

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

HULISSES BONETI MARCON

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS DE
Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B TRATADAS TERMICAMENTE**

POÇOS DE CALDAS/MG

2019

HULISSES BONETI MARCON

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS DE
Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B TRATADAS TERMICAMENTE**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof.º Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

Co-orientador: Prof.º Dr. Geovani Rodrigues.

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

M321p Marcon, Hulisses Boneti.

Processamento, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de compressão de ligas de Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente / Hulisses Boneti Marcon. -- Poços de Caldas/MG, 2019.

58 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. Zircônio – Propriedades mecânicas. 3. Silício – Propriedades mecânicas. 4. Boro – Propriedades mecânicas. 5. Microscopia. 6. Microscopia eletrônica de varredura. 7. Tratamento Térmico. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

HULISSES BONETI MARCON

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS DE Ti-6Zr-2Si-
1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B TRATADAS TERMICAMENTE**

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 da Universidade federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 11 de Março de 2019

Prof.º Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

Instituição: Universidade Federal
de Alfenas UNIFAL-MG.

Assinatura:



Prof.º Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia.

Instituição: Universidade Federal

De São João del Rei UFSJ-MG.

Assinatura:



Prof.º Dra. Neide Aparecida Mariano.

Instituição: Universidade Federal

de Alfenas UNIFAL-MG.



AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas pela oportunidade oferecida.

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

RESUMO

Ligas de titânio são vastamente utilizadas para a fabricação de dispositivos médicos implantáveis e componentes estruturais para altas temperaturas devido às suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas. No caso de componentes articulares ortopédicos sujeitos a carregamentos, as ligas de Co-Cr-Mo com matriz metálica e precipitados intermetálicos apresentam superior resistência ao desgaste, enquanto que as ligas de Ti apresentam superior biocompatibilidade. As ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B com microestruturas similares podem ser produzidas por técnicas convencionais de fusão a arco e subsequente tratamento térmico, as quais apresentam superior biocompatibilidade e capacidade de integração óssea do que o Ti. Trabalhos anteriores têm indicado que a adição de Zr pode contribuir para aumentar a resistência à oxidação de ligas Ti-Si-B e, dependendo da sua quantidade adicionada, Ti_6Si_2B ou Ti_3Si é preferencialmente formada nessas ligas tratadas termicamente. Nesse sentido, o presente estudo objetivou a caracterização microestrutural e a avaliação das propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico. Lingotes de Ti-Zr-Si-B pesando cerca de 40 g foram produzidos por fusão a arco, em um forno sob atmosfera de Ar que utiliza um cadinho de cobre refrigerado à água, eletrodo de W não-consumível e um getter de titânio. Na sequência, os lingotes foram tratados termicamente sob atmosfera de Ar à 1100°C por 4h, e corpos de prova cilíndricos foram devidamente preparados por usinagem. A caracterização microestrutural das amostras de Ti-Zr-Si-B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico foram realizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por dispersão de energia. A avaliação das propriedades mecânicas de microdureza Vickers e de compressão foram conduzidas de acordo com a norma ASTM E384 e ASTM E9, respectivamente. Para identificar o tipo e o mecanismo de fratura, análises das superfícies de fraturas das ligas Ti-Zr-Si-B foram conduzidas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que as ligas de Ti-6Zr-2Si-B e Ti-6Zr-6Si-3B tratadas termicamente foram formadas por matrizes de Ti- α contendo precipitados dispersos de TiB e Ti_3Si , enquanto a liga Ti-6Zr-10Si-5B foi formada por uma matriz bifásica de Ti- α e Ti_3Si , além de precipitados dispersos de TiB. Em detrimento à formação de Ti_6Si_2B , o Zr foi preferencialmente dissolvido na fase Ti_3Si . Com o aumento da adição de Si e B na composição nominal das ligas ocorreu o aumento da microdureza Vickers, tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência a compressão e tensão de ruptura, com consequente redução da deformação total, devido a ocorrência de mecanismos de endurecimento por solução sólida substitucional (do Zr no Ti- α e no Ti_3Si , e Si no Ti- α) e solução sólida intersticial (do B no Ti- α), além das parcelas de endurecimento por precipitação do TiB e de endurecimento por deformação. Nas superfícies de fraturas, foi notada a presença de regiões de *dimples*, que foram reduzidas com o aumento de Si e B na liga, e um comportamento de fratura de dúctil para quase-clivagem frágil foi identificada. Fraturas transgranulares e intergranulares foram encontradas próximas de Ti- α e TiB (e Ti_3Si), respectivamente. TiB e Ti_3Si foram eficientes para dificultar e mudar a direção da trinca durante a deformação plástica.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Propriedade mecânica. Compressão.

ABSTRACT

Titanium alloys are widely used for medical implant devices and high-temperature structural components due to their physical, chemical, mechanical and biological properties. For bearing articular orthopedic components, the Co-Cr-Mo alloys with metal matrix and intermetallic precipitates have presented superior wear resistance whereas the Ti alloys exhibit better biocompatibility. The Ti-Si-B and Ti-Zr-Si-B alloys with similar microstructures and superior bone integration than pure Ti can be produced by conventional arc melting and subsequent heat treatment. Previous works have indicated that the Zr addition can contribute to increase the oxidation resistance of Ti-Si-B alloys and, depending on its added amount the Ti_6Si_2B or Ti_3Si is preferentially formed in these heat-treated alloys. However, limited information on mechanical properties of these materials are found in literature. In this sense, the aim of this work was the microstructural characterization and evaluation on compression mechanical properties of the Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B and Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) alloys produced by arc melting and subsequent heat treatment. Ti-Zr-Si-B ingots weighting close to 40 g were produced in a furnace under Ar atmosphere using water-cooled copper crucible, non-consumable W electrode and Ti getter. In the sequence, the ingots were heat treated under Ar atmosphere at 1100°C for 4h, and cylinder bodies were successfully machined. The microstructural characterization of as-cast and heat-treated Ti-Zr-Si-B alloys were conducted by means of X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry techniques. The microhardness and compression mechanical properties were determined in accordance with ASTM E384 and ASTM E9 standards, respectively. To identify the fracture type and mechanism, the fracture surfaces of Ti-Zr-Si-B were investigated by SEM analysis. Results have indicated that the heat-treated Ti-6Zr-2Si-B and Ti-6Zr-6Si-3B alloys were formed by Ti- α as matrix and the disperses TiB and Ti_3Si precipitates, whereas the Ti-6Zr-10Si-5B alloy with two-phase Ti- α and Ti_3Si matrix besides the disperse TiB precipitates. In detrimental to the Ti_6Si_2B , the Zr was preferentially dissolved into the Ti_3Si lattice. It was noted that the values of Vickers microhardness, yield stress, ultimate compression stress, and fracture stress of Ti-Zr-Si-B alloys have increased whereas their total deformation reduced for the Si- and B-richer alloys, due to occurrence of strengthening mechanisms by substitutional (Zr in α -Ti and Ti_3Si , and Si in α -Ti) and interstitial (B in α -Ti) solid solutions, precipitation (TiB) and deformation mechanisms during plastic deformation. The fracture surfaces indicated the presence of *dimples*, which were reduced for the Si- and B-richer alloys, indicating that the fracture behavior from ductile to quasi-cleavage was achieved. Transgranular and intergranular fractures were identified close to the α -Ti and TiB (and Ti_3Si) regions. TiB and Ti_3Si were efficient to difficult and change the crack path during plastic deformation.

Keywords: Titanium alloys. Mechanical properties. Compression.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Diagramas de fases esquemáticos para as duas classes de estabilizado estabilizado das fases: a) β -isomorfo; b) β -eutetóide. _____	13
Figura 2 - Parte do diagrama de fases parcial liga Ti-__Al-4V. _____	16
Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr (MASSALSKI, 1990). _____	21
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990). _____	22
Figura 5 - Diagrama de fases do sistema Ti-B (MASSALSKI, 1990). _____	23
Figura 6 - Projeção Liquidus parcial do sistema Ti-Si-B. _____	24
Figura 7 - Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B à 1250°C. _____	25
Figura 8 - Diagrama fluxo trabalho da produção, preparação e caracterização ____	27
Figura 9 - Lingote produzido na fusão _____	27
Figura 10 - Liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4 horas. _____	351
Figura 11 - Liga Ti-6Zr-6Si-3B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4 horas _____	372
Figura 12 - Liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4 horas _____	393
Figura 13 – Micrografia de MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%at) _____	315
Figura 14 - Micrografia de MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%at) _____	327
Figura 15 - Micrografia de MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%at) _____	339
Figura 16 - Imagens de MO das ligas: a) Ti-6Zr-2Si-1B; b) Ti-6Zr-6Si-3B; _____	43
Figura 17 - Curvas tensão versus deformação para as ligas Ti-Zr-Si-B tratada termicamente (1100oC por 4 h), obtidas em ensaios de compressão à temperatura ambiente. _____	444
Figura 18 - Imagem do corpo de prova da liga Ti-Zr-Si-B fraturados após ensaio de compressão _____	46
Figura 19 - Fractografia da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente _____	47
Figura 20 - Fractografia da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente _____	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de compressão do titânio e suas ligas. _____	20
Tabela 2- Composição (%-at.) das ligas de Ti-Zr-Si-B e as perdas de massa (%) ocorridas durante a fusão a arco. _____	30
Tabela 3 – Teores de Si e Zr nas fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de solidificação e a 1100°C por 4h. _____	36
Tabela 4 – Teores de Si e Zr nas fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-6Si-3B no estado bruto de solidificação e a 1100°C por 4h. _____	38
Tabela 5 – Teores de Si e Zr nas fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-10Si-5B no estado bruto de solidificação e a 1100°C por 4h. _____	40
Tabela 6 - Valores de microdureza Vickers das ligas Ti-Zr-Si-B e de outros materiais. _____	41
Tabela 7 - Propriedade mecânica de compressão à temperatura ambiente das ligas Ti-6Zr-2Si-1B; Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente à 1100°C por 4h. _____	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASM	- American Society of Metals.
Cdps	- Corps de provas.
DEMAR/EEL/USP	- Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo.
CCLM	- Fusão com levitação em cadinho a frio.
DRX/XRD	- Difração de Raios X/X-Ray Diffraction.
EDS	- Energy Dispersive Spectroscopy.
ELI	- Extra baixa impureza intersticial.
ERE	- Elétrons Retroespalhados.
ES	- Elétrons Secundários.
FWHM	- Full Width at Half Maximum.
JCPDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura.
ODS	- Oxide Dispersion Strengthened
Ti-cp	- Titânio comercialmente puro.
TT	- Tratamento térmico.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	100
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	122
2.1 TITÂNIO E SUAS FASES – MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES.....	122
2.2 MATERIAIS METÁLICOS PARA BIOMATERIAIS.....	14
2.2.1 Aços Inoxidáveis	14
2.2.2 Ligas de Co-Cr-Mo	14
2.2.3 Ligas de titânio, estruturas e propriedades.....	15
2.2.4 Propriedades mecânicas de compressão das ligas de titânio.....	18
2.2.5 Informações sobre as ligas Ti-Si-B	26
2.3 INFORMAÇÕES SOBRE A ESTABILIDADE DE FASES NOS SISTEMAS Ti-Zr, Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B	20
2.3.1 Sistema Ti-Zr.....	21
2.3.2 Sistema Ti-Si.....	21
2.3.3 Sistema Ti-B.....	23
2.3.4 Sistema Ti-Si-B.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS LIGAS Ti-Zr-Si-B.....	40
5 CONCLUSÃO	49
6 SUGESTÕES FUTUROS TRABALHOS	50
REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

O uso clínico dos biomateriais metálicos na substituição de tecidos ósseos tem importante papel na cirurgia ortopédica de reconstrução, nomeadamente, na regeneração de defeitos ósseos diversos ou resultantes de patologias (ENDERLE, 2012). O sucesso deste é comprometido por fatores locais relacionados principalmente com a natureza e as características do material implantado, sua manipulação durante o processo cirúrgico e, conseqüentemente, a resposta inflamatória do organismo frente ao procedimento de implantação (ENDERLE, 2012). Muitas vezes esses fatores conjugados resultam em um quadro clínico de rejeição ou processo inflamatório importante, de séria gravidade para paciente e que determinam a perda do implante e de todo procedimento cirúrgico (ENDERLE, 2012).

No que se refere ao uso de materiais de alto desempenho em cirurgias ortopédicas de reconstrução, várias ligas de titânio têm sido intensivamente avaliadas visando a substituição dos materiais empregues anteriormente de aço inoxidável 316L e similares, as quais apresentam vantagens clínicas e pós-operatórias (LONG, 1998; WANG, 1996).

Dentre essas ligas de titânio, destaca-se a liga Ti-6Al-4V, bastante empregada nessas aplicações. Porém, estudos têm mostrado certa toxicidade neurológica e características carcinogênicas associadas à presença do alumínio e do vanádio, respectivamente. Uma tendência é o desenvolvimento de ligas “near β ”, nas quais o alumínio, que tem sido relacionado com o mal de Alzheimer, não está presente (ORÉFICE et al., 2014). Implantes cirúrgicos constituídos por esse material formam também óxidos de vanádio em suas superfícies. Como esse óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre a sua toxicidade quando presente no organismo, pois sua presença pode irritar o sistema respiratório, chegando até mesmo a comprometer o funcionamento dos pulmões.

Investigações preliminares têm mostrado que Ti, Zr e Nb não estão associados a nenhuma atividade cancerígena ou toxicidade para as células ou tecidos do corpo, portanto, tais ligas podem ser utilizadas com sucesso para a fabricação de diferentes dispositivos implantáveis (LÓPEZ et al., 2002).

O desenvolvimento das novas ligas de titânio contendo a adição de Nb, Ta e/ou Zr são baseadas na formação de soluções sólidas substitucionais, enquanto que as

ligas de Co-Cr-Mo apresentam microestruturas com precipitados intermetálicos dispersos em matriz metálica e que apresentam superiores resistências à compressão e ao desgaste quando em uso como dispositivos articulares implantáveis.

No caso de ligas Ti-Si-B, o desenvolvimento de microestruturas com matriz de titânio contendo precipitados intermetálicos pode contribuir para o desenvolvimento de materiais com superior dureza, resistência à compressão e resistência ao desgaste do que as convencionais novas ligas de titânio contendo adição de Nb, Ta e/ou Zr, o que é desejável para o desenvolvimento de componentes ortopédicos usados em próteses de quadril (FERNANDES, 2007). Contudo, as informações sobre as propriedades mecânicas de compressão desses materiais são limitadas na literatura.

Dessa forma, o presente estudo investigou as propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B com microestruturas baseadas em precipitados intermetálicos dispersos em matriz metálica, produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO E SUAS FASES – MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES

O titânio puro em temperatura ambiente exibe uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), fase α e apresenta uma transformação alotrópica à 882°C, a partir da qual a fase β , cúbica de corpo centrado (CCC), é formada (GEETHA, et al., 2009).

Quando adicionado elementos de liga ao titânio puro, obtemos a formação de estruturas cristalinas estáveis em temperatura ambiente, modificando suas características mecânicas. Assim, conforme o elemento de liga e sua quantidade adicionada, a quantidade de fases α e β presentes na microestrutura das ligas é modificada, podendo as mesmas serem classificadas como ligas tipo α , ligas quase α , ligas $\alpha + \beta$, ligas quase β e ligas β (MELLO, 2004).

As ligas de titânio com microestrutura tipo α e quase α exibem resistência à corrosão alta em relação as ligas β e quase β . Porém, a aplicação como dispositivo de implante é limitada pela sua baixa resistência mecânica. As ligas de titânio com microestruturas tipo $\alpha + \beta$ exibem alta resistência mecânica em virtude da presença das duas fases (ASSIS, et al., 2006).

As ligas de titânio com microestrutura tipo β e quase β possuem alta resistência mecânica, boa conformabilidade e alta temperabilidade. Essas ligas oferecem uma combinação de baixo módulo de elasticidade com superior resistência à corrosão, o que tem se mostrado interessante para o desenvolvimento de implantes que requerem boa integração óssea. Embora as fases $\alpha + \beta$, isoladamente, apresentem baixa resistência mecânica, as interfaces α/β constituem uma barreira eficiente ao movimento das discordâncias e à propagação de trincas no interior dos grãos de α ou de β , contribuindo para aumentar a resistência mecânica desses materiais.

A morfologia e a distribuição da fase α primária exerce uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas das ligas de titânio. Quando esta se encontra na forma de plaquetas, ela é particularmente favorável à resistência mecânica, mas prejudicial à ductilidade da liga. Quando sua morfologia é equiaxial ou globular, a ductilidade é aumentada, reduzindo, porém, a resistência mecânica. A fase α secundária, obtida por envelhecimento, influencia diretamente o nível de

resistência mecânica. A precipitação fina desta fase no interior dos grãos β aumenta significativamente seu valor, sendo que uma fina dispersão destas fases no interior dos grãos β afeta diretamente a tenacidade à fratura e a ductilidade da liga (MELLO, 2004).

Projetos de ligas associado ao controle do processamento termodinâmico têm permitido a produção de ligas destinadas para a fabricação de próteses ortopédicas com propriedades otimizadas (LONG, et al., 1998; ASSIS, 2006).

Em ligas de titânio, o uso de elementos estabilizadores das fases α ou β visa a obtenção de propriedades desejadas. No caso de elementos estabilizadores da fase α se destacam o alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono, que agem aumentando a temperatura de transição $\alpha \leftrightarrow \beta$. Os elementos estabilizadores da fase β diminuem sua temperatura de transição e são classificados como isomorfos ou eutetóides, sendo suas microestruturas compostas por soluções sólidas substitucionais ou por duas fases sólidas formadas por decomposição isotérmica em estado sólido, respectivamente. No caso de elementos ligantes que são considerados isomorfos, se destacam o molibdênio, vanádio, nióbio, tântalo e tungstênio, sendo o zircônio considerado como um elemento neutro. Dentre os elementos que formam sistemas com reações eutetóides, se destacam o ferro, cromo, silício, níquel, cobalto, cobre e manganês (GEETHA, et al., 2009). A Figura 1 apresenta os diagramas de fases esquemáticos para as classes isomorfo e eutetóide.

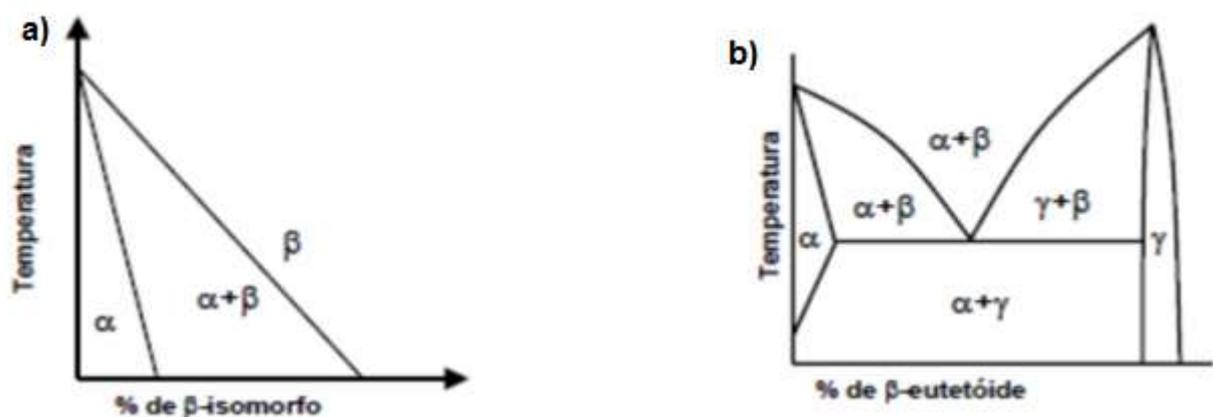


Figura 1- Diagramas de fases esquemáticos para as duas classes de estabilizadores das fases: a) β -isomorfo; b) β -eutetóide.

Fonte: Adaptado de Mello (2004).

2.2 MATERIAIS METÁLICOS PARA BIOMATERIAIS

2.2.1 Aços Inoxidáveis

Segundo a norma (ASTM F138, 2008) o aço inoxidável usado para implantes deve ter estrutura 100% austenítica e isenta de ferrita delta, pelo fato dessa fase ferrítica ser ferromagnética. Também, sua microestrutura não deve possuir inclusões não metálicas (sulfetos, aluminatos, silicatos, e óxidos globulares), pois essas inclusões diminuem sua resistência à corrosão localizada. Nesse contexto, a adição do níquel e do cromo contribuem para estabilizar a estrutura cúbica de face centrada do ferro e expandir a região de estabilidade da austenita abaixo da temperatura ambiente, além de propiciar a formação de filmes protetivos que são responsáveis pela resistência à corrosão desses aços.

Os implantes de aço inoxidável atuais possuem altos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio, e combinam os benefícios das suas propriedades mecânicas com a menor quantidade de níquel que poderia causar reações alérgicas. Diante da boa combinação de resistência mecânica, ductilidade, custo efetivo e facilidade de fabricação, o seu uso em cirurgias ortopédicas abriu uma vasta faixa de novas possibilidades no tratamento de fraturas. Porém, esses aços apresentam desempenho inferior quando comparado com ligas de Ti (DISEGI, 2000).

2.2.2 Ligas de Co-Cr-Mo

As ligas de Co-Cr-Mo para uso na área médica e dentária seguem a norma (ASTM F75, 1987) que especifica a composição química, onde os teores de Co, Cr e Mo variam entre 60-65 %-massa, 27-30 %-massa e 5-7 %-massa, respectivamente.

O Cobalto apresenta uma estrutura CFC e possui uma baixa energia de falha de empilhamento. Tais características microestruturais propiciam altos valores de resistência mecânica, os quais podem ser aumentadas mediante a adição de cromo,

tungstênio e/ou molibdênio, a partir de mecanismos de endurecimento por solução sólida e por precipitação, dependendo da quantidade adicionada.

Nessas ligas, o cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão devido à sua capacidade de passivação, ou seja, facilitar a formação de uma película de óxidos aderida à superfície da liga (HUANG, 2003). Para a formação dessa película resistente à corrosão são necessários, no mínimo, 12 %-massa de Cr (BENATTI et al., 2000). A adição de aproximadamente 25 %-massa de Cr deixa as ligas mais nobres; porém, concentrações superiores de Cr favorecem a precipitação da fase α rica em Cr (55 a 59 %-massa de Cr), o que torna as ligas mais vulneráveis à corrosão. Isso ocorre a partir de uma diminuição do teor de Cr ao redor dos precipitados da fase σ (ASTM F75, 1987).

O molibdênio também é adicionado para atuar em conjunto com o Cr na resistência à corrosão. Concentrações de molibdênio devem estar próximas à 8 %-massa para aumentar sua resistência à corrosão por pite, desde que as concentrações de Cr também apresentem valores maiores que 20% (HUANG, 2003).

A liga 64Co-26Cr-6Mo-4W foi produzida conforme a norma ASTM F75 e apresentou as seguintes propriedades mecânicas: módulo de elasticidade 213+/-3 GPa, limite de resistência a compressão 1515 MPa e microdureza 235 HV (VIPI, 2015).

2.2.3 Ligas de titânio, estruturas e propriedades

Estudos recentes têm visado o desenvolvimento de novas ligas de titânio para aplicações biomédicas. Nesse contexto, as ligas β se destacam por apresentarem boa resistência específica (relação entre resistência mecânica e massa específica), resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade, quando comparadas com as ligas de titânio dos tipos α e $\alpha+\beta$ (DALMAU, 2015).

Dessa forma, o titânio e suas ligas têm sido também usados para o tratamento de fraturas na ortopedia e na odontologia na confecção de coroas, próteses e implantes dentários. A biocompatibilidade do titânio é devida à sua estabilidade química no organismo ocasionada por um recobrimento óxido, TiO_2 , o qual torna o implante resistente a corrosão.

Ligas Ni-Ti são vastamente estudadas, as quais apresentam a fase NiTi com propriedades únicas de efeito de memória de forma e de superelasticidade, o que permite ao material exibir maior capacidade de deformação elástica e de recuperar espontaneamente a forma mesmo após ser sujeito à deformação maior que seu limite de elasticidade. Essa liga é usada na fixação de implantes em tecido vivo, na forma de *stents*, válvulas cardíacas, entre outros.

Ligas de Ti do tipo α (incluindo Ti-cp) e $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) são usualmente utilizadas para a fabricação de dispositivos médicos e dentários. Dentre essas ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada para a fabricação de componentes aeronáuticos/aeroespaciais/automotivos e dispositivos médicos e dentários, pois suas propriedades mecânicas podem ser modificadas a partir de processamento termomecânico. Com a adição de alumínio e vanádio, a temperatura de transição α/β é diminuída, e ambas as fases, α e β , podem coexistir à temperatura ambiente nessa liga. A Figura 2 mostra o diagrama de fases pseudo-binário do sistema (Ti-4V)-Al, o qual indica a região de estabilidade das fases α e β em função da quantidade de alumínio na liga. Nota-se ainda que até a concentração de aproximadamente 6,4%-at de Al, apenas as fases α e β se mostram estáveis.

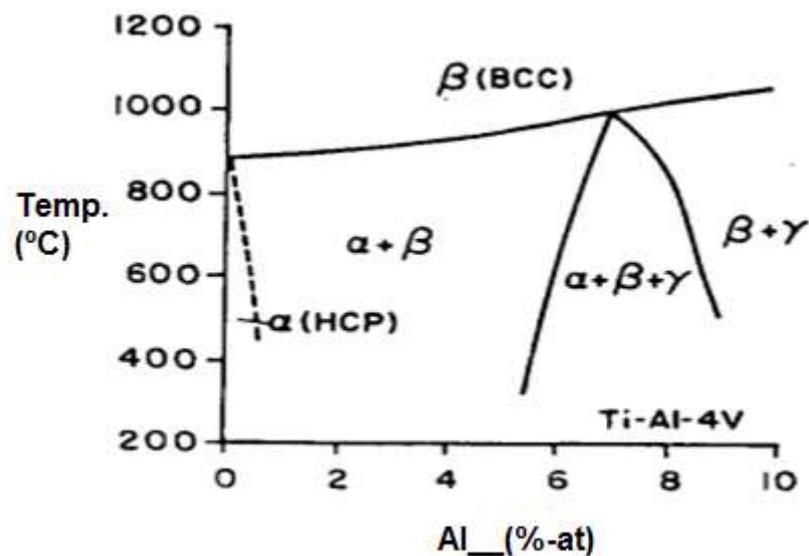


Figura 2 - Parte do diagrama de fases parcial liga Ti-__Al-4V.
Fonte: Adaptado de Bento (2000).

Ligas Ti-Ta contendo 8 e 16 (%-massa) foram preparadas por fusão a arco e subsequente forjamento a 1000°C, seguido de tratamento térmico de recozimento para alívio de tensão e dopagem superficial com oxigênio. É bem conhecido que o titânio é extremamente avido por oxigênio e outros elementos intersticiais quando

em contato em altas temperaturas, tornando-se necessário o uso de vácuo ou atmosferas controladas durante seu processamento. Todavia, não foram notadas mudanças significativas na estrutura cristalina, prevalecendo a fase α , e também nos valores do módulo de elasticidade e dureza dessas ligas Ti-Ta (RUIZ, CLARO, GRANDINI, 2010).

A liga Ti-50Zr (%-at.) preparada por mechanical alloying e subsequente tratamento térmico à 1300°C por 2h apresentou estrutura amorfa e resultados de citotoxicidade satisfatórios para uso em próteses ortopédicas (WEN; YAMADA; HODGSON, 2006).

Conforme já mencionado, as ligas de Ti contendo adição de Nb e Zr apresentam menor toxicidade do que a liga Ti-6Al-4V, inferior módulo de elasticidade e superior característica de integração óssea (GEETHA, 2004). Pesquisas recentes têm desenvolvido ligas metaestáveis para implantes ortopédicos. Nesse sentido, a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (%-massa), produzida por fusão à arco e posterior tratamento térmico, apresentou uma resistência à corrosão levemente inferior ao comportamento da liga Ti-6Al-4V (LIU; CHU; DING, 2004). De acordo com a norma (ASTM F1713, 2013), a liga Ti-13Nb-13Zr indicou a ocorrência de reação adversa similar aquela produzida pela liga Ti-6Al-4V (ASTM F1472, 2014), que tem uma longa história de aplicação clínica em implantes que visam contribuir para a reconstrução de tecidos moles e ossos.

Em estudos sobre aspectos biológicos de ligas de titânio para implantes dentários, 34 ligas- β de titânio com diferentes quantidades de nióbio (Nb), molibdênio (Mo), tântalo (Ta), vanádio (Va), ferro (Fe) e zircônio (Zr) foram testadas. Diante da possibilidade de uso dessas ligas como implantes dentários, o potencial de toxicidade desses materiais foram avaliados a partir de diferentes testes biológicos com foco em crescimento celular, adesão celular, dilatação celular, avaliação de toxicidade, testes de aberração cromossômica, e outros parâmetros de biocompatibilidade. O teste de triagem e dois testes básicos de citocompatibilidade dos metais puros selecionados mostraram que apenas quatro dos metais testados exibiram uma elevada biocompatibilidade, indicando que as ligas com adição de Ta, Nb e Zr apresentaram potencial prospectivo para a fabricação de ligas biocompatíveis (BARTÁKOVÁ, 2012).

Kim et al., (2005) avaliaram as propriedades mecânicas de tração (limite de escoamento, limite de resistência à tração, tensão de ruptura e deformação plástica) à temperatura ambiente de ligas Ti-22Nb com diferentes adições de Zr (2-8 %-massa).

Notou-se que o limite de escoamento foi aumentado com o aumento do teor de Zr, devido ao endurecimento por solução sólida da liga. A deformação total até a ruptura diminuiu de 40% para 27%, com o aumento do teor de Zr na liga.

No caso da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por técnicas de metalurgia de pó, os resultados obtidos em ensaios de tração, compressão e flexão indicaram que o módulo de elasticidade diminuiu significativamente com aumento da temperatura de recozimento de 450 para 600°C. O módulo de elasticidade diminuiu de 100 GPa \pm 2 para 70 GPa \pm 1. Sob as mesmas condições de processamento, o Ti cp sinterizado permaneceu relativamente insensível ao recozimento pós-sinterização (BRAILOVSKI et al., 2013). Em um outro estudo, a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresentou superior resistência mecânica em compressão inferior módulo de elasticidade com aproximadamente 813 MPa e 55 GPa, respectivamente, além de resistência à corrosão e biocompatibilidade adequadas.

As ligas de titânio com módulo de elasticidade próximo de ossos humano (entre 17 e 35 GPa) tem merecido atenção pelo fato de melhorar as características de integração óssea (NEWMAN, 1980), evitando assim o *stress shielding*. Nesse contexto, as ligas Ti - β com elementos não tóxicos, como o Nióbio, Tântalo, Zircônio, entre outros, ganharam destaque. O módulo de elasticidade está relacionado com a estrutura cristalina e a distância entre átomos de sua rede, sendo que em materiais multifásicos, como no caso de algumas ligas de titânio, o módulo de elasticidade da liga é o resultado dos módulos e das frações volumétricas das fases que as compõem. Para alterar esses parâmetros, torna-se necessário adicionar elementos de ligas para estabilizar determinada fase e/ou realizar tratamentos termomecânicos (ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004).

2.2.4 Propriedades mecânicas de compressão das ligas de titânio

A funcionalidade necessária para implantes ortopédicos e dentários está diretamente relacionada com as propriedades mecânicas dos materiais utilizados, como dureza, limite de resistência à compressão, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, resiliência, tenacidade e coeficiente de dilatação transversal. Estas propriedades são importantes nas ligas usadas na fabricação de próteses ortopédicas

(quadril e joelho) e odontológicas. Esses biomateriais visam auxiliar na restauração da função de estruturas comprometidas, enquanto os componentes articulares ficam sujeitas a esforços de compressão e desgaste, precisando resistir a um determinado número de ciclos (fadiga), de forma a evitar a falha do componente.

A Tabela 1 apresenta os valores de propriedades mecânicas de compressão de ligas com potencial para aplicações médicas. Pode ser notado que o limite de resistência à compressão da liga Ti-6Al-4V foi aumentado de 1036 para 1368 MPa devido ao mecanismos de endurecimento pela redução de tamanhos de grãos, enquanto que a adição de magnésio produziu amostras porosas (41-64% de poros), o que contribuiu para a redução da tensão de escoamento e do módulo de elasticidade de 860 MPa e 111 GPa para 72-132 MPa e 37-47 GPa, respectivamente (LONG et al., 2015).

No caso das ligas Ti-Zr-Ta (BIESIEKIERSKI et al., 2017), a tensão de escoamento e o limite de resistência à compressão variaram entre 1400-950 e 1470-970 MPa, enquanto a liga Ti-13Nb-13Zr (SHAO; WANG, 2017) apresentou valores de 836 e 973 MPa, respectivamente. As ligas Ti-V-Fe-Al tiveram esses valores variando de 650 e 1200 MPa para 1200 e 1325 MPa, sendo que a liga Ti-V-Cr-Al exibiu valores intermediários (LI et al., 2013). Para a liga multicomponente 66Ti-13Nb-8Cu-6,8Ni-6,2Al-1B apresentou módulo de elasticidade entre 91 e 97 GPa, além de maiores valores de tensão de escoamento (1581 MPa) e limite de resistência à compressão (2320 MPa), devido a adição de boro e a presença de fases intermetálicas em sua microestrutura (ECKERT, 2013). Por outro lado, a liga Ti-12,5Si (composição eutética) formada pelas fases Ti- α e Ti₅Si₃ exibiu os mais baixos valores de tensão de escoamento (413 MPa) e limite de resistência à compressão (463,7 MPa), além de apresentar o maior valor de módulo de elasticidade (180 GPa) (TAKAHASHI et al., 2017), quando comparado com as outras ligas mostradas na Tabela 1. No caso do coeficiente de dilatação transversal, os valores variaram entre 0,03 e 0,36 mm/mm para as ligas Ti-45Zr-10Ta e Ti-13,6Nb-6Co-5,1Cu-6,5Al, respectivamente.

Em um outro estudo, Fuping Li (2015) apresentou curvas de tensão-deformação obtidas a partir de telas de titânio poroso feitas pela técnica de colagem por difusão. Notou-se uma mudança no mecanismo de deformação quando a porosidade aumentou de 30% para 70%, o que influenciou os valores de tensão de escoamento e do módulo de elasticidade. Assim, esses valores ficaram na faixa de 100-110 MPa e 1-7,5 GPa, respectivamente.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de compressão do titânio e suas ligas.

Materiais	Tensão Escoamento [MPa]	Modulo Elasticidade [GPa]	Limite Resistência Compressão [MPa]	Coeficiente Dilatação Transversal [mm/mm]	Fonte
Ti-cp	692	104	785	0,15	(WATAHA, 1996)
Ti-6Al-4V	860	111	1036	0,12	(WATAHA, 1996)
Ti-6Al-4V dopado (Mg)	72-132	37-47			(MOHAMMAD et al., 2015)
Ti-6Al-4V 74% grãos finos			1368	0,24	(MOHAMMAD et al., 2015)
Ti-45Zr-10Ta	1400		1470	0,03	(BIESIEKERSKI et al., 2017)
Ti-40Zr-14Ta	1150		1200	0,05	(BIESIEKERSKI et al., 2017)
Ti-35Zr-18Ta	1000		1070	0,05	(BIESIEKERSKI et al., 2017)
Ti-30Zr-22Ta	950		970	0,06	(BIESIEKERSKI et al., 2017)
Ti-13Nb-13Zr	836	84	973	0,10	(BRAILOVSKI et al., 2013)
Ti-35Nb-5Ta-7Zr		55	813		(BARTAKOVA et al., 2013)
Ti-12,5Si	413	150	463,7	0,18	(TAKAHASHI et al., 2017)
Ti-10V-2Fe-3Al	650		1200	0,35	(LI et al., 2013)
Ti-10V-1Fe-3Al	750		1325	0,25	(LI et al., 2013)
Ti-10V-2Cr-3Al	720		1300	0,35	(LI et al., 2013)
Ti-13,6Nb-6Co-5,1Cu-6,5Al	1110		1550	0,36	(CHERN; CHEN, 1995)
Ti-13,6Nb-6Co-5,1Cu-6,5Al-1B	1120		1680	0,34	(CHERN; CHEN, 1995)
66Ti-13Nb-8Cu-6,8Ni-6,2Al-1B	1581	91-97	2320	0,09	(ECKERT et al., 2013)

Fonte: Do autor.

De acordo com a patente PI 0513282-7B1(GEORG et al., 2014), a liga Ti-12Si-5Al-5Cr-1Y-0,5B no estado bruto de solidificação via fusão a arco, com microestrutura eutética formada por precipitados de Ti_5Si_3 finamente dispersos em matriz de solução sólida de Ti- α , apresentou limite de escoamento superior a 800Mpa, dureza Brinell de 350-400 HB-187,5kp, resistência a compressão 990Mpa e deformação total 10%.

2.2 INFORMAÇÕES SOBRE A ESTABILIDADE DE FASES NOS SISTEMAS Ti-Zr, Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B

2.2.1 Sistema Ti-Zr

De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Zr, o zircônio apresenta uma solubilidade total em ambas as fases cristalinas do titânio (α e β), conforme está ilustrado na Figura 3, inclusive para a fase líquida, sendo o mesmo considerado como diagrama tipo isomorfo. Apesar da similaridade eletrônica com o titânio, as soluções sólidas de α e β formadas a partir da adição do zircônio promoveram maior dificuldade para o escorregamento dos planos de deslizamento do material o que, conseqüentemente, contribuiu para aumentar sua resistência mecânica (resistência à tração, dureza e resistência à flexão) e diminuir sua ductilidade (DURACCIO, et al., 2015). Ensaio de tração e de dureza revelaram que a liga Ti-Zr com igual teor atômico apresenta os resultados de dureza e de resistência à tração de até 2,5 vezes maiores do que as do Zr e Ti puros (KOBAYASHI, et al., 1995).

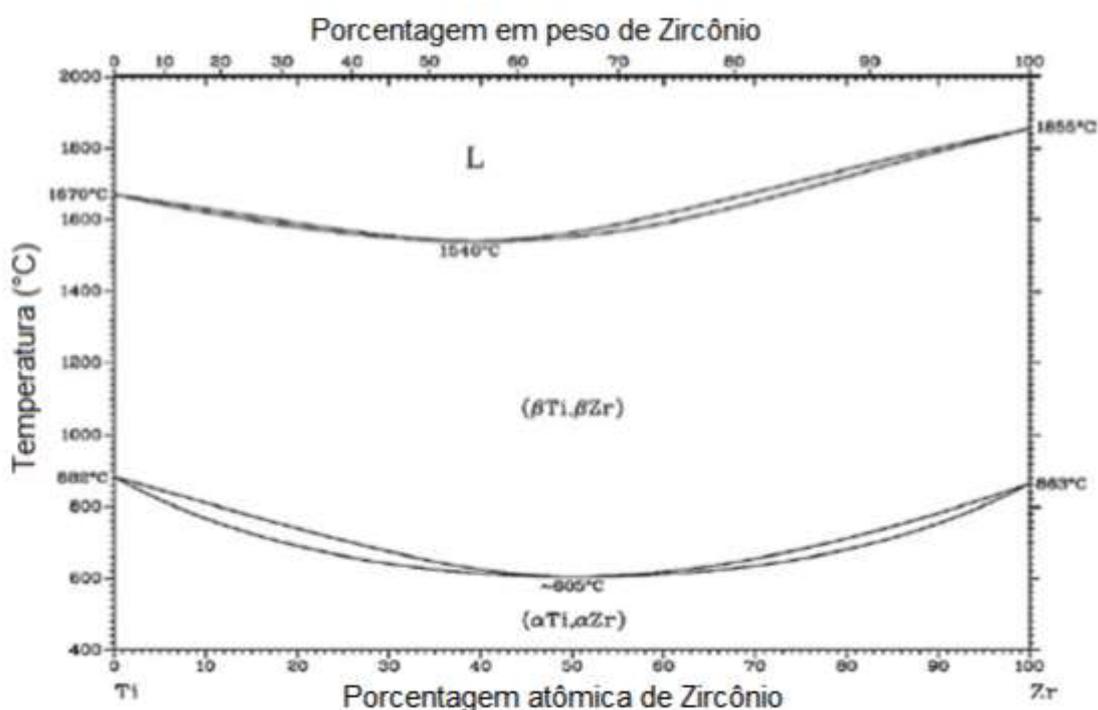


Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr (MASSALSKI, 1990).
Fonte: Adaptado de Massalki (1990).

2.2.2 Sistema Ti-Si

O diagrama de fases do sistema Ti-Si aceito atualmente (MASSALSKI, 1990) está mostrado na Figura 4, o qual é baseado nos resultados obtidos por Hansen et al. (1952) e Svechnikov et al. (1970). As seguintes fases sólidas estáveis podem ser identificadas: (1) soluções sólidas terminais: Ti- α (baixa temperatura), Ti- β (alta temperatura) e Si-cúbica diamante; (2) Ti_3Si (estequiométrico); (3) Ti_5Si_3 , possui uma faixa de solubilidade de aproximadamente 4 %-at. Si; (4) Ti_5Si_4 (estequiométrico); (5) $TiSi$ (estequiométrico) e (6) $TiSi_2$ (estequiométrico).

De acordo com esse diagrama de fases (MASSALSKI, 1990), as fases Ti_5Si_3 e $TiSi_2$ são formadas por transformações congruentes, enquanto as fases Ti_5Si_4 e $TiSi$ são formadas pelas reações peritéticas $L+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_5Si_4$ e $L+Ti_5Si_4 \leftrightarrow TiSi$, respectivamente. A fase Ti_3Si pode ser formada pela reação peritetóide $Ti-\beta+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_3Si$ ou pela reação eutetóide $Ti-\beta \leftrightarrow Ti-\alpha+Ti_3Si$, no caso de ligas contendo pequenas quantidades de silício (abaixo do limite de solubilidade do Ti- β).

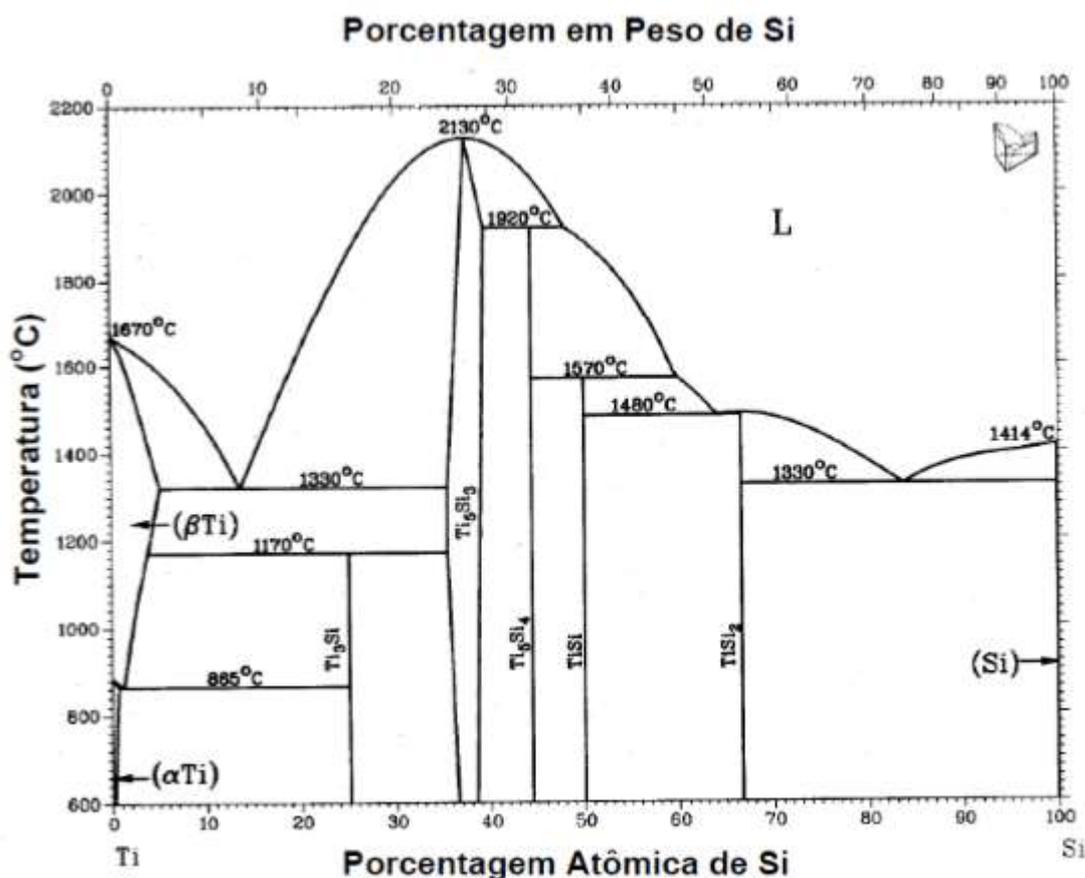
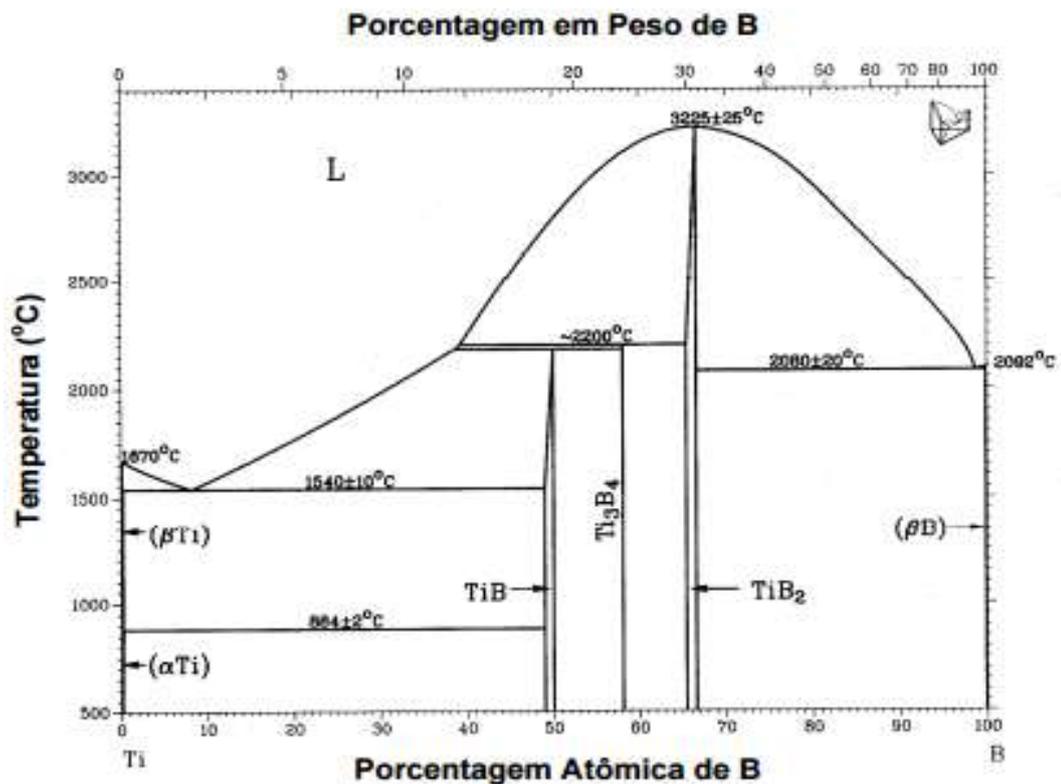


Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Ti-Si (MASSALSKI, 1990).
Fonte: Adaptado de Massalki (1990).

2.2.3 Sistema Ti-B

O diagrama de fases do sistema Ti-B atualmente aceito (MASSALSKI, 1990) está mostrado na Figura 5, o qual é baseado nos resultados de Rudy et al. (1966) e Fenish (1964). Neste, as seguintes fases sólidas estáveis são relatadas: (1) soluções sólidas terminais: Ti- β (CCC, de alta temperatura), Ti- α (hc, de baixa temperatura) e β -B (romboédrico); (2) dois compostos intermediários, o TiB e o TiB₂ que apresentam uma faixa de solubilidade de 1 e 1,2 %-at. B, respectivamente, além da fase Ti₃B₄ (estequiométrica).

De acordo com esse diagrama de fases, o TiB e o Ti₃B₄ são formados pelas reações peritéticas $L + \text{TiB}_2 \rightleftharpoons \text{TiB}$ e $L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \rightleftharpoons \text{TiB}$, respectivamente, enquanto que o TiB₂ é formado por transformação congruente.



2.2.4 Sistema Ti-Si-B

A Figura 6 mostra a projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B, determinado a partir de ligas produzidas por fusão a arco (RAMOS, 2001). A liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B está localizada na região monofásica da fase Ti_6Si_2B e apresentou cinco fases em sua microestrutura: TiB_2 (primário), TiB , Ti_5Si_3 , Ti_6Si_2B e Ti_{ss} , indicando que a fase Ti_6Si_2B não se forma congruentemente. Dependendo da composição adotada, três diferentes reações eutéticas foram identificadas a partir da solidificação de ligas contidas na região de Ti primário: $Ti+TiB$, $Ti+Ti_6Si_2B$ e $Ti+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$ (eutético ternário).

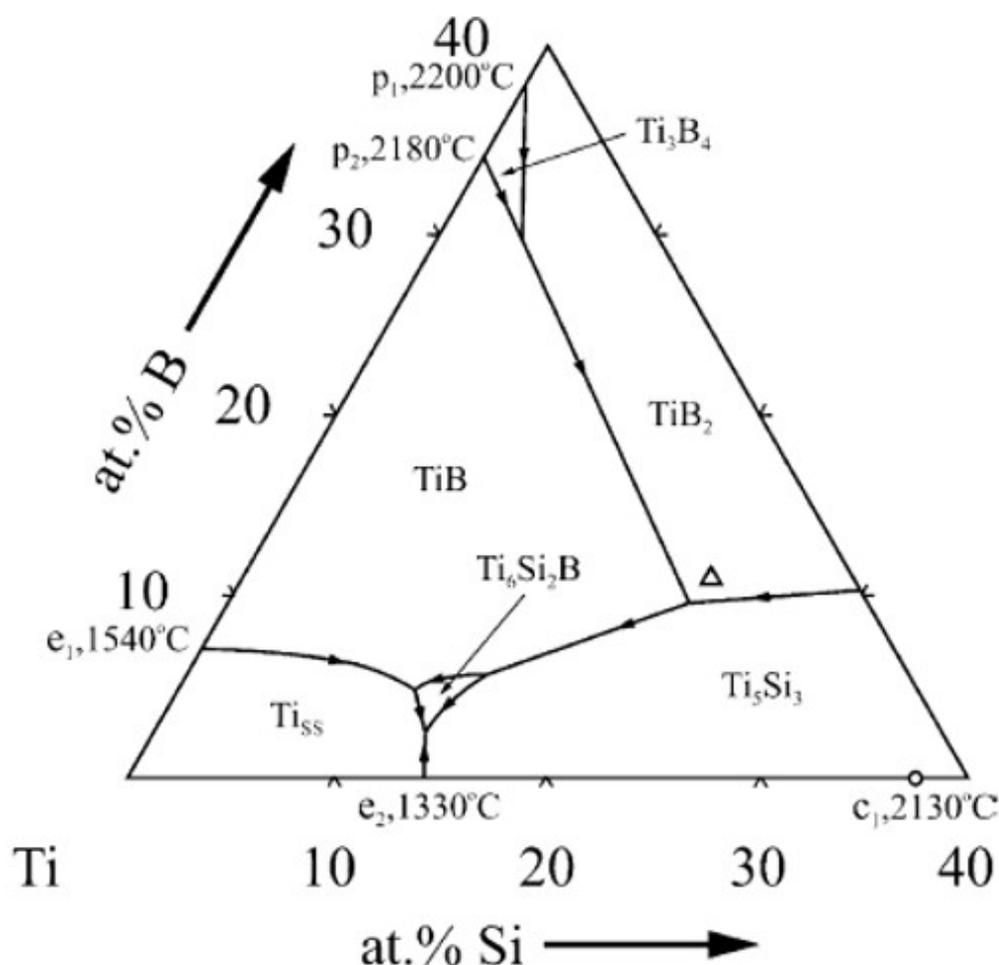


Figura 6 - Projeção Liquidus parcial do sistema Ti-Si-B.
Fonte: Adaptado de Ramos (2001).

A seção isotérmica à 1250°C do sistema Ti-Si-B está mostrada na Figura 7 (RAMOS, 2001). Na região avaliada, foi relatada a existência dos seguintes campos trifásicos: $Ti_{ss}+TiB+Ti_6Si_2B$; $Ti_{ss}+Ti_5Si_3+Ti_6Si_2B$; $TiB+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$; $TiB+Ti_3B_4+Ti_5Si_3$; $Ti_3B_4+TiB_2+Ti_5Si_3$; $TiB_2+Ti_5Si_3+Ti_5Si_4$; $TiB_2+Ti_5Si_4+TiSi$; $TiB_2+TiSi+TiSi_2$; $TiB_2+TiSi_2+Si_{ss}$. Após tratamento térmico a 1330°C por 90 horas, a microestrutura da

liga 66,7Ti-22,2Si-11,1B apresentou uma matriz de Ti_6Si_2B e uma pequena quantidade de precipitados de TiB, Ti_5Si_3 e $Ti_{15}Si_3$, indicando que a composição local deve ter sido deslocada ligeiramente para o campo trifásico $Ti+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$ ou $Ti+Ti_6Si_2B+TiB$.

A existência do campo bifásico $Ti_{15}Si_3+Ti_6Si_2B$ foi confirmada a partir das ligas 85Ti-10Si-5B e 70Ti-20Si-10B tratadas termicamente à 1250°C por 16 e 184 horas, respectivamente (SILVA, 2006). A primeira liga apresentou grãos equiaxiais de Ti_6Si_2B em uma matriz de $Ti_{15}Si_3$, enquanto que a segunda liga foi formada por matriz de Ti_6Si_2B e grãos dispersos de $Ti_{15}Si_3$. A facilidade de obtenção de microestruturas de equilíbrio da primeira liga foi associada a fina estrutura eutética contida na amostra no estado bruto de solidificação. A microestrutura da segunda liga indicou que as fases TiB e Ti_5Si_3 contidas na amostra no estado bruto de solidificação, foram dissolvidas após o tratamento térmico. Nessas ligas, uma pequena variação na composição química propiciou a precipitação das fases TiB ou Ti_5Si_3 , sugerindo que o campo bifásico $Ti+Ti_6Si_2B$ existe em uma estreita faixa de composição.

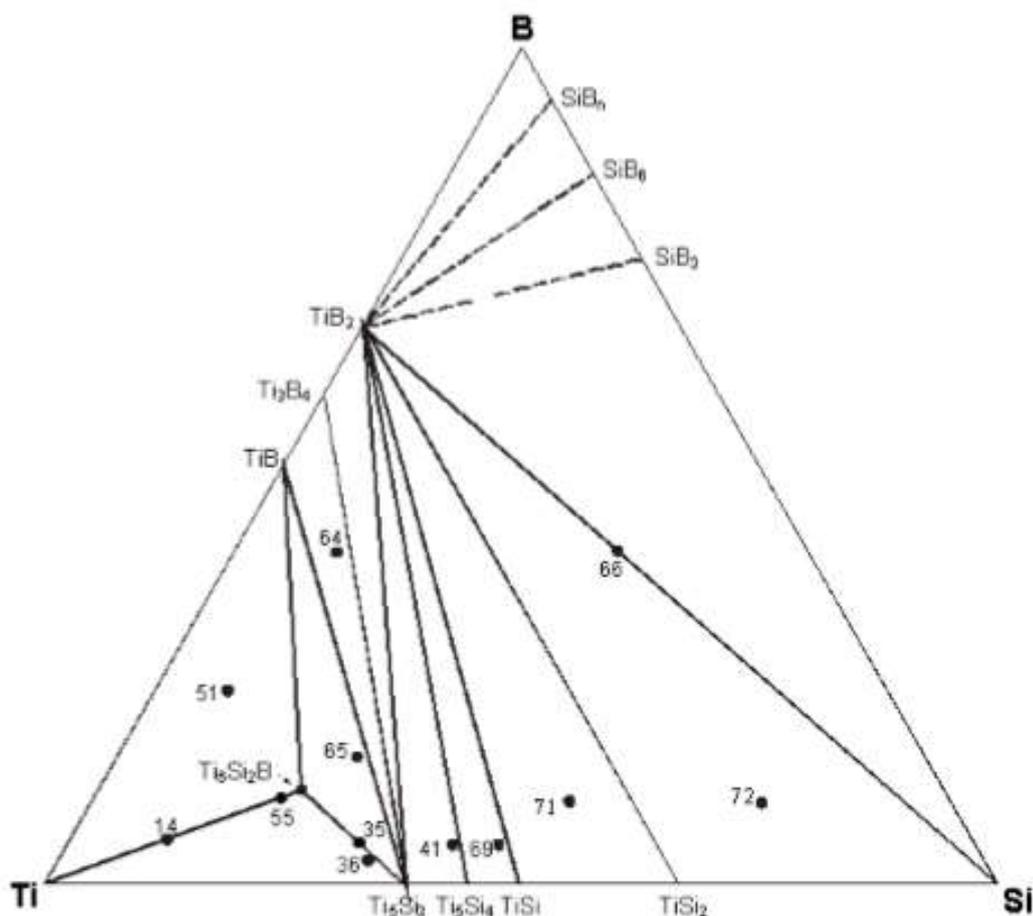


Figura 7 - Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B à 1250°C.
Fonte: Adaptado de Ramos (2001).

2.2.5 Informações sobre as ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B

Para avaliar o efeito da adição do zircônio na microestrutura das ligas Ti-Si-B, as ligas Ti-6.7Zr-22.2Si-11.1B, Ti-7Zr-15Si-7.5B, Ti-7Zr-10Si-5B, Ti-7Zr-7.5Si-15B e Ti-7Zr-30Si-5B foram produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico (1200°C por 90 h) (BERTOLI et al., 2018). A liga Ti-6.7Zr-22,2Si-11,1B no estado bruto de solidificação apresentou cinco fases em sua microestrutura: TiB₂, TiB, Ti₅Si₃, Ti₆Si₂B e Ti_{ss} (ss-solução sólida). Após tratamento térmico, foi formada uma matriz de Ti₆Si₂B. Observou-se também que os átomos de zircônio se dissolveram nas estruturas cristalinas das fases após tratamento térmico. Diante disso, os parâmetros de rede do Ti- α aumentaram de $a = 6,802 \text{ \AA} / c = 3,338 \text{ \AA}$ para $a = 6,862 \text{ \AA} / c = 3,444 \text{ \AA}$. De acordo com resultados do EDS o Zr ficou dissolvido nas fases: Ti_{ss} (3%-at.); Ti₅Si₃ (11,5%-at.); Ti₆Si₂B (8.5%-at.) e TiB (1,0 %-at.).

Em recente estudo, as ligas Ti-xZr-20Si-10B ($x = 3, 5, 7, 10, 15$ e 20 %-at.) foram produzidas pela técnica de moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente (RAMOS et al., 2014). Nessas ligas contendo até 10 %-at. Zr, a fase ternária foi formada enquanto que as fases Ti_{ss}, Ti₆Si₂B e Ti₅Si₃ dissolveram 3, 10 e 17 %- at. Zr, respectivamente. No caso das ligas Ti-xZr-20Si-10B ($x = 15$ e 20 %-at.), a fase Ti₃Si foi preferencialmente formada em detrimento à fase Ti₆Si₂B (BERTOLI; FERREIRA; RAMOS, 2017).

No entanto, não foram encontradas na literatura informações sobre as propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo envolveu a produção, a caracterização microestrutural e a avaliação das propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B contendo adição de 6 %-at. Zr, cujas etapas estão ilustradas na Figura 8.

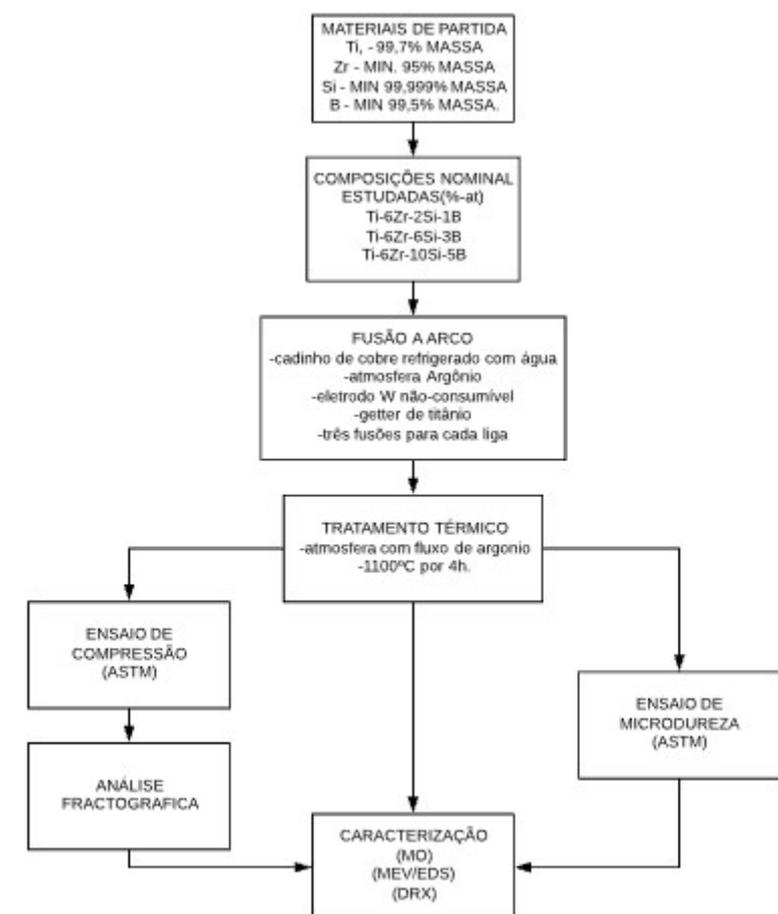


Figura 8 - Diagrama fluxo trabalho da produção, preparação e caracterização das ligas Ti-Zr-Si-B.

Fontes: Do autor.



Figura 9 - Lingote da liga Ti-6Zr-10Si-5B pesando cerca de 40 g produzido por fusão a arco.

Fonte: Do autor.

Nesse contexto, as matérias-primas comerciais de Ti (99,7 %-massa), Zr (95 %-massa), Si (99,999 %-massa) e B (99,5 %-massa) foram usadas para a preparação das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) por fusão a arco e subsequente tratamento térmico.

Assim, lingotes das ligas Ti-Zr-Si-B pesando cerca de 10 g foram fundidos em um forno a arco sob atmosfera de argônio, que utiliza um cadinho de cobre refrigerado com água, eletrodo de tungstênio não-consumível e um *getter* de titânio. Após cada fusão, o lingote foi resfriado e virado para o início de uma nova fusão. Assim, cada lingote foi submetido a três fusões, para garantir sua homogeneidade química e microestrutural. Para a obtenção de um lingote final com cerca de 40 g como ilustrado na Figura 9, quatro lingotes, de 10 g cada, foram juntados e refundidos. Esta etapa foi conduzida em equipamento disponível na UNIFEI - *campus* de Itajubá.

Seguindo, os lingotes de Ti-Zr-Si-B foram submetidos a tratamentos térmicos (1100°C por 4h) sob fluxo de argônio, em forno marca Nobertherm modelo Tubular que opera com elementos resistivos de MoSi₂, em equipamento disponível na UNIFEI - *campus* de Itajubá. Inicialmente, os lingotes foram colocados no interior do forno e o ar foi removido mediante vácuo, para posterior fluxo de argônio. Assim, os lingotes foram tratados a 1100°C por 4 h, seguido de resfriamento no interior do forno mediante 10°C/min.

Para viabilizar a caracterização das microestruturas das ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente, os lingotes foram cortados e as amostras foram embutidas a quente, lixadas (com lixas de SiC de 200, 400, 600 e 1200 granas) e polidas (inicialmente com alumina de 1,0 micron e 0,5 micron, seguido de polimento final com suspensão de sílica coloidal). Para revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas usando uma solução ácida de HNO₃:HF de 4:1, diluída em dez partes de água destilada.

As imagens das microestruturas das amostras foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Hitachi modelo TM 3000, com detector para microanálise via EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Esta etapa foi realizada em equipamento disponível no DEMAR-EEL-USP.

Os difratogramas de raios X das ligas Ti-Zr-Si-B no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram conduzidas em equipamento marca Panalytical modelo Empyrean, instalado no DEMAR-EEL-USP. Os seguintes parâmetros foram utilizados: ângulo de difração (2θ) variando de 10 a 90°; passo angular de 0.05° e tempo de

contagem por passo de 80s. Nesses experimentos, foram utilizadas amostras monolíticas, tendo em vista a elevada ductilidade das mesmas e a dificuldade para a preparação de pós. As fases presentes nas amostras foram indexadas com o auxílio das fichas Person's Crystal Data (versão 1.0 – 16/05/2007) e do programa de computador Powdercell (versão 2.4 – 8/03/2000).

As medidas de microdureza Vickers das ligas Ti-Zr-Si-B (no estado bruto de fusão e tratadas termicamente) foram conduzidas de acordo com a norma (ASTM 384, 1997) utilizando-se um microdurômetro de bancada da marca Buehler, modelo MicroMet 6020 instalado na UNIFEI - *campus* de Itajubá. Para avaliar a homogeneidade química e microestrutural das amostras, foram realizadas pelo menos 15 endentações para cada amostra, utilizando-se carga de 200gf durante 15s.

Na sequência, os lingotes de Ti-Zr-Si-B tratados termicamente foram usinados com o objetivo de preparar corpos de prova cilíndricos com cerca de $5\pm 0,1$ mm de diâmetro e $10\pm 0,2$ mm de altura, mantendo-se o paralelismo entre as faces.

Os ensaios mecânicos de compressão das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram conduzidos à temperatura ambiente de acordo com a norma (ASTM E9, 2000), em uma máquina servo-hidráulica marca Instron, com atuador axial e placas para ensaio compressão da Dynacell, modelo 8801, com capacidade de carga de 10Ton, velocidade de ensaio de 0,5 mm/mim; célula de carga 250kN, faixa de calibração = 100kN, instalada na UNIFEI - *campus* de Itajubá. Exceto para a liga Ti-6Zr-10Si-5B que foi avaliada mediante triplicata, quatro corpos de provas foram utilizados para a avaliação das propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B. Dessa forma, foram determinados a tensão de escoamento, o módulo de elasticidade, o limite de resistência em compressão, a deformação total e o coeficiente de dilatação transversal das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 02 mostra a composição química (%-at.) das ligas produzidas e as perdas de massa decorrentes das etapas de fusão. Tendo em vista que as perdas de massa ficaram inferiores a 0,5%, as composições nominais das ligas são consideradas ao longo deste trabalho.

Tabela 2- Composição (%-at.) das ligas de Ti-Zr-Si-B e as perdas de massa (%) ocorridas durante a fusão a arco.

Liga	Ti (%-at.)	Zr (%-at.)	Si (%-at.)	B (%-at.)	Perda de Massa (%)
1	91	6	2	1	0,35%
2	85	6	6	3	0,47%
3	79	6	10	5	0,25%

Fonte: Do autor.

Os difratogramas de raios X das ligas Ti-6Zr-Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B estão mostrados nas figuras 10, 11 e 12, respectivamente, no estado bruto de fusão e após tratamento térmico (1100°C por 4h). Conforme esperado para as ligas analisadas, foram identificados picos intensos e majoritários de Ti- α . Além desses, foram também indexados outros picos minoritários das fases Ti₃Si e TiB, os quais foram aumentados com o aumento da quantidade de boro e silício na composição nominal das ligas. Após tratamento térmico, foi também notado um aumento relativo dos picos de Ti₃Si e TiB. Além disso, foi notado que os picos de Ti₃Si e Ti- α ficaram deslocados para a direção de menores ângulos de difração, conforme está ilustrado na Figura 12, sugerindo que átomos de zircônio ficaram dissolvidos nessas estruturas cristalinas, conforme já identificado em estudos anteriores (RAMOS, 2014; BERTOLI, 2018). Ainda, essa tendência ficou mais acentuada para a liga Ti-6Zr-10Si-5B.

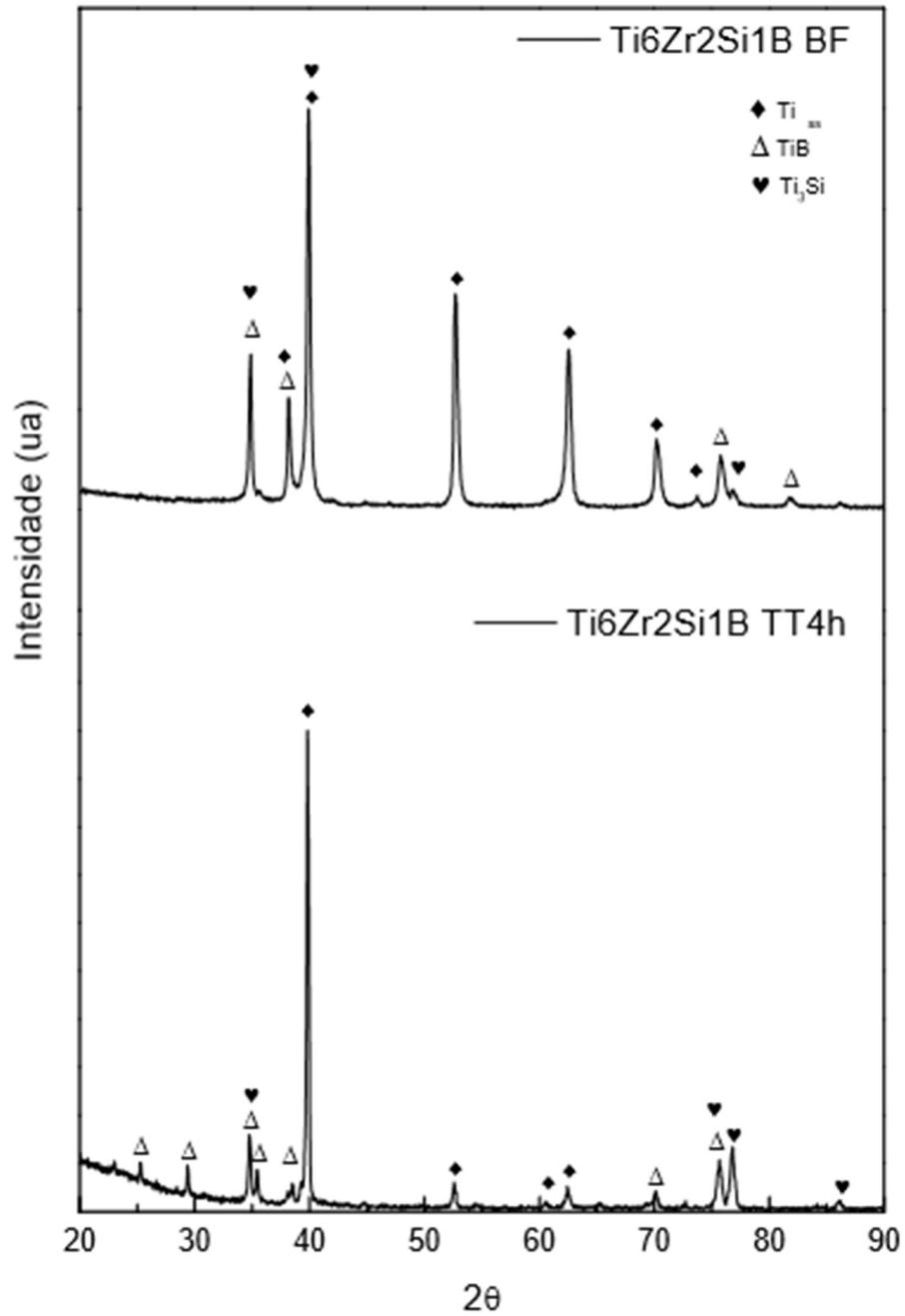


Figura 10 - Liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4 horas.

Fonte: Do autor.

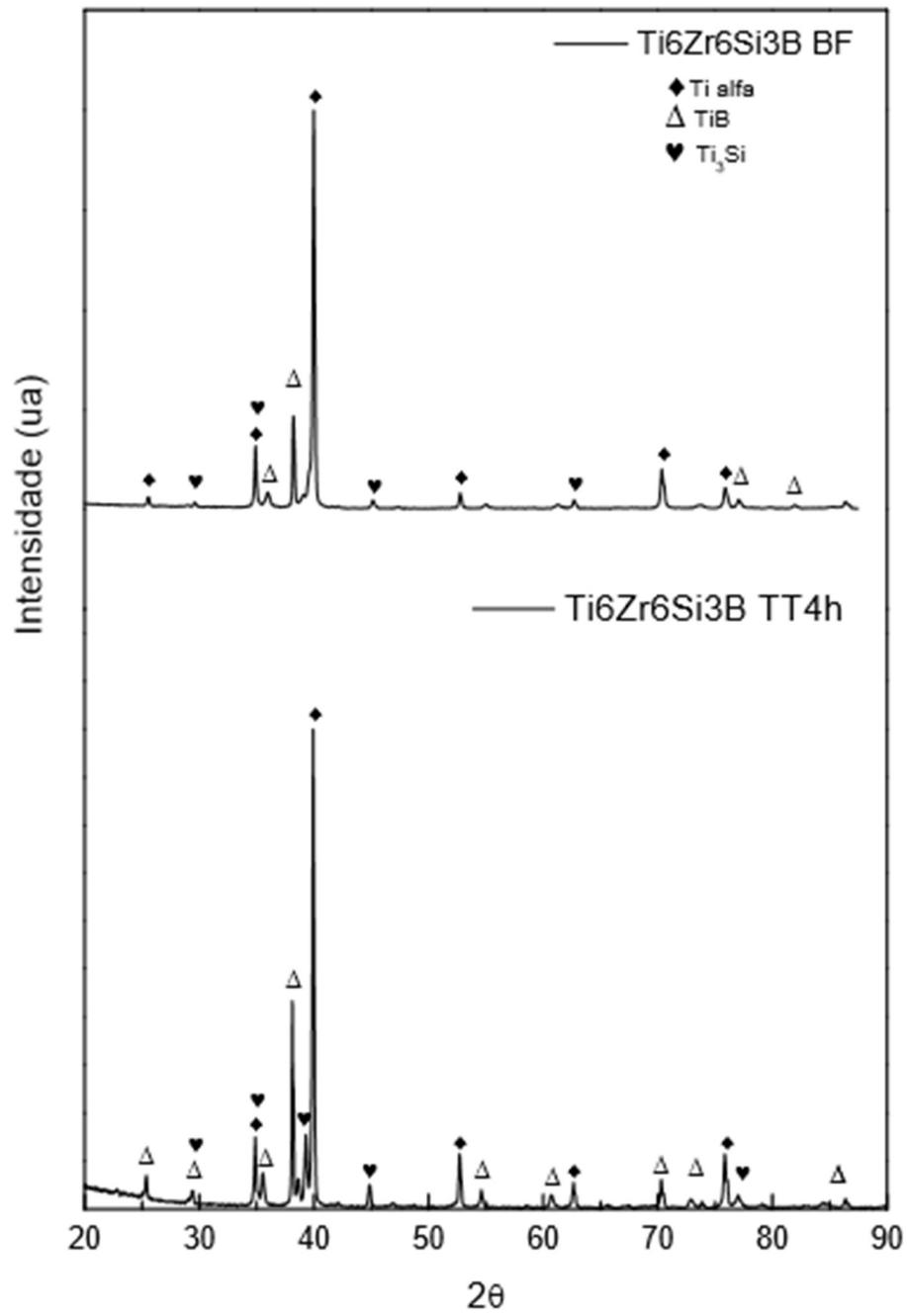


Figura 11 - Liga Ti-6Zr-6Si-3B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4 horas.

Fonte: Do autor.

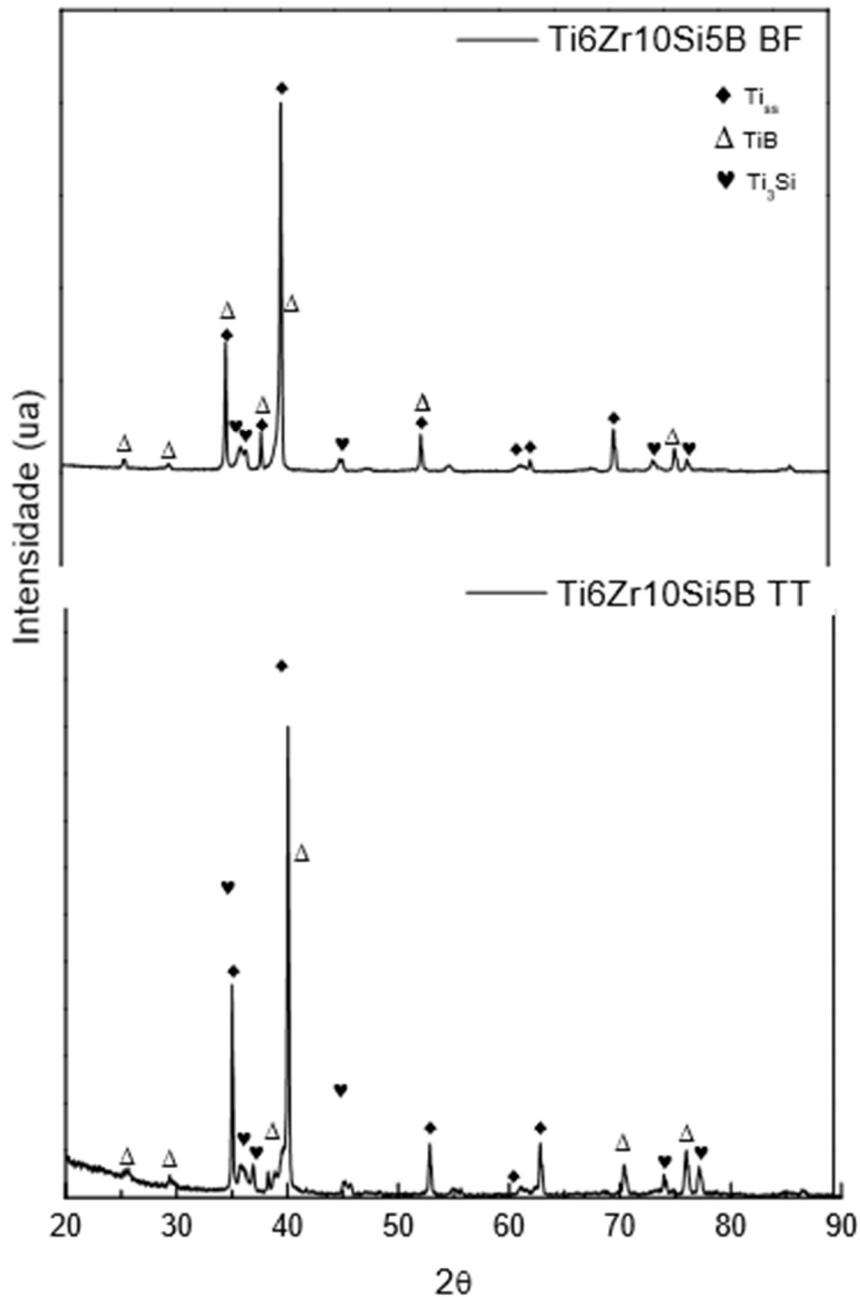


Figura 12 - Liga Ti-6Zr-10Si-5B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4 horas.

Fonte: Do autor.

As Figuras 13 a) e b) mostram as imagens de MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at) no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico (1100°C por 4 h). Deve ser ressaltado que as amostras foram previamente atacadas quimicamente (com solução aquosa de HF:HNO₃), para a revelação das fases presentes nas microestruturas. Dessa forma, após ataque químico, a coloração das regiões de Ti_{ss} (ss – solução sólida) e Ti₃Si ficaram invertidas; ou seja, se tornaram mais escuras e mais claras,

respectivamente, em função da sua resistência superior ao ataque químico (RAMOS, 2001). A microestrutura da liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de solidificação mostrada na Figura 13 indica a presença de uma estrutura dendrítica formada por uma matriz de Ti- α (matriz) com grãos alongados e entrelaçados, além de precipitados de TiB (aciculares) e outras regiões ricas em silício e zircônio de Ti_3Si , localizados preferencialmente próximo dos contornos de grão de Ti- α , conforme está mostrado na Figura 13. No caso da microestrutura da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada à 1100°C por 4 h, foi notado que os precipitados de TiB e Ti_3Si coalesceram. A Tabela 3 apresenta os teores (%-at.) de Ti, Si e Zr medidos por análises de EDS das fases formadas na liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico. O Ti- α dissolveu teores de Si e Zr na faixa de 1-2 e 5-6 %-at., enquanto que o TiB apresentou valores entre 1-5 e 5-7 %-at., respectivamente. De acordo com o diagrama de fases dos sistemas Ti-Si (MASSALSKI, 1990) e Ti-B (MASSALSKI, 1990), o titânio dissolve cerca de 2 %-at. Si e 1 %-at. B, respectivamente. No caso do Ti_3Si , a liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico dissolveram teores de zircônio entre 13-20 e 15-22 %-at., respectivamente. Em concordância com trabalho anterior (BERTOLI, I.R.; FERREIRA, L.M.; FREITAS, BRUNO, 2018), foi relatado que o Ti_6Si_2B dissolve teores até 7 %-at. Zr, enquanto que o Ti_3Si dissolve maiores teores de zircônio.

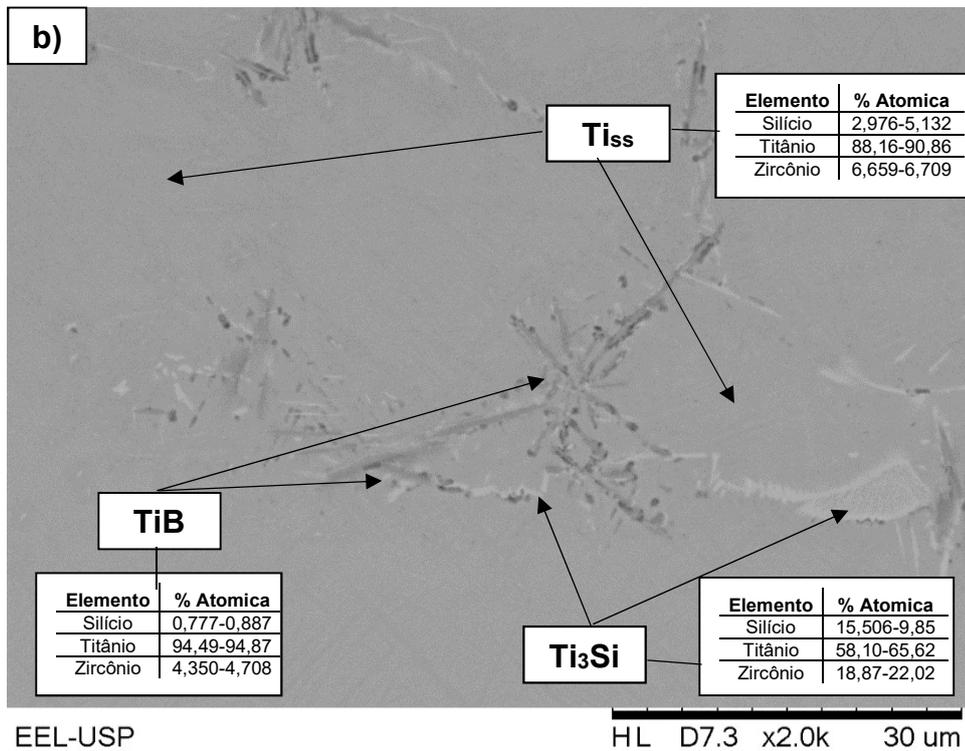
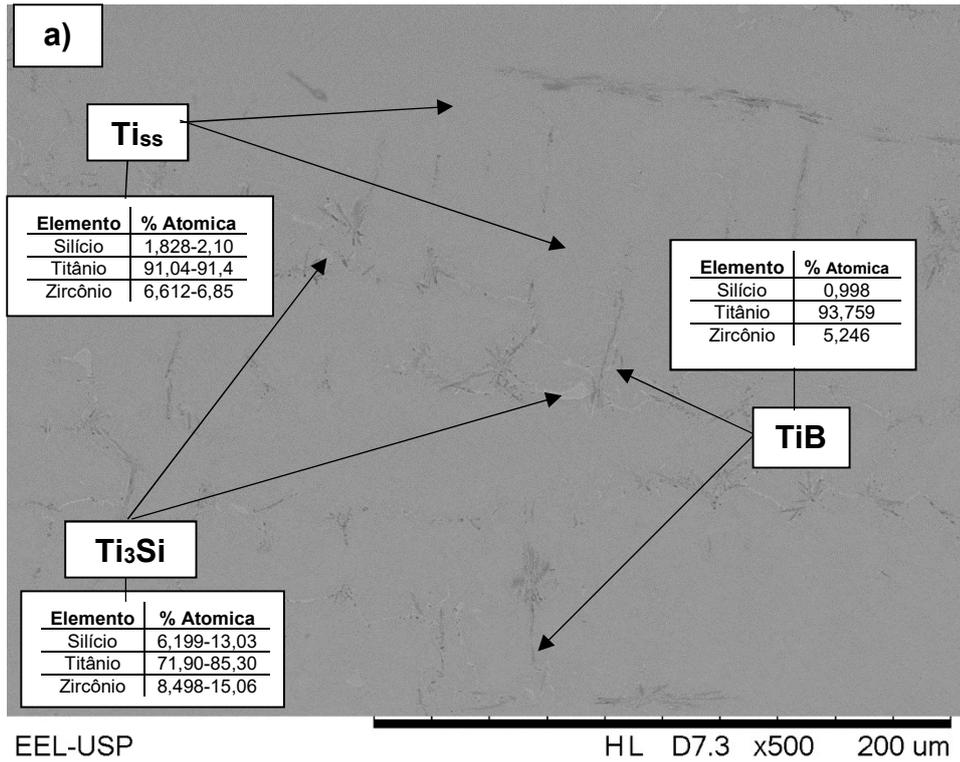


Figura 13 - Micrografias de MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B (%-at): a) estado bruto de fusão; b) Após tratamento térmico à 1100°C por 4 h. Evidências de uma estrutura dendrítica e de precipitados de TiB e Ti₃Si localizados próximos dos contornos de grão de Ti-α são mostradas, respectivamente.

Fonte: Do autor.

Tabela 3 - Teores de Si e Zr das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-2Si-1B no estado bruto de fusão e tratada termicamente (1100°C por 4h).

Liga	Fases	Si (%-at)	Zr (%-at)
Ti-6Zr-2Si-1B	Ti	01-02	05-06
	TiB	00-01	04-05
	Ti ₃ Si	10-13	10-15
Ti-6Zr-2Si-1B TT	Ti	01-02	05-06
	TiB	00-01	05-07
	Ti ₃ Si	10-15	18-22

Fonte: Do autor.

A Figura 14 mostra as micrografias de MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at.) no estado bruto de fusão e após tratamento térmico (1100°C por 4h). A microestrutura dessa liga quaternária tem indicado a presença de grãos primários de Ti- α e uma maior quantidade de regiões eutéticas finas. Notou-se ainda a existência de uma região que envolve a região primária de Ti_{ss}, o que ocorreu devido ao enriquecimento de Si na interface sólido-líquido durante a solidificação. Durante a solidificação da liga ternária Ti-6Si-3B, duas reações eutéticas foram relatadas acontecer após a precipitação primária de Ti_{ss}: (i) $L \leftrightarrow Ti + TiB$ seguido de (ii) $L \leftrightarrow Ti + Ti_6Si_2B$. De acordo com os resultados de EDS apresentados na Tabela 4, a fase Ti₆Si₂B não foi identificada na microestrutura dessa liga quaternária no estado bruto de fusão, enquanto que as fases Ti_{ss}, TiB e Ti₃Si foram confirmadas, indicando que sua solidificação acontece mediante um diferente caminho. A microestrutura da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente (1100°C por 4h) revela a existência de grãos grandes de Ti- α provenientes de suas regiões primárias formadas durante a solidificação, coexistindo com precipitados coalescidos de Ti₃Si e TiB. Como esperado, uma maior quantidade de precipitados foi encontrada na microestrutura dessa liga tratada, quando comparado com a liga Ti-6Zr-2Si-1B. De acordo com os resultados de EDS apresentados na Tabela 4, o Ti_{ss} presente na liga Ti-6Zr-Si-3B no estado bruto de fusão e tratada termicamente dissolveu teores de 2-3 %-at. Si e 4-5 %-at. Zr, enquanto que as pequenas regiões de TiB apresentaram teores de 2-4 at.-% Si e 6-7 %-at. Zr. No caso do Ti₃Si, foram encontrados valores baixos de silício entre 10-13 %-at., enquanto que os teores de zircônio variaram entre 10 e 16 %-at., indicando que tais

medidas foram influenciadas pela quantificação elemental proveniente de regiões vizinhas de Ti- α contendo baixos teores de Si.

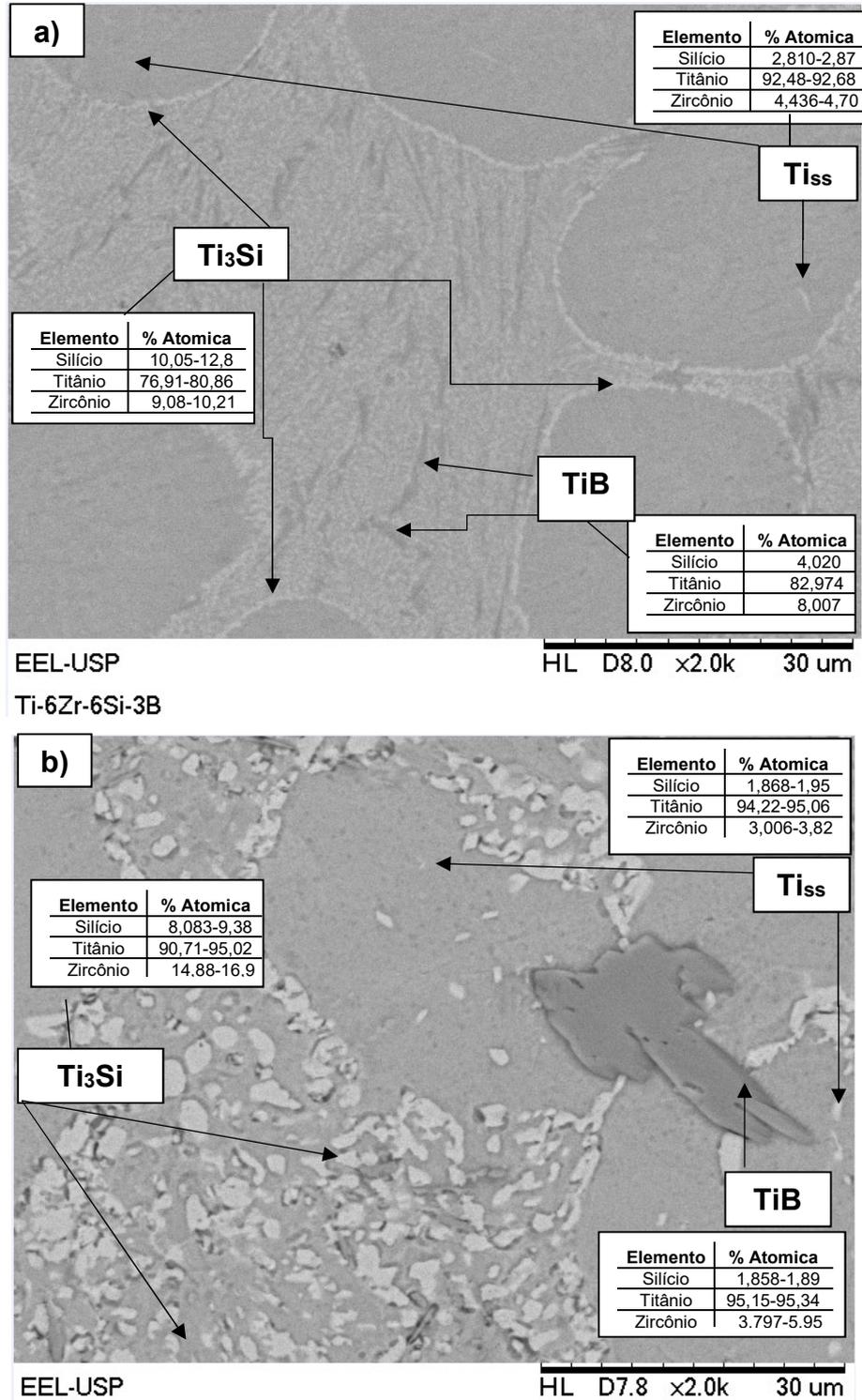


Figura 14 - Micrografias de MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B (%-at): a) estado bruto de fusão e b) após tratamento térmico à 1100°C por 4 h.

Fonte: Do autor.

Tabela 4 – Teores de Si e Zr das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão e tratada termicamente (1100°C por 4h).

Liga	Fases	Si (%-at)	Zr (%-at)
Ti-6Zr-6Si-3B	Ti	02-03	04-05
	TiB	03-04	07-09
	Ti ₃ Si	10-13	10-11
Ti-6Zr-6Si-3B TT	Ti	01-02	04-05
	TiB	01-02	06-07
	Ti ₃ Si	14-15	14-16

Fonte: Do autor.

A figura 15 mostra as micrografias de MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4h. A liga no estado bruto de fusão apresenta uma microestrutura contendo uma pequena quantidade de precipitados primários de Ti- α dispersos numa matriz eutética, contendo regiões mais grosseiras e outras mais finas. Dessa forma, a identificação de possíveis precipitados primários ficaram dificultadas. De acordo com a projeção liquidus do sistema Ti-Si-B, as regiões eutéticas de Ti+Ti₆Si₂B são mais grosseiras do que as regiões eutéticas de Ti+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃, o que está relacionado com sua maior temperatura de formação decorrente da maior capacidade de difusão atômica nestas estruturas em mais altas temperaturas (RAMOS, 2001; FERNANDES, 2007). A Tabela 5 mostra os teores de Ti, Si e Zr medidos por análises de EDS de fases presentes na liga Ti-6Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico. Regiões de Ti- α apresentaram teores de 3-6 %-at. Si e 4-5 %-at. Zr, enquanto que 4-5 %-at. Si e 8 %-at. Zr foram encontrados para regiões de TiB. De forma similar ao encontrado para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B, foram também medidos valores abaixo daqueles esperados para a fase Ti₃Si na liga Ti-6Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão, devido suas pequenas dimensões. Entretanto, valores próximos de 21 %-at. Si e de 14 %-at. Zr foram medidos para essas regiões coalescidas de Ti₃Si na liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente. A redução da quantidade de zircônio nessa liga, quando comparado com aqueles medidos para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B, está relacionado com a quantidade de Ti₃Si presente na microestrutura desses materiais, indicando que o zircônio se dissolve preferencialmente nas regiões nessa fase em relação ao Ti- α e o TiB.

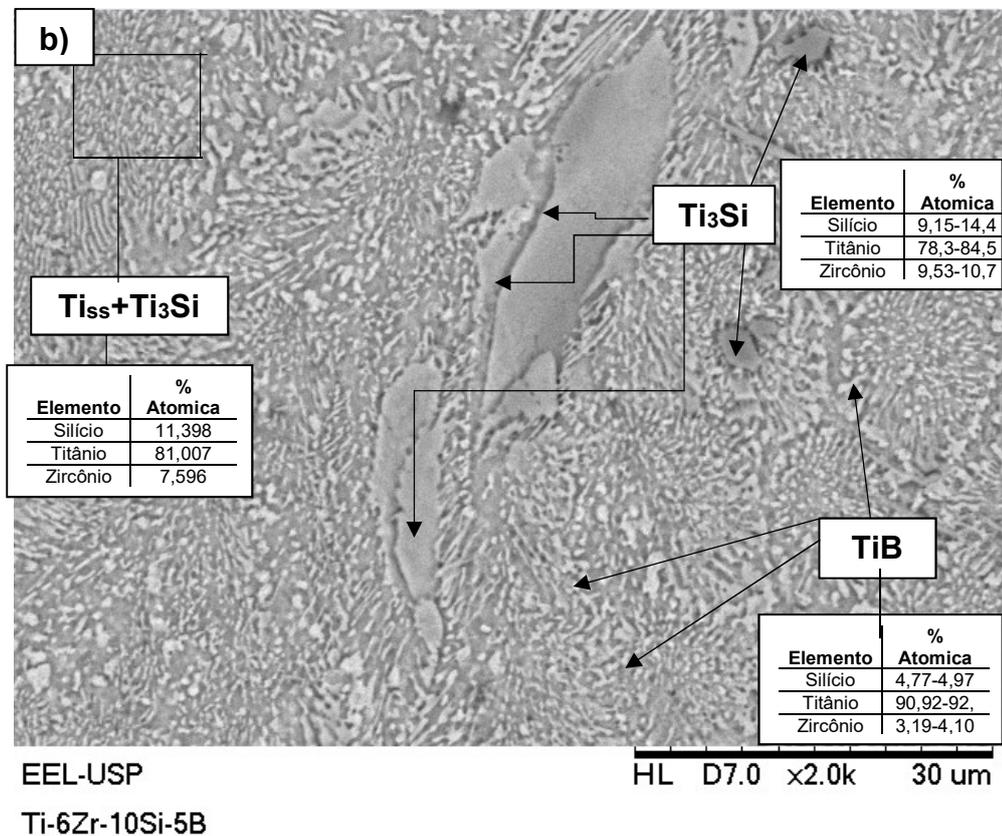
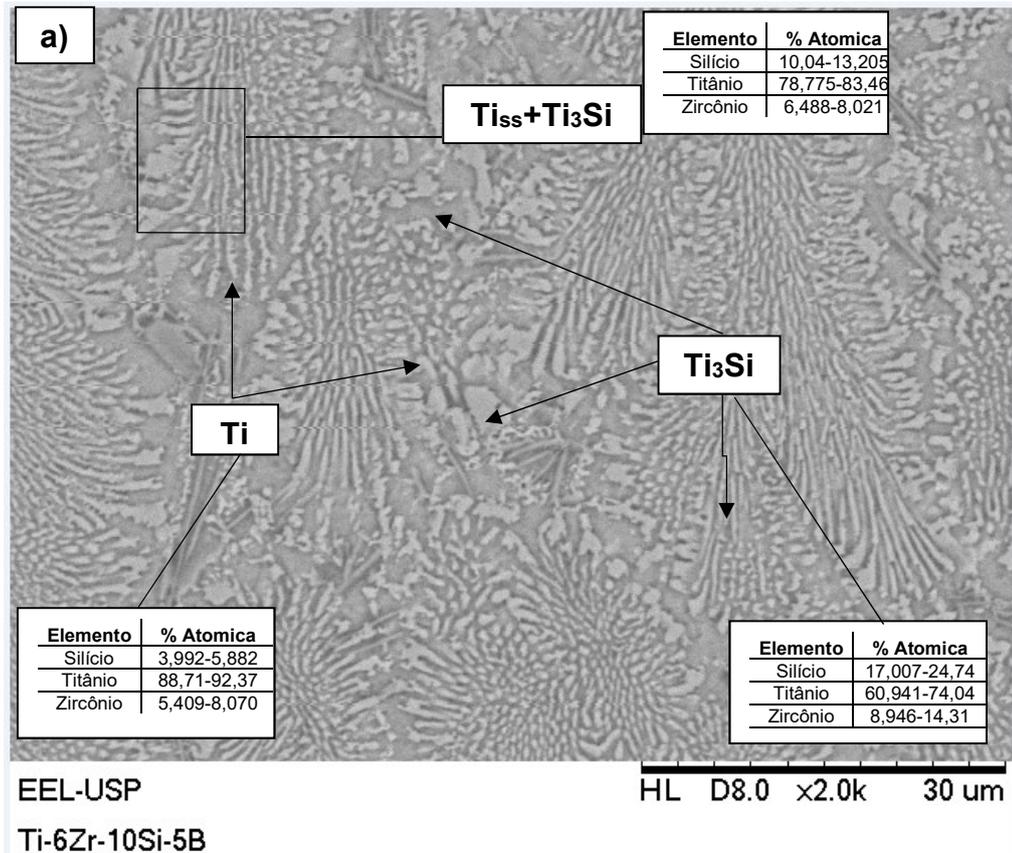


Figura 15 - Micrografias de MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B (%-at): a) estado bruto de fusão e b) após tratamento térmico à 1100°C por 4 h.
Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Teores de Si e Zr das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão e tratada termicamente (1100°C por 4h).

Liga	Fases	Si (%-at)	Zr (%-at)
Ti-6Zr-10Si-5B	Ti	04-05	04-05
	TiB	04-05	08-09
	Ti ₃ Si	10-15	10-14
Ti-6Zr-10Si-5B	Ti	03-04	04-05
	TiB	04-05	04-05
	Ti ₃ Si	09-13	09-11

Fonte: Do autor.

Diante dos resultados de difração de raios X e das análises de MEV-EDS, a formação de Ti₃Si identificada durante a solidificação e após tratamento térmico das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas pode ter ocorrido a partir de sua participação em reação eutética ou a partir de reação de estado sólido, como acontece em ligas Ti-Si via reação peritetóide $Ti-\beta+Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_3Si$, sendo esta última hipótese é a mais provável. Apesar da cinética dessa reação eutetóide ser lenta em ligas binárias, a dissolução de zircônio pode ter contribuído para facilitar sua formação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS LIGAS Ti-Zr-Si-B

A Tabela 6 apresenta os valores de microdureza Vickers das ligas Ti-Zr-Si-B no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico (1100°C por 4 h. Independente da condição de processamento, as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B apresentaram os menores e maiores valores de microdureza Vickers, respectivamente, o que está relacionado com o aumento da quantidade de Ti₃Si e TiB presentes nas microestruturas dessas ligas. Exceto pela liga Ti-6Zr-2Si-1B, as ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B apresentaram maiores valores de microdureza Vickers do que o titânio comercialmente puro, a liga Ti-6Al-4V e a liga Ti-13Nb-13Zr, conforme está mostrado na Tabela 7 (OZAN; 2015). Tais diferenças estão relacionadas as suas diferentes

microestruturas que são baseadas em soluções sólidas substitucionais, enquanto que as ligas Ti-Zr-Si-B são formadas por compósitos de matriz metálica com precipitados intermetálicos. Além disso, o aumento da resistência e do endurecimento das ligas Ti-Zr-Si-B podem ser atribuídos também à formação de solução sólida intersticial e substitucional, considerando-se o boro e o zircônio, respectivamente. Todavia, pode ser notado que os valores das microdurezas aumentaram com o aumento da quantidade de Si e B adicionado na liga, pelo fato de maiores quantidades de Ti_3Si e TiB são formados durante solidificação e após tratamento térmico.

Após tratamento térmico a $1100^{\circ}C$ por 4h, foi notada uma tendência de redução dos valores médios de microdureza Vickers das ligas, o que está relacionado principalmente com o coalescimento e o arredondamento dos precipitados de Ti_3Si e TiB , o que reduz a eficiência destes para bloquear o movimento de discordâncias quando o processo de deformação plástica acontece durante a endentação, tornando o material menos resistente à deformação por compressão e, conseqüentemente, menos duro. Todavia, o aumento dos tamanhos de grãos das regiões de Ti_{ss} podem também ter contribuído para a redução dos valores médios de microdureza das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente

Tabela 6 - Valores de microdureza Vickers das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas nesse estudo.

Liga	Estado bruto de solidificação (HV200)	Tratada termicamente (HV200)
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: Do autor.

Tabela 7 - Valores típicos de microdureza Vickers do titânio comercialmente puro, da liga Ti-6Al-4V e da liga Ti-13Nb-13Zr.

Material	Microdureza (HV)
Ti-cp	187
Ti-13Nb-13Zr	251
Ti-6Al-4V	280

Fonte: Adaptado de Ozan et al.(2015 – p.180)

A Figura 16 mostra as microestruturas das ligas Ti-6Zr-2Si-1B; Ti-6Zr-6Si-3B; Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente, as quais foram obtidas por microscopia óptica.

Além das características microestruturais, pode ser notada a presença de endentações decorrentes do ensaio de microdureza Vickers. De forma coerente, pode ser observado que as maiores e as menores marcas de endentação estão relacionadas com as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B, que apresentaram os menores e maiores valores de microdureza Vickers, respectivamente. Todavia, foi notada a ausência de trincas sob tal carregamento compressivo, sugerindo que tais materiais apresentam valores significativos de tenacidade à fratura.

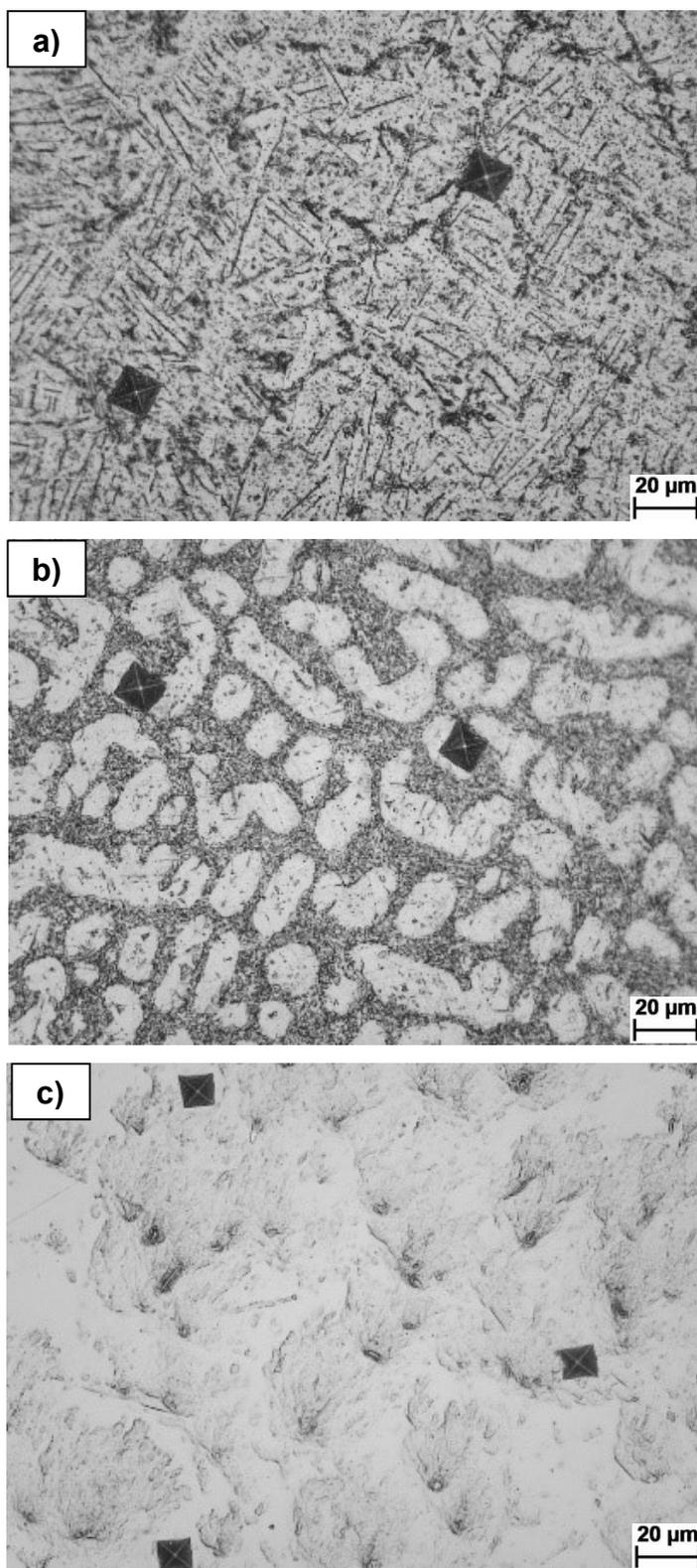


Figura 16 - Imagens de MO das ligas: a) Ti-6Zr-2Si-1B; b) Ti-6Zr-6Si-3B; c) Ti-6Zr-10Si-5B.

Fonte: Do autor.

A Figura 17 mostra as curvas tensão *versus* deformação típicas das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente (1100°C por 4 h), as quais foram obtidas nos ensaios de compressão à temperatura ambiente. De forma coerente, as ligas com maiores valores de microdureza Vickers apresentaram maiores limites de resistência à compressão e menores valores de deformação total.

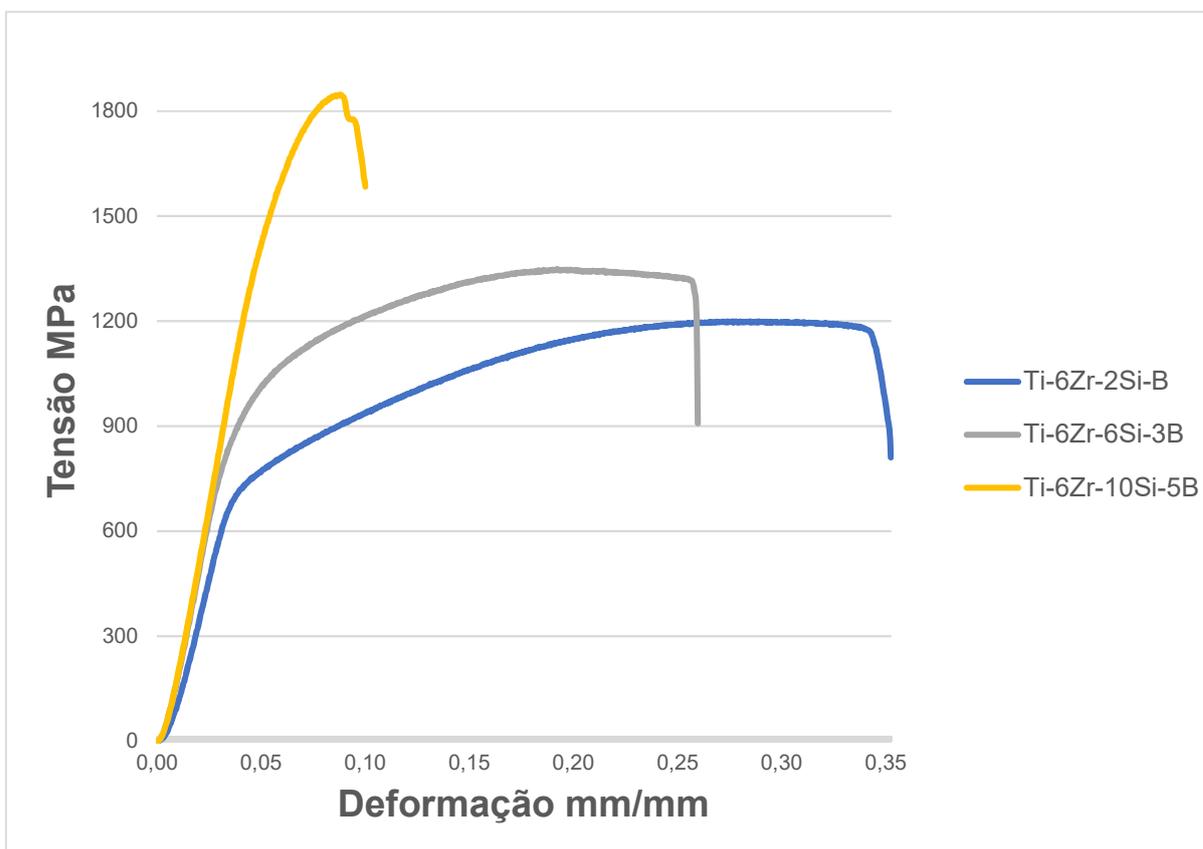


Figura 17 - Curvas tensão versus deformação para as ligas Ti-Zr-Si-B tratada termicamente (1100°C por 4 h), obtidas em ensaios de compressão à temperatura ambiente. Fonte: Do autor.

A Tabela 07 mostram as propriedades mecânicas de compressão à temperatura ambiente das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B, após tratamento térmico a 1100°C por 4 h.

Tabela 7 - Propriedade mecânica de compressão à temperatura ambiente das ligas Ti-6Zr-2Si-1B; Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente à 1100°C por 4h.

Liga	Tensão Escoamento [MPa]	Modulo Elasticidade [GPa]	Limite Resistência		Coeficiente de Dilatação Transversal [mm/mm]
			Compressão [Mpa]	Deformação [mm/mm]	
Ti-6Zr-2Si-1B	717±27	222±6	1230±30	0,34±0,01	0,19±0,02
Ti-6Zr-6Si-3B	856±23	273±5	1372±19	0,26±0,01	0,27±0,03
Ti-6Zr-10Si-5B	1261±36	282±2	1700±49	0,15±0,01	0,15±0,02

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados da Tabela 7, os corpos-de-prova Ti-Zr-Si-B de mesma composição e condição de processamento apresentaram uma pequena variação (< 5 %) a partir dos correspondentes valores médios, indicando que a metodologia empregada para a produção e o tratamento termico das ligas foram realizadas com êxito.

Os resultados indicaram que a liga Ti-6Zr-2Si-1B(%-at) tratada termicamente exibiu uma tensão de escoamento na faixa de 690-734 MPa, enquanto que as ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente apresentaram valores de 832–870 e 1223-1400 MPa, respectivamente. Quando comparado com os resultados apresentados por OZAN (OZAN; 2015), o Ti-cp, a liga Ti-13Nb-13Zr e a liga Ti-6Al-4V exibiram tensão de escoamento de 692, 836 e 875 MPa, respectivamente, indicando que as ligas Ti-Zr-Si-B apresentam valores de tensão de escoamento nessa faixa. De maneira similar, os valores do limite de resistência à compressão e da tensão de ruptura foram aumentados com o aumento da quantidade de silício e boro na liga. Assim, as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente exibiram valores médios de limite de resistência à compressão de 1261, 1381 e 1790 MPa, enquanto que os valores da tensão ruptura ficaram 412-590, 652–787 e 1650–1846 MPa, respectivamente. Quando comparado com o Ti-cp e as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V, valores próximos de 785, 973 e 965 MPa foram relatados (OZAN; 2015), podendo ser notado que as ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas nesse estudo apresentaram maiores valores de tensão de ruptura.

De forma coerente, as amostras com e resistentes à compressão apresentaram menores valores de dilatação transversal [mm/mm]; ou seja, a liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente exibiu um coeficiente de dilatação transversal de 11-13%, enquanto que as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B tratadas termicamente apresentaram valores de 17-21 e 23–30 %, respectivamente. Assim como observado para as outras propriedades mecânicas já citadas, esses resultados confirmam que maiores coeficientes de dilatação transversal são encontrados para materiais de menor resistência mecânica à compressão.

De forma contrária e coerente, as ligas menos resistentes e contendo menores quantidades de silício e boro apresentaram maiores valores de deformação total até a fratura; ou seja, as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente exibiram deformação total de 0,17-0,21, 0,15-17 e 0,11-0,12 mm/mm, respectivamente.

Como observado a partir das propriedades mecânicas de microdureza Vickers e de compressão à temperatura ambiente das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, os maiores valores de resistência mecânica foram encontrados para as ligas mais ricas em silício e boro. Conforme já discutido, o aumento da tensão de escoamento, do limite de resistência à compressão e da tensão de ruptura estão relacionados com a ocorrência de mecanismos de endurecimento por solução sólida substitucional (Zr e Si) e intersticial do (B) da fase Ti- α , além de atuação de mecanismos de endurecimento por precipitação das fases TiB e Ti₃Si que atuam durante a deformação plástica desses materiais. Dessa forma, o aumento da quantidade de Si e B na composição nominal favorece a formação dessas estruturas responsáveis pelo aumento da dureza e da resistência desses materiais. Além disso, discordâncias são geradas na microestrutura desses materiais na medida que a deformação plástica acontece durante o ensaio de compressão de ligas Ti-Zr-Si-B, o que também contribui para o endurecimento por deformação.

O detalhe de uma fratura típica ocorrida nos corpos de prova das ligas Ti-Zr-Si-B submetidas aos ensaios de compressão está ilustrado na Figura 18, indicando que a fratura aconteceu para ângulos próximos de 45°, em relação à carga aplicada. Este fato está relacionado com a tensão cisalhante crítica que é atingida sob determinadas condições de carregamento.

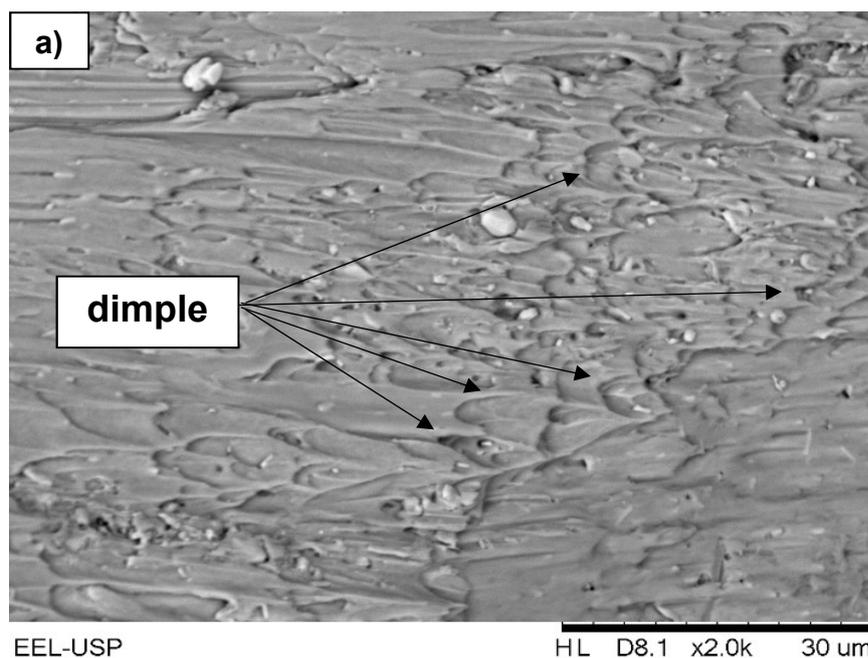


Figura 18 - Imagem típica de prova da liga Ti-Zr-Si-B fraturados após ensaio de compressão.

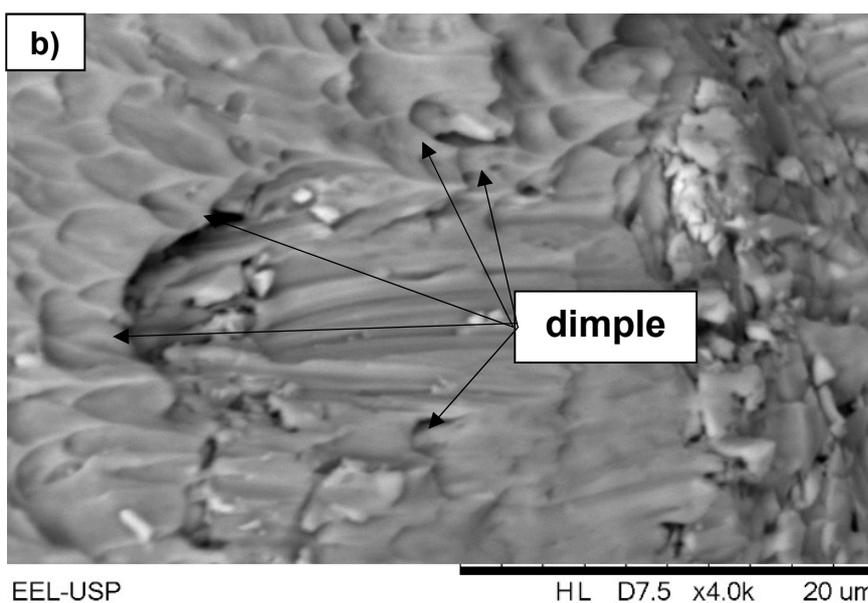
Fonte: Do autor.

As Figuras 19 a) e b) mostram as fractografias de MEV das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, após os ensaios de compressão à temperatura ambiente. Os resultados indicaram a presença de microcavidades denominadas como *dimples* na superfície de fratura da liga Ti-6Zr-2Si-1B, que estão relacionadas com regiões que exibiram deformação plástica. É importante ser destacado que os esforços de tração

acontecem ao longo da seção transversal do corpo de prova, na medida que a dilatação transversal acontece e os *dimples* então são gerados nessa direção. Foi também notado na superfície de fratura da liga Ti-6Zr-2Si-1B que a trinca muda de direção quando encontraram precipitados ricos em boro (TiB) e precipitados menores de Ti₃Si.



Ti-6Zr-2Si-1B CP



Ti-6Zr-2Si-1B CP

Figura 19 - a) e b) Fractografias da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente rompido por ensaio de compressão.

Fonte: Do autor.

A Figura 20 mostra a superfície de fratura típica da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente, após o ensaio de compressão à temperatura ambiente. Tendo em vista que essa liga apresenta uma menor quantidade de Ti_{ss} e uma matriz bifásica formada por $Ti_{ss}+Ti_3Si$, a superfície de fratura apresenta características, com a ausência de microcavidades, como identificadas no caso das ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B. Além disso, foi notada a presença de uma maior quantidade de trincas na superfície de fratura da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente. Ambos mecanismos de fratura transgranular e intergranular foram identificados na fractografia mostrada na Figura 20, os quais estão relacionados com regiões de $Ti-\alpha$ e Ti_3Si/TiB , respectivamente. Pode ser também observado que a propagação da trinca requereu mais altos níveis de tensão necessários para cisalhar ou contornar precipitados de TiB , o que tende a contribuir para aumentar a resistência mecânica do material.

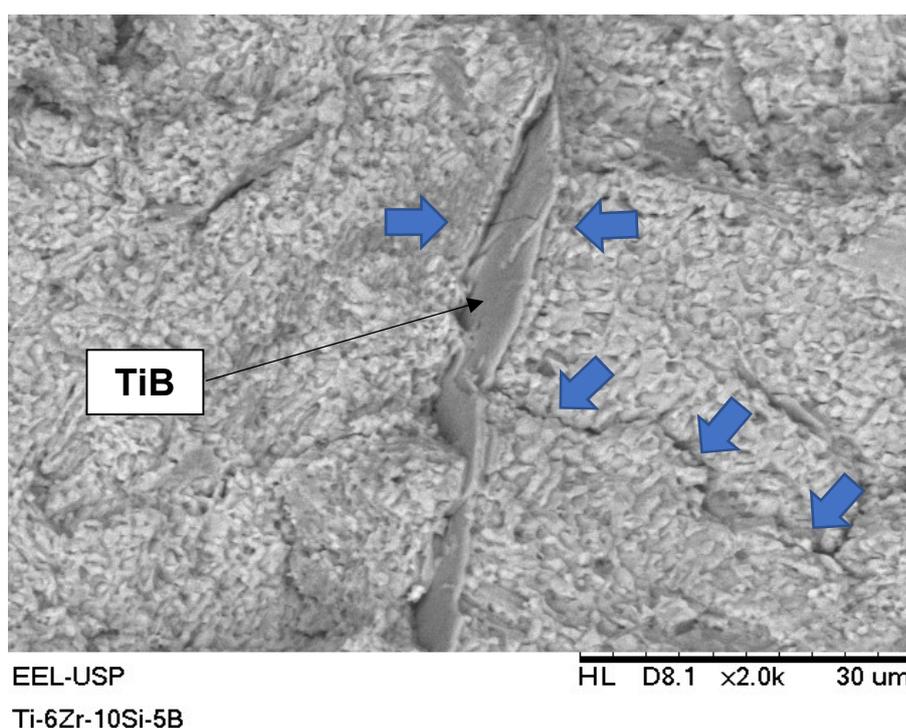


Figura 20 - Fractografia típica da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente, após ensaio de compressão, mostrando a influência de precipitados de TiB no caminho de propagação da trinca.

Fonte: Do autor.

Nesses materiais, os mecanismos de fraturas transgranular foram identificados na superfície da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente, principalmente em regiões de $Ti-\alpha$, enquanto que os mecanismos de fratura intergranular prevaleceram para a liga Ti-6Zr-10Si-5B termicamente, em regiões de Ti_3Si e TiB .

5 CONCLUSÃO

A rota e os parâmetros utilizados para a preparação das ligas Ti-Zr-Si-B produziram materiais homogêneos.

O composto Ti_6Si_2B não foi detectado na microestrutura dessas ligas no estado bruto de solidificação e após tratamento térmico à 1100°C por 4h.

As fases TiB e Ti_3Si foram preferencialmente formadas em ligas Ti-Zr-Si-B no estado bruto de fusão.

As ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram formadas por matrizes de titânio contendo precipitados dispersos de TiB e Ti_3Si , sendo que as condições adotadas (1100°C por 4h) contribuíram para o coalescimento desses precipitados apenas.

O aumento da quantidade de Si e B na composição nominal e, conseqüentemente, da quantidade de Ti_3Si e TiB na microestrutura da liga, tem contribuído para aumentar os valores de microdureza Vickers, tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência a compressão e tensão de ruptura dessas ligas, com conseqüente redução da deformação total.

A análise fractográfica tem indicado que as regiões de deformação plástica foram reduzidas para a liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente, devido a menor quantidade de regiões de Ti_{ss} .

Mecanismos de fratura transgranular foram identificados em regiões de $Ti-\alpha$ na superfície das ligas Ti-Zr-Si-B tratada termicamente, enquanto que os mecanismos de fratura intergranular prevaleceram em regiões de Ti_3Si e TiB.

6 SUGESTÕES FUTUROS TRABALHOS

Avaliar as propriedades mecânicas de compressão em altas temperaturas desses materiais, visando aplicações nos setores automotivo/aeronáutico/aeroespacial.

Investigar novas composições de ligas de Ti-Zr-Si-B, com menores teores de zircônio, assim como realizar estudos de tratamento térmico em novas temperaturas, visando a obtenção de microestruturas de Ti+Ti₆Si₂B.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F138**: Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants. 8 ed.,2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E3**: Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E384**: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E18**: Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E9**: Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. 89 ed., 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F75**: Standard Specification for cast cobalt-chromium-molybdenum alloy for surgical implant applications, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F139**: Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants, 8 ed., 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F1472**: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy for Surgical Implant Applications, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F1713**: Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications, 8 ed., 2013.

ASSIS, L.A.; WOLYNEC, STEPHAN; COSTA, ISOLDA. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1815-1819, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA MÉDICA, ODONTOLÓGICA E HOSPITALAR. **Cresce o número de implantes dentários no Brasil**. 2014. Disponível em: <<http://cfo.org.br/todas-as-noticias/cresce-o-numero-de-implantes-dentarios-no-brasil/>>. Acesso em: 29 mar. 2017.

BARTÁKOVÁ, SONIA; MÁLEK, JAROSLAV, HNILICA, FRANTISEK, VESELY, JAROSLAV Influence of chemical composition and thermo-mechanical treatment on Ti–Nb–Ta–Zr alloys. **Materials and Design**, v. 35, p. 731–740, 2012.

BRAILOVSKI V., PROKOSHKIN S., GAUTHIER M., INAEKYANA K., DUBINSKIY S.. Mechanical properties of porous metastable beta Ti–Nb–Zr alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 413–417, 2013.

BENTO, CARLOS A. S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO2 por microscopia eletrônica de varredura**. 2000. 74f. Tese de Mestrado – Departamento de Ciências e Engenharia de Matérias, Universidade Federal São Paulo, São Carlos, 2000.

BENATTI, OSCAR F.M.; JR, WALTER G. MIRANDA; MUENCH, ANTONIO. In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium and copper-aluminum based alloys. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 84, n. 3, p. 360-363, 2000.

BERTOLI, I.R.; FERREIRA, L.M.; FREITAS, BRUNO X. Mechanical Alloying and Hot Pressing of Ti-Zr-Si-B Power Mixtures. **Metals**, v. 8, n 82, p 1-13, 2018.

BEUTNER, R. Biological nano-functionalization of titanium-based biomaterials surface: a flexible toolbox. **Journal of the Royal Society**, v.7, p. 93-105, 2009.

BIESIEKIERSKI, AME; PING, DEHAI; YUNCANG, LI. Extraordinary high strength Ti-Zr-Ta alloys through nanoscaled, dual-cubic spinodal reinforcement. **Acta Biomaterialia**, v. 53, p. 549-558, 2017.

BRASIL. **Dentsplysirina**, 2016. Disponível em: <<http://www.vipi.com.br/portal/duplicador-vipi/>>. Acesso em: 01 abr 2017.

BRASIL. Gti-opme. **Grupo de Trabalho Interinstitucional sobre órteses, próteses e materiais especiais**. 2015. Disponível em: <<http://portal.arquivos.saude.gov.br/images/pdf/2015/julho/07/Relatorio-Final-versao-final-6-7-2015.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2017.

CHERN LIN, J.H.; CHEN, Y.F. Effect of nickel addition on microstructure and properties of Ti-Co-Ni alloys. **Biomaterials**, v. 16, p. 1401-1407, 1995.

CHRAPONSKI J., SZKLINIARZ W.. Quantitative metallography of two-phase titanium alloys. **Materials Characterization** v.46, p.149– 154, 2001.

CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.4, n.2, 2007. p. 56-62.

DALMAU A., GUIÑÓN PINA V., DEVESA F., AMIGÓ V., IGUAL MUÑOZ A.. Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in Phosphate buffer saline solution. **Materials Science and Engineering**, v. c, n. 48, p. 55-62, 2015.

DISEGI, J.A.; ESCHBACH, L. Sainless steel in bone surgery. **International journal of the care of the injured**, v. 31, p. D2-6, 2000.

DURAND-CHARRE, M..The Microstructure of Superalloys. **Gordon and Breach Science Publishers**, Amsterdam. p. 124, 1997.

DURACCIO D., MUSSANO F., FAGA M.G..Biomaterials for dental implants: current and future trends. **Materials Science and Engineering**, v.50, p. 4779–4812, 2015.

ENDERLE, J.D.; BRONZINO, J.D. **Introduction to biomedical engineering**. Burlington USA: Elsevier, 2012.

ECKERT, J; SCHULTZ, L.; SKROTZKI, L.; OERTEL, W.; Influence of boron and oxygen on the microstructure and mechanical properties of high-strength Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} alloys. **Acta Materialia**, v. 61, p. 3324 – 3334, 2013.

FERNANDES, B. B. et al. Estudo das ligas Ti-18Si-6B e Ti-7,5Si-22,5B confeccionadas por moagem de alta energia e prensagem a quente. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 4, n. 2, p. 56-62, 2007.

FUPING, LI; JINSHAN, LI; GUANGSHENG, XU. Fabrication, pore structure and compressive behavior of anisotropic porous titanium for human trabecular bone implant applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 46, p. 104-114, 2015.

GEETHA M., SINGH A.K., GOGIA A.K., ASOKAMANI R.. Effect of hermomechanical processing on evolutionof various phases in Ti–Nb–Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, p. 131-144, 2004.

GEETHA M., SINGH A.K., ASOKAMANI R., GOGIA A.K.. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, 2009.

GEORG, FROMMEYER; GUNNAR, HALVORSEN; GUNNAR, SCHUSSLER; KARL, FORWALD; OYVIND, MIKKELSEN. **Liga a base de titânio-silício de alta resistência mecânica, resistente à oxidação e ao desgaste**. Depositante: Elkem as. BR n. PI0513282-7 B1. Depósito: 01 jul. 2005. Concessão: 16 Set. 2014.

GRIZA, SANDRO; HERSCH, DÁRIO G. S.; BATISTA, WILTON; BLAS, JUAN; PEREIRA, LUIZ C.Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys. **Materials and Design**, v. 56, p. 200–208, 2014.

GUO, QINGHUA; ZHAN, YONGZHONG; ZHANG, GUANGHURA. Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with b-stabilizing elements. **Materials and Design**, v. 31, p. 4842–4846, 2010.

HUANG, H.H. Surface characterization of passive film on NiCr-based dental casting alloys. **Biomaterials**, v.24, n.9, p.1575-82, 2003.

HO, W.F.; CHEN, W.K.; WU, S.C.; HSU, H.C. Structure mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 36-43, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5832-1**: Implants for Surgery, Metallic Materials, 1 ed., 2007.

KOBAYASHI, J.; ASAH, T.; ICHIKI, M.; SAITO, K.; SHIMASAKI, T.; YOSHI, H.; ITAGAKI, Y.; IRAWA, H.; Optical study on the phase transition of lead zirconate titanate Ti-0,7Zr(%-at). **Physical Review Research**, v. 51, p. 763, 1995.

KELLER, D. J. Introduction to regression: Fairview Park. **RealWorld Quality Systems**, 1992.

KIM J.I., KIM H.Y., INAMURA T., HOSODA H., MIYAZAKI S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%)biomedical alloys. **Materials Science and Engineering**, v.403, p. 334-339, 2005.

LONG, Y.; WANG, H.; ZHANG, X.; Enhanced ductility in a bimodal ultrafine-grained Ti-6Al-4V alloy fabricated by high energy ball milling and spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering**, v.608, p. 82-89, 2014.

LONG, M.; RACH, H.J. Titanium Alloys in total joint Replacement-a Materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, p.1621-1639, 1998.

LÓPEZ, LUIS PAVO'N; KIM, HEE YOUNG; HOSODAC, HIDEKI; MIYAZAKI, SHUICHI. Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn alloys. **Scripta Materialia**, v. 95, p. 46-49, 2002.

LIU, XUANYONG; CHUB, PAUL; DING, CHUANXIAN. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. R 47, p. 49-121, 2004.

LI, C.; CHEN, J.H.; ZWAAG, VAN DER.; Effect of strain rate on stress-induced martensitic formation and the compressive properties of Ti-V-(Cr,Fe)-Al alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 573, p. 111-118, 2013.

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

MELLO, G.M.R. **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos**. 2004. 120f. Tese

Doutorado (Faculdade Ciências e Engenharia Materiais) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MOHAMMAD, KALANTARI; HOSSEIN, ARABI; SHAMSODIN, MIRDAMADI. Biocompatibility and compressive properties of Ti-6Al-4V scaffolds having Mg element. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 48, p. 183-191, 2015.

NARAYAN, C.P; GRUJICIC, M.. A study of martensitic transformation volume change in Ti-Al-V alloys. **Materials Science and Engineering**, v.A 151, p.217-226, 1992.

NEWMAN, J. R. **Titanium castings**. In: **AMERICAN SOCIETY FOR METALS**. Metals Handbook. 9. ed. Metals Park, OH, 1980. v. 3, p. 407-412.

NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, n. 83, p. 2673, 2003.

NIINOMI, MITSUO. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of Biomedical Materials**, v. 1, p. 30-42, 2008.

OKULOV, V.; SARMANOVA, A.S; VOLEGOV, A.S.; Effect of boron on microstructure and mechanical properties of multicomponent titanium alloys **Material Science and Engineering**,. V. 158, P. 111-114. 2015.

ORÉFICE, R. L.; FONSECA, FLÁVIO M. C.; PATRICIO, PATRICA. **Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado**. 2014. 118f. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

OZAN, SERTAN; LIN, JIXING; LI; YUNCANG; IPEK, RASIM; WEN, CUEI. Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. **Acta Biomaterialia**, v. 20, p. 176-187, 2015.

PERSON'S CRYSTAL DATA. 2017, versão 1.0. Software.

PIPINI, F. The bone-prosthesis interaction. **Journal Orthopaed Traumatol**, v.1, p. 3-9, 2000.

POWDERCELL. 2000, versão 2.4. Software.

PUELO, D.A.; NANJI, A. Understanding and controlling the bone implant interface. **Biomaterials**, v. 20, p. 2311-21, 1999.

RAMOS, A.S. **Determinação seção isotérmica a 1250°C e da projeção liquidus do sistema Ti-Si-B da região delimitada por 100%Ti-80%Si-80%B**. 2001. 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.; NUNES, C.A.; RODRIGUES, G.; RAMOS, E.C.T.; Effect of zirconium addition on the phase transformation in as-cast and heat-treated Ti-Zr-Si-B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v 601, p. 94-99, 2014.

RINNER, M.; VOLZ, K.; ENSINGER, W.; ASSMANN, W.; RAUSCHENBACH, B. Effects of plasma immersion ion implantation of oxygen on mechanical properties and microstructure of Ti6Al4V. *Surface and Coatings Technology*, v. 100, n 101, p. 366-371, 1998.

RIE, K; GEBAUER, A; BLAWIT, B. **Synthesis of TiN/TiCN/TiC layer systems on steel and cermet substrates by PACVD**. *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, p. 375-381, 1995.

RUIZ, S.L.M.; CLARO, A.P.; GRANDINI, C.R. Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade de ligas do Sistema Ti-Ta contendo oxigênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19, 2010, Campos do Jordão. Anais...Campos do Jordão: CBECiMat., 2010. p. 4671-4679.

SANTOS, D.R. **Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**. 2006. 148f. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

SILVA, GILBERT. **Estudo sobre a preparação do composto Ti6Si2B e de ligas Ti+ Ti6Si2B por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia**. 2006. 132f. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Biomédica, UniVap, São José dos Campos, 2006.

SATO, EIICHI; KITAZONO, KOICHI; KURIBAYASHI, KAZUHIKO. Internal stress-induced single-crystal superplasticity in Ni-base superalloys. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 3, p. 263–267, 1999.

SHAO, PING; WANG, J.X. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. **Materials Science and Engineering**, v.73, p. 80-89, 2017.

SCHIMIT, H.; EXNER, H.E. Wear, Corrosion and Fatigue Properties of Ion Implanted Titanium Alloy Ti6Al4V. **Zeitschrift fur Metalkunde**, v.90, n.8, p. 594-601, 1999.

TAKAHASHI, K. KONDOH; HAN, J. UMEDA M; SHEN, B. Dynamic recrystallization behavior and strengthening-toughening effects in a near- α Ti-xSi alloy processed by hot extrusion. **Materials Science and Engineering**, v. 684. p. 165-177, 2017.

WATAHA, J.C. Materials for endosseous dental implants. *Journal Rehabil*, v. 23, p. 79-90, 1996.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, v. 213, n. 134, p. 7, 1996.

WEN, C.E.; YAMADA, B.; HODGSON, P.D. Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. c, n 26, p. 1439-1444, 2006.

ZEPON G.; ANTONIALI A. I. S.; BOLFARINI C. **Estudo de viabilidade da utilização de ligas de titânio de baixo módulo de elasticidade em próteses de quadril**. 2012. 135f. Tese de Doutorado - Depto. de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

ZHOU, Z.; LAI, M.; TANG, B.; KOU, H.; CHANG, H.; ZHU, Z.; LI, J.; ZHOU, L. Non-isothermal phase transformation kinetics of ω phase in TB-13 titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.5100-5104, 2010.

ZHOU, YING; NIINOMI, MITSOU; AKAHORI, TOSHIKAZ. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. A 371, p. 283-290, 2004.