podem ser produzidos.

Pós de Ti-Si-B previamente preparados por moagem de alta energia foram submetidos a diferentes técnicas de sinterização, dentre as quais se destacam sinterização convencional (RAMOS *et al.*, 2004), prensagem a quente (RAMOS *et al.*, 2004) e sinterização a plasma pulsante (*spark plasma sintering*) (SILVA *et al.*, 2007). Amostras porosas foram produzidas após sinterização convencional enquanto que

amostras densas foram obtidas por prensagem a quente e por SPS. As taxas de aquecimento elevadas e os tempos curtos de patamar de temperatura normalmente adotados durante o processamento por SPS têm contribuído para a obtenção de materiais densos e com microestruturas finas (MAGALHÃES, 2017).

Nesse contexto, o presente estudo visa à produção, a caracterização microestrutural e a avaliação das propriedades mecânicas de compressão e dureza de ligas Ti-Nb-Si-B, produzidas por moagem de alta energia e subsequente *spark plasma sintering*, visando contribuir para o desenvolvimento de biomateriais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

Em 1791, o titânio foi descoberto pelo reverendo inglês William Gregor, ele conheceu o titânio no minério ilmenita e o denominou manaquita. Em 1795, o alemão Martin Heinrich o redescobriu no mineral conhecido como rutilo e o batizou de titânio. O metal puro (99,99%), porém, só foi obtido anos mais tarde, por Matthew A. Hunter, através do aquecimento de cloreto de titânio, $TiCl_4$, com sódio metálico em um recipiente de aço, sob pressão e temperaturas entre 700-800°C (PEIXOTO, 2006).

O processo comercial de produção do titânio, denominado processo Kroll, foi desenvolvido apenas em 1946, por Willian Justin Kroll. O processo é realizado a partir da redução do $TiCl_4$ com magnésio metálico, sendo esse processo muito empregado atualmente (PEIXOTO, 2006).

O titânio, quando puro, é um metal lustroso e com brilho metálico, sendo o quarto metal mais abundante na terra, possuindo uma concentração em torno de 0,6%, só perde para o alumínio, ferro e magnésio (BAUER, 2007). Além da terra, o titânio já foi encontrado também em meteoritos, em rochas lunares, obtidas através das missões Apollo, podendo ser encontrado até mesmo no sol, através de análises do espectro emitido. O titânio está quase sempre presente em rochas ígneas e ocorre principalmente nos seguintes minerais: o rutilo, ilmenita, titanita (esfeno), anastásio, perovskita, etc., sendo a ilmenita a principal fonte (PEIXOTO, 2006).

Sendo o vigésimo segundo elemento da tabela periódica, como pode ser visto na tabela 1, o titânio possui um peso atômico de 47,9 u e apresenta uma densidade de $4,51g/cm^3$ (60% menor que a do ferro). O seu ponto de fusão é da ordem de 1668°C e pode possuir as seguintes estruturas cristalinas (BAUER, 2007):

- abaixo de 882,5°C → hexagonal compacta
- acima de 882,5°C → cúbica de corpo centrado

Tabela 1 – Propriedades do titânio

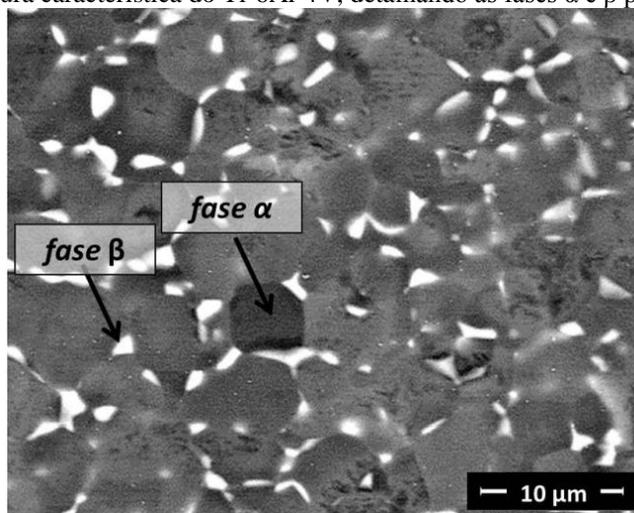
Número atômico	$Z = 22$
Massa molar	$M = 47,869 \text{ g/mol}$
Isótopos naturais	^{46}Ti (~8%), ^{47}Ti (7,3%), ^{48}Ti (73,8%), ^{49}Ti (5,5%), ^{50}Ti (5,4%)
Ponto de fusão	$T_f = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	$T_e = 3287 \text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: PEIXOTO (2006, p.1).

Como mencionado anteriormente, o titânio puro pode apresentar dois tipos de estruturas cristalinas, uma hexagonal compacta e uma cúbica de corpo centrado. A estrutura hexagonal compacta também é chamada de fase alfa (α) e é estável em temperatura ambiente; enquanto a cúbica de corpo centrado é estável acima de 882°C e é chamada de fase beta (β). Quando se trabalha com as suas ligas, o titânio pode apresentar, em temperatura ambiente, a fase α , a fase β ou uma mistura entre elas $\alpha + \beta$ (MARGOLIN e FARRAR, 1969).

Atualmente, a liga de titânio mais utilizada é a Ti – 6Al – 4V (6% de alumínio e 4% de vanádio), devido às suas excelentes propriedades mecânicas (CRAIG; POWERS, 2002 *apud* BAUER, 2007). Segundo Bauer (2007), isso ocorre devido à formação de duas fases, α e β (algo que não ocorre no titânio puro) à temperatura ambiente, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 – Microestrutura característica do Ti-6Al-4V, detalhando as fases α e β presentes

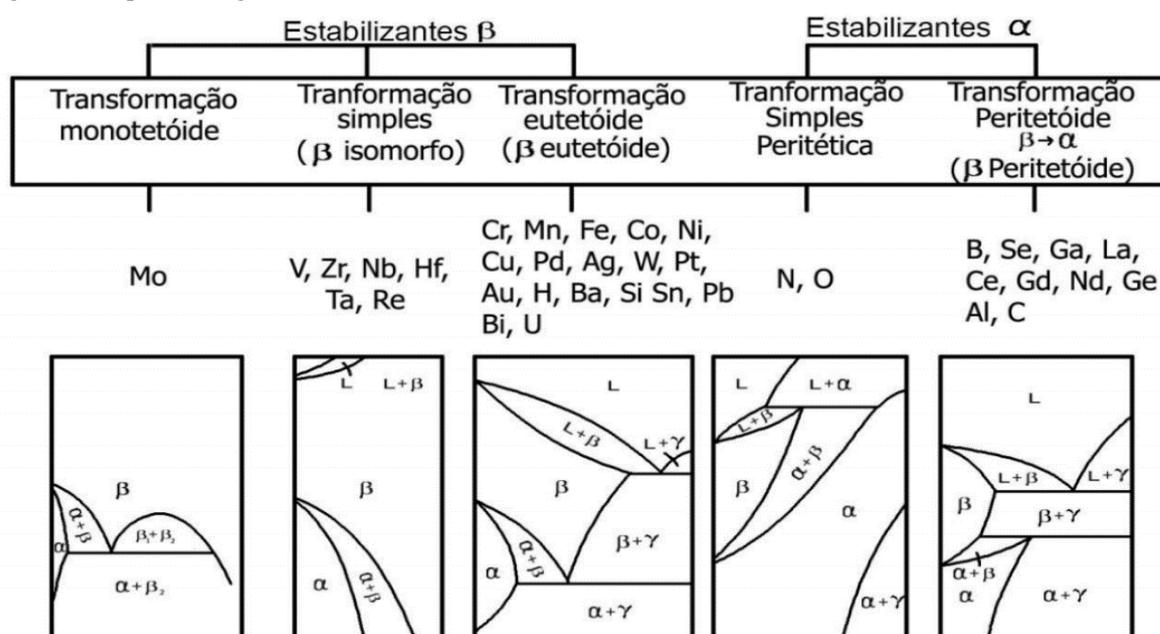


Fonte: BORBA *et al.* (2016, p.5).

Segundo Parr *et al* (1985), a presença das duas fases simultaneamente e a consequente melhoria nas propriedades mecânicas se deve ao fato de que o alumínio (Al) atua como um estabilizador da fase α e o vanádio (V) atua como um estabilizador da fase β .

Na Figura 2, são representados cinco tipos de diagramas de fases para ligas de titânio, em função do tipo e da quantidade de elemento ligante adicionado. De acordo com Azevedo (1996), a adição de elementos de liga altera os campos de estabilidade das fases e as temperaturas de transformação. Nos diagramas podem ser vistas as fases alfa (α) e beta (β), além de uma terceira fase gama (γ), do tipo intermetálica, cuja estrutura cristalina e a composição dependem do elemento de liga adicionado. Nos diagramas de fases que possuem transformação monoeutetóide e transformação simples, o elemento X é estabilizador da fase Ti- β e há transformação isomorfa $\text{Ti-}\beta \rightarrow \text{Ti-}\alpha$. No diagrama em que ocorre transformação eutetóide, o elemento X é estabilizador da fase Ti- β e há transformação da fase eutetóide $\text{Ti-}\beta \rightarrow \text{Ti-}\alpha + \text{Ti-}\gamma$; no diagrama em que ocorre a transformação simples peritética, o elemento X é estabilizador da fase Ti- α e há um aumento da região de estabilidade dessa fase; por fim, no diagrama da transformação peritetóide, o elemento X é o responsável pela estabilização da fase Ti- α e há transformação peritetóide $\text{Ti-}\beta + \text{Ti-}\gamma \rightarrow \text{Ti-}\alpha$ (AZEVEDO, 1996).

Figura 2 – Tipos de diagramas binários Ti-X



Fonte: AZEVEDO (1996, p. 20).

2.1.1 Ligas de Titânio Para Implantes

A liga Ti-6Al-4V foi desenvolvida para aplicações aeronáuticas, mas devido às suas propriedades (alta relação resistência mecânica/massa específica e resistência à corrosão), ela vem sendo amplamente utilizada para a fabricação de implantes ortopédicos e dentários (BORBA *et al.*, 2016). Porém, a liga Ti-6Al-4V é susceptível à liberação de íons de alumínio e vanádio o que tem sido relacionado com toxicidades sistêmicas, além de possuir uma reduzida resistência ao desgaste, quando comparada com as ligas de cobalto (IWABUCHI *et al.*, 2007). Por isso, outras ligas vêm sendo desenvolvidas para tentar substituí-la.

Atualmente existem várias ligas de titânio com aplicação biomédica, algumas apresentam a microestrutura $\alpha+\beta$ e outras apenas a β , como pode se ver na Tabela 2.

Tabela 2 – Ligas de titânio em aplicações biomédicas

(continua)

Liga	Normas	Microestrutura
Titânio comercialmente puro	ASTM F67, ISO 5832-2	α
Ti-6Al-4V (ELD)*	ASTM F136, ISO5832-3	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V	ASTM F1108, ASTM F1472	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	ASTM F1295, ISSO 5832-11	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe**	ISSO 5832-10	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-3Mo-4Zr**	-	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd**	-	$\alpha+\beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd**	-	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr**	ASTM F1713	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe**	ASTM F 1813	β
Ti-15Mo**	-	β
Ti-16Nb-10Hf	-	β

Tabela 2 – Ligas de titânio em aplicações biomédicas

(conclusão)

Liga	Normas	Microestrutura
Ti-15Mo-5Zr-3Al	-	β
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-0,26O	-	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta**	-	β
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr**	-	β
Ti-40Ta**	-	β
Ti-50Ta**	-	β

Fonte: AZEVEDO (2003, p.1).

*ELI: Extra Low Interstitial.

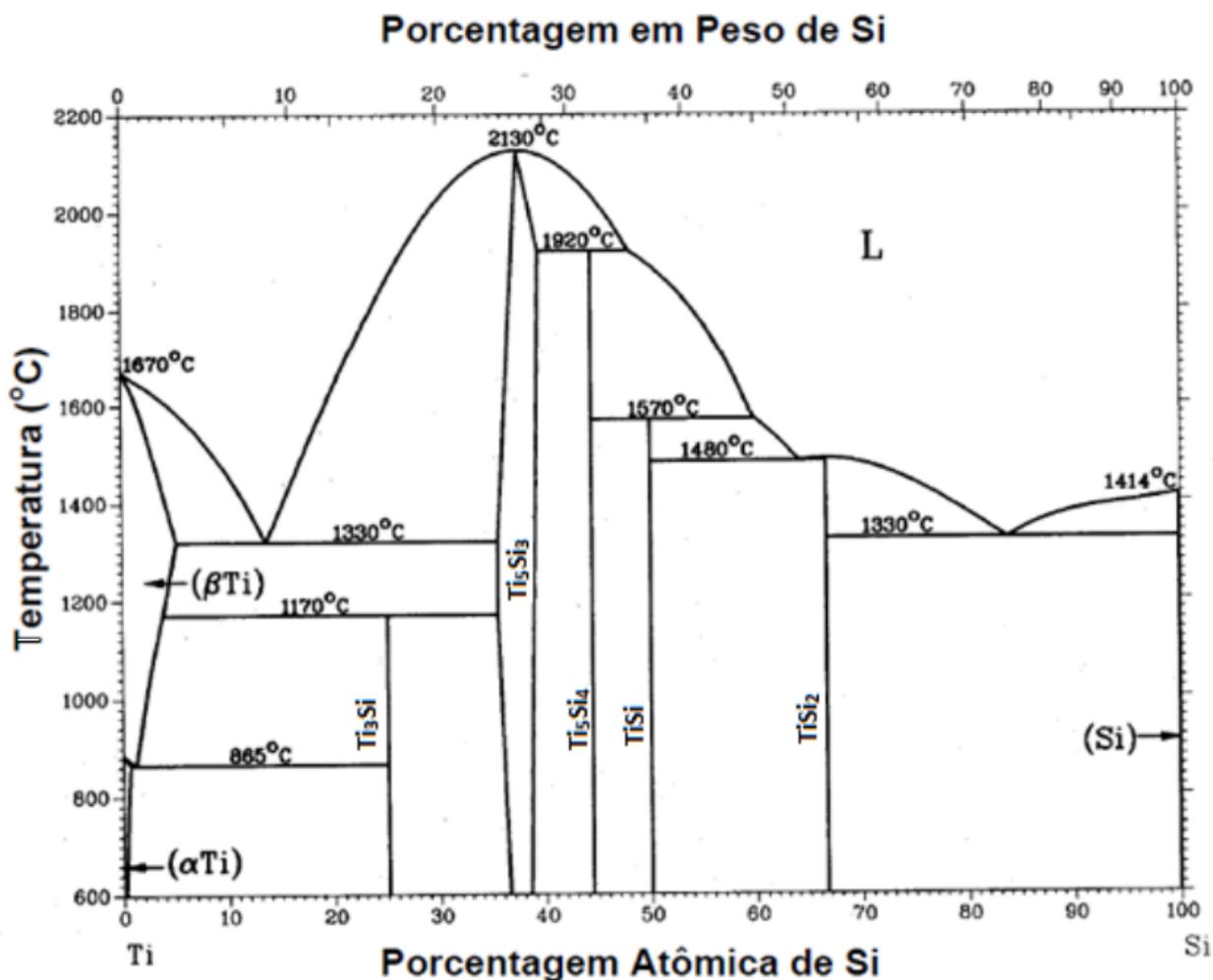
**Liga desenvolvida para aplicações biomédicas.

Um fator que limita as aplicações das ligas convencionais de titânio, principalmente nos casos das próteses de quadril, é o fato de elas possuírem uma reduzida resistência ao desgaste. Sendo assim, o desenvolvimento de ligas de titânio com dureza elevada e baixo coeficiente de atrito podem contribuir para aumentar a resistência ao desgaste e o tempo de uso de componentes de próteses articulares.

2.1.2 Diagrama de fases do sistema Ti-Si

O diagrama de fases atualmente aceito do sistema Ti-Si pode ser observado na Figura 3. Tal diagrama foi proposto por Massalski *et al.* (1990), no qual é possível observar que o Ti- α dissolve pequenas quantidades de Si, sendo sua solubilidade maior para o Ti- β e à medida que se aumenta a quantidade de silício, ocorre a formação de outras fases intermetálicas.

Figura 3 – Diagrama das fases Ti-Si



Fonte: Adaptado de MASSALSKI *et al.* (1990).

A Tabela 3 mostra o tipo de reação, a temperatura e a composição, e as reações invariantes correspondentes que ocorrem no sistema Ti-Si (MASSALSKI *et al.*, 1990). No caso da fase Ti₃Si, sua formação está relacionada com reações eutetóide e peritetóide, enquanto que a fase Ti₅Si₃ é formada a partir de transformação congruente e participa da reação eutética com o Ti-β próximo de 13,5 %-at. Si.

Tabela 3 – Reações invariantes do Sistema Ti-Si

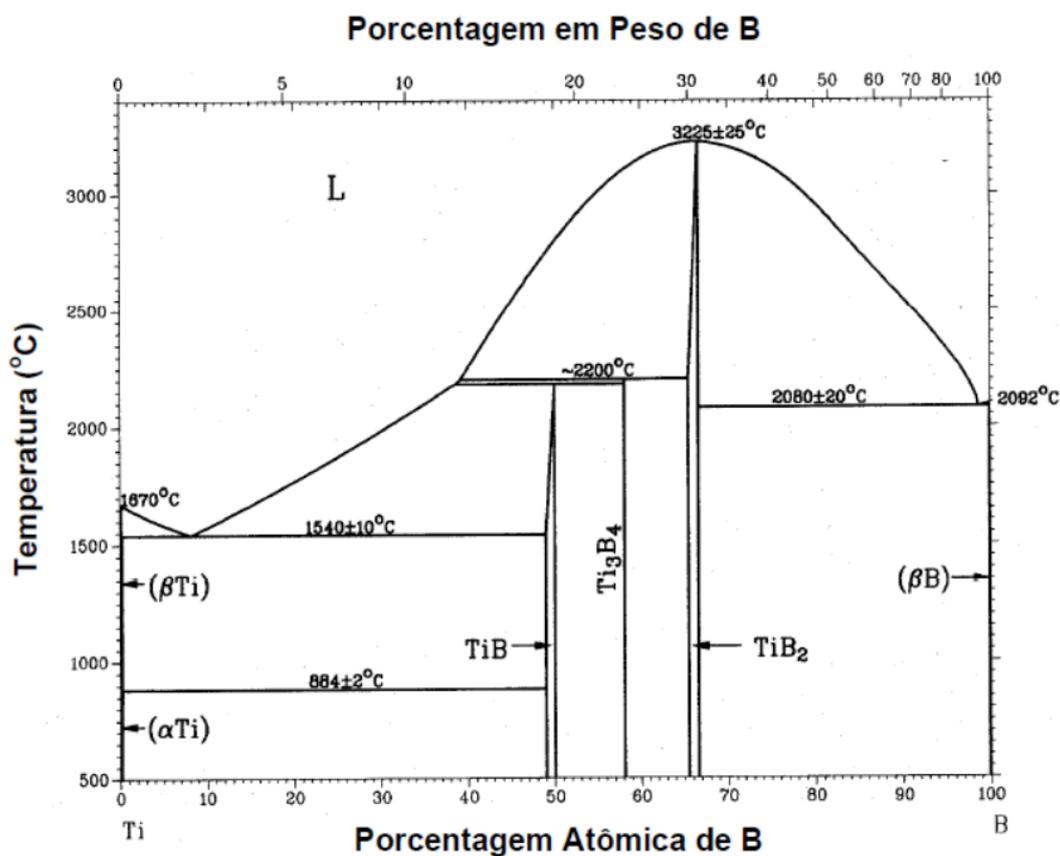
Reação	Composição (%at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Si}$	1,1 0,5 25	865	Eutetóide
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$	3,5 35,5 25	1170	Peritetóide
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	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	Transf. Alotrópica
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Si})$	100	1414	Fusão elemento puro

Fonte: Adaptado de MASSALSKI *et al.* (1990)

2.1.3 Diagrama de fases do sistema Ti-B

O diagrama de fases atualmente aceito para o sistema Ti-B foi proposto por Massalski *et al.* (1990) e pode ser observado na Figura 4. Pode ser notado que a solubilidade de boro no titânio é limitada para valores menores do que 1 %-at., notando-se o mesmo comportamento quando da dissolução do titânio no β -B. As fases sólidas intermediárias de TiB, Ti_3B_4 e TiB_2 foram também identificadas, as quais são formadas a partir de reações peritéticas (TiB e Ti_3B_4) e transformação congruente (TiB_2).

Figura 4 – Diagrama de fases do sistema Ti-B



Fonte: Adaptado de MASSALSKI *et al.* (1990).

A Tabela 4 apresenta o tipo de reação, a temperatura e a composição correspondentes das reações invariantes que ocorrem no sistema Ti-B (MASSALSKI *et al.*, 1990).

Tabela 4 – Reações invariantes do sistema Ti-B

(continua)

Reação	Composição (%at. B)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	1670	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	882	Transf. alotrópica
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$	$7 \pm 1 < 1 \sim 50$	1540 ± 10	Eutética

Tabela 4 – Reações invariantes do sistema Ti-B

(conclusão)

Reação	Composição (%at. B)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L + Ti_3B_4 \leftrightarrow TiB$	~39 58,1 50	~2180	Peritética
$(\beta Ti) + TiB \leftrightarrow (\alpha Ti)$	~0,1 49 ~0,2	884 ± 2	Peritetóide
$L + TiB_2 \leftrightarrow Ti_3B_4$	42 ± 3 ~65,5 58,1	~2200	Peritética
$L \leftrightarrow TiB_2$	66,7	3225 ± 25	Congruente
$L \leftrightarrow (\beta B) + TiB_2$	~98 ~100 ~66,7	2080 ± 20	Eutética
$L \leftrightarrow (\beta B)$	100	2092	Fusão elemento puro

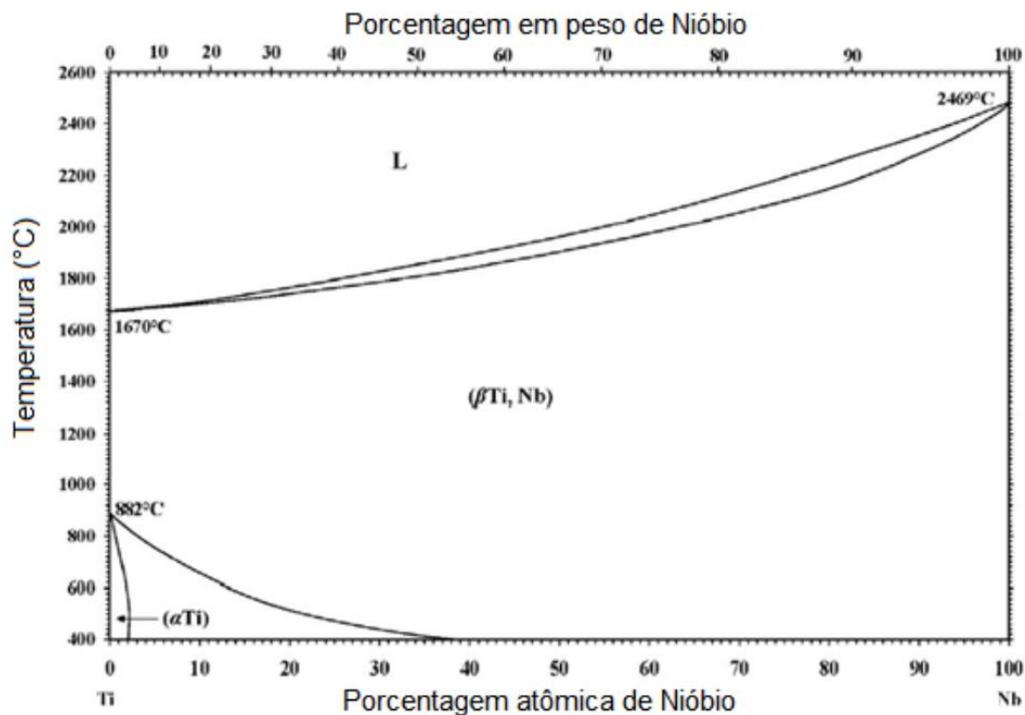
Fonte: Adaptado de MASSALSKI *et al.* (1990)

2.1.4 Diagrama de fases do sistema Ti-Nb

O diagrama de fases mostrado na Figura 5 foi proposto por Massalski *et al.* (1990). Neste diagrama, pode ser notado que a temperatura alotrópica máxima ocorre quando o titânio se encontra puro e que essa temperatura de transformação $\beta \leftrightarrow \alpha$ diminui à medida que o nióbio é acrescentado, o que torna mais fácil a obtenção da fase β ; chegando a 400°C na concentração de aproximadamente 38% de nióbio. Pode ser também notado que a temperatura de fusão aumenta com o aumento na porcentagem de nióbio, chegando ao seu valor máximo quando se tem 100% de nióbio.

Tal comportamento é o esperado, pois, de acordo com a Figura 2, o nióbio é um estabilizador da fase β e um aumento na sua concentração, tende a aumentar a quantidade presente dessa fase.

Figura 5 – Diagrama de Fase Ti-Nb

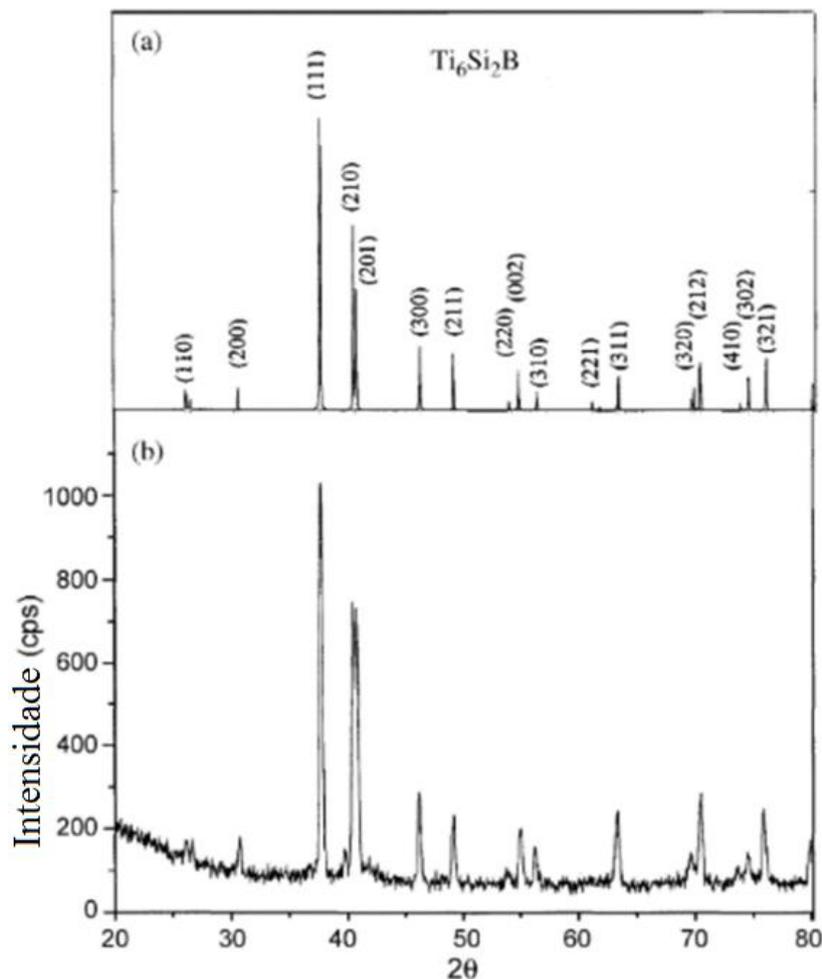


Fonte: Adaptado de ASM HANDBOOK (1991).

2.1.5 A fase ternária Ti_6Si_2B

Na área de biomateriais, a fase ternária Ti_6Si_2B tem sido alvo de estudos recentes. Microestrutura do tipo $Ti+Ti_6Si_2B$ se assemelha àquelas formadas por $Co-Cr-Mo$, com matriz metálica e precipitados intermetálicos. A liga $Ti-10Si-5B$ produzida por fusão a arco e subsequente tratamento térmico apresentou características de biocompatibilidade e de integração óssea superiores às do titânio puro (KATO *et al.*, 2009).

É possível observar, na figura 6 (a), o difratograma simulado pelo Powdercell da fase ternária Ti_6Si_2B . Na figura 6 (b), tem-se o difratograma dos pós de $Ti-22,2Si-11,1B$ após moagem de alta energia e posterior tratamento térmico a 1100 °C por 4 h.

Figura 6 – Difratogramas da liga Ti_6Si_2B 

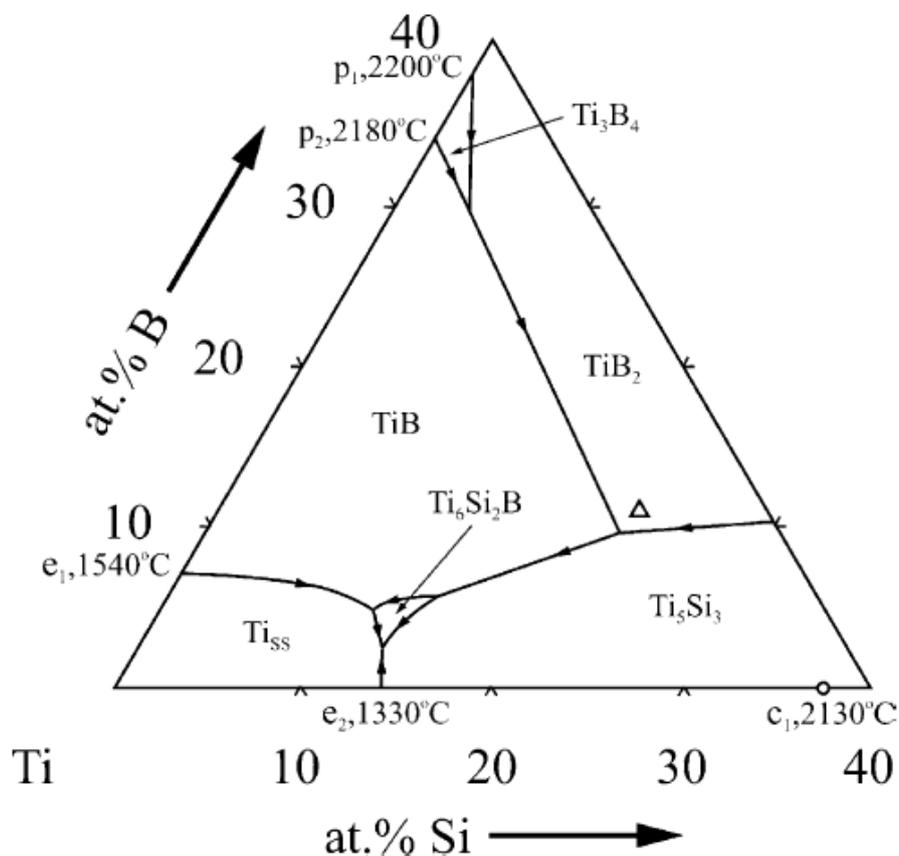
Fonte: Adaptado de SILVA; RAMOS; RAMOS (2007).

(a) Ti_6Si_2B , simulado no PowerCell.

(b) pós de Ti-22,2Si-11,1B após moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico a 1100 °C por 4 h

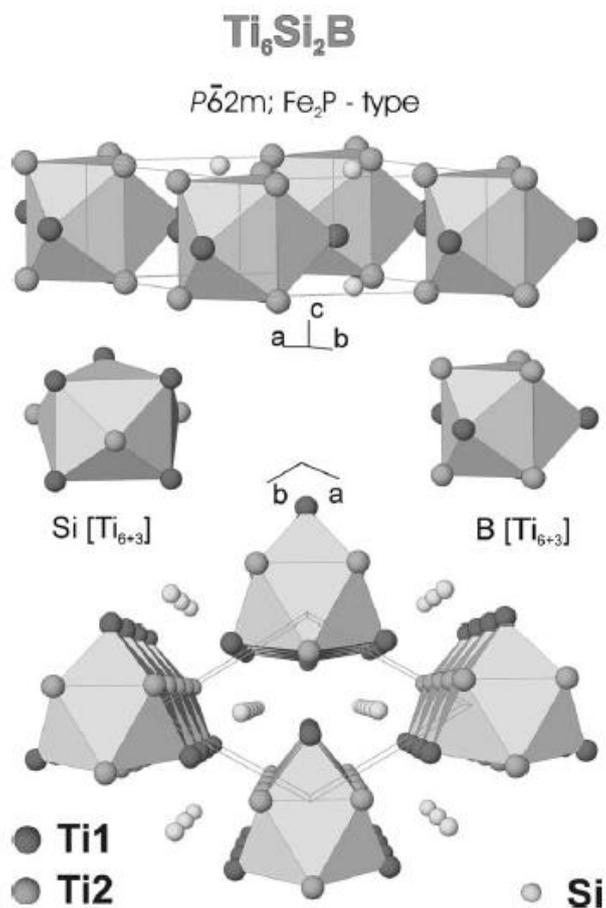
Isomorfa com a fase Ni_6Si_2B , a existência da fase Ti_6Si_2B foi confirmada a partir de experimentos de difração de raios X, microanálises por WDS e de difração de nêutrons. De acordo com a projeção liquidus do sistema Ti-Si-B, que pode ser vista na figura 7, sua formação não ocorre por transformação congruente tendo em vista que o TiB_2 é formado por precipitação primária durante a solidificação da liga Ti-22Si-11B (%-at.). Além disso, sua formação ocorre pela reação de classe III do tipo peritética, $L+TiB+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$. (RAMOS *et al.*, 2004).

Figura 7 – Projeção Liquidus do sistema Ti-Si-B, na região rica em Ti



Fonte: RAMOS *et al.*, (2004, p. 490).

Nos estudos de Ramos *et al.* (2011), se constatou que a fase ternária Ti-Si-B possui estrutura cristalina hexagonal, como pode ser visto na Figura 8, grupo espacial P-62m e apresenta parâmetros de rede maiores que os da fase $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ ($a = 6,8015 \text{ \AA}$ e $c = 3,3377 \text{ \AA}$); isso se deve ao maior raio metálico do titânio ($1,462 \text{ \AA}$), comparado com o níquel ($a = 6,105 \text{ \AA}$ e $c = 2,895 \text{ \AA}$) (RAMOS *et al.*, 2004).

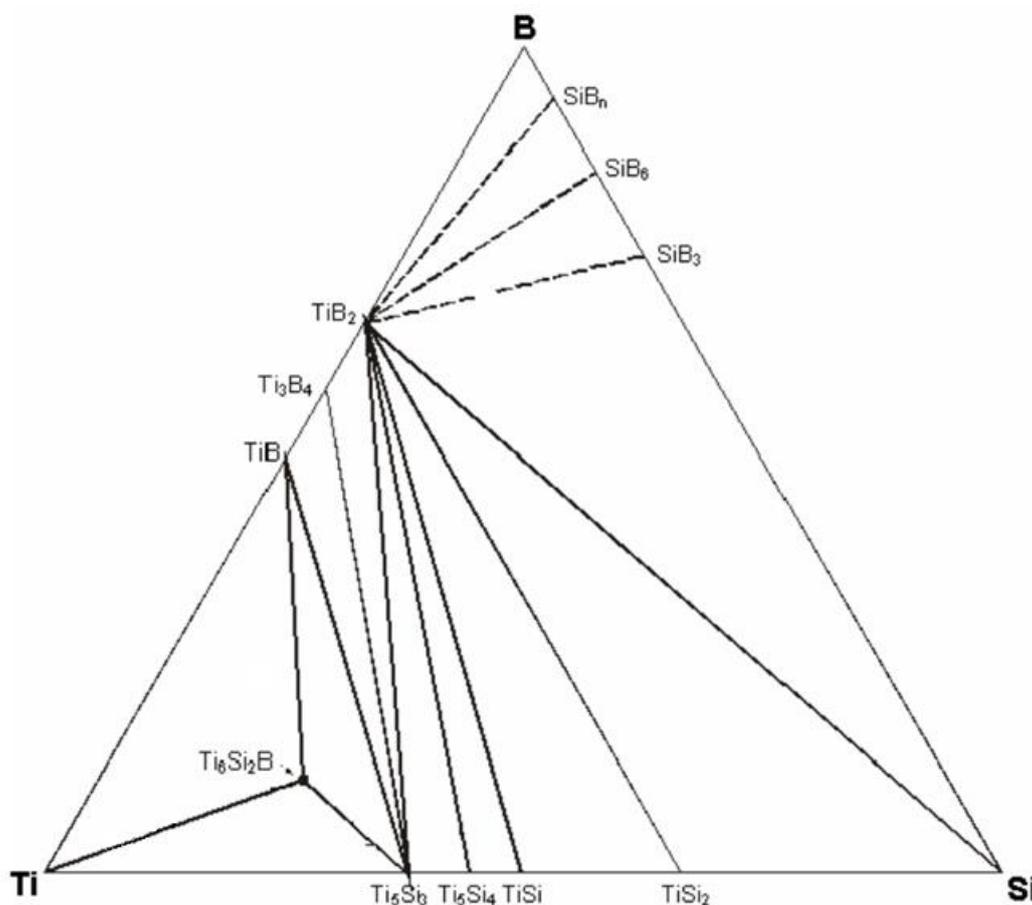
Figura 8 – Estrutura cristalina da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ 

Fonte: RAMOS *et al.*, (2004, p. 489).

Segundo Rodrigues *et al.*, 2006, o composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ exibe os seguintes componentes de expansão térmica, $\alpha_a = (9.7 \pm 0.2)10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = (9.6 \pm 0.6)10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto que o Ti_5Si_3 apresenta $\alpha_a = (5.9 \pm 0.2)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = (16.9 \pm 0.6)10^{-6} \text{ K}^{-1}$, o que indica que o composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ possui uma menor anisotropia cristalográfica, de expansão térmica, em relação ao Ti_5Si_3 , o que vem a ser importante em materiais estruturais submetidos a variação térmica.

De acordo com a seção isotérmica a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, do sistema Ti-Si-B proposta por Ramos (2001), figura 9, pode ser observada a região estreita (estequiométrica) da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$. Além da região bifásica de $\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, as seguintes regiões trifásicas são relatadas na região rica em titânio: $\text{Ti}_{ss} + \text{TiB} + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, $\text{Ti}_{ss} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e $\text{TiB} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$. Todavia, deve ser ressaltado que a fase Ti_3Si não foi formada em ligas Ti-Si-B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico.

Figura 9 – Seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B



Fonte: Adaptado de Ramos (2001).

A liga Ti-22,2Si-11,1B foi estudada por Fernandes (2006), em seu estado bruto de solidificação. No seu estudo foi obtida uma microestrutura grosseira, o que não propiciou a obtenção de grandes quantidades de Ti_6Si_2B . Para evitar esse problema, a técnica de moagem de alta energia tem sido empregada para a obtenção de microestruturas mais refinadas e, através disso, facilitado a obtenção de microestruturas de equilíbrio.

2.1.5.1 Efeito do nióbio na estabilidade do composto Ti_6Si_2B

Nesse trabalho, foi adotada a adição da quantidade de 2 %-at de nióbio. Esse elemento, nessa quantidade específica foi escolhido com base nos estudos de Zanardo *et al.*, (2014), os quais indicaram que a fase Ti_6Si_2B dissolve em torno de 2% Nb. Outro

fator para essa escolha também se dá no fato de o nióbio não possuir toxicidade sistêmica, sendo um elemento com seu uso já consolidado em biomateriais, como pode ser visto na Tabela 2.

A adição de nióbio em ligas Ti-Si-B foi avaliada por Zanardo *et al.*, (2014), a partir de misturas de pós de Ti-2Nb-22Si-11B e Ti-6Nb-22Si-11B (%-at.), processadas por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente (1100°C por 1h). A liga Ti-2Nb-22Si-11B apresentou uma matriz heterogênea de $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$ com precipitados de Ti_5Si_3 e TiB. Com o aumento da quantidade de nióbio, foi notada uma diminuição da quantidade de Ti_6Si_2B na microestrutura da liga Ti-6Nb-22Si-11B. O Ti_6Si_2B dissolveu teores de nióbio na faixa de 1,5-1,8 %at., enquanto que o Ti_5Si_3 entre 8,2 e 15,1 %-at.

2.2 METARLUGIA DO PÓ

A metalurgia do pó consiste num conjunto de técnicas que envolvem a produção e sínteses de pós de substâncias puras e compostos, assim como aquelas utilizadas para a produção de componentes monolíticos funcionais, o que normalmente implica em um processamento posterior (THUMMLER; OBERACKER, 1995). Segundo Braga *et al* (2007), trata-se de um processo utilizado para produzir e conformar pós metálicos, através da pressão e do calor, por meio de um tratamento térmico chamado sinterização. O processamento por metalurgia do pó normalmente ocorre no estado sólido mediante aquecimento em temperaturas menores que o ponto de fusão do material a ser produzido, para assim se obter a peça com dimensões próximas do seu formato final. No entanto, sinterização com fase líquida também pode ser adotada.

Para a obtenção dos pós, podem ser utilizados tanto métodos físicos quanto químicos. Dentre os métodos químicos temos (BRAGA *et al.*, 2007):

- Redução de óxidos: processo que se baseia em reações de redução.
- Processo hidrometalúrgico: ocorre com a lixiviação do minério, seguido de uma precipitação do metal na solução, podendo tal precipitação ocorrer de forma direta ou indireta.
- Decomposição térmica de carbonilas: obtenção de carbonilas em reação do metal com monóxido de carbono e, após isso, a decomposição acontece através do aumento de temperatura.

- Hidretação metálica: ocorre a hidrogenação do metal, sendo ele então moído e em seguida o hidrogênio é removido com o aumento de temperatura sob vácuo.
- Atomização: se trata de um processo físico no qual o metal em estado líquido é quebrado em pequenas partículas através de um fluxo gasoso ou líquido que colide com o metal, formando gotículas, que se transformam em pó após o resfriamento.

Na área biomédica, a metalurgia do pó tem se mostrado muito vantajosa, pois através dela é possível a obtenção de próteses já próximas do seu formato e dimensões finais, sendo a única alternativa viável quando se deseja implantes personalizados e com poros superficiais (ou interligados) para favorecer a osseointegração. (SANTOS *et al.*, 2008).

Para a obtenção de uma porosidade adequada pode-se variar alguns parâmetros, tais como o tamanho ou o formato das partículas dos pós, o tipo de prensagem, a pressão, a adição de um agente espessante e os parâmetros do tratamento térmico (BRAGA *et al.*, 2007).

Visando a produção de ligas metálicas, após a obtenção dos pós, diferentes técnicas de processamento podem ser utilizadas. Segundo Thummler *et al.* (1995), os métodos de processamento de pós podem ser classificados em:

- Processamento mecânico no estado sólido.
- Atomização de metais fundidos.
- Reações químicas e decomposição.
- Decomposição eletrolítica.

No caso de moagem de alta energia, se trata de um processamento mecânico. Segundo o ASM Handbook Powder Metal Technologies and Applications, 1998, o processamento mecânico por moagem tem como principais objetivos:

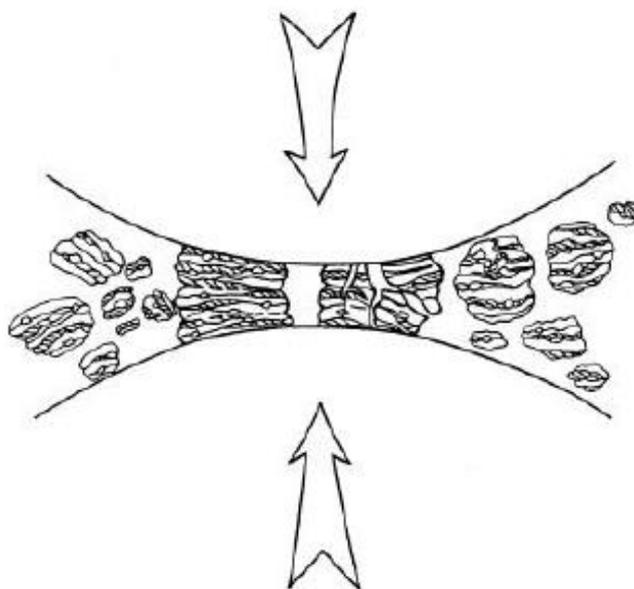
- Redução do tamanho da partícula do pó.
- Modificação da forma da partícula.
- Aglomeração do pó.
- Síntese de compostos e de ligas.
- Modificação de propriedades.

2.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Técnicas de moagem de alta energia consistem do processamento de pós para a produção de materiais homogêneos, podendo-se partir de misturas de pós com mesma composição (denominada *mechanical milling*) ou diferentes composições (denominada *mechanical alloying*) (SURYANARAYANA, 2001). Tais técnicas consistem em produzir impactos entre o material a ser moído e um material moedor de elevada dureza. Para a realização desse procedimento se utiliza um vaso contendo esferas (carbetos de tungstênio, aço inoxidável ou outros). O vaso de moagem, juntamente com o material a ser moído e as esferas é levado a uma rotação de maneira a que as esferas obtenham velocidade e se choquem umas contra as outras e contra o jarro, com as partículas em seu interior. Tal rotação deve ser adequada e não deve ser baixa de modo a não fornecer a energia necessária e nem tão alta, de forma que a força centrífuga faça com que as esferas fiquem em contato com a parede do vaso, acompanhando seu movimento, o que reduz a eficiência da moagem. A partir desse ponto a efetividade da moagem cessa. (SURYANARAYANA, 2001).

Na Figura 10, pode ser vista a região conhecida como *hot spot*, na qual ocorre o aprisionamento de partículas de pós durante a colisão de duas esferas.

Figura 10 – Esquema representando a região de colisão de duas esferas nas partículas de pós, conhecida como “*hot spot*”



Fonte: SURYANARAYANA (2001, p. 32).

De acordo com Thummler *et al.* (1995), durante a moagem de alta energia de misturas de pós com componentes dúcteis, os pós sofrem várias transformações, como pode ser visto na Figura 11, começando com a deformação plástica e um achatamento das partículas. Após isso, ocorre um mecanismo de soldagem a frio das partículas, seguido por mecanismos de fratura e nova soldagem dos agregados e, por fim, acontece o refinamento da microestrutura. No caso da moagem com materiais frágeis (ou que se formam durante a moagem), tais partículas são fragmentadas e ficam incrustadas na superfície das partículas dúcteis, acentuando os mecanismos de endurecimento por precipitação e os mecanismos de fratura das partículas, o que contribui para a redução dos tamanhos das partículas e do refinamento da microestrutura.

Figura 11 – Transformações sofridas pelos pós no processo de moagem de alta energia

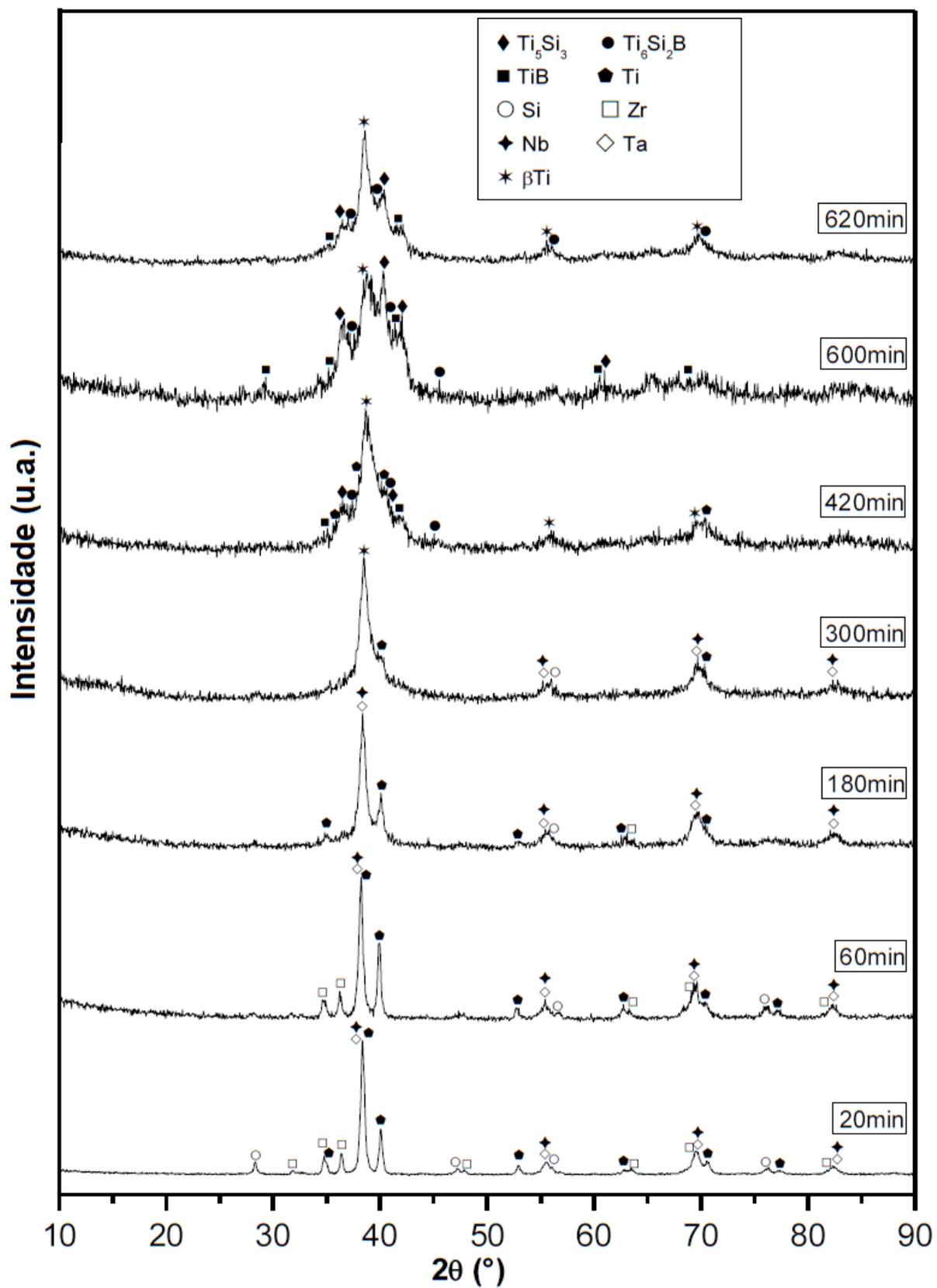


Fonte: Adaptado de THUMMLER; OBERACKER (1995).

Técnicas de moagem de alta energia têm sido aplicadas no processamento de pós, quando se deseja o desenvolvimento de materiais nanocristalinos e/ou estruturas metaestáveis, tais como soluções sólidas supersaturadas e fases amorfas (SURYANARAYANA, 1996). Essa técnica é também utilizada quando se deseja preparar compostos intermetálicos, com superior homogeneidade química e estrutural àquelas produzidas por técnicas convencionais de fusão a arco e metalurgia do pó (SURYANARAYANA, 1995).

Uma maneira de controlar os mecanismos de fratura e soldagem a frio é através da variação do tempo de moagem. Segundo estudos de Magalhães, 2017, é possível até mesmo a obtenção de novas fases, de acordo com o tempo de moagem adotado. Nos difratogramas da figura 12 pode ser notada a formação de novas fases de acordo com o tempo de moagem.

Figura12 – Difratoogramas de diferentes tempos de moagem dos pós de Ti-5Nb-5Ta-6,7Zr-22Si-11B(% at.)



Fonte: MAGALHÃES (2017, p. 49).

2.3.1 Tipos de moinhos

Segundo Suryanarayana (2001), existem diferentes tipos de moinhos para operações de moagem de alta energia. As suas diferenças estão principalmente nas suas capacidades, na eficiência de moagem e nos acessórios de aquecimento ou resfriamento, etc. Os tipos principais são:

- Moinhos misturadores tipo SPEX.
- Moinhos de atrito.
- Moinhos de bolas planetário.

Os moinhos misturadores do tipo SPEX são mais comumente utilizados em aplicações laboratoriais, para o processamento de pequenas quantidades de material. São fabricados pela SPEX CertPrep, Metuchen, NJ. Esse tipo de moinho geralmente possui um vaso com esferas que se move para frente e para trás, sendo esse movimento combinado com movimentos laterais. Devido à amplitude, de cerca de 5 cm, e uma frequência de movimentos elevada de cerca de 960 ciclos por minutos, uma quantidade de energia significativa é produzida durante o processamento de pós nesse tipo de moinho (SURYANARAYANA, 2001). A Figura 13 mostra o moinho SPEX.

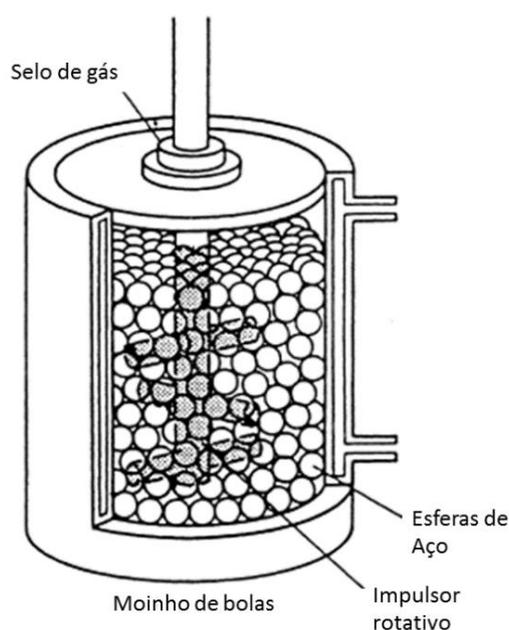
Figura 13 – Moinho SPEX do laboratório de preparo de amostras



Fonte: Do autor.

Os moinhos de atrito são utilizados para processar maiores quantidades de pó, de 0,5 até 40 kg de material. Eles são constituídos de tambores preenchidos até aproximadamente a metade com pequenas esferas de aço. O material a ser moído é colocado no seu interior e ele começa a girar. Essa velocidade de rotação não pode ser muito alta, devido à aceleração centrífuga que as esferas podem vir a se submeter. A Figura 14 mostra um moinho de atrito. Nesse tipo de moinho, os mecanismos de cisalhamento prevalecem aos mecanismos de impacto.

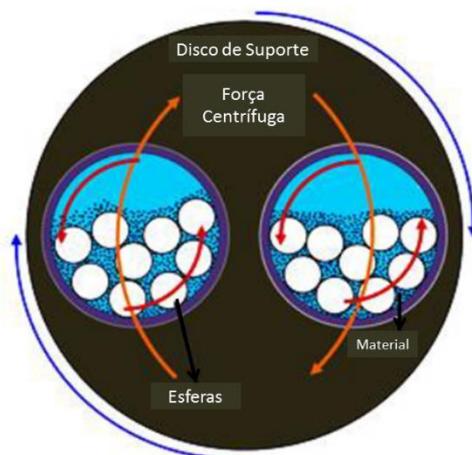
Figura 14 – Esquema do movimento das esferas/pós dentro do moinho de atrito



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA (2001).

O moinho de bolas planetário se trata de um dos mais comuns nos laboratórios. Seu movimento é semelhante ao de planetas e se dá com os vasos fixados sobre um disco rotativo, sendo que tais vasos também apresentam rotação em torno do seu próprio eixo, porém em sentido oposto ao do disco, como pode ser visto na Figura 15.

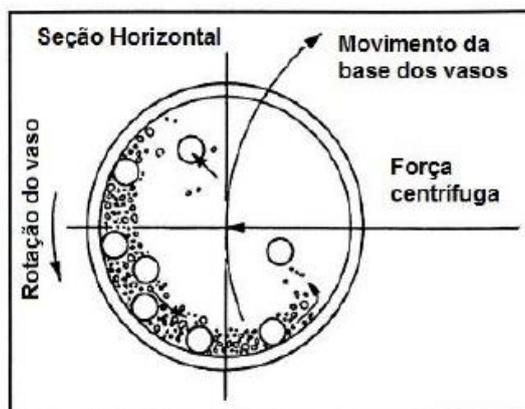
Figura 15 – Esquema do movimento dentro do moinho de bolas planetário



Fonte: Adaptado de SIVASANKARAN. S, 2014.

A Figura 16 mostra o movimento das esferas/pós no interior do moinho de bolas planetário, além da orientação contrária do movimento da base dos vasos.

Figura 16 – Esquema do movimento das esferas/pós dentro do moinho de bolas planetário



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA (2001).

2.3.2 Agentes controladores de processo (ACP)

Quando se processa um material dúctil por moagem de alta energia, como o titânio, tende a acontecer uma soldagem a frio excessiva e o aumento dos tamanhos das partículas, que se acentuam com o aumento do tempo de moagem. Além disso, a quantidade de material que se adere nas superfícies das esferas e do vaso também é aumentada. No caso de misturas de pós, o material mais dúctil é preferencialmente

sujeito aos processos de soldagem mais intensos e isso pode causar uma variação da composição dos pós restantes no vaso, além de contribuir para uma diminuição da eficiência do processo (SURYANARAYANA, 2001).

Para evitar esses problemas, os agentes controladores de processo (ACP) podem ser utilizados. A sua atuação se dá através da lubrificação e da diminuição das tensões superficiais entre as partículas dos pós. Estes agentes são empregados em concentrações que variam de 1 a 5 % em massa da carga total dos pós. Os ACP mais utilizados são: o ácido oxálico, ácido bórico, bórax, ácido esteárico, alumina, hexano, metanol, etanol, polietileno glicol, dodecano e o etil-acetado (SURYANARAYANA, 2001).

Com a intenção de se estudar as suas propriedades como ACP, nesse trabalho a parafina vegetal foi empregada para a moagem de alta energia de misturas de pós de Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B. Segundo os estudos de Schwarzer *et al*, 2012, a moagem do titânio sem a parafina resultaria em soldagem a frio excessiva sobre as esferas e nenhuma fração de pós soltos no interior do vaso. O uso do ACP permite maiores tempos de moagem e a redução dos tamanhos dos grãos e também pode facilitar a fase da limpeza do vaso e esferas. Por outro lado, a ausência de uma camada aderida possibilita o contato direto do material moído com o meio moedor possibilitando o aumento da contaminação dos pós moídos.

Quanto à concentração do ACP, foi observado nos estudos Schwarzer *et al*, 2012 que o aumento da concentração de 5 para 7 % em massa de parafina vegetal possibilitou a realização de operações de moagem em tempos mais prolongados, o que resultou em pós mais finos.

2.4 SPARK PLASMA SINTERING

A sinterização se trata de um processo no qual uma quantidade de pós é compactada e transformada em um corpo rígido. Tal processo é ativado através da temperatura e ocorre em escala atômica, devido ao transporte de massa (NASCIMENTO *apud* GERMAN, 2013).

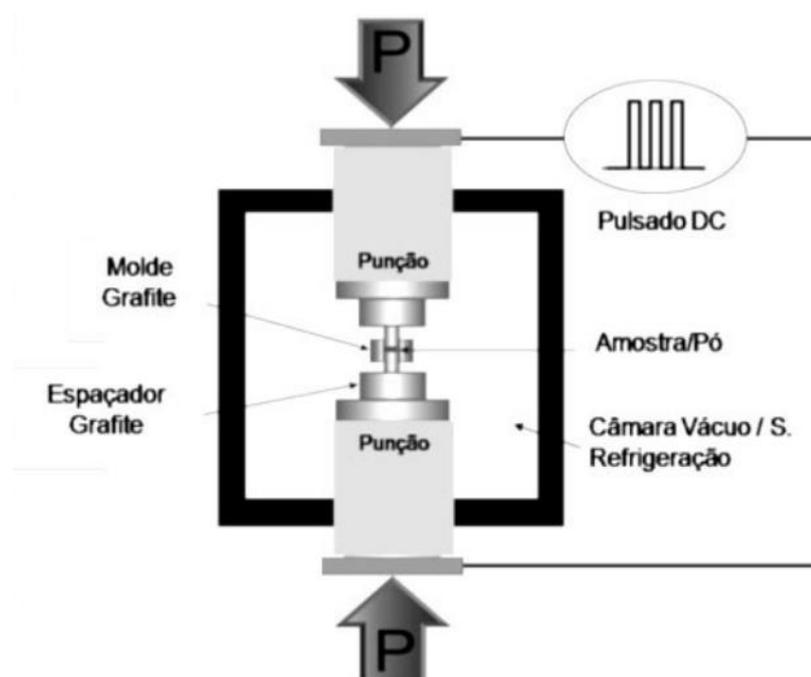
Segundo NASCIMENTO (2013), o processo de sinterização depende de fatores relacionados com variáveis microestruturais e termodinâmicas. Algumas variáveis microestruturais são: a composição química das partículas dos pós, o tamanho, a forma, a distribuição granulométrica e o grau de aglomeração. Já no caso das variáveis

termodinâmicas, algumas das características que devem ser levadas em consideração são: temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento.

No âmbito da sinterização, tem-se a técnica de processamento de pós, chamada *Spark Plasma Sintering* (SPS) que possibilita o uso de taxas elevadas de aquecimento e pressão e também, tempos extremamente curtos. Para a realização dessa técnica, é necessário que a amostra seja compactada sob vácuo ou em atmosferas inertes e então se aplica uma corrente elétrica, para que ocorra o aquecimento da amostra. (MARTIN *et al.*, 2016).

Na figura 17 tem-se o equipamento responsável por esse tipo de sinterização. É possível observar os dois punções, responsáveis por comprimir a amostra a ser sinterizada no seu interior. Também se pode observar a matriz e os espaçadores de grafite, que por entrarem diretamente em contato com as amostras, pode ser uma fonte de contaminação por grafite.

Figura 17 – Esquema representativo do processo de sinterização a plasma (SPS)



Fonte: Adaptado de Carvalho *et al.*, (2013).

A técnica de SPS tem as vantagens, em relação a outros métodos de sinterização, de utilizar pulsos de corrente elétrica concomitantes com a aplicação de pressão. Isso faz com que seja possível realizar a sinterização em menores temperaturas e com um

tempo de patamar curto, o que permite que a sinterização de materiais nanoestruturados ocorra com o mínimo crescimento de grão (NASCIMENTO, 2013).

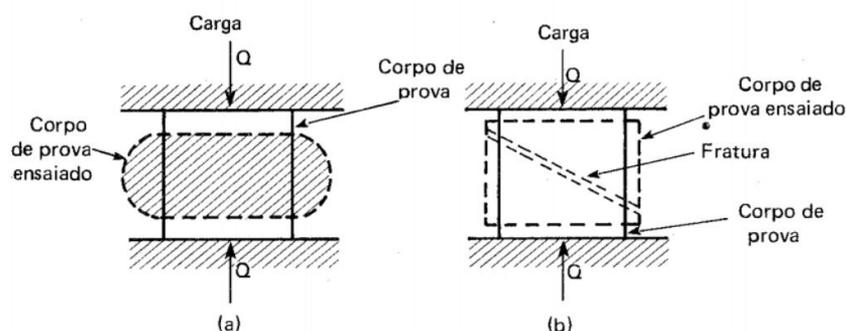
2.5 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Para que um biomaterial seja funcional é necessário que ele possua certas propriedades mecânicas, de acordo com o tipo de esforço ao qual ele estará sujeito. Em vários tipos de aplicações é interessante que haja uma boa resistência à compressão, pois esse será o esforço majoritário que tal material irá ser submetido. Por isso, é necessário verificar essa propriedade, através da realização de ensaios de compressão.

Segundo a ASTM E9, o ensaio de compressão consiste na aplicação crescente de uma carga compressiva axial; tanto a tensão quanto a deformação devem ser monitoradas durante o ensaio. A partir dos dados obtidos no ensaio de compressão pode se obter o módulo de Young, tensão de escoamento, o limite de resistência à compressão, tensão de ruptura, deformação total, resiliência e tenacidade.

O material a ser ensaiado pode ser dúctil ou frágil. No caso de materiais dúcteis, ocorre a dilatação transversal quando o material apresenta deformação plástica, o que aumenta a área de contato. Assim, a obtenção de medidas provenientes da região elástica serão mais precisas do que aquelas outras obtidas da região plástica. Quando o ensaio é realizado em um material frágil, a tensão de ruptura está localizada no final da curva na região elástica, sendo a deformação suportada pelo material muito menor e ocorre a ruptura por cisalhamento e escorregamento em um ângulo de aproximadamente 45° , como pode ser visto na figura 18 (SOUZA, 2000).

Figura 18 – Ensaio de compressão em material: (a) dúctil (b) frágil



Fonte: SOUZA, 2000.

O ensaio de compressão apresenta resultados similares aos obtidos em ensaios de tração, sendo esses resultados também influenciados pelas mesmas variáveis, como temperatura, tamanho do grão, impureza, anisotropia do material e condições ambientais (GARCIA *et al.*, 2000).

Através de ensaios de compressão é possível se obter diversas propriedades do material estudado. Na tabela 5 têm-se algumas propriedades de ligas de titânio; o limite de resistência, limite de escoamento e o alongamento são encontrados através de ensaios de tração, o módulo de elasticidade pode ser encontrado tanto por ensaios de tração quanto por ensaios de compressão.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das ligas de titânio

Denominação	Tipo	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti puro grau 1	α	240	170	24	102,7
Ti puro grau 2	α	345	275	20	102,7
Ti puro grau 3	α	450	380	18	103,4
Ti puro grau 4	α	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V (ELI)	$\alpha+\beta$	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha+\beta$	102	895	15	112
Ti-5Al-3Mo-4Zr	$\alpha+\beta$	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd	$\alpha+\beta$	860-1109	790	21-10	89-103
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd	$\alpha+\beta$	715-919	1020	28-18	94-99
Ti-13Nb-13Zr	β	973-1037	693-806	10-16	79-84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β	1060-1100	836-908	18-22	74-85
Ti-15Mo	β	874	1000-1060	21	78
Ti-16Nb-10Hf	β	851	544-736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	852-1100	838-1060	25-22	80
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	β	979-999	945-987	16-18	83
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	β	596,5	547,1	19	55,0
Ti-29Nb-4,6Zr	β	911	864	13,2	80

Fonte: Adaptado de de ASM International V23, 2012.

2.6 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

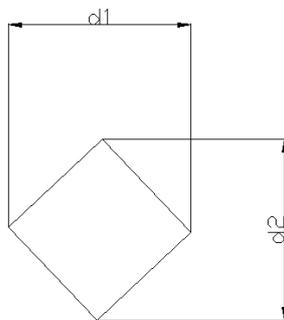
Em ensaios de dureza por penetração, a medida de dureza é baseada na resistência que um material oferece em relação à penetração por outro material. No ensaio de dureza Vickers, a carga é aplicada através de uma pirâmide de base quadrada constituída de diamante e com ângulo entre faces de 136° (ASTM E 384-4).

A dureza Vickers tem seu valor dado pela equação (8), em que HV é o valor da dureza Vickers, F é a carga aplicada, dada em quilograma-força (kgf) e A representa a área que o penetrador deixa impressa no corpo de prova, dada em milímetros quadrados (mm^2).

$$HV = F/A \quad (8)$$

Para se encontrar o valor da área de impressão da pirâmide, deve ser utilizado um microscópio e através dele, realizar a medição das diagonais d1 e d2, como pode ser visto na figura 19.

Figura 19 – Diagonais d1 e d2



Fonte: Do autor.

Através das medidas das diagonais, é possível encontrar a área, através da equação (2):

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (9)$$

Sendo d, a diagonal média, dada pela equação (3):

$$d = \frac{d1+d2}{2} \quad (10)$$

Quando se trata das propriedades mecânicas das ligas do sistema Ti-Si-B, existem poucos dados disponíveis. Na tabela 6, são apresentados os valores de microdureza Vickers para ligas Ti-Zr-Si-B, obtidas através de fusão a arco, tanto em estado bruto, quanto após tratamento térmico.

Tabela 6 – Microdureza Vickers de ligas Ti-Zr-Si-B

liga	Bruto de fusão	Tratada termicamente
Ti-6Zr-2Si-1B	311±32	268±25
Ti-6Zr-6Si-3B	365±24	331±26
Ti-6Zr-10Si-5B	457±22	432±30

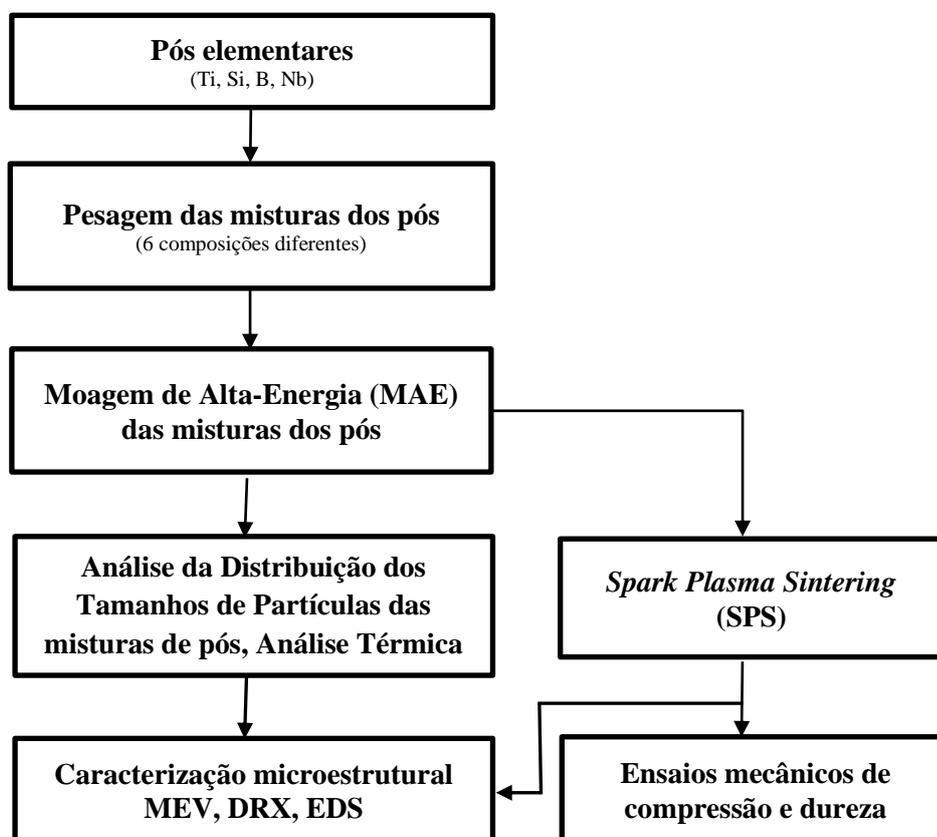
Fonte: Adaptado de MARCON (2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho, foram utilizados pós de Ti, Nb, Si e B para a preparação das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B por moagem de alta energia e subsequente sinterização por SPS.

As etapas realizadas durante o desenvolvimento desse trabalho estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma das etapas realizadas no presente trabalho



Fonte: Do autor.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Misturas de Pós

Para a preparação das misturas de pós de Ti-2Si-B, Ti-6Si-3B, Ti-10Si-5B, Ti-2Nb-2Si-1B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-10Si-5B (%-at.), foram usados os seguintes pós: Ti (99,9%-peso, esférica, < 150 mesh), Si (99,999%-peso, irregular, < 40 mesh), B (99,5%-peso, angular, < 40 mesh), Nb (99,8%-peso, irregular, < 40 mesh). Os pós de Ti, Si e B são fornecidos pela empresa Alfa Aesar, enquanto o nióbio é fornecido pela CBMM.

A etapa da pesagem foi realizada em equipamento do LABMAT - UNIFAL. A Tabela 7 apresenta a composição química (%-at.) das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B avaliadas nesse estudo, as quais serão referidas nesse trabalho como Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B, Ti-2Si-1B, Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B.

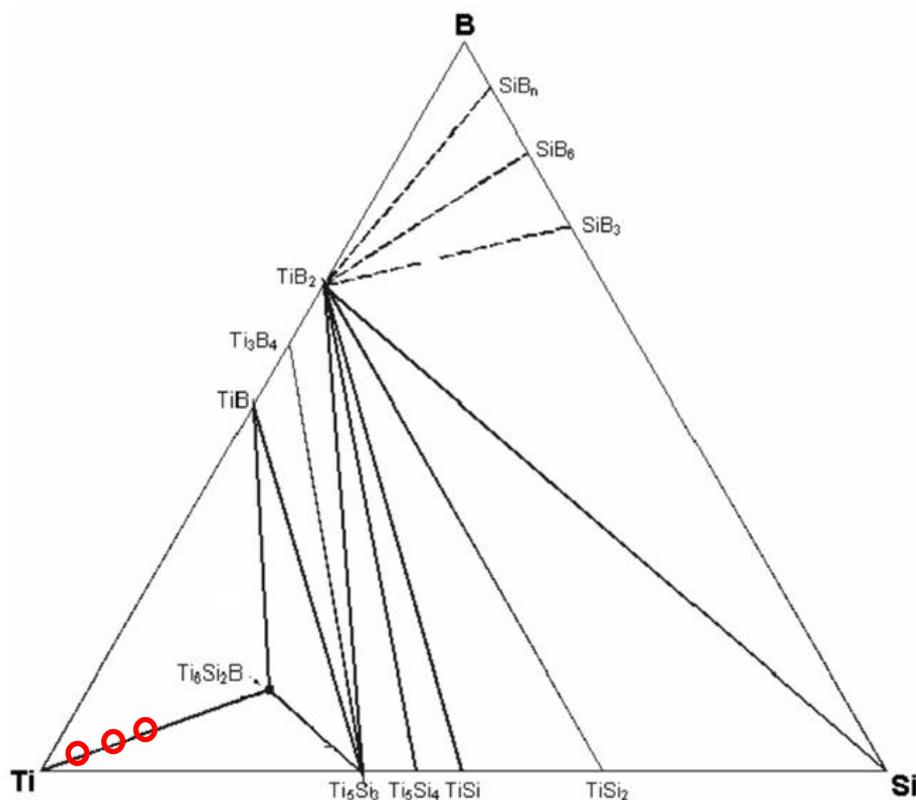
Tabela 7 – Composição química das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B avaliadas nesse estudo, dadas em %-at

Amostra	Composição
1	85Ti – 10Si – 5B
2	91Ti – 6Si – 3B
3	97Ti – 2Si – 1B
4	83Ti – 2Nb – 10Si – 5B
5	89Ti – 2Nb – 6Si – 3B
6	95Ti – 2Nb – 2Si – 1B

Fonte: Do Autor.

As ligas Ti-Si-B selecionadas nesse estudo possuem composição química localizadas nessa região bifásica, de acordo com a seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B, como pode ser visto na figura 21. A quantidade de adição de 2 %-at. foi escolhida com base nos estudos de ZANARDO *et al.*, 2014, os quais indicaram que a fase Ti_6Si_2B dissolve em torno de 2% Nb. O nióbio também foi escolhido por não possuir toxicidade sistêmica, sendo um elemento com seu uso já consolidado em biomateriais, como pode ser visto na Tabela 2.

Figura 21 – Composição química das amostras de pós, de acordo com a seção isotérmica a 1250 °C do sistema Ti-Si-B



Fonte: Adaptado de Ramos (2001).

3.1.2 Moagem de Alta Energia das Misturas de Pós

Visando minimizar a ocorrência de uma soldagem a frio excessiva durante a moagem de alta energia de misturas de pós de Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B, foi adicionada uma quantidade de 5 % em massa de parafina, em relação à massa total dos pós. Tal quantidade foi definida de acordo com estudos realizados por Schwarzer, G. T., *et al* 2012, no quais foi verificado que essa seria a melhor quantidade relacionada com a recuperação e efetividade de moagem e, que, acima de 5%-massa, se produziria um efeito lubrificante excessivo, o que diminuiria a eficiência da moagem, apesar de possibilitar seu processamento por um tempo maior.

Com o intuito de evitar problemas com contaminação, que pudessem ser prejudiciais, foi escolhida parafina de origem vegetal, para histologia. Como a parafina se encontrava na forma de lentilhas, tornou-se necessário fragmentá-la na forma de pós, como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 – Parafina usada na como ACP



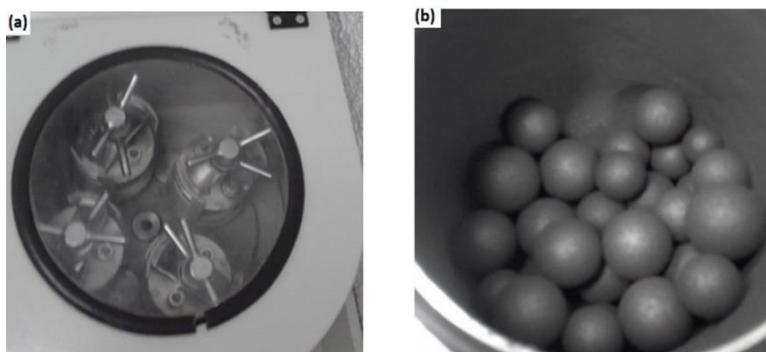
Fonte: Do autor.

(a) antes de ser fragmentada

(b) após ser fragmentada

A moagem de alta energia das misturas de pós de Ti-Nb-Si-B e Ti-Si-B foi realizada sob atmosfera de argônio, em um moinho de bolas planetário marca NOAH, modelo NQM 2, que pode ser visto na figura 23. Tal moinho possui vasos e esferas de aço inoxidável, as esferas utilizadas possuem diâmetros de 13,5 e 11mm. Foi utilizada uma relação de massa esferas/pós de 10:1 e 5%-massa de parafina como ACP.

Figura 23 – Moinho de bolas planetário utilizado no processo de moagem



Fonte: Do autor.

(a) moinho fechado para a moagem

(b) esferas de aço no interior do moinho

Os experimentos de moagem das misturas de pós de Ti-Nb-Si-B e Ti-Si-B foram conduzidos usando uma rotação de 300 rpm por 180 minutos. A cada 15 min de moagem, foi adotado um tempo de pausa de 5 min, sendo o movimento reverso adotado

após cada parada. Para retirar o material aderido nas superfícies dos jarros e esferas, e assim aumentar a recuperação dos pós aderidos, utilizou-se de uma moagem adicional de 10 minutos a 180 rpm, usando um meio líquido composto de 50 ml de acetona. Logo após, o material com acetona foi colocado em uma estufa por 30 minutos, à temperatura de 50°C, para sua evaporação.

3.1.3 Sinterização por *Spark Plasma*

A sinterização das misturas de pós de Ti-Nb-Si-B e Ti-Si-B foi realizada por *spark plasma sintering* em um equipamento da marca “Dr. Sinter LAB Jr.”, modelo SPS 211 LX, que pode ser visto na figura 24. Tal equipamento se encontra na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

Figura 24 – Equipamento de Spark Plasma Sintering (Lamav/UENF)



Fonte: Adaptado de LUGON (2018).

A sinterização foi realizada utilizando-se uma matriz de grafite, sob uma temperatura de 1150°C, por um período de 15 min sob vácuo; com os punções exercendo uma pressão de uma pressão de 20 MPa.

A partir da sinterização do material foram obtidos corpos de prova com 5 mm de diâmetro e uma relação altura/diâmetro de 1,5/1.

3.1.4 Preparação Metalográfica das Amostras Sinterizadas

Após sinterização por Spark Plasma, amostras das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B foram submetidas a técnicas convencionais de metalografia; ou seja, embutidas a quente em baquelite e então foram lixadas usando lixas de carbetto de silício, com granulometrias entre 220 e 1500 mesh. Para o polimento inicial das amostras, foi utilizada uma solução aquosa de alumina (1 mm), e uma solução de sílica coloidal para o polimento final.

Para os ensaios de compressão, as amostras foram cortadas, em uma policorte, mantendo-se as faces paralelas e uma relação entre a altura e o diâmetro próximo de 1,5; o que está de acordo com a norma ASTM E-9.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Análise da distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser

Para a medição do tamanho médio das partículas das misturas dos pós moídos, foi utilizada a técnica de análise de distribuição dos tamanhos de partículas por difração a laser. Foi utilizado um equipamento da marca Microtrac, modelo S 3500, apresentado na figura 24. Tal equipamento se encontra no laboratório de caracterização estrutural (LCE) da UNIFEI, que pode ser visto na figura 25.

Figura 25 – Medidor de tamanho de partícula por difração a laser



Fonte: Do autor.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada tanto para as análises das amostras de pós, quanto para as amostras sinterizadas (antes e após os ensaios de compressão). Nas amostras de pó, o MEV foi utilizado para observar detalhes dos tamanhos e morfologias das partículas das misturas; já nas amostras sinterizadas, foi utilizado para a observação das microestruturas e dos mecanismos de fratura que ocorreram após os ensaios de compressão. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um equipamento da marca Carls Zeiss, Modelo EVO MA 15, localizado no laboratório de caracterização estrutural na UNIFEI, que pode ser visto na figura 26. Os teores (%at.) de Ti, Nb e Si das fases formadas nas ligas sinterizadas foram determinados por espectrometria por dispersão de energia (EDS).

Figura 26 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e módulo EDS utilizados nesse trabalho



Fonte: Do autor.

3.2.3 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X também foi realizada tanto para as amostras moídas quanto para as ligas sinterizadas. Os experimentos foram realizados no laboratório da UNIFEI, em um difratômetro de raios X, modelo X'Expert PRO da Panalytical, que

pode ser visto na figura 27. Foi utilizada uma tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, radiação Cu-K α e um filtro de níquel. Os seguintes parâmetros foram adotados: ângulo de varredura (2θ) entre 20 e 80 graus, com um passo angular de 0,02° e tempo por passo de 3 segundos.

As fases presentes nas amostras de Ti-Nb-Si-B e Ti-Si-B moídas e após sinterização foram identificadas com o auxílio das fichas JCPDS e do programa de computador Powdercell.

Figura 27 – Difratorômetro de raios X



Fonte: Do autor.

3.2.4 Análises Térmicas

Para se analisar a ocorrência de alterações da massa das amostras em função da temperatura foi utilizada a técnica de Termogravimetria (TG).

Para a realização dos ensaios, foi utilizado argônio como gás de arraste, devido à natureza reativa do titânio. A temperatura variou da temperatura ambiente até 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

Para a realização do ensaio foi utilizado um equipamento da marca Netzsch, modelo Júpiter STA 449F3, que se encontra no LABMAT na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas.

3.2.5 Ensaios de compressão

Os ensaios de compressão das ligas Ti-Nb-Si-B e Ti-Si-B sinterizadas foram conduzidos de acordo com a norma ASTM E-9. Para cada composição química, os ensaios foram realizados em triplicata.

O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaio universal da marca Instron®, com uma célula de carga de 100 kN. Foi utilizada velocidade de 0,5 mm/min. Esta etapa foi realizada em equipamento disponível no laboratório de ensaios destrutivos e não destrutivos da UNIFEI, o qual está apresentado na figura 28.

Figura 28 – Máquina de ensaio universal



Fonte: Do autor.

3.2.6 Ensaios de Microdureza Vickers

Para a determinação dos valores médios de microdureza das amostras, foram realizadas dez medições dos corpos de provas, com a aplicação de uma carga de 300gF, por 15 segundos; em seguida, foi feita a média, seguindo a norma ASTM E 384-4. Tais medidas foram realizadas em um microdurômetro da marca Time, que se encontra no laboratório de metalurgia e materiais da UNIFEI, o qual está observado na figura 29.

Para cada amostra foram realizadas 10 medições, dentre elas, foram retirados o maior e o menor valor e então foi feito o cálculo da média e do desvio padrão.

Figura 29 – Microdurômetro do laboratório de metalurgia e materiais



Fonte: Do autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas foram divididas em duas etapas. A primeira diz respeito à análise das misturas de pós. A segunda se refere à análise das amostras sinterizadas.

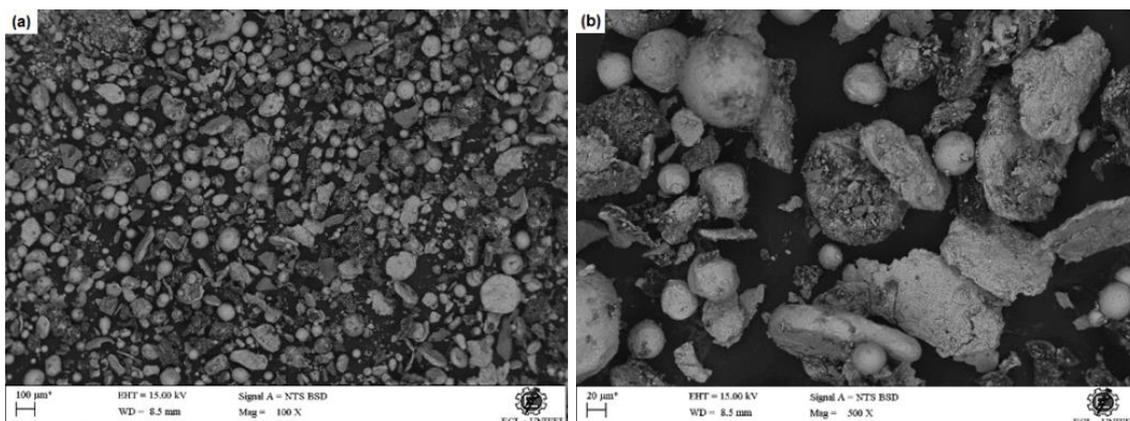
4.1 MISTURAS DE PÓS

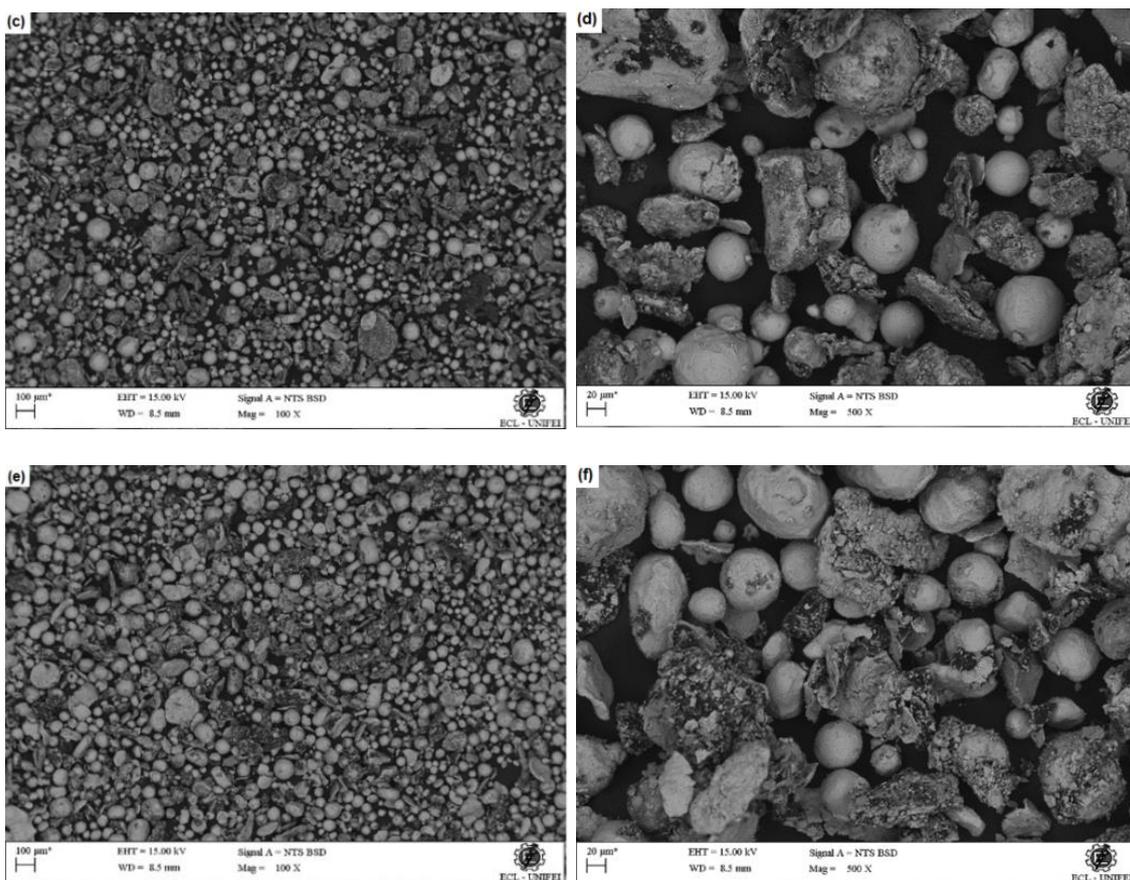
4.1.1 Morfologia e Tamanhos de Partículas dos Pós-Moídos de Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B

4.1.1.1 Ti-Si-B

A figura 30 mostra as imagens de MEV das misturas de pós de Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B moídas por 180 min. Uma quantidade significativa de pós foi recuperada do interior do vaso, indicando que a adição de parafina vegetal foi eficiente para minimizar a aderência excessiva das partículas dúcteis de titânio. Como esperado, se observou que além do formato esférico das partículas de titânio, também a presença de partículas achatadas, o que está relacionado com a ocorrência de mecanismos de impacto durante a moagem.

Figura 30 – Micrografias (MEV) das misturas de pós moídas por 180 min





Fonte: Do autor.

- (a) amostra 1 com aumento de 100x;
- (b) amostra 1 com aumento 500x;
- (c) amostra 2 com aumento de 100 x
- (d) amostra 2 com aumento de 500x;
- (e) amostra 3 com aumento de 100x;
- (f) amostra 3 com aumento de 500x

Os pós moídos foram também foram submetidos a análises de distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser. A Tabela 8 apresenta os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} encontrados para as amostras de Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B, os quais representam os tamanhos das partículas quando as quantidades cumulativas atingem 10%, 50% e 90%, respectivamente. Os valores de D_{10} e D_{90} indicam os tamanhos das partículas mais finas e grosseiras, respectivamente, enquanto que os valores de D_{50} representam os tamanhos médios das partículas das misturas de pós. Como esperado, a mistura de pós de Ti-Si-B contendo uma maior quantidade de partículas frágeis de Si e de B apresentaram menores valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} , indicando que os mecanismos de fratura foram mais acentuados.

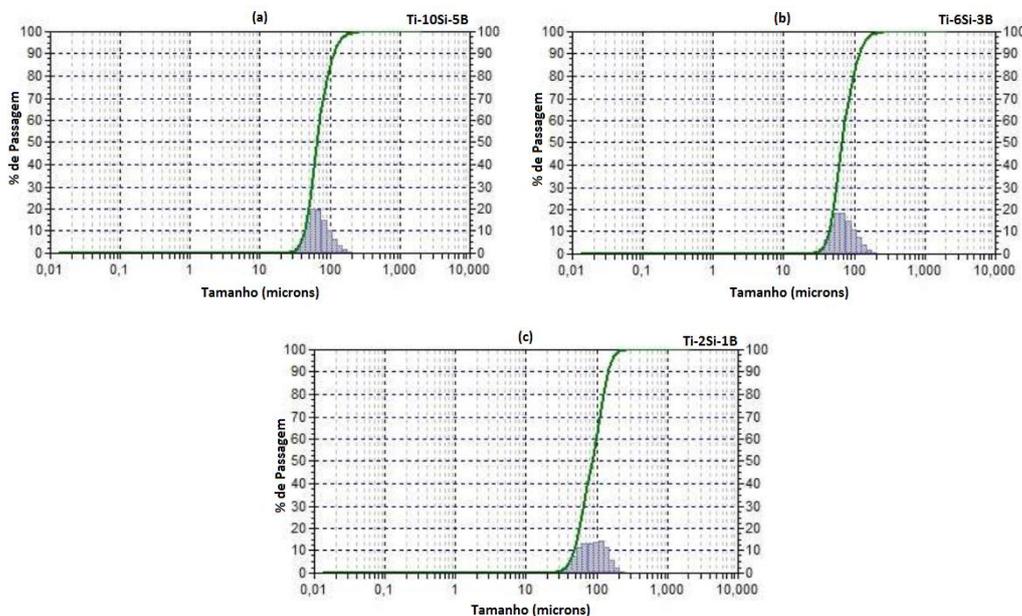
Tabela 8 – Resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas dos pós-móidos de Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B

Composição (%-at.)	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)
Ti-10Si-5B	65,70	24,87	43,82	65,70	110,9
Ti-6Si-3B	67,63	27,05	44,08	67,63	115,9
Ti-2Si-1B	85,52	38,84	47,79	85,52	144,5

Fonte: Do Autor.

A figura 31 mostra as curvas obtidas nas análises de distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser dos pós-móidos de Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-1Si-1B. Independente da composição química, as misturas de pós-móidos apresentaram distribuição modal, enquanto que a mistura de pós de Ti-10Si-5B apresentou menor dispersão dos tamanhos de partículas.

Figura 31 – Resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas dos pós-móidos



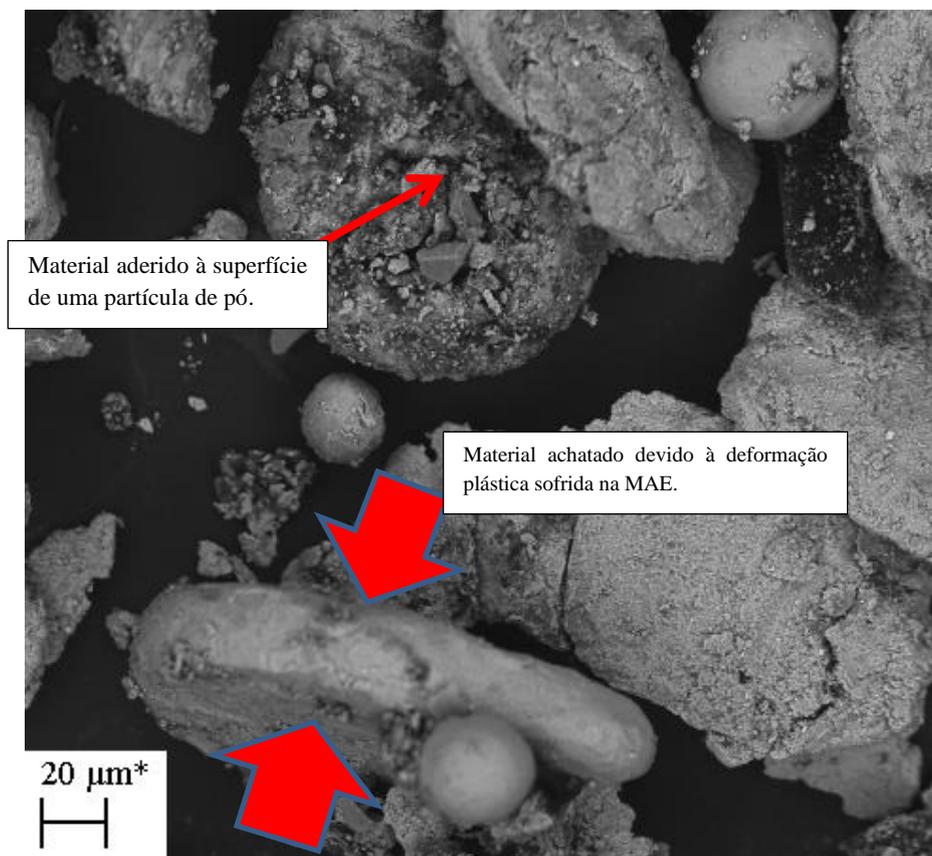
Fonte: Do autor.

- (a) Ti-10Si-5B
- (b) Ti-6Si-3B
- (c) Ti-2Si-1B

É possível ainda ser observada, nas figuras 30(b), 30(d) e 30(f), a presença de partículas pequenas e de agregados, além de outras incrustadas nas superfícies das

partículas dúcteis. Durante a moagem, as partículas frágeis de Si e de B são fragmentadas e tiveram seus tamanhos reduzidos e tenderam a ficar incrustadas na superfície de partículas dúcteis, como pode ser visto na figura 32.

Figura 32 – Micrografias (MEV) das misturas de pós, moídos através de moagem de alta energia

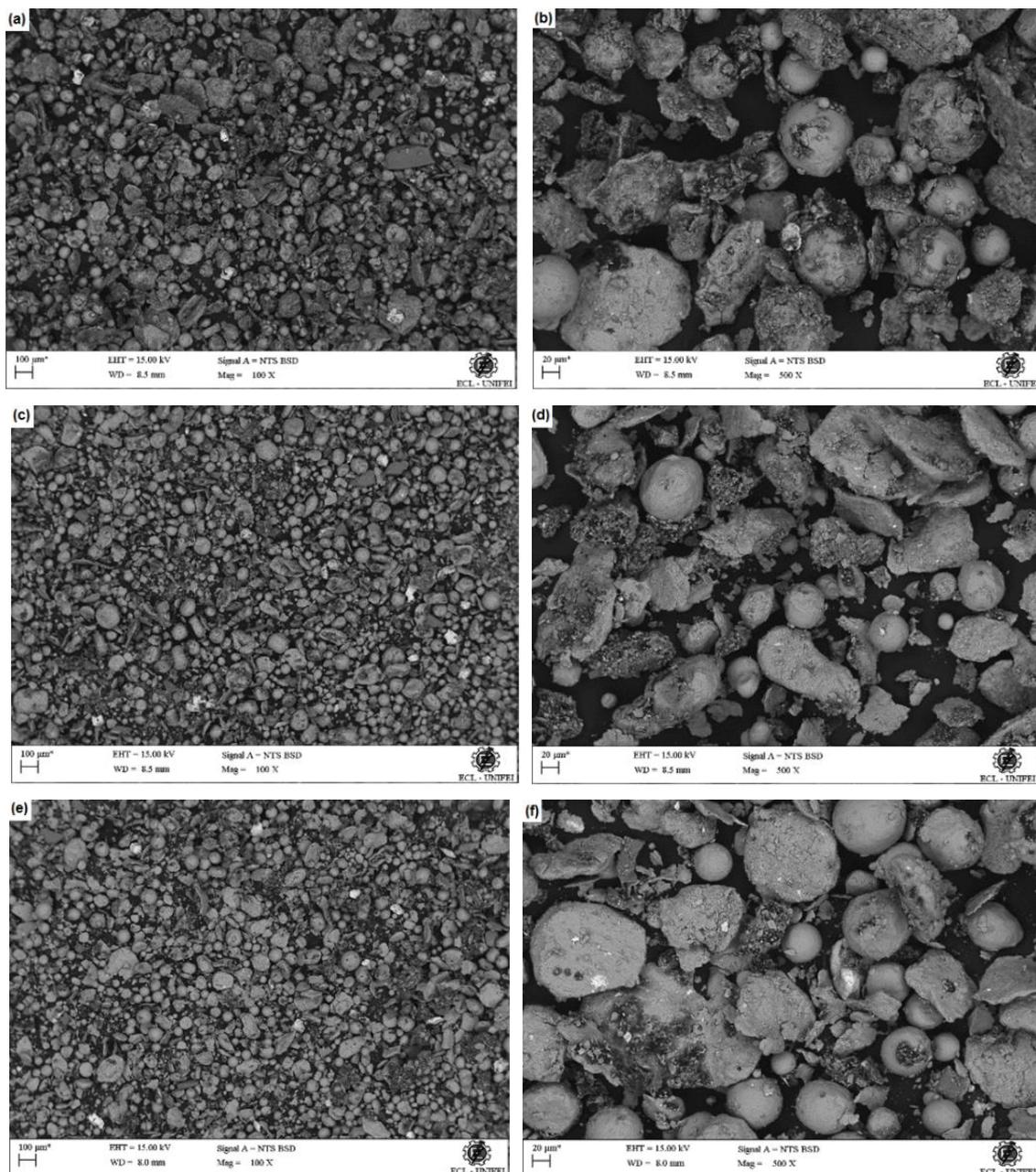


Fonte: Do autor.

4.1.1.2 Ti-Nb-Si-B

As imagens de MEV das misturas de pós de Ti-2Nb-10Si-5B; Ti-2Nb-6Si-3B; Ti-2Nb-2Si-1B moídas por 180 min estão mostradas na figura 33. Nestas, também pode ser observado o achatamento das partículas, assim como a presença de material aderido à superfície das partículas de pós. Contudo, não foi notada uma variação significativa relacionada com a adição de 2 % de nióbio na mistura de pós de Ti-Si-B.

Figura 33 – Micrografias (MEV) das misturas de pós moídas por 180 min



Fonte: Do autor.

- (a) amostra 4 com aumento de 100x
- (b) amostra 4 com aumento 500x
- (c) amostra 5 com aumento de 100 x
- (d) amostra 5 com aumento de 500x
- (e) amostra 6 com aumento de 100x
- (f) amostra 6 com aumento de 500x

Os resultados obtidos nas análises de distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser dos pós-moídos de Ti-2Nb-10Si-5B; Ti-2Nb-6Si-3B;

Ti-2Nb-2Si-1B estão apresentados na Tabela 9. Exceto pela mistura de pós de Ti-2Nb-6Si-3B, foi também notada uma tendência de diminuição dos tamanhos das partículas relacionadas com D_{10} , D_{50} e D_{90} , devido a maior quantidade de Si e B nas misturas de pós. No entanto, não foi notada uma variação significativa da adição do nióbio na distribuição dos tamanhos das partículas das misturas de pós de Ti-Si-B.

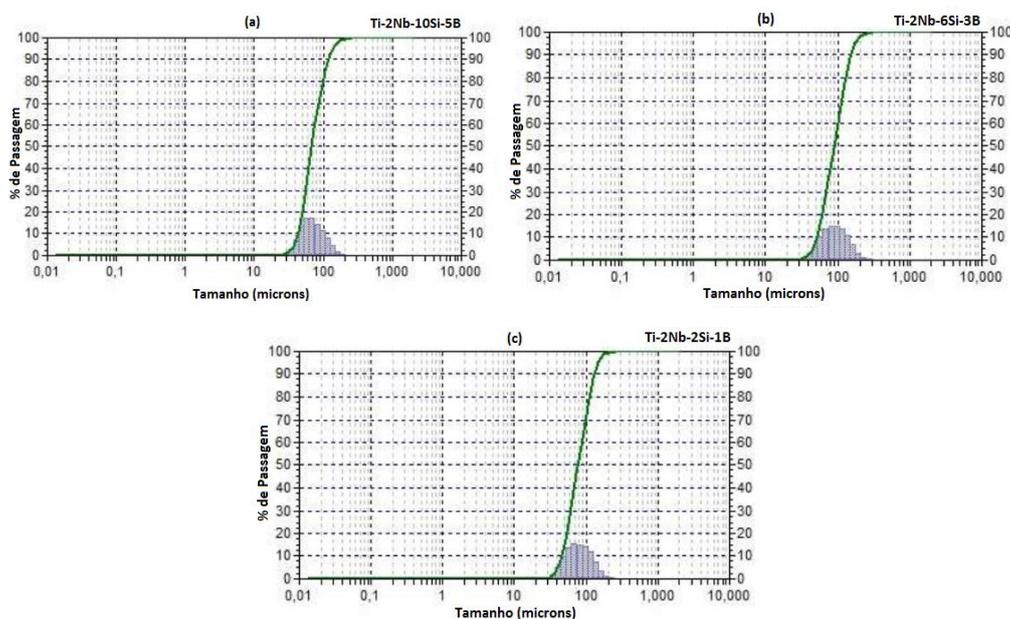
Tabela 9 – Resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas dos pós-móidos de Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B

Composição (%-at.)	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Ti-2Nb-10Si-5B	67,90	28,12	43,32	67,90	117,0
Ti-2Nb-6Si-3B	88,90	39,08	52,10	88,90	152,1
Ti-2Nb-2Si-1B	76,98	32,92	46,21	76,98	129,6

Fonte: Do autor.

A figura 34 mostra as curvas dos pós-móidos de Ti-2Nb-10Si-5B; Ti-2Nb-6Si-3B; Ti-2Nb-2Si-1B as quais indicaram um comportamento modal.

Figura 34 – Resultados do ensaio de granulometria para as amostras



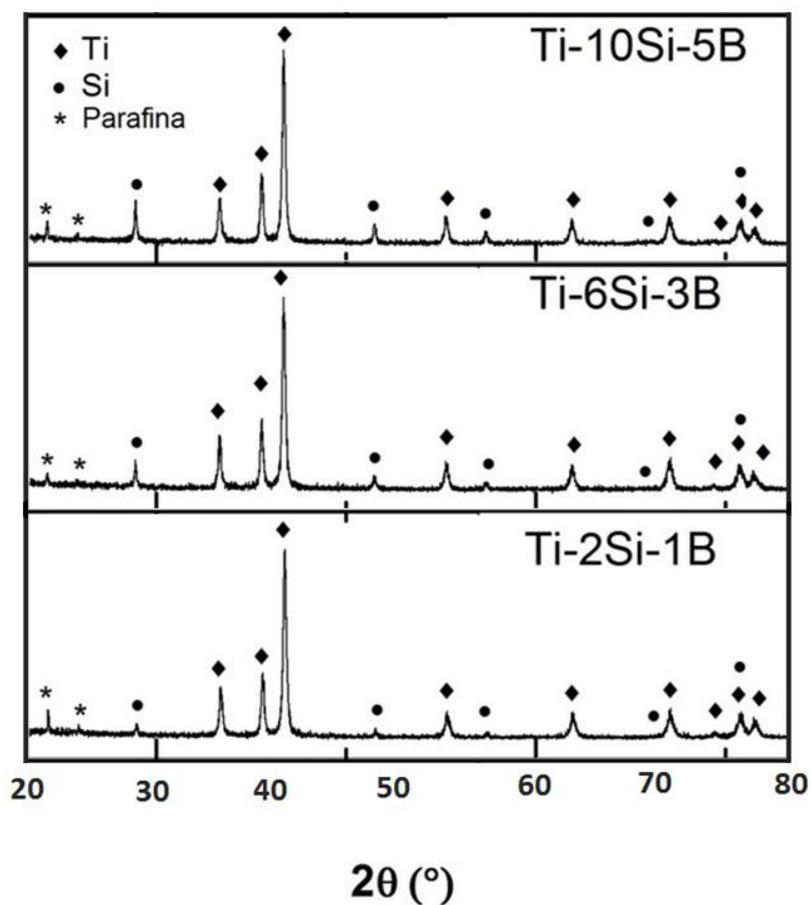
Fonte: Do autor.

- (a) Ti-2Nb-10Si-5B
- (b) Ti-2Nb-6Si-3B
- (c) Ti-2Nb-2Si-1B

4.1.2 Difração de Raios X

A figura 35 mostra os difratogramas de raios X dos pós-móidos de Ti-2Si-1B, Ti-6Si-3B e Ti-10Si-5B, móidos por 180 minutos. Os picos de Ti- α e Si puderam ser identificados nos difratogramas, o boro não pode ser identificado devido a sua baixa energia para difratar. Foi também notado um pequeno deslocamento dos picos do titânio para baixos ângulos de difração, o que indica que a possibilidade de ocorrência de uma dissolução dos elementos na sua estrutura cristalina e/ou deformação plástica severa.

Figura 35 – Difratogramas de raios X das misturas: Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B, após MAE



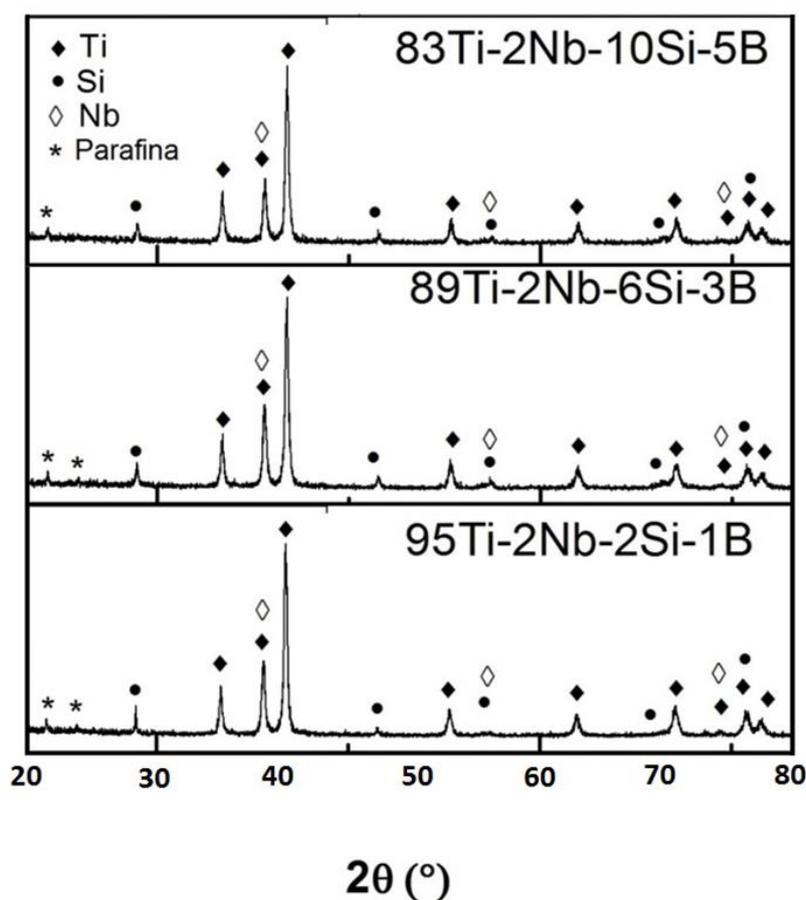
Fonte: Do autor.

Picos da parafina vegetal que foi utilizada como ACP também foram detectados nos espectros de difração, o que indica que ela não foi decomposta durante a moagem das misturas de pós de Ti-Si-B.

Nestes difratogramas, não foi identificada a formação de outras fases como o β Ti, TiB, Ti_5Si_3 ou Ti_6Si_2B , o que já era esperado, devido ao tempo de moagem de 180 minutos, que não foi o suficiente. Segundo MAGALHÃES (2017), tais fases foram identificados em pós-móidos por 300 minutos, como pode ser observado na figura 12.

A figura 36 mostra os difratogramas de raios X dos pós-móidos de Ti-2Nb-2Si-1B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-10Si-5B. Os picos de Ti- α , Nb e Si foram identificados nesses difratogramas. Contudo, o titânio e o nióbio apresentam ângulos de difração próximos, ocorrendo uma sobreposição desses. De forma similar ao identificado para os pós-móidos de Ti-Si-B, foi também notado um pequeno deslocamento dos picos de Ti- α , indicando a possibilidade de ocorrência de dissolução dos elementos em sua estrutura cristalina e/ou deformação plástica severa.

Figura 36 – Difratogramas de raios X das misturas: Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B, após MAE



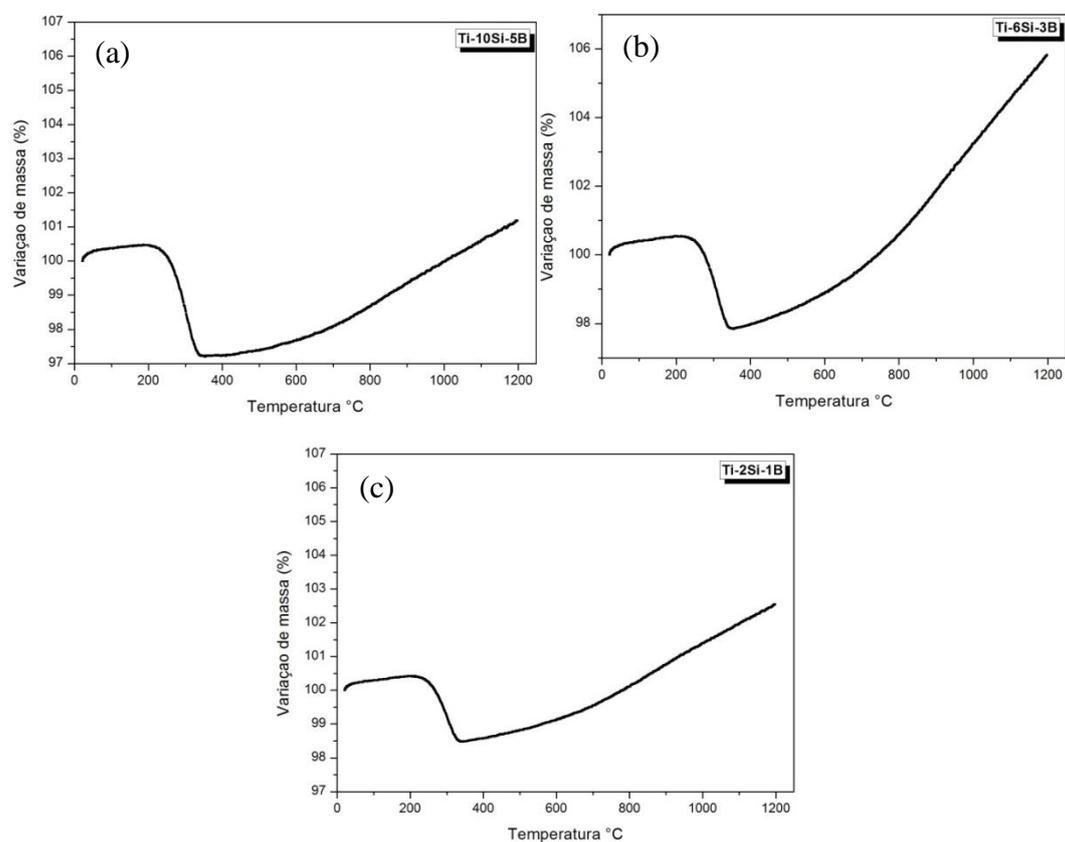
Fonte: Do autor.

Assim como nos pós-móidos de Ti-Si-B, foi também observado o pico relativo à parafina vegetal utilizada como ACP. A formação de outras fases, como β Ti, TiB, Ti_5Si_3 ou Ti_6Si_2B também não ocorreu, devido ao tempo de moagem.

4.1.3 Análises Térmicas

As curvas de TG das amostras moídas das ligas Ti-Si-B e Ti-Si-Nb-B estão apresentadas nas figuras 37 e 38, as quais foram obtidas mediante aquecimento sob atmosfera de argônio.

Figura 37 – Curvas de TG das amostras moídas das ligas



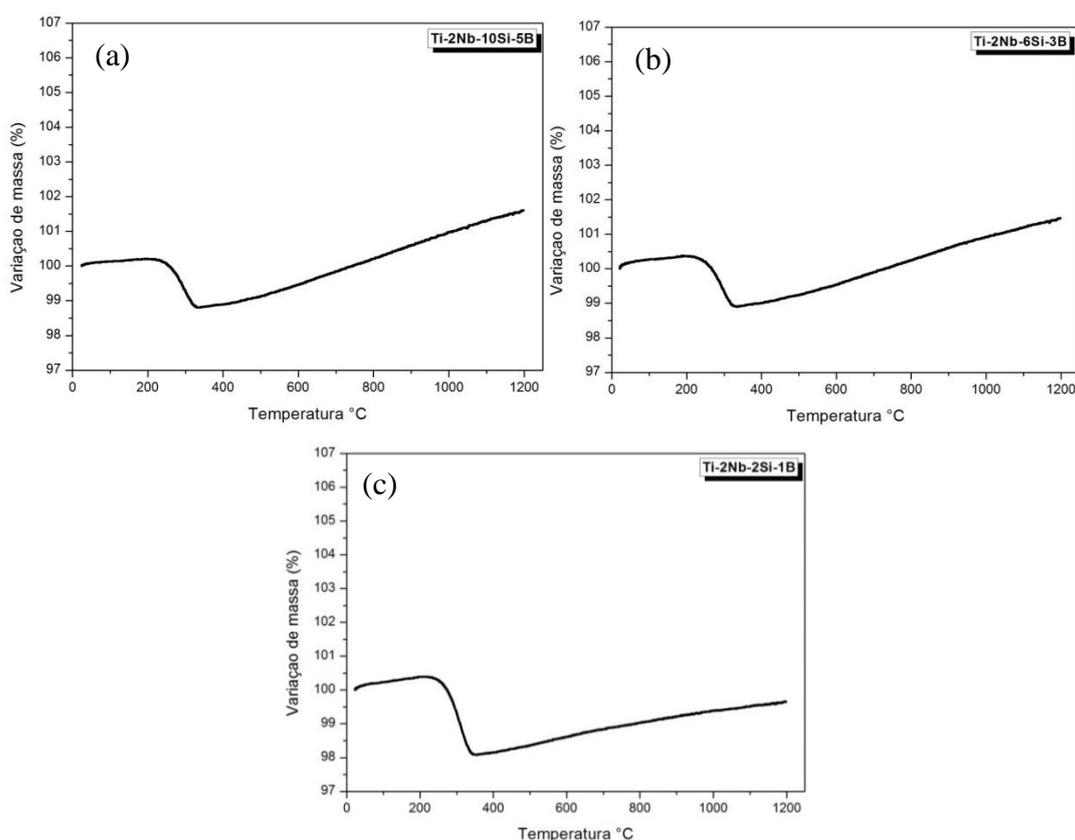
Fonte: Do autor.

- (a) Ti-10Si-5B
- (b) Ti-6Si-3B
- (c) Ti-2Si-1B

As curvas de TG indicaram a perda de massa para temperaturas entre 200°C e 300°C, o que está relacionado com a decomposição da parafina vegetal. Após esse evento, ocorre um ganho de massa que segue até a temperatura de 1200°C, o que pode estar associado com a introdução de átomos de carbono e/ou hidrogênio na estrutura cristalina do Ti, Si e/ou B. Esse fato foi mais pronunciado para os pós-móidos de Ti-6Si-3B.

A figura 38 mostra os gráficos de TG dos pós-móidos de Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B, os quais apresentaram-se muito semelhantes aos das amostras sem nióbio. Assim como nos pós-móidos de Ti-Si-B, foi possível observar a perda de massa que ocorre com a decomposição da parafina nas temperaturas entre 200°C e 300°C.

Figura 38 – Curvas de TG dos pós-móidos



Fonte: Do autor.

(a) Ti-2Nb-10Si-5B

(b) Ti-2Nb-6Si-3B

(c) Ti-2Nb-2Si-1B

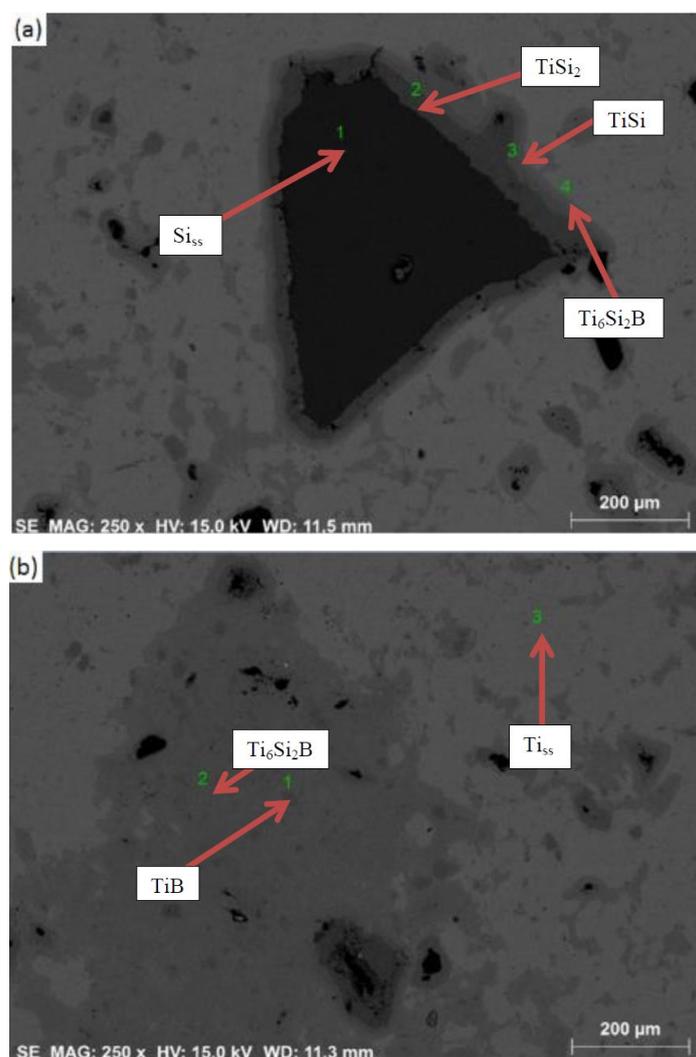
4.2 AMOSTRAS SINTERIZADAS

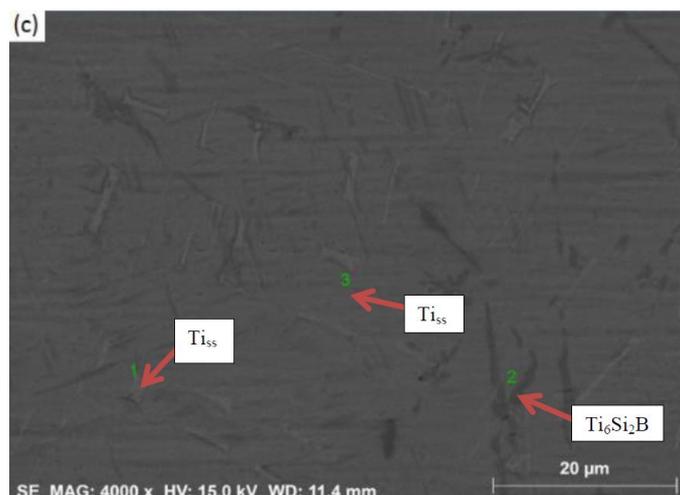
4.2.1 Caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a caracterização microestrutural das amostras sinterizadas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com o módulo EDS para a análise de composição das fases.

As micrografias de MEV da liga Ti-10Si-5B, com diferentes magnificações (250 a 4000 vezes) estão apresentadas na figura 39. Pode ser notado que a liga apresenta uma microestrutura densa e homogênea composta de uma matriz de Ti- α , além de precipitados ricos em Si e em B. Como esperado, a quantidade de precipitados é aumentada com o aumento de Si e B na composição nominal da liga.

Figura 39 – Micrografias da liga Ti-10Si-5B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa)





Fonte: Do autor.

A Tabela 10 apresenta os resultados de EDS de regiões da liga Ti-10Si-5B, após sinterização. Em regiões ricas em silício, os pontos analisados 1, 2, 3 e 4 indicaram a presença das fases de Si, TiSi₂, TiSi e Ti₆Si₂B, respectivamente. Esses resultados indicaram que o tempo de moagem não foi suficiente para a dissolução do silício. Consequentemente, pares de difusão entre Ti, Si e B aconteceram durante os tempos curtos de sinterização e fases intermediárias do sistema Ti-Si foram também detectadas por EDS. Todavia, quantidades significativas e majoritárias de Ti-α e Ti₆Si₂B foram identificadas na microestrutura da liga Ti-10Si-5B sinterizada. De acordo com os resultados de EDS, a fase ternária apresentou teores de Si entre 18,39 e 24,05 %-at. Também se constatou que o Ti-α e Ti₆Si₂B dissolveram até 0,11 e 1,2 %-at. Fe, respectivamente.

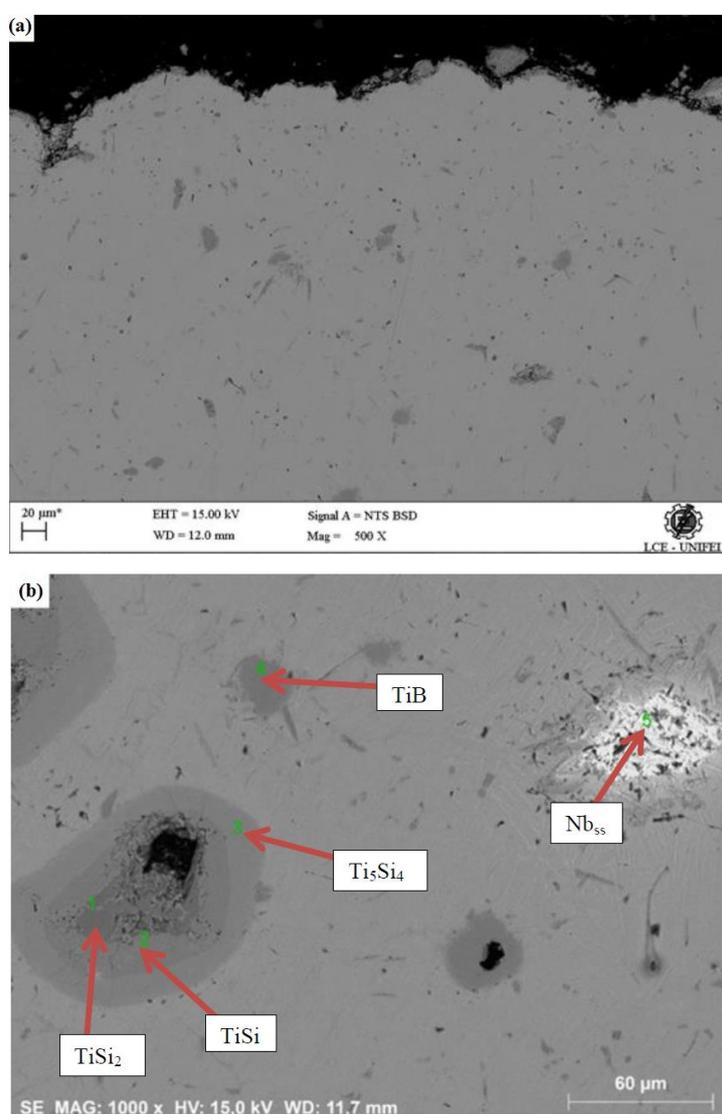
Tabela 10 – Resultados de EDS da liga Ti-10Si-5B sinterizada

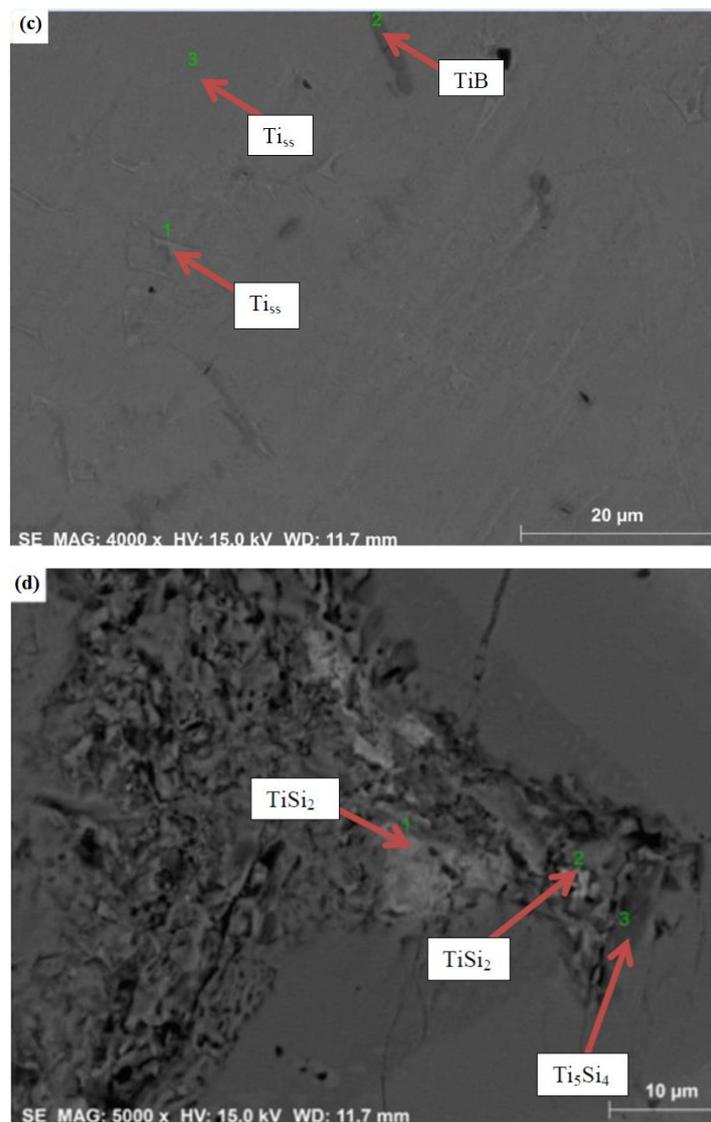
Figura	Ponto	Ti (%at.)	Si (%at.)	Fe (%at.)	Fase
a	1	0,01	99,96	0,02	Si _{ss}
	2	35,21	64,77	0,02	TiSi ₂
	3	52,67	47,27	0,07	TiSi
	4	75,95	24,05	-	Ti ₆ Si ₂ B
b	1	99,51	0,41	0,08	TiB
	2	81,61	18,39	-	Ti ₆ Si ₂ B
	3	97,2	2,7	0,1	Ti _{ss}
c	1	97,06	1,74	1,2	Ti _{ss}
	2	78,75	21,15	0,11	Ti ₆ Si ₂ B
	3	97,82	2,16	0,03	Ti _{ss}

Fonte: Do autor.

As micrografias da liga Ti-6Si-3B sinterizada estão apresentadas na figura 40, enquanto que a Tabela 11 mostra os resultados de EDS das fases presentes nessa liga. Pode ser notado que o processo de sinterização possibilitou a obtenção de uma microestrutura densa e homogênea. Foi notada a presença de pequenas regiões ricas em nióbio, conforme ilustrado na figura 40 (b). Além disso, foram também observadas outras regiões ricas em silício, com a presença das fases TiSi_2 , TiSi e Ti_5Si_4 , indicando que pares de difusão aconteceram devido os tempos curtos de moagem e de sinterização adotados.

Figura 40 – Micrografias da liga Ti-6Si-3B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa)





Fonte: Do autor.

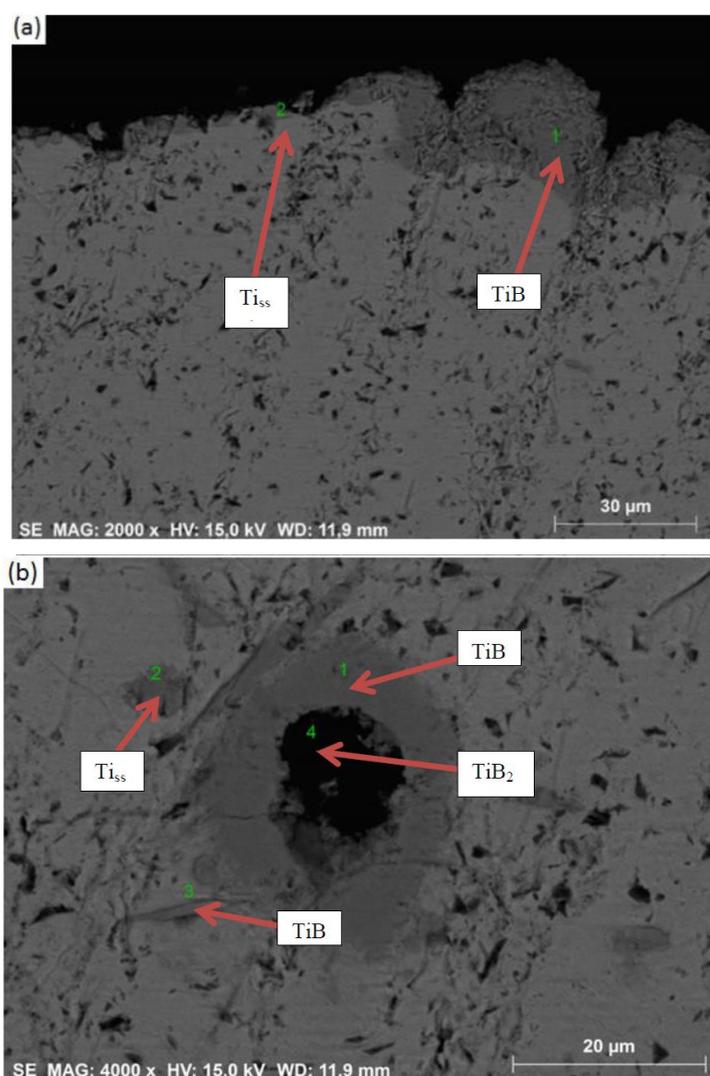
Tabela 11 – Resultados de EDS da liga Ti-6Si-3B sinterizada

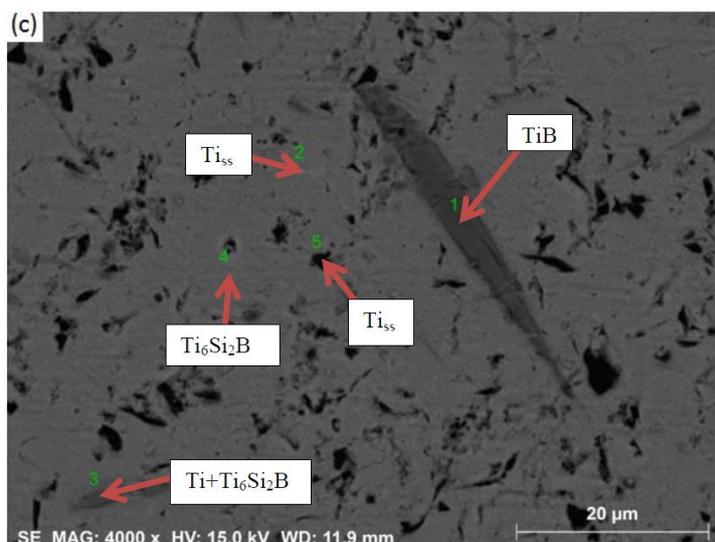
Figura	Ponto	Ti (%at.)	Si (%at.)	Nb (%at.)	Fe (%at.)	Fase
b	1	45,1	54,9	-	-	TiSi ₂
	2	54,43	45,50	-	0,07	TiSi
	3	55,06	44,83	-	0,11	Ti ₅ Si ₄
	4	98,7	0,5	-	0,80	TiB
	5	1,59	1,34	97,02	0,04	Nb _{ss}
c	1	97,63	2,31	-	0,06	Ti _{ss}
	2	97,97	1,06	-	0,97	TiB
	3	96,83	3,17	-	0,12	Ti _{ss}
d	1	21,14	78,82	-	0,04	TiSi ₂
	2	17,66	65,84	16,49	-	TiSi ₂
	3	53,93	46,05	-	0,02	Ti ₅ Si ₄

Fonte: Do autor.

A figura 41 mostra as micrografias de MEV da liga Ti-2Si-1B sinterizada. Na figura 41 (a), é apresentada uma micrografia da região próxima da borda do material, onde foi possível verificar a presença de uma pequena camada rica em carbono, sugerindo tratar-se da decomposição da parafina vegetal. Devido à pequena quantidade de Si e B na composição nominal da liga, esta liga apresenta uma pequena quantidade de precipitados ricos em Si e em B. De forma coerente, a liga Ti-2Si-1B apresenta uma matriz de Ti- α , enquanto que precipitados ricos em Ti e Si indicam que se trata do Ti_6Si_2B . Nessas regiões, os teores de Si ficaram diluídos devido à pequena dimensão dos precipitados e a quantificação de regiões vizinhas de Ti- α .

Figura 41 – Micrografias da liga Ti-2Si-1B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa)





Fonte: Do autor.

Tabela 12 – Resultados de EDS da liga Ti–2Si–1B sinterizada

Figura	Ponto	Ti (%at.)	Si (%at.)	Fe (%at.)	Fase
a	1	99,55	0,45	-	TiB
	2	96,72	3,28	-	Ti _{ss}
b	1	98,52	1,29	0,19	TiB
	2	97,99	1,88	0,12	Ti _{ss}
	3	98,45	1,46	0,09	TiB
	4	93,13	3,55	3,33	TiB ₂
c	1	37,27	2,73	-	TiB
	2	98,11	1,82	0,06	Ti _{ss}
	3	88,64	10,88	0,48	Ti+Ti ₆ Si ₂ B
	4	69,12	29,10	1,78	Ti ₆ Si ₂ B
	5	96,33	3,67	-	Ti _{ss}

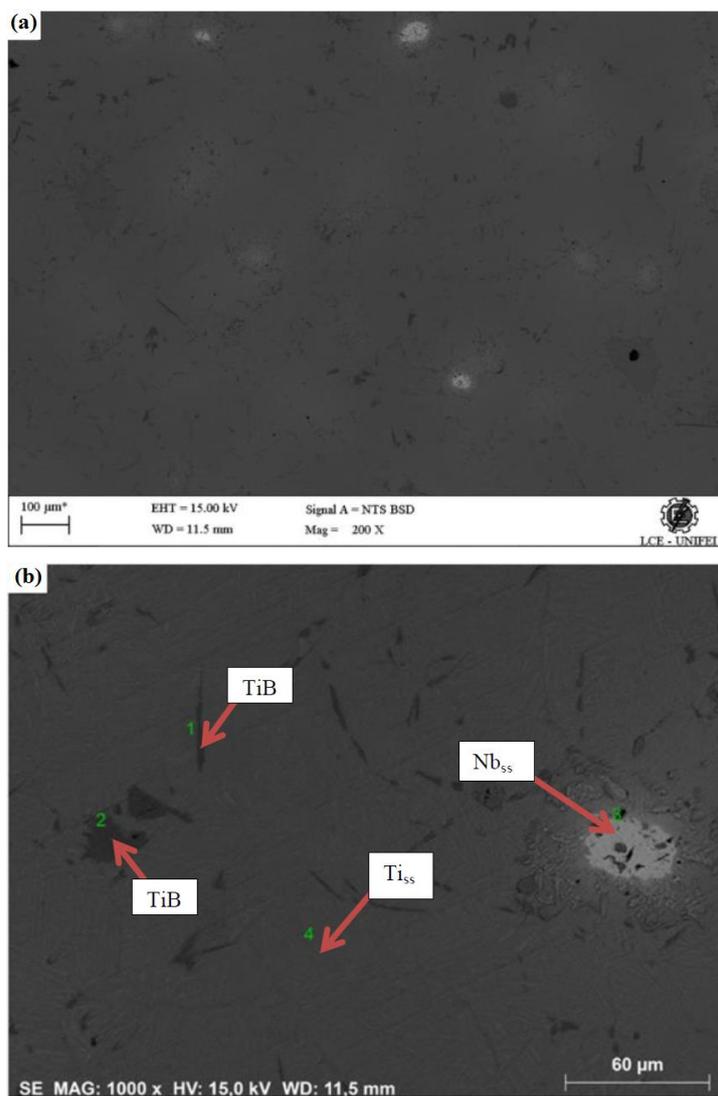
Fonte: Do autor.

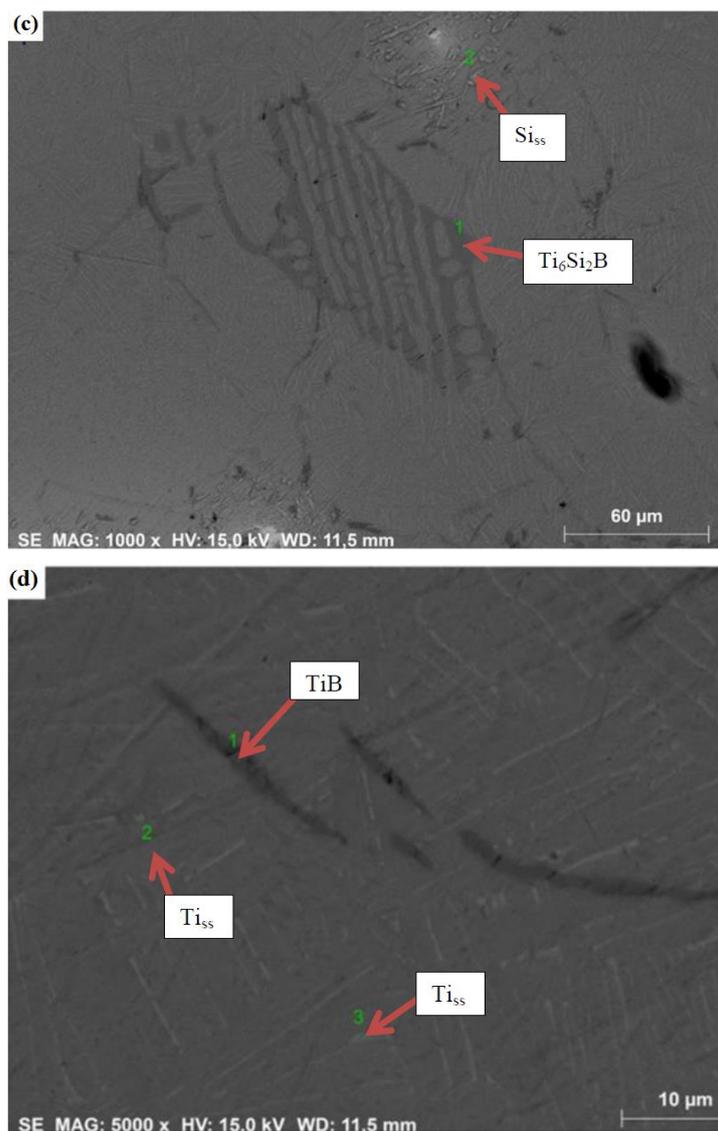
As micrografias da liga Ti–2Nb–10Si–5B sinterizada estão mostradas na figura 42. A microestrutura da liga Ti–2Nb–10Si–5B sinterizada mostrada na figura 42 (b) indica a presença de poucas regiões ricas em nióbio, de uma região próxima à borda da amostra. Nessas regiões, foram medidas quantidades significativas de carbono. As figuras 42(c) e 42(d) mostram regiões de Ti₆Si₂B e da matriz de Ti-α, respectivamente.

A Tabela 13 apresenta os resultados de EDS obtidos por microanálises por EDS da liga Ti–2Nb–10Si–5B sinterizada. Nessas ligas, os teores (%-at.) de Ti/Si/Nb das fases Ti_{ss} e TiB variaram entre 91,14-96,94/0,78-2,98/0,74-2,67 e 95,68-97,26/2,50-3,40/0,16-0,96, respectivamente. Exceto para uma região medida em que um teor de

ferro de 3,18 %-at., foram identificados valores inferiores a 0,1 %-at., indicando que a parafina vegetal contribuiu para a redução de forças de cisalhamento durante o processo de moagem dessa mistura de pós.

Figura 42 – Micrografias da liga Ti-2Nb-10Si-5B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa)





Fonte: Do autor.

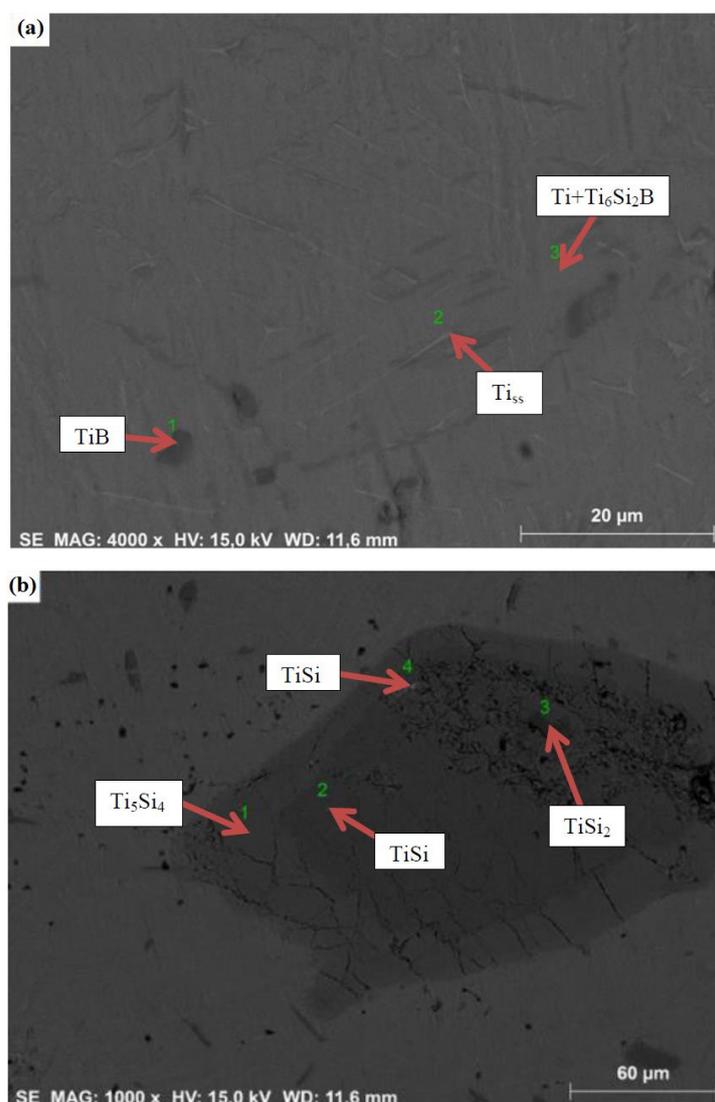
Tabela 13 – Resultados de EDS da amostra de composição Ti–2Nb–10Si–5B

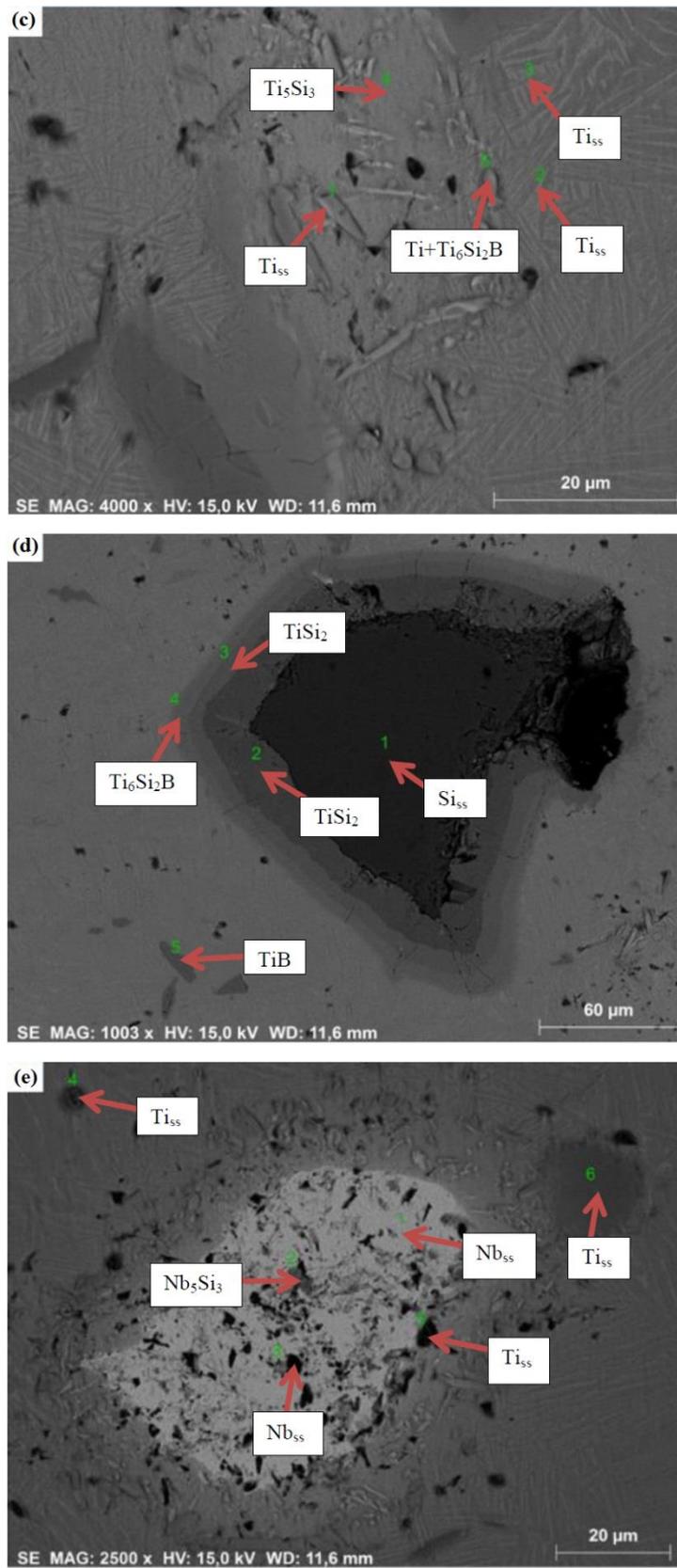
Figura	Ponto	Ti (%at.)	Si (%at.)	Nb (%at.)	Fe (%at.)	Fase
b	1	95,68	3,40	0,86	0,05	TiB
	2	97,26	2,50	0,16	0,08	TiB
	3	2,09	1,07	96,83	-	Nb _{SS}
	4	96,51	2,59	0,88	-	Ti _{SS}
c	1	72,67	22,74	2,26	-	Ti ₆ Si ₂ B
	2	92,96	0,78	6,22	0,02	Ti _{SS}
d	1	96,17	2,77	0,96	0,09	TiB
	2	96,94	2,23	0,74	0,08	Ti _{SS}
	3	91,14	2,98	2,67	3,18	Ti _{SS}

Fonte: Do autor.

A figura 43 apresenta micrografias da liga de Ti-2Nb-6Si-3B sinterizada. Em 43 (a), a micrografia de MEV revela uma matriz de Ti- α , além de precipitados contidos nas regiões mais escuras e mais claras, sugerindo tratar-se de boretos e silicetos, respectivamente. A micrografia da figura 43(b) mostra uma região rica em silício, formando um par de difusão com o titânio. A microestrutura da liga também apresentou regiões mais claras e ricas em nióbio, indicando que os parâmetros adotados para o processo de moagem não foram adequados para a dissolução elementar em nível atômico, tanto em relação ao nióbio quanto em relação ao silício (e provavelmente o boro).

Figura 43 – Micrografias da liga Ti-2Nb-6Si-3B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa)





Fonte: O autor.

A Tabela 14 apresenta a composições química das fases identificadas na microestrutura da liga de Ti-2Nb-6Si-3B, as quais foram obtidas por análise de EDS. Os teores de Ti/Si/Nb em Ti+Ti₆Si₂B variaram de 79,37-84,62/10,09-14,29/0,47-10,5. Nos pares de difusão entre o Ti e o Si, as fases de TiSi₂, TiSi, Ti₅Si₄ e Ti₅Si₃ indicaram teores (%-at.) de Si de, 57,47-67,57; 50,82-50,93; 44,4 e 37,2, respectivamente. Exceto a fase Ti₅Si₃ que dissolveu cerca de 8,8 %-at. Nb, os outros silicetos dissolveram teores inferiores a 1 %-at. Nb. Regiões de soluções sólidas do sistema Nb-Ti foram também identificadas em regiões ricas em nióbio, nas quais os teores de Nb e Ti variaram entre 91,15-94,5 e 1,55-2,87, respectivamente.

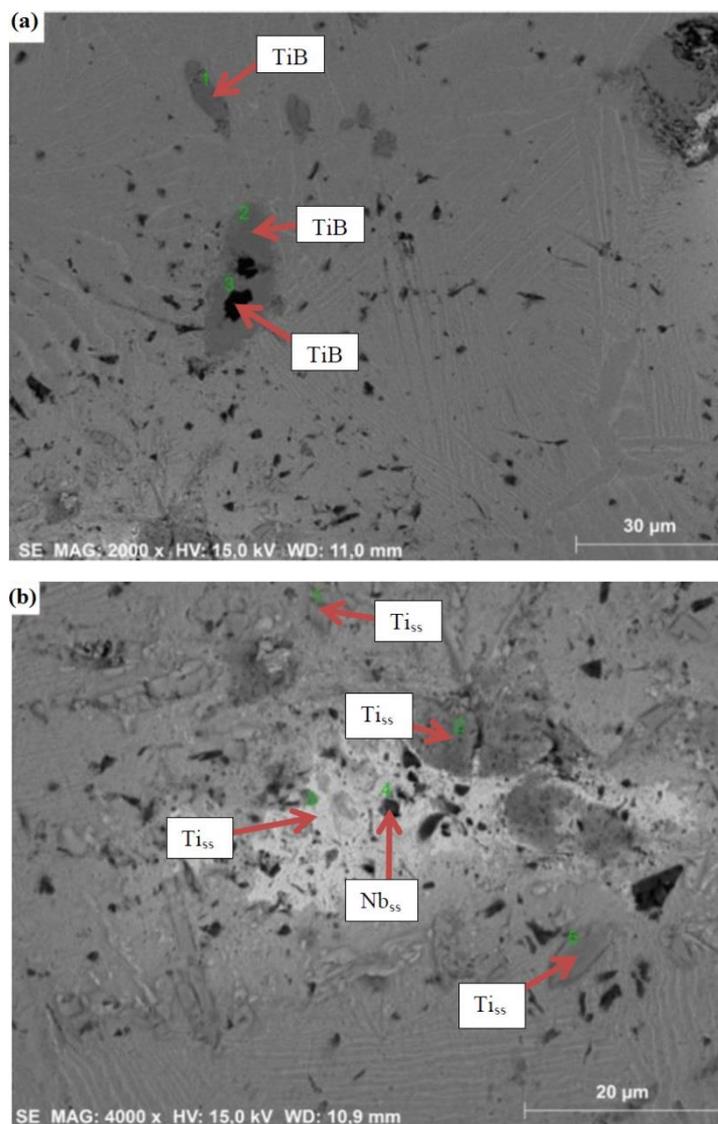
Tabela 14 – Resultados de EDS da amostra de composição Ti-2Nb-6Si-3B

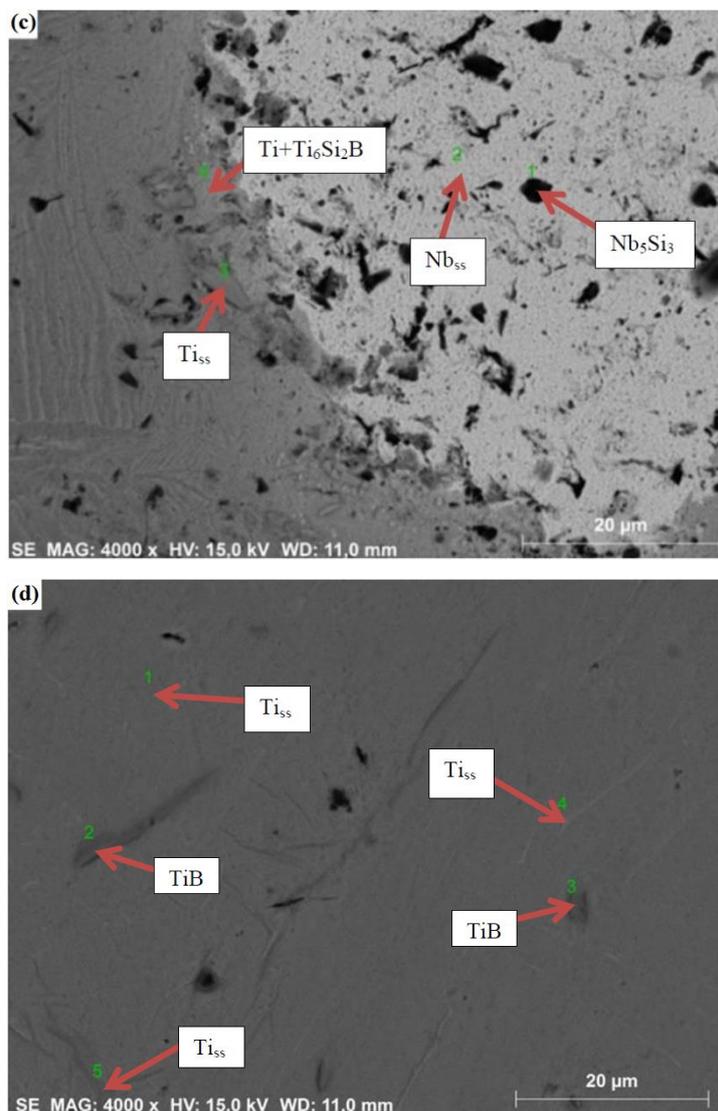
Figura	Ponto	Ti (%at.)	Si (%at.)	Fe (%at.)	Nb (%at.)	Fase
a	1	95,65	4	0,07	0,28	TiB
	2	91,92	7,45	0,13	0,5	Ti _{ss}
	3	84,62	14,29	0,63	0,47	Ti _{ss} +Ti ₆ Si ₂ B
b	1	55,57	44,4	-	0,03	Ti ₅ Si ₄
	2	49,16	50,82	-	0,02	TiSi
	3	42,49	57,47	-	0,04	TiSi ₂
	4	48,52	50,93	-	0,54	TiSi
c	1	87,99	2,41	0,17	9,42	Ti _{ss}
	2	89,11	0,94	0,03	9,93	Ti _{ss}
	3	71,55	3,94	0,08	24,43	Ti _{ss}
	4	53,95	37,2	0,03	8,83	Ti ₅ Si ₃
	5	79,37	10,09	0,04	10,5	Ti _{ss} +Ti ₆ Si ₂ B
d	1	0,02	99,96	0,02	-	Si _{ss}
	2	31,93	67,57	-	0,5	TiSi ₂
	3	33,2	66,7	-	0,11	TiSi ₂
	4	72,86	26,53	-	0,61	Ti ₆ Si ₂ B
	5	97,94	1,48	0,1	0,48	TiB
	6	1,15	94,49	1,9	2,46	Si _{ss}
e	1	2,87	2,57	0,07	94,5	Nb _{ss}
	2	11,07	30,72	0,05	58,15	(Nb,Ti) ₅ Si ₃
	3	1,55	7,19	0,12	91,15	Nb _{ss}
	4	94,08	2,96	0,09	2,87	Ti _{ss}
	5	48,97	3,84	0,04	47,15	Ti _{ss}
	6	91,27	2,77	0,03	5,93	Ti _{ss}

Fonte: Do autor.

As micrografias da liga Ti-2Nb-2Si-1B sinterizada estão mostradas na figura 44, as quais indicam a presença de uma matriz e menores quantidades de precipitados, quando comparado com as ligas contendo maiores quantidades de Si e B. Similar ao observado para as ligas anteriormente apresentadas, regiões ricas em nióbio foram também identificadas na microestrutura dessa liga.

Figura 44 – Micrografias da liga Ti-2Nb-2Si-1B, sinterizada por SPS (1150°C-15 min-20MPa)





Fonte: O autor.

Os resultados de EDS da liga Ti-2Nb-2Si-1B estão apresentados na Tabela 15. Os teores (%-at.) de Si e Nb das fases Ti_{ss} e do TiB variaram entre 0,68-6,68 e 0,2-32,93; respectivamente, para a fase Ti_{ss} e entre 0,5-1,11 e 0,26-2,78, respectivamente, para a fase TiB ; enquanto que o Nb_5Si_3 foram detectados em regiões ricas em nióbio da microestrutura. Teores de Si inferiores a 20 %-at. foram medidas a partir de pequenas regiões de precipitados, indicando trata-se de $Ti_{ss}+Ti_6Si_2B$.

Tabela 15 – Resultados de EDS da amostra de composição Ti–2Nb–2Si–1B

Figura	Ponto	Ti (%at.)	Si (%at.)	Fe (%at.)	Nb (%at.)	Fase
a	1	97,4	1,24	0,06	1,3	TiB
	2	98,91	0,5	0,02	0,57	TiB
	3	95,89	1,11	0,22	2,78	TiB
b	1	88,13	1,6	0,09	10,18	Ti _{ss}
	2	60,38	6,68	0,01	32,93	Ti _{ss}
	3	79,07	2,8	0,2	17,93	Ti _{ss}
	4	12,47	1,97	-	85,55	Nb _{ss}
	5	86,85	1,3	0,11	11,74	Ti _{ss}
c	1	0,6	36,87	0,05	62,47	(Nb,Ti) ₅ Si ₃
	2	1,15	8,06	0,16	90,64	Nb _{ss}
	3	88,42	1,3	0,1	10,18	Ti _{ss}
	4	87,12	1,54	0,11	11,23	Ti _{ss} +Ti ₆ Si ₂ B
d	1	99,03	0,68	0,03	0,25	Ti _{ss}
	2	98,49	0,82	0,02	0,68	TiB
	3	98,82	0,86	0,06	0,26	TiB
	4	98,94	0,82	0,04	0,2	Ti _{ss}
	5	98,87	0,8	0,01	0,32	Ti _{ss}

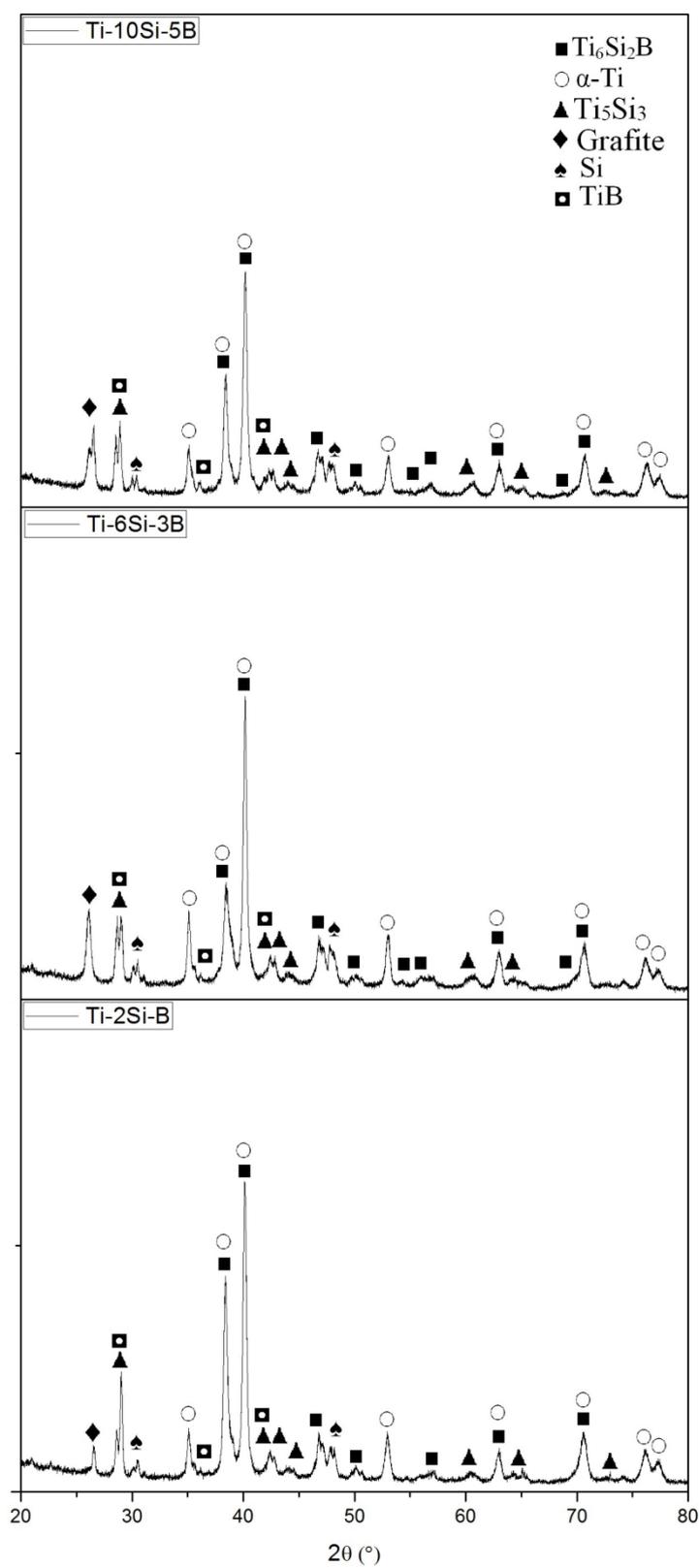
Fonte: O autor.

4.2.2 Caracterização estrutural das amostras sinterizadas por Difração de Raios X

A figura 45 mostra os difratogramas de raios X das ligas de Ti–10Si–5B, Ti–6Si–3B e Ti–2Si–1B (%-at.) sinterizadas, nos quais foi possível identificar os picos de Ti₆Si₂B, Ti₅Si₃, Ti- α , TiB e Si. Picos de grafite foram também identificados devido à parafina vegetal usada como ACP.

Como esperado, as três amostras apresentaram picos de Ti₆Si₂B, porém, com intensidades diferentes. Os picos mais proeminentes se encontraram nas amostras com maior quantidade de Si e B. Por outro lado, a amostra Ti–2Si–1B apresentou picos de Ti₅Si₃ e do TiB, o que também está relacionado com os parâmetros adotados para o processo de moagem e de sinterização.

Figura 45 – Difratomogramas das amostras de Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B (%-at.) após moagem de alta energia e sinterização por SPS

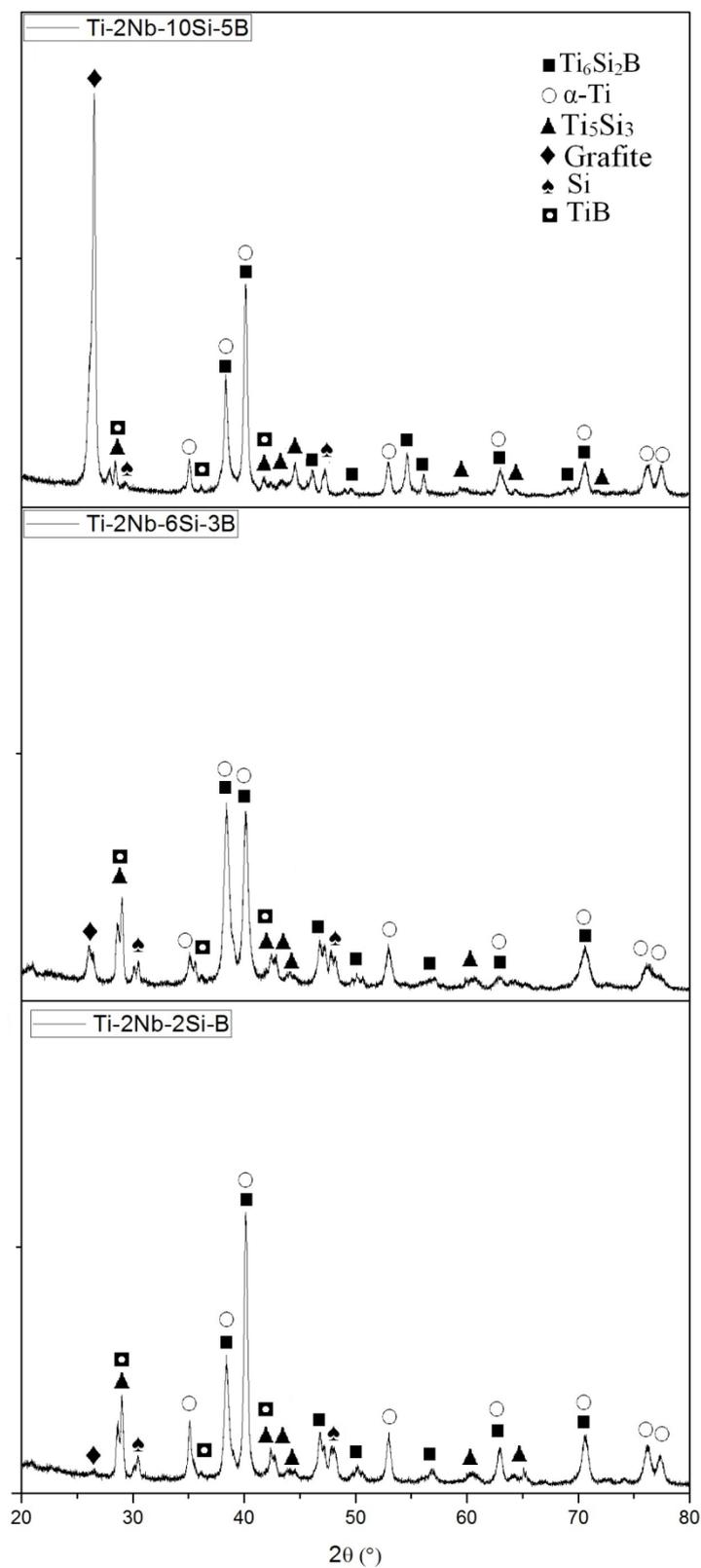


Fonte: O autor.

Na figura 46 é possível observar os difratogramas das amostras Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B (%-at.), previamente moídas e sinterizadas através de SPS. No difratograma, assim como na figura 44, também foi possível identificar a presença de fases ricas em silício ($\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$, e boro (TiB), além como soluções sólidas de titânio (Ti- α). Além dessas fases, também foram identificados picos de grafite, cuja formação está relacionada principalmente com a decomposição da parafina vegetal durante o aquecimento em processo de spark plasma sintering.

Independente da adição de nióbio, a intensidade relativa dos picos de $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ aumentou com o aumento da quantidade de Si e B na composição nominal da liga. Contudo, os resultados têm indicado que o tempo curto e o ciclo térmico adotados para a sinterização contribuíram para a formação de outras fases ricas em Si e B, e uma camada superficial rica em carbono. Diante de partículas ricas em Si, B e Nb, as ligas sinterizadas podem ter tido também a composição química local deslocada para regiões dos sistemas Ti-Nb, Nb-Ti-Si, Nb-Ti-B e Ti-Si-B.

Figura 46 – Difratomogramas das amostras de Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B e Ti-2Nb-2Si-1B (%-at.) após moagem de alta energia e sinterização por SPS



Fonte: O autor.

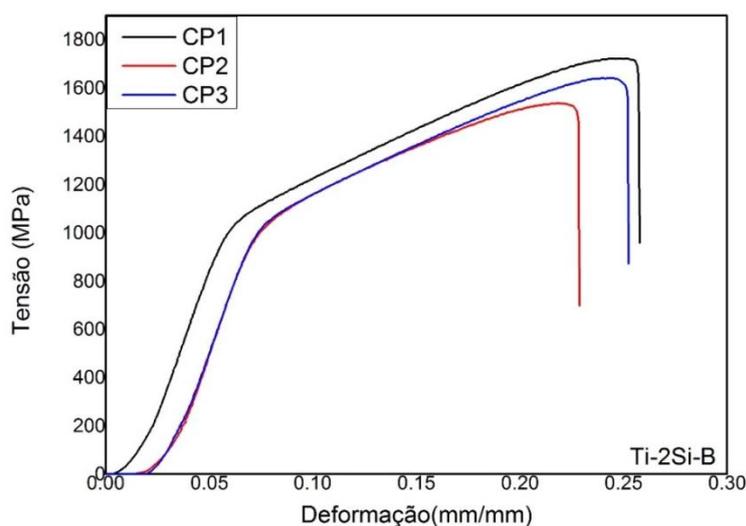
4.2.3 Ensaio de Compressão

As figuras de 47 a 52 apresentam as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de compressão das ligas Ti-Si-B (figuras 47 a 49) e das ligas Ti-Nb-Si-B (Figuras 50 a 52), enquanto que as Tabelas 16 e 17 apresentam as propriedades mecânicas de compressão desses materiais.

Na figura 47, podem ser observados os gráficos dos ensaios de compressão das amostras com a composição Ti-2Si-B. Nesse gráfico, pode ser percebido que as amostras apresentaram um comportamento bastante homogêneo, com tensões e deformações semelhantes, tendo uma tensão máxima média de aproximadamente 1600 Mpa.

Os módulos de elasticidade apresentaram, assim como as tensões máximas, resultados bem homogêneos. Apresentando os seguintes valores, para os corpos de prova 1, 2 e 3, respectivamente: 21,79 GPa, 24,06 GPa e 23,31 GPa. Para a tensão de escoamento, limite de resistência à compressão, tensão de ruptura (TR), deformação total (DT), resiliência e tenacidade, tem-se os seguintes valores, respectivamente: $1068 \pm 11,13$ MPa, $1634 \pm 92,7$ MPa, $1566,3 \pm 68,73$ MPa, $2,06 \pm 2,05$ mm, $39,2 \pm 2,7$ J/m³ e $271,9 \pm 39,3$ J/m³.

Figura 47 – Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-2Si-B

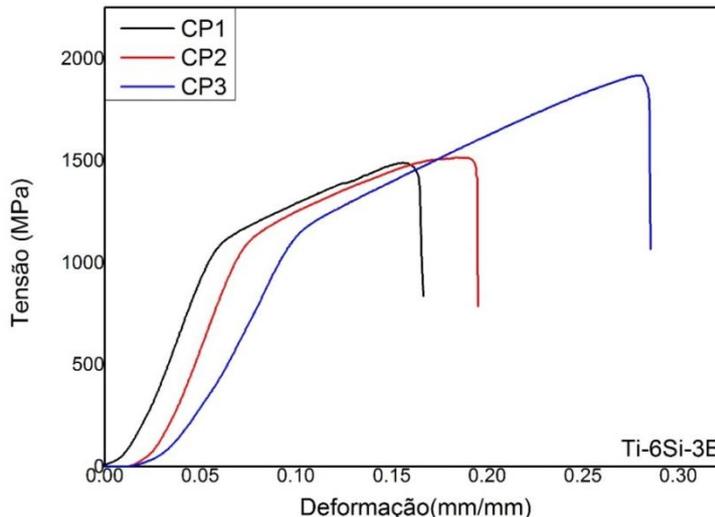


Fonte: Do autor.

Na figura 48, é apresentado o comportamento, no ensaio de compressão, das amostras com composição de Ti-6Si-3B. Os corpos de prova 1 e 2 apresentaram um comportamento semelhante, tendo uma tensão máxima média de aproximadamente 1500 Mpa, porém o corpo de prova 3 foi considerado uma exceção, pois apresentou uma tensão máxima próxima de 2000Mpa.

Para os módulos de elasticidade, assim como na tensão máxima, os corpos de prova 1 e 2 apresentaram resultados semelhantes, com valores de 24,17 GPa e 24,66 GPa, respectivamente. O corpo de prova 3 foi o que apresentou um valor discrepante, possuindo um módulo de elasticidade menor que os demais, ao contrário da tensão máxima. O módulo de elasticidade apresentado pelo corpo de prova 3 foi de 16,98 GPa. Os valores de tensão de escoamento, limite de resistência à compressão, tensão de ruptura (TR), deformação total (DT), resiliência e tenacidade de $1143\pm 39,1$ MPa, $1641\pm 240,2$ MPa, $1530,6\pm 230,4$ MPa, $1,83\pm 0,48$ mm, $42,8\pm 5,2$ J/m³ e $231,3\pm 87,1$ J/m³, respectivamente.

Figura 48 – Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-6Si-3B



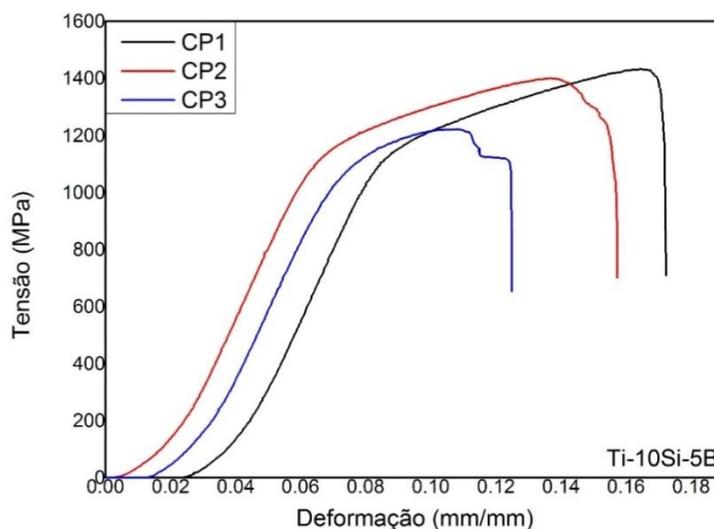
Fonte: Do autor.

O comportamento da liga sinterizada Ti-10Si-5B quando sujeita a aplicação de compressão é apresentado na figura 49. Pode se observar que, exceto no corpo de prova 1, ocorreram problemas de trincas nos corpos de prova, que acabaram por reduzir a tensão máxima que esses podiam vir a suportar. A propagação das trincas pode ser observada nos gráficos dos corpos de prova 2 e 3, quando chegam nas deformações de

0,14 mm/mm e 0,11 mm/mm, respectivamente. Isso também é visível quando se observa os corpos de prova após o ensaio; diferentemente dos demais, que apresentaram fraturas em ângulos de 45°, nos corpos de prova 2 e 3, houve a quebra de pequenas partes, quase que paralelas ao sentido de aplicação da carga do ensaio.

Em relação aos módulos de elasticidade, os três corpos de prova apresentaram valores muito semelhantes, sendo 24,68 GPa para o corpo de prova 1, 24,63 GPa para o corpo de prova 2 e 24,02 para o corpo de prova 3. Tal fato era esperado, pois, de acordo com o gráfico, as trincas começaram a se propagar bem após o limite de escoamento, não tendo influência na deformação elástica. Por fim, as amostras apresentaram os seguintes valores de tensão de escoamento, limite de resistência à compressão, tensão de ruptura (TR), deformação total (DT), resiliência e tenacidade de $1142,3 \pm 21,5$ MPa, $1351 \pm 113,1$ MPa, $1234,6 \pm 50,63$ MPa, $1,18 \pm 0,17$ mm, $35,5 \pm 1,5$ J/m³ e $126,5 \pm 33,3$ J/m³, respectivamente.

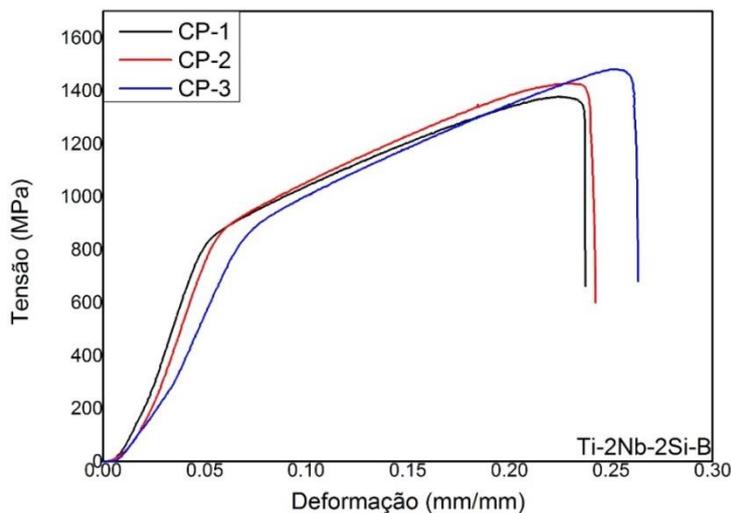
Figura 49 – Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-10Si-5B



Fonte: Do autor.

No caso da liga Ti-2Nb-2Si-1B, as curvas tensão-deformação apresentaram um comportamento homogêneo, como pode ser visto na figura 50. Os resultados indicaram valores de tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência à compressão, tensão de ruptura (TR), deformação total (DT), resiliência e tenacidade de $889,7 \pm 8,1$ MPa, $1 \pm 8,1$ GPa, $1429 \pm 51,5$ MPa, $1371,3 \pm 58,3$ MPa, $2,02 \pm 0,05$ mm, $30,8 \pm 7,2$ J/m³ e $246,1 \pm 13,7$ J/m³, respectivamente.

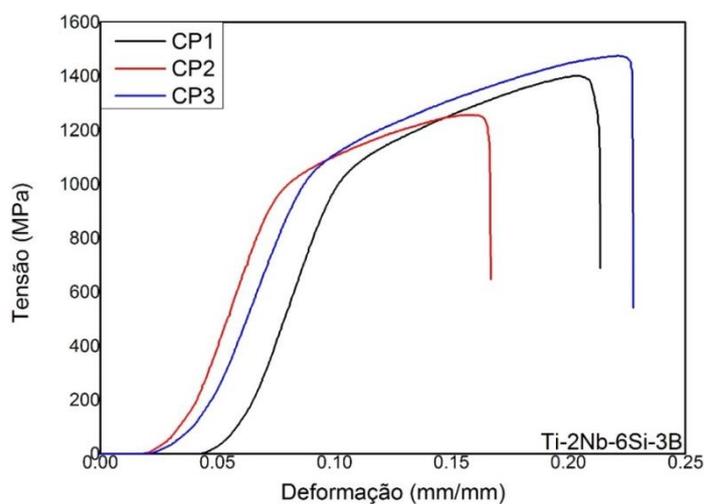
Figura 50 – Curvas tensão-deformação de corpos de prova da liga Ti-2Nb-2Si-B sinterizada



Fonte: Do autor.

Na figura 51, podem ser observados os gráficos provenientes do ensaio das amostras com a composição Ti-2Nb-6Si-1B. Nesse ensaio, os corpos de prova 1 e 3 apresentaram comportamento semelhante aos da figura 50, com tensões máximas de aproximadamente 1400 Mpa. Apenas o corpo de prova 2 apresentou um comportamento ligeiramente diferente, com uma tensão máxima e deformações um pouco menores.

Figura 51 – Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-2Nb-6Si-3B



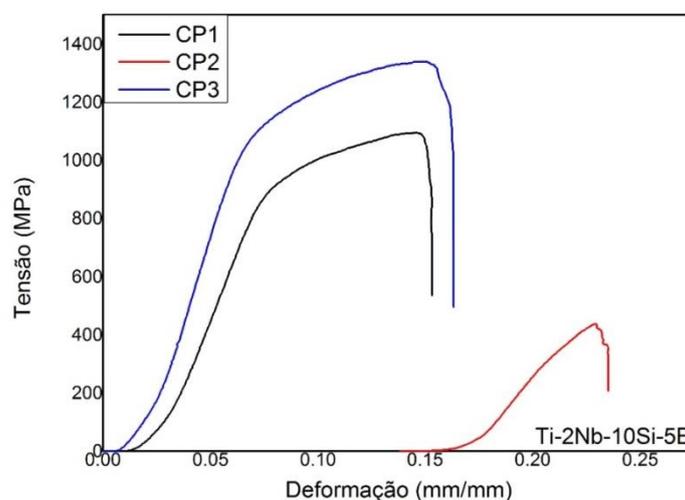
Fonte: Do autor.

Os gráficos da figura 52 representam o ensaio de compressão das amostras com a composição Ti-2Nb-10Si-5B. Esse ensaio teve valores bem diferentes quando comparado com os das figuras 50 e 51. Apenas o corpo de prova 3 chegou perto da

tensão máxima de 1400 MPa, já os corpos de prova 1 e principalmente o 2, apresentaram resultados diferentes. Tal comportamento pode ser explicado pela existência de algum poro no interior do corpo de prova 2, que o levou a falhar prematuramente. Isso pode ser constatado observando-se os corpos de provas após o ensaio. Ao falhar, o corpo de prova 2 sofreu um afundamento, diferentemente dos demais, que apresentaram fraturas com ângulos de 45°.

Os módulos de elasticidade apresentados pelos corpos de prova 1, 2 e 3 foram, respectivamente: 18,66 GPa, 8,03 GPa e 19,11 GPa. Assim como no valor da tensão máxima, o módulo de elasticidade do corpo de prova 2 apresentou um valor bem diferente dos demais, tendo seu resultado descartado para o cálculo da média. Os valores de tensão de escoamento, limite de resistência à compressão, tensão de ruptura (TR), deformação total (DT), resiliência e tenacidade de $983 \pm 145,6$ MPa, $1217,5 \pm 173,2$ MPa, $1107,5 \pm 123,7$ MPa, $1,24 \pm 0,14$ mm, $37,6 \pm 8,5$ J/m³ e $125,5 \pm 31,9$ J/m³, respectivamente.

Figura 52 – Curvas do ensaio de compressão para as amostras sinterizadas de Ti-2Nb-10Si-5B



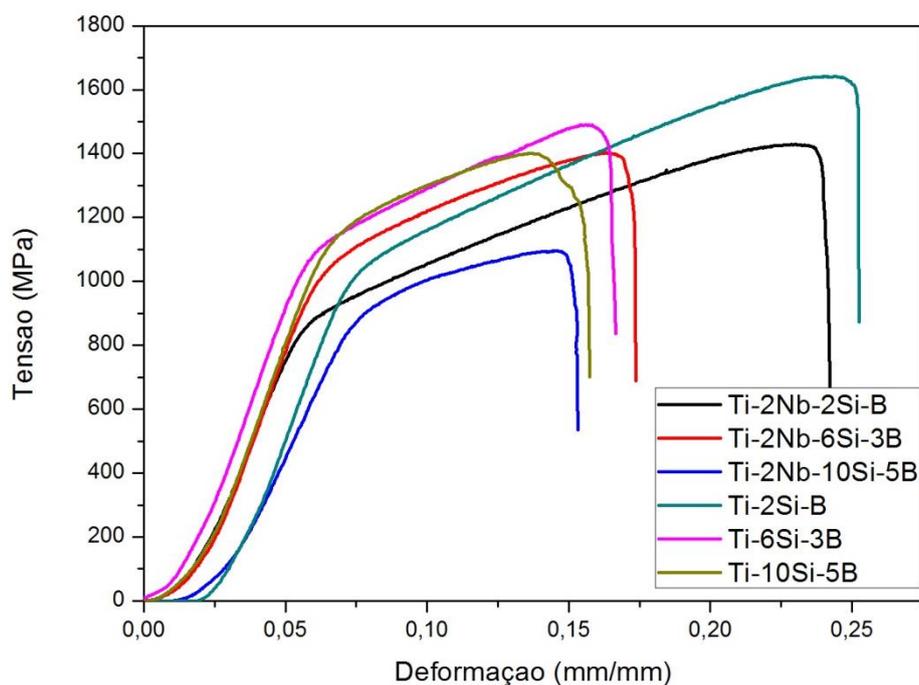
Fonte: Do autor.

A figura 53 apresenta curvas típicas das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B obtidas em ensaios de compressão. De acordo com as Tabelas 16 e 17, os valores médios da tensão de escoamento foram aumentados, enquanto os valores da deformação total foram reduzidos com o aumento da quantidade de Si e B na liga, o que pode ser explicado pela maior quantidade de precipitados na microestrutura das ligas. Por outro lado, os valores

do módulo de elasticidade, limite de resistência à compressão, resiliência e tenacidade não foram alterados, de forma significativa, com o aumento de Si e B na liga.

Exceto para a liga Ti-6Si-3B sinterizada, foi notada uma pequena redução dos valores da tensão de escoamento com a adição de 2 %-at. de nióbio, enquanto que as outras propriedades não foram alteradas, de forma significativa.

Figura 53 – Comparação entre curvas típicas para cada composição



Fonte: Do autor.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas de compressão das ligas avaliadas nesse trabalho

	Ti-2Si-B			Ti-6Si-3B			Ti-10Si-5B			Ti-2Nb-2Si-B			Ti-2Nb-6Si-3B			Ti-2Nb-10Si-5B		
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
Tensão de Escoamento (MPa)	1080	1058	1066	881	891	897	881	891	897	881	891	897	1112	1130	1187	1166	1124	1137
Módulo de Elasticidade (GPa)	21,79	24,06	23,31	21,68	19,83	12,55	21,68	19,83	12,55	21,68	19,83	12,55	24,17	24,66	16,98	24,68	24,63	24,02
Tensão Máxima (MPa)	1723	1538	1642	1378	1428	1481	1378	1428	1481	1378	1428	1481	1490	1515	1918	1432	1400	1222
TR (MPa)	1604	1487	1608	1304	1403	1407	1304	1403	1407	1304	1403	1407	1381	1415	1796	1209	1293	1202
DT (mm)	2,24	1,91	2,05	2,11	2,08	2,18	2,11	2,08	2,18	2,11	2,08	2,18	1,47	1,64	2,38	1,26	1,30	0,98
Resiliência (J/m³)	39,1	36,5	42,0	24,6	29,3	38,7	24,6	29,3	38,7	24,6	29,3	38,7	41,5	38,4	48,6	34,5	34,8	37,2
Tenacidade (J/m³)	310,3	231,7	273,6	234,7	242,7	260,8	234,7	242,7	260,8	234,7	242,7	260,8	169,3	193,8	330,9	143,1	148,3	88,1

Fonte: Do autor.

Tabela 17 – Média e desvio padrão das propriedades mecânicas para diferentes composições

	Ti-2Si-B		Ti-6Si-3B		Ti-10Si-5B		Ti-2Nb-2Si-B		Ti-2Nb-6Si-3B		Ti-2Nb-10Si-5B*	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	\bar{x}	σ	\bar{x}	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
Tensão de Escoamento (MPa)	1068	11,13	1143	889,66	8,08	1061,33	889,66	8,08	1061,33	39,15	1142,33	21,50
Módulo de Elasticidade (GPa)	23,05	1,15	21,94	18,02	4,82	23,48	18,02	4,82	23,48	4,29	24,44	0,36
Tensão Máxima (MPa)	1634	92,73	1641	1429	51,50	1378	1429	51,50	1378	240,21	1351	113,14
TR (MPa)	1566,3	68,73	1530,6	1371,3	58,34	1313,3	1371,3	58,34	1313,3	230,41	1234,6	50,63
DT (mm)	2,06	2,05	1,83	2,12	0,05	1,67	2,12	0,05	1,67	0,48	1,18	0,17
Resiliência (J/m³)	39,2	2,7	42,8	30,8	7,2	37,3	30,8	7,2	37,3	5,2	35,5	1,5
Tenacidade (J/m³)	271,9	39,3	231,3	246,1	13,7	167,7	246,1	13,7	167,7	87,1	126,5	33,3

Fonte: Do autor.

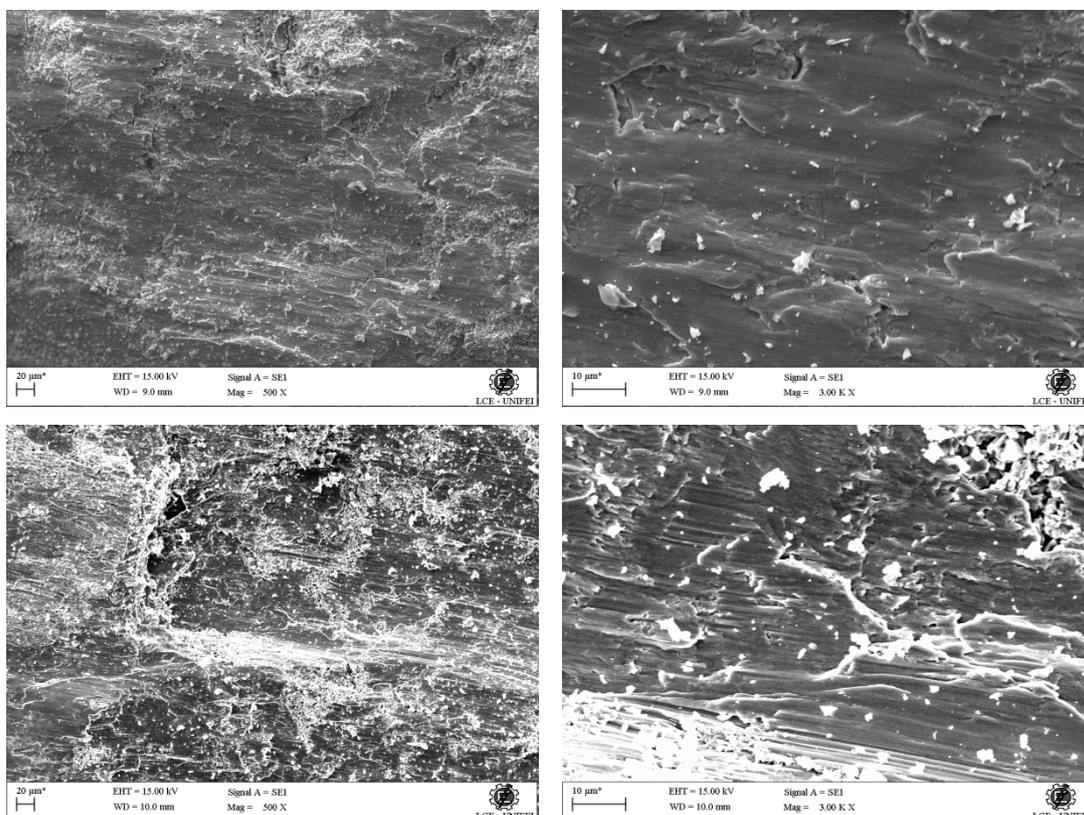
*Valor do CP2 da amostra Ti-2Nb-10Si-5B foi desconsiderado devido à grande diferença de valores em relação às demais amostras.

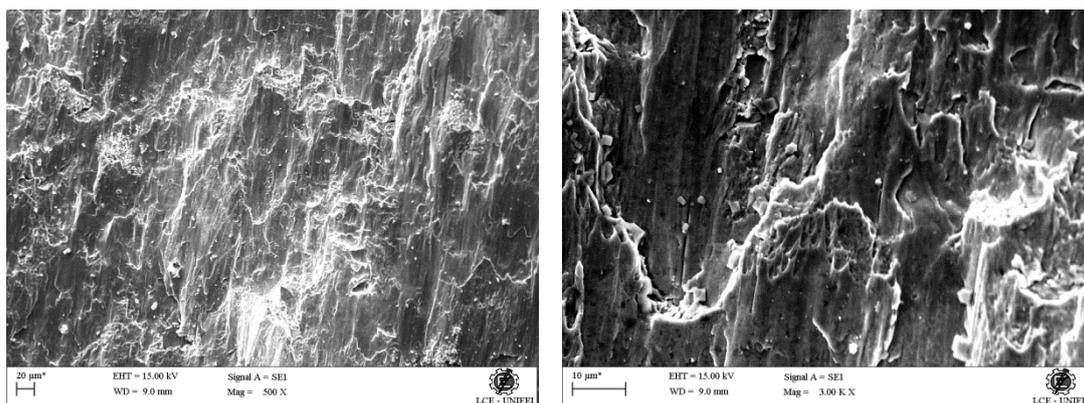
4.2.3.1 Análise da Fratura

Independente da composição química avaliada, todos os três corpos de prova submetidos aos ensaios de compressão apresentaram ruptura em ângulos próximos de 45°, o que está relacionado com a tensão cisalhante crítica que é ativada em planos cristalográficos.

A figura 54 mostra os detalhes das superfícies de fratura das ligas Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B sinterizadas, após os ensaios de compressão. Nelas é possível observar marcas de cisalhamento e que o rompimento ocorreu na direção dos planos de clivagem (ou quase-clivagem), com características de fratura frágil. Entretanto, regiões de deformação plástica (regiões mais claras nas micrografias) foram identificadas nas ligas Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B, além da presença de alguns dimples parabólicos. Além disso, é possível identificar uma grande quantidade de precipitados na superfície, os quais devem ter contribuído para dificultar o movimento das discordâncias durante a deformação plástica.

Figura 54 – Superfícies de fratura das ligas Ti-10Si-5B, Ti-6Si-3B e Ti-2Si-1B, após ensaios de compressão

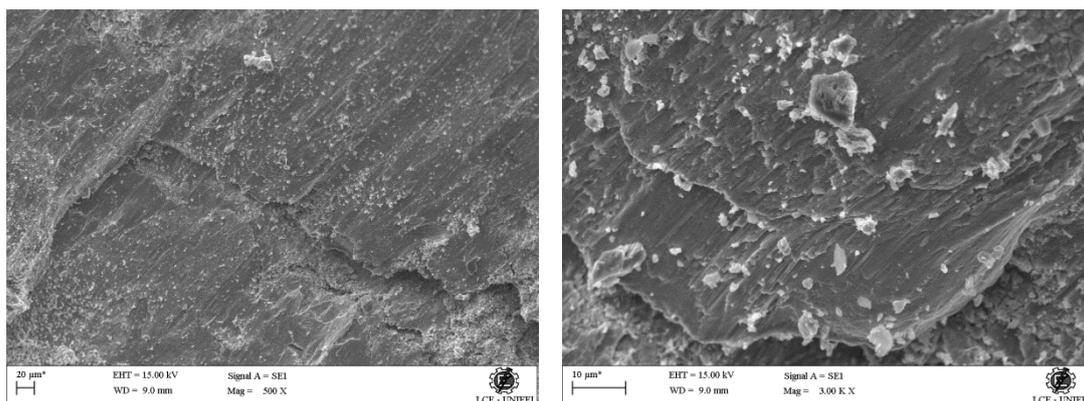


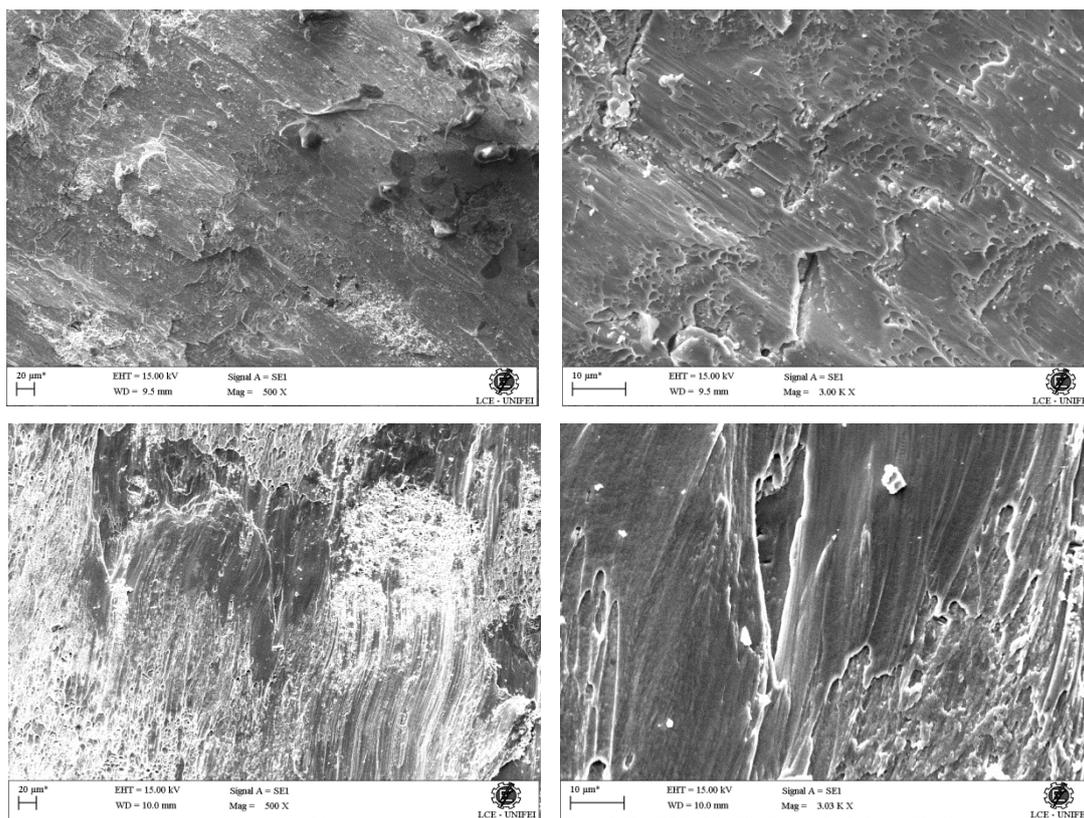


Fonte: Do autor.

As micrografias de MEV das superfícies de fratura das ligas Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B, e Ti-2Nb-2Si-1B sinterizadas estão apresentadas na figura 55. Assim como nas ligas Ti-Si-B, os mecanismos de fratura frágil prevaleceram. Entretanto, as regiões de deformação plástica (regiões mais claras) foram minoritárias, as quais se tornaram mais acentuadas nas ligas contendo menores quantidades de Si e B na liga. Pequenas quantidades de dimples parabólicos foram também identificados nessas regiões. Precipitados foram também identificados nas superfícies de fratura dessas ligas, os quais contribuíram para dificultar o movimento de discordâncias e, portanto, aumentar a resistência mecânica dos materiais.

Figura 55 – Micrografia das ligas Ti-2Nb-10Si-5B, Ti-2Nb-6Si-3B, e Ti-2Nb-2Si-1B com aumentos de 500 e 3000 vezes





Fonte: Do autor.

4.2.4 Ensaio de Microdureza Vickers

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza estão apresentados na Tabela 18.

Segundo Azevedo (2003), a dureza do titânio comercialmente puro varia entre 90 e 160 HV e a de suas ligas varia entre 250 e 500 HV. As ligas sinterizadas de Ti-2Si-B, Ti-6Si-3B e Ti-10Si-5B indicaram valores médios de microdureza Vickers de $355,9 \pm 11,5$, $361,5 \pm 18,8$ e $401,9 \pm 26,7$ HV, respectivamente. Como esperado, foi notada uma tendência de aumento do valor médio com o aumento da quantidade de Si e B na composição nominal da liga. Exceto para a liga sinterizada de Ti-2Nb-6Si-3B, os valores de microdureza Vickers foram reduzidos para $324,9 \pm 12,3$ e $390,4 \pm 13,6$ HV, no caso das ligas sinterizadas de Ti-2Nb-2Si-1B e Ti-2Nb-10Si-5B, respectivamente. Estes resultados têm indicado que a formação de Ti_5Si_3 e TiB, ao invés de Ti_6Si_2B , tem contribuído para a redução dos valores de microdureza Vickers.

Tabela 18 – Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B sinterizadas

Composição (%at.)	Medida 1*	Medida 2*	Medida 3*	Medida 4*	Medida 5*	Medida 6*	Medida 7*	Medida 8*	Medida 9*	Medida 10*	Média (\bar{x})*	Desvio Padrão (σ)*
Ti-10Si-5B	476,0	388,2	395,6	413,7	462,4	384,6	377,8	401,6	391,7	371,8	401,9	26,7
Ti-6Si-3B	376,7	349,2	355,2	337,9	389,4	344,9	455,3	356,4	382,2	326,5	361,5	18,8
Ti-2Si-B	345,6	368,2	363,5	321,6	363,2	337,2	352,3	368,0	349,4	398,6	355,9	11,5
Ti-2Nb-10Si-5B	382,8	413,4	390,4	377,6	407,8	380,3	379,0	455,3	364,8	391,6	390,4	13,6
Ti-2Nb-6Si-3B	387,8	384,3	393,0	413,1	376,6	375,4	357,7	385,3	317,8	371,1	378,9	11,2
Ti-2Nb-2Si-B	291,8	331,5	322,6	333,8	317,8	341,3	382,6	334,2	312,2	305,8	324,9	12,3

Fonte: Do autor.

* Valores de dureza em HV.

5 CONCLUSÕES

A partir da realização desse trabalho, pode-se obter as seguintes conclusões:

- (i) A adição de 5% de parafina vegetal contribuiu para evitar a soldagem a frio excessiva de partículas dúcteis durante a moagem de alta energia;
- (ii) O tempo de moagem adotado, de 180 min, não foi suficiente para a dissolução elementar em nível atômico, o que contribuiu para a ocorrência de pares de difusão nos produtos sinterizados e, conseqüentemente, a obtenção de microestruturas heterogêneas;
- (iii) O tempo adotado para sinterização via processo SPS, de 15 min, não foram suficientes para promover a difusão atômica necessária para a obtenção de microestruturas de equilíbrio. Conseqüentemente, outras fases dos sistemas Nb-Ti, Nb-Si e Ti-Si foram formadas nas microestruturas das ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B.
- (iv) O ciclo térmico adotado no processo SPS não foi eficiente para a eliminação do carbono proveniente da decomposição da parafina vegetal, e uma camada de grafite foi preferencialmente formada na superfície das amostras sinterizadas.
- (v) Apesar das condições adotadas, a quantidade de Ti_6Si_2B formada nas ligas Ti-Si-B e Ti-Nb-Si-B sinterizadas foi aumentada nessas ligas contendo maiores quantidades de Si e B.
- (vi) As ligas de Ti-Si-B apresentaram valores médios de tensão de escoamento de 1117 MPa e módulo de elasticidade de 23,1 GPa, enquanto que as ligas Ti-Nb-Si-B valores de 917 MPa e 18,9 GPa, respectivamente.
- (vii) Independente da adição de nióbio, a superfície de fratura das ligas submetidas a ensaios de compressão indicaram que a quantidade de dimples foi reduzida, enquanto que as regiões de quase-clivagem foram aumentadas, com o aumento da quantidade de Si e B da composição nominal da liga, devido a maior quantidade de precipitados de silicetoa, boreto e silicoboreto presentes na microestrutura da liga.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com intuito de haver a continuação dos estudos apresentados nesse trabalho, de acordo com os resultados apresentados, têm-se as seguintes propostas para futuros trabalhos:

- a) Realização de ensaios de biocompatibilidade e atoxidade.
- b) Variação da quantidade da parafina vegetal e do tempo de moagem de alta energia, para se obter pós mais homogêneos e dissolução em nível atômico.
- c) Sinterizar as ligas com diferentes parâmetros e observar a influência na porosidade e resistência mecânica do material;
- d) Realizar a moagem de alta energia utilizando vasos e esferas de carbeto de tungstênio, isentas de contaminação com ferro, e verificar as possíveis transformações de fases nos produtos sinterizados;
- e) Realizar estudos sobre a corrosão dessas ligas em diferentes ambientes;

REFERÊNCIAS

ASM HANDBOOK. Powder Metal Technologies and Applications, **ASM International, Materials Park**, 1998.

ASM HANDBOOK. ASM Handbook, Volume 23: Materials for Medical Devices, **ASM International, Materials Park**, 2012.

ASTM – American Society for Testing Materials. ASTM E9 - **Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**, 2018.

AZEVEDO, C. R. F. Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos, **Metalurgia & Materiais**, p445-447, junho 2003.

AZEVEDO, C.R.F. **Phase diagram and phase transformations in Ti-Al-Si system**. Tese (Doutorado). Imperial College of Science, Technology and Medicine, Department of Materials, 1996.

BAUER, J. R. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. Tese (Doutorado), USP, 2007.

BORBA, N. Z. *et al.*, Influência da velocidade de rotação do rebite na microestrutura e no desempenho mecânico de juntas de compósito termofixo rebitadas por fricção. **Soldagem & Inspeção**, vol.21. p30-43, janeiro 2016.

BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. **Química Nova**, v.30, n.2, p.450-457, 2007.

Carvalho, E. *et al.*, Caracterização da perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidada por sinterização assistida por campo elétrico, **Cerâmica**, vol 59, n.350, p. 293-30, 2013.

CRAI, R. G.; POWERS, J. M. **Restorative dental materials**. 11.ed. St. Louis: Mosby, 2002.

FERNANDES, B. B. **Preparação de ligas trifásicas $\text{Ti}_{ss}+\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e $\text{Ti}_{ss}+\text{TiB}+\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ por moagem de alta energia**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos, 2006.

FERREIRA, L. M. *et al.*, High-energy ball milling and sintering of Ti-2Ta-22Si-11B and Ti-6Ta-22Si-11B powders mixtures. **Materials Science Forum (Online)**, v. 802, p. 20-24, 2014.

IORE, M. **Otimização termodinâmica do sistema binário Ti-Si/M**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Metalurgia e de Materiais, São Paulo, 2016.

GARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2ª ed., 2000.

GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1ª ed., 1996.

IWABUCHI, A; LEE, J. W.; UCHIDATE, M. Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution. *Wear*, **Wear of Materials**, v. 263, n. 1-6, p. 492-500, 2007.

KATO, M.K.N *et al.*, Osseointegration features of orthopedic Ti-10Si-5B implants. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 29, p. 980-986, 2009.

LONG, M.; RACK, H. J. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion; **Biomaterials**, Volume 249, Issues 1-2, Pages 157-167, 2001.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.

LUGON, R.D. **Estudo exploratório da síntese de diamantes via Spark Plasma Sintering (SPS)**, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), UENF, Campos dos Goytacazes, 2018.

MARCON, H. B. **Avaliação da resistência à compressão de ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B produzidas por fusão à arco e subsequente tratamento térmico**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UNIFAL, Poços de Caldas, 2018.

MAGALHÃES, R. B. **Avaliação do efeito da adição de Nb, Ta E Zr na estabilidade do composto Ti₆Si₂B**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UNIFAL, Poços de Caldas, 2017.

MARGOLIN, H; FARRAR, P.; The physical metallurgy of titanium alloys, **Ocean Engng**, v.1, p. 329-345, 1969.

MARTIN, G. *et al.*, Coupling electron beam melting and spark plasma sintering: A new processing route for achieving titanium architected microstructures. **Scripta Materialia**, Volume 122, Pages 5-9, September 2016.

MASSALSKI, T. B. *et al.* Binary alloy phase diagrams. **Materials Park, Ohio: ASM International**, Vol.1-3, 1990.

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 (Doutorado), UFSCar, São Carlos, 2013.

NOGUEIRA, R. C.; **Estudo do efeito do tempo e do meio de moagem de alta energia para obtenção de pós manométricos de hidretos de titânio e nióbio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), UNESP, Guaratinguetá, 2009.

NUNES, P. A. ; RAMOS, A. S. ; RAMOS, E. C. T. Effect of molybdenum on the formation of $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ in mechanically alloyed Ti-Mo-Si-B powders. **Materials Science Forum (Online)**, v. 727-728, p. 216-221, 2012.

PARR, G. R.; GARDNER, L. K.; TOTH, R. W.; Titanium: the mystery metal of implant dentistry. **Dental materials aspects. J Prosthet Dent**; p410-414, 1985.

PEIXOTO, E. M. A. Titânio. **Química Nova Escola**, n. 23, maio 2006.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Quim. Nova**, v. 38, p957-971, maio 2015.

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

RAMOS, A. S. *et al.*, Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti-Zr-Si-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 94-99, 2014.

RAMOS, A. S. *et al.*, $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, a new ternary phase in the Ti-Si-B system, **Intermetallics**, p487 – 491, 2004.

RODRIGUES, G. *et al.*, Thermal expansion of the Ti_5Si_3 and $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.

SANTOS, D. R. *et al.*, Isochronal sintering of the blended elemental Ti–35Nb alloy, **Materials Science and Engineering**, v.472, p193-197, 2008.

SCHWARZER, G. T. *et al.*, Avaliação de Agente Controlador de Processo na Moagem de Alta Energia de Cavacos de Titânio, **Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena**, Universidade de São Paulo, Lorena (SP), 2012.

SILVA, G., RAMOS, E. C. T., RAMOS, A. S. Synthesis of the $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ compound by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, p. 173-178, 2007.

SOUZA, S. A. **Ensaaios Mecânicos dos Materiais Metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. Edgard Blucher, São Paulo, 2000.

SURYANARAYANA, C. Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders? **Intermetallics** v.3 n.2, p153-160, 1995.

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

SURYANARAYANA, C. Recent advances in the synthesis of alloy phases by mechanical alloying/milling. **Metals and Materials**, v.2, p195-209, 1996.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. Introduction to Powder Metallurgy. **The Institute of Materials**. v. 34, 2003.

WILLIAMS, D. F.; **Biocompatibility of clinical implant materials**. Plenum Press, v. 1, 1981.

ZANARDO, A. C. et al. Phase transformation in mechanically alloyed and hotpressed Ti-2Nb-22Si-11B and Ti-6Nb-22Si-11B powder mixtures. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 9-13, 2014.

ZANARDO, A. C. ; MARIANO, N. A. ; ALKMIN, L. B. ; COSTA, A. M. S. ; NUNES, C. A. ; RAMOS, A. S.; Phase Transformation in Mechanically Alloyed and Hot-Pressed Ti-2Nb-22Si-11B and Ti-6Nb-22Si-11B Powder Mixtures. **Materials Science Forum (Online)**, v. 802, p. 9-13, 2014.