

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

TAINARA FURLAN PALMIRO

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE
DE LIGAS Ti-Si-B E Ti-Zr-Si-B PELA TÉCNICA DE
NANOINDENTAÇÃO**

Poços de Caldas-MG

2020

TAINARA FURLAN PALMIRO

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE
DE LIGAS Ti-Si-B E Ti-Zr-Si-B PELA TÉCNICA DE
NANOINDENTAÇÃO**

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.

Orientador: Prof Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Poços de Caldas-MG
2020

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

Palmiro, Tainara Furlan.

P179a Avaliação da dureza e do módulo de elasticidade de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B pela técnica de nanoindentação / Tainara Furlan Palmiro.
-- Poços de Caldas/MG, 2020.
89 f. –

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Diagramas de fase. I.
Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

TAINARA FURLAN PALMIRO

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DE LIGAS Ti-Si-B
E Ti-Zr-Si-B PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO**

A Banca examinadora aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 22 de dezembro de 2020

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

Prof Dr. Carlos Antônio Reis Pereira Baptista
Universidade de São Paulo – USP

Prof. Dra. Ana Sofia Ramos
Universidade de Coimbra



Documento assinado eletronicamente por **Alfeu Saraiva Ramos, Professor do Magistério Superior**, em 23/12/2020, às 20:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0434669** e o código CRC **6A5478EF**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por estar sempre guiando meu caminho e nunca me desamparar.

Sou grata à minha família por toda paciência e apoio. Sem vocês não teria conseguido mais essa conquista.

Agradeço ao professor Alfeu por todo apoio, todos os ensinamentos e todas as oportunidades que me proporcionou ao longo destes dois anos. Apesar de algumas dificuldades e mudanças de planos devido às circunstâncias atuais, deu tudo certo. Foi um prazer trabalhar contigo esse tempo.

Obrigada aos professores, funcionários e técnicos de laboratórios da Unifal e também aos alunos da USP-Lorena, em especial Lucas, por toda ajuda em manuseios de equipamentos, vocês foram essenciais para conclusão da minha pesquisa. Agradeço também ao professor Renato Chaves, do Instituto Federal de São João da Boa Vista, por permitir o uso de equipamentos e por todo seu acompanhamento.

Agradeço à professora Ana Sofia Ramos, que me recebeu de braços abertos na Universidade de Coimbra, onde realizei parte da pesquisa aqui apresentada e pude ter uma maravilhosa experiência.

Por fim, agradeço à CAPES, FAPEMIG, CNPq e FINEP pelo suporte educacional e financeiro.

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

RESUMO

Ligas Ti-Si-B baseadas em Ti_6Si_2B têm sido consideradas com potencial para aplicações estruturais nas áreas da saúde e automotiva/aeronáutica/aeroespacial, devido suas boas características de biocompatibilidade e resistência à corrosão. No entanto, informações sobre suas propriedades mecânicas são ainda limitadas na literatura. As ligas de Ti-Si-B ricas em titânio podem apresentar a formação eutética de Ti+TiB, Ti+ Ti_6Si_2B e Ti+ Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3 durante a solidificação, dependendo da composição química adotada. Em ligas Ti-Zr-Si-B com 6 %-at. Zr, a fase Ti_6Si_2B não é formada durante a solidificação. Neste contexto, o presente trabalho visou a avaliação da dureza e do módulo de elasticidade das ligas 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B (%-at.), no estado bruto de solidificação e tratadas termicamente, a partir da técnica de nanoindentação dinâmica. Tais informações sobre as fases presentes nas microestruturas destas ligas foram também obtidas. Para a obtenção de microestruturas de equilíbrio, as ligas produzidas por fusão a arco foram tratadas termicamente a 1200°C por 16 h, sob atmosfera de Ar. A caracterização microestrutural das ligas no estado bruto de fusão e tratado foi conduzida com o auxílio das técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS). Para a determinação dos valores de dureza e do módulo de elasticidade reduzido das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B, assim como das fases que as compõem, as amostras foram devidamente preparadas por técnicas convencionais de metalografia e submetidas a ensaios de nanoindentação. Os resultados indicaram que as microestruturas das ligas Ti-2Si-B e Ti-2Zr-2Si-B no estado de bruto fusão foram compostas por uma matriz Ti- α com precipitados de TiB e Ti_3Si , enquanto as demais apresentaram regiões eutéticas. Após o tratamento térmico, foi constatado o coalescimento dos precipitados e desaparecimento das regiões eutéticas, enquanto houve a formação de uma microestrutura baseada em Ti+ Ti_6Si_2B . Os valores de dureza das ligas ternárias variaram entre $5,6\pm 0,3$ – $11,6\pm 0,5$ GPa para o estado de bruto fusão e $5,5\pm 0,3$ – $10,2\pm 0,7$ GPa após o tratamento térmico, enquanto as quaternárias no estado bruto de fusão variaram entre $6,3\pm 0,3$ – $10,5\pm 0,7$ GPa e $4,8\pm 0,4$ – $12,4\pm 0,6$ GPa após tratamento térmico. Quanto aos seus valores de módulo de elasticidade, as ligas ternárias nos estados de bruto fusão e tratado termicamente variaram entre 163 ± 9 – 222 ± 16 GPa e 149 ± 5 – 199 ± 19 GPa, enquanto as ligas quaternárias variaram entre 174 ± 11 – 224 ± 15 GPa e 153 ± 13 – 204 ± 14 GPa, respectivamente. Os resultados da dureza e do módulo de elasticidade reduzido indicam que a adição de Zr não acarretou em nenhuma variação significativa dessas propriedades mecânicas, independente da condição de processo. Já a adição de B e Si acarretaram em um aumento significativo da dureza e módulo de elasticidade do material, devida a maior quantidade de precipitados que são formados na microestrutura destas ligas durante a solidificação e subsequente tratamento térmico.

Palavras chave: Ligas de titânio. Nanoindentação. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Ti-Si-B alloys based on Ti₆Si₂B have been considered with potential for structural applications in the areas of health and automotive / aeronautics / aerospace, because of their good characteristics of biocompatibility and resistance to corrosion. However, information about its mechanical properties is still limited in the literature. The titanium-rich Ti-Si-B alloys may present the eutectic formation of Ti + TiB, Ti + Ti₆Si₂B and Ti + Ti₆Si₂B + Ti₅Si₃ during solidification, depending on the chemical composition adopted. In Ti-Zr-Si-B alloys with 6% -at. Zr, the Ti₆Si₂B phase is not formed during solidification. In this regard, the present work aimed to evaluate the hardness and the modulus of elasticity of the 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si- alloys 3B and 83Ti-2Zr-10Si-5B (% -at.), as-cast and heat-treated, using the dynamic nanoindentation technique. Such information about the phases present in the microstructures of these alloys was also obtained. To obtain equilibrium microstructures, the alloys produced by arc melting were heat treated at 1200°C for 16 h, under argon atmosphere. The microstructural characterization of as-cast and heat-treated Ti-Si-B and Ti-Zr-Si-B alloys were conducted by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry and dynamic nanoindentation tests. For the hardness and elastic module of phases in Ti-Si-B and Ti-Zr-Si-B alloys, the samples were carefully prepared following the conventional metallographic techniques and were subjected to nanoindentation tests. The results showed the microstructures of the as-cast ternary alloys were formed by the primary α -Ti precipitation and different eutectic regions formed by the TiB and Ti₆Si₂B phases. In as-cast quaternary Ti-Zr-Si-B alloys, the Ti₃Si was preferentially formed instead the Ti₆Si₂B. After heat treatment, it was noted that the phases were coalesced and had the the preferential formation of the α -Ti and Ti₆Si₂B phases. As-cast ternary alloys presented the hardness values varying from 5.6±0.3 to 11.6±0.5, which have varied between 5.5±0.3 to 10.2±0.7 GPa after heat treatment. The quaternary alloys exhibited the values of 6.3±0.3 – 10.5±0.7 GPa and 4.8±0.4 – 12.4±0.7, GPa, respectively. Elastic module of the as-cast and heat-treated ternary alloys were varied between 163±9 – 222±16 GPa and 149±5 – 199±19 GPa, respectively. The as-cast and heat-treated quaternary alloys present similar results; i.e., their elastic module values were 174±11 – 224±15 GPa and 153±13 – 204±14 GPa, respectively. The results of the hardness and the reduced modulus of elasticity indicate that the addition of Zr did not result in any variation of these mechanical properties, regardless of the process condition. The addition of B and Si resulted in a significant increase in the hardness and reduced modulus of elasticity of the material, because of the greater amount of precipitates that are formed in the microstructure of these alloys during solidification and subsequent heat treatment.

Keywords: Titanium alloys. Nanoindentation. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Influência da quantidade relativa de fases α e β nas propriedades mecânicas de ligas de Ti. | 17 |
| Figura 2- Exemplo de aplicações do titânio e suas ligas em automóveis. | 20 |
| Figura 3- Diagrama de fases Ti-Si. | 21 |
| Figura 4- Diagrama de fases Ti-B. | 23 |
| Figura 5- Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C. | 25 |
| Figura 6- Projeção <i>Liquidus</i> do sistema Ti-Si-B. | 26 |
| Figura 7- Diferentes tipos de esforços e determinação do módulo de elasticidade para material elástico linear e não linear. | 28 |
| Figura 8- Nanoindentador localizado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra. | 31 |
| Figura 9- Representação esquemática de uma curva de indentação típica. | 32 |
| Figura 10- Fluxograma da metodologia adotada. | 33 |
| Figura 11- Representação gráfica das matrizes de indentação utilizadas neste trabalho. | 36 |
| Figura 12- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Si-B no estado bruto de fusão. | 38 |
| Figura 13- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Si-B no estado bruto de fusão. | 39 |
| Figura 14- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Si-B após tratamento térmico. | 40 |
| Figura 15- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Si-B após tratamento térmico. | 41 |
| Figura 16- Micrografia obtida por MO da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão. | 42 |
| Figura 17- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão. | 43 |
| Figura 18- Micrografia obtida por MO da liga Ti-6Si-3B após tratamento térmico. | 44 |
| Figura 19- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Si-3B após tratamento térmico. | 45 |
| Figura 20- Micrografia obtida por MO da liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão. | 47 |
| Figura 21- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão. | 48 |
| Figura 22- Micrografia obtida por MO da liga Ti-10Si-5B após tratamento térmico. | 49 |
| Figura 23- Micrografias de MEV da liga Ti-10Si-5B após tratamento térmico. | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 24- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão | 51 |
| Figura 25- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão | 52 |
| Figura 26- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-2Si-B após tratamento térmico | 53 |
| Figura 27- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-2Si-B após tratamento térmico | 54 |
| Figura 28- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-6Si-3B em estado bruto de fusão | 56 |
| Figura 29- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão | 57 |
| Figura 30- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-6Si-3B após tratamento térmico | 58 |
| Figura 31- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-6Si-3B após tratamento térmico | 59 |
| Figura 32- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão | 60 |
| Figura 33- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão | 61 |
| Figura 34- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-10Si-5B após tratamento térmico | 62 |
| Figura 35- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-10Si-5B após tratamento térmico | 63 |
| Figura 36- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Si-B | 70 |
| Figura 37- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-6Si-3B | 71 |
| Figura 38- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-10Si-5B | 72 |
| Figura 39- Mapas de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-2Si-B | 73 |
| Figura 40- Mapas de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-6Si-3B | 74 |
| Figura 41- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-10Si-5B | 75 |
| Figura 42- Mapa do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Si-B | 77 |
| Figura 43- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-6Si-3B | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura 44- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-10Si-5B | 79 |
| Figura 45- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-2Si-B..... | 80 |
| Figura 46- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-6Si-3B..... | 81 |
| Figura 47- Mapa do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-10Si-5B..... | 82 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Propriedades físicas e químicas do titânio. | 15 |
| Tabela 2- Reações invariantes do Sistema Ti-Si..... | 22 |
| Tabela 3- Principais reações do sistema Ti-B. | 24 |
| Tabela 4- Valores do Módulo de Elasticidade para Ti-CP e algumas ligas. | 29 |
| Tabela 5- Tipos de ensaios de dureza, suas condições específicas e aplicações típicas. | 30 |
| Tabela 6- Composição química nominal (%-at.) das ligas de Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B e as respectivas perdas de massa (%) ocorridas durante a fusão a arco..... | 37 |
| Tabela 7- Porcentagem atômica de Ti e Si em cada fase identificada..... | 40 |
| Tabela 8- Porcentagem atômica dos elementos Ti e Si em cada fase identificada... | 42 |
| Tabela 9- Porcentagem atômica de Ti e Si em cada fase identificada..... | 44 |
| Tabela 10- Teores de Ti e Si medidos por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Si-3B tratada termicamente. | 46 |
| Tabela 11- Teores de Ti e Si medidos por EDS das fases formadas na liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão. | 47 |
| Tabela 12- Teores de Ti e Si (%-at.) das fases formadas na liga Ti-10Si-5B tratada termicamente..... | 51 |
| Tabela 13- Teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão..... | 53 |
| Tabela 14- Teores de Ti, Si e Zr medidos em análises por EDS de fases formadas na liga Ti-2Zr-2Si-1B tratada termicamente..... | 55 |
| Tabela 15- Teores de Ti, Si e Zr medidos por EDS das fases formadas na liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão. | 56 |
| Tabela 16- Teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-6Si-3B tratada termicamente..... | 60 |
| Tabela 17- Teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão..... | 62 |
| Tabela 18- Teores de Ti, Si e Zr medidos em análises por EDS das fases formadas na liga Ti-2Zr-10Si-5B tratada termicamente..... | 64 |
| Tabela 19- Porcentagem em volume das fases presentes em cada composição estudada..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Tabela 20- Valores médios de dureza e seus respectivos desvios padrões. | 65 |
| Tabela 21- Valores de dureza e módulo de elasticidade para o titânio e algumas ligas de titânio disponíveis na literatura. | 68 |
| Tabela 22- Valores médios do módulo de elasticidade reduzido e seus respectivos desvios padrões. | 76 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 2.1 TITÂNIO: LIGAS E FASES | 15 |
| 2.2 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO | 17 |
| 2.2.1 BIOMATERIAIS | 18 |
| 2.2.2 SETORES AUTOMOTIVO, AERONÁUTICO E AEROESPACIAL | 19 |
| 2.3 DIAGRAMAS DE FASES | 20 |
| 2.3.1 Sistema binário Ti-Si | 20 |
| 2.3.2 Sistema binário Ti-B | 22 |
| 2.3.3 Sistema ternário Ti-Si-B | 24 |
| 2.4 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DE LIGAS DE TITÂNIO | 27 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 3.1 PROCESSAMENTO DAS LIGAS | 34 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL | 35 |
| 3.3 ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO | 35 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 4.1 FUSÃO A ARCO DAS LIGAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS | 37 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL | 37 |
| 4.2.1 Liga Ti-2Si-B | 37 |
| 4.2.2 Liga Ti-6Si-3B | 42 |
| 4.2.3 Liga Ti-10Si-5B | 46 |
| 4.2.4 Liga Ti-2Zr-2Si-B | 51 |
| 4.2.5 Liga Ti-2Zr-6Si-3B | 55 |
| 4.2.6 Liga Ti-2Zr-10Si-5B | 60 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS LIGAS TI-SI-B E TI-ZR-SI-B | 64 |
| 4.3.1 Dureza das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B | 64 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3.2 Módulo de Elasticidade Reduzido das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B | 75 |
| 5 CONCLUSÃO | 84 |
| 6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS..... | 85 |
| REFERÊNCIAS | 86 |

1 INTRODUÇÃO

O titânio é um metal que está entre os dez elementos mais abundantes da crosta terrestre (MELLO, 2004). Apesar da abundância, raramente é encontrado na sua forma pura e na maioria dos casos é obtido pelo processo Kroll, o que associa a esse material um alto custo de obtenção e purificação (SU, 2013).

Devido a propriedades como baixa densidade, alta resistência mecânica e excelente resistência à corrosão, cada vez mais o titânio vem se destacando em uma ampla área de aplicação (BENTO, 2000). Frente a outros materiais metálicos, ele se destaca por apresentar, além da elevada resistência à corrosão, uma excelente biocompatibilidade, o que possibilita aplicações na área biomédica, que vão desde a área ortopédica até a odontológica (ALMEIDA *et al.*, 2014).

Na indústria aeronáutica tem-se difundido também o uso do titânio e suas ligas, sobretudo para fabricação de hélices, turbinas, motores a jato e mísseis (PEREIRA; FERREIRA, 2007). Já na indústria automotiva, existe uma gama de aplicações, sobretudo, na área de automobilismo, buscando uma diminuição de massa sem afetar as propriedades (ARAUJO; NAVEIRO, 1999).

O titânio puro, apesar de apresentar boas características, não apresenta propriedades mecânicas ideais para todas as aplicações, então é comum o uso de ligas de titânio, que consistem na combinação do metal com outros elementos visando à obtenção de uma microestrutura diferente e que apresente as propriedades mecânicas desejadas para uma dada aplicação (MELLO, 2004).

Dentre as inúmeras ligas de titânio comerciais existentes, as ligas Ti-Si-B baseadas em microestruturas de $Ti-\alpha+Ti_6Si_2B$ têm sido consideradas com potencial para fabricação de componentes estruturais usados em componentes articulares e aeronáutico/aeroespacial/automotivo. Devido à adição do boro, há um reforço na matriz e um conseqüente aumento do módulo de elasticidade e resistência mecânica (ZHU *et al.*, 2003).

Estudos mais recentes têm indicado que a resistência à oxidação de ligas Ti-Si-B é aumentada com a adição de zircônio (BERTOLI *et al.*, 2018). Apesar de ser um elemento estabilizador considerado fraco, o Zr apresenta elevada solubilidade no $Ti-\alpha$ e nos silicetos, além de facilitar a formação da fase Ti_3Si durante tratamentos térmicos (BERTOLI *et al.*, 2018; MELLO, 2004;).

Para produção de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B torna-se interessante o uso da fusão a arco devido a trabalho anteriores que relatam a existência de uma nova fase ternária em ligas produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico. Essa fase possui estequiometria próxima de Ti_6Si_2B , apresentando uma estreita faixa de solubilidade de Si e B a 1250°C (RAMOS, 2001).

Além do uso de ensaios de tração para a caracterização do comportamento mecânico de materiais, habitualmente usam-se os ensaios de dureza. Tais ensaios podem ser feitos na escala de comprimento do nanômetro, o qual denomina-se nanoindentação. Neste tipo de ensaio é utilizado como indentador uma pequena ponta de um diamante (ASKELAND; PHULÉ, 2019). Esta técnica é valorizada devido à elevada precisão no posicionamento da indentação, o que permite medidas dentro de grãos selecionados de um material e medidas de propriedades das fases constituintes individuais de microestruturas complexas, com um menor erro associado à medida. Por esse método, obtém-se medidas de dureza e também do módulo de elasticidade reduzido (FERNANDES *et al.*, 2010).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é a produção das ligas 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B (%-at.), visando obter uma microestrutura bifásica Ti- α + Ti_6Si_2B e, dessa forma, avaliar o efeito das adições de silício, boro e zircônio na variação da quantidade relativa das fases e nas propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade reduzido do material, obtidas por ensaios de nanoindentação.

Tais composições foram adotadas baseadas na projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B, de modo que todas ficam compreendidas na região bifásica Ti- α + Ti_6Si_2B . Estudos anteriores relataram que a adição de Zr em 6%at não favoreceu a formação da fase ternária, por este motivo, neste estudo foi adotada uma composição de 2%at de Zr.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO: LIGAS E FASES.

Em 1791, ocorreu a descoberta do titânio metálico a partir do mineral ilmetina pelo inglês William Gregor. Porém, somente em 1910, Matthew Albert Hunter conseguiu obtê-lo de maneira isolada. Já em 1932, Wilhelm Justin Kroll conseguiu produzir grandes quantidades de titânio a partir da combinação entre tetracloreto de titânio com cálcio. Esta técnica ficou conhecida como “Processo Kroll” e até hoje é o procedimento mais utilizado para a obtenção do titânio, que raramente é encontrado em seu estado puro (SU, 2013).

Devido à alta relação entre resistência mecânica e massa específica, e excelente resistência à corrosão, cada vez mais o titânio vem se destacando em uma ampla área de aplicação (BENTO, 2000). Algumas propriedades físicas e químicas do titânio podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades físicas e químicas do titânio

| Propriedades | Ti |
|--|---------------------------------|
| Número atômico | 22 |
| Configuração eletrônica externa | 3d ² 4s ² |
| Peso atômico | 47,90 |
| Densidade do sólido à 20°C (g/cm³) | 4,43 |
| Volume atômico (cm³) | 10,81 |
| Ponto de fusão (°C) | 1668 |
| Ponto de ebulição (°C) | 3260 |
| Potencial de ionização (eV) | 6,83 |
| Eletronegatividade | 1,6 |

Fonte: Adaptado de Bento (2000).

A partir da década de 1950, foram sendo desenvolvidas ligas à base de titânio, como, por exemplo, as ligas Ti-6Al-4V, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-4Al-4Mn, Ti-1,5Fe-2,7Cr, Ti-10V-2Fe-3Al e Ti-6Al-6V-2Sn, que apresentam importância em aplicações para componentes aeronáuticos. Além da indústria aeronáutica, o titânio

e suas ligas também passaram a ser utilizados para o tratamento de fraturas na ortopedia e na odontologia, para confecção de coroas, próteses e implantes dentários. Essa aplicação como biomateriais é possibilitada devido à biocompatibilidade do titânio mediante sua estabilidade química no organismo, que é ocasionada por um recobrimento óxido que o torna resistente à corrosão (BENTO, 2000).

As propriedades mecânicas das ligas de titânio, como o limite de escoamento, limite de resistência, tensão de ruptura e características de deformação, podem ser modificadas pela adição de elementos ligantes. Além disso, mudanças nos parâmetros de processamento termomecânicos podem modificar a microestrutura em relação à quantidade relativa das fases e suas morfologias e também as propriedades mecânicas (SU, 2013). Além disso, a incorporação de elementos intersticiais (C, O, N) podem formar soluções sólidas e também modificar as propriedades mecânicas das ligas de titânio (SU, 2013).

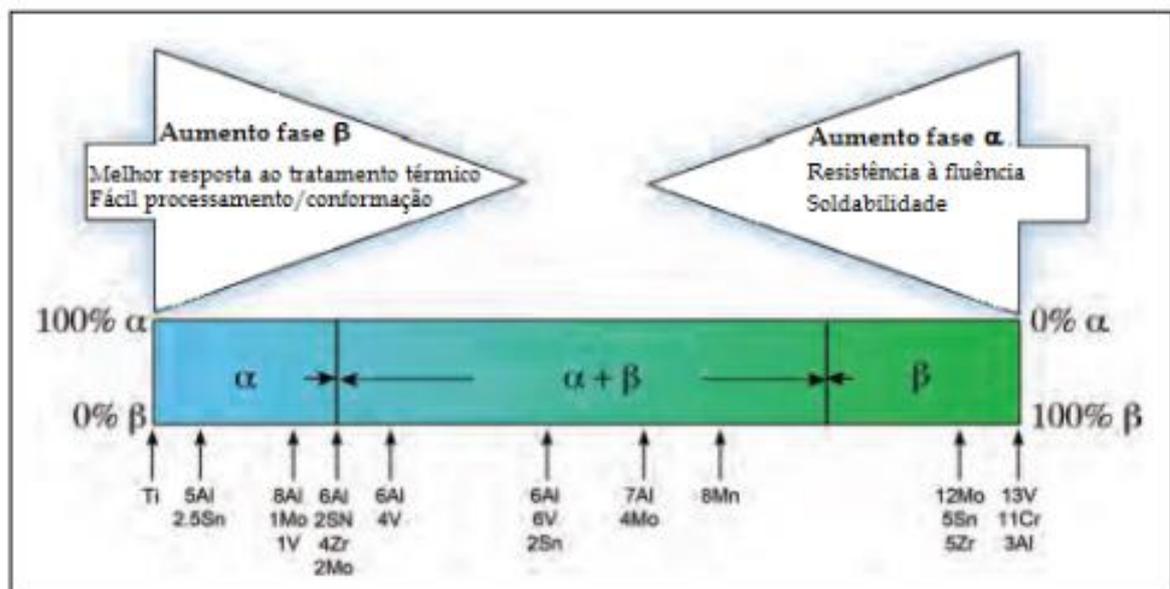
O titânio puro apresenta dois tipos de estruturas cristalinas, uma estrutura cristalina α quando exposto a uma temperatura abaixo de 882,5 °C e uma estrutura cristalina β acima de 882,5°C. Essa temperatura é conhecida como β transus e corresponde à temperatura à qual o titânio passa por uma transformação alotrópica, deixando de apresentar estrutura hexagonal compacta (HC) e passando a dispor de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), denominada fase β (MELLO, 2004).

A presença de duas fases cristalinas diferentes é importante, já que as estruturas cristalinas são a base para a variação de propriedades das ligas de titânio (MELLO, 2004). Ao trabalhar com as ligas de titânio a temperatura ambiente, pode ser que este apresente a fase α , fase β ou uma mistura entre elas ($\alpha+\beta$) (MARGOLIN; FARRAR, 1969). As ligas de titânio com microestruturas tipo $\alpha + \beta$ exibem alta resistência mecânica em virtude da presença das duas fases (ASSIS, *et al.*,2006).

Alguns elementos ligantes são capazes de estabilizar as fases α e β . Os metais das famílias IIIA e IVA (por exemplo, Al, Ga e Sn) e os elementos intersticiais (B, C, O e N) são denominados α -estabilizadores e são os responsáveis pelo aumento da temperatura à qual ocorre a transformação da fase α para a fase β (SU, 2013).

Já os metais denominados β -estabilizadores são o Mo, V, Ta e Nb (β -isomorfos) e Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni e Cu (β -eutetóides), os quais tendem a diminuir a temperatura de transformação β - α (β -*transus*) (SU, 2013). Com a adição de elementos β -estabilizadores, surge uma faixa de temperaturas onde coexistem as fases α e β , denominada região bifásica $\alpha+\beta$. A quantidade relativa dessas fases, assim como suas morfologias, influencia nas propriedades mecânicas de ligas de Ti, como pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1- Influência da quantidade relativa de fases α e β nas propriedades mecânicas de ligas de Ti



Fonte: Adaptado de Froes (2015).

Uma vez que as propriedades mecânicas estão associadas à microestrutura do material, as ligas de Ti- α irão dispor de uma resistência à corrosão superior, mas uma resistência mecânica a temperatura ambiente relativamente baixa, o que inviabiliza sua aplicação como biomaterial. As ligas Ti- $\alpha + \beta$ irão apresentar elevada resistência mecânica e as suas propriedades serão influenciadas pelo tratamento térmico e das proporções de α e β presentes (BENTO, 2000).

2.2 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO

2.2.1 Biomateriais

Biomateriais são definidos como qualquer substância ou combinação de substâncias, sejam elas sintéticas ou naturais, que podem ser utilizadas como parte de um sistema que trata ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Esses materiais podem ser implantados no corpo humano, de maneira temporária ou permanente e requerem características de biocompatibilidade, ausência de resposta biológica adversa local ou sistêmica e serem não tóxicos (ALMEIDA *et al.*, 2014).

Na década de 40, devido a conflitos militares, começaram a serem desenvolvidos implantes metálicos para a fabricação de articulações ósseas. Esses implantes usados no corpo humano, assim como outros componentes estruturais, estão sujeitos a carregamento que propiciam a ocorrência de desgaste e corrosão, o que pode acentuar a necessidade de revisão e substituição mediante afrouxamento ou fratura do implante permanente, denotando a importância do uso de um material com tais características (MELLO, 2004).

Alguns requisitos importantes devem ser respeitados para o projeto de um biomaterial. É necessário conhecer a condição de operação, que pode ser, por exemplo, em meio ácido, aquoso ou corrosivo e buscar propriedades que resistam à esse ambiente, assim como buscar uma boa relação custo-benefício e o mais importante, buscar a biocompatibilidade, ou seja, a habilidade de atuar dentro de um organismo vivo sem ativar o sistema imune do mesmo (RATNER *et.al*, 2013).

Ainda segundo Mello (2004), o titânio e suas ligas têm destaque frente a outros materiais metálicos por apresentar uma excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. Na área médica, o titânio é utilizado em válvulas e dispositivos cardíacos, pinos para osteosíntese, hastes intramedulares e componentes articulares de próteses ortopédicas (ALMEIDA *et al.*, 2014). Além do uso de titânio e suas ligas na ortopedia, esses materiais são também utilizados na odontologia para fabricação de implantes ortodônticos. Para que esse implante tenha bom desempenho, é necessário que apresente algumas propriedades como

resistência, tenacidade e rigidez, devido à variação da intensidade das forças de mastigação, que variam de indivíduo para indivíduo e também da localização da prótese (BENTO, 2000).

Dentre as ligas de titânio utilizadas como biomaterial, se destaca a liga Ti-6Al-4V (RATNER *et.al*, 2013). No entanto, estudos têm indicado que ocorre a liberação de íons metálicos que estão relacionados com a ocorrência de doenças degenerativas e carcinogênicas (BERTOLI *et al.*, 2018).

Além disso, o uso de ligas de titânio como componente articular está limitado pela baixa resistência ao desgaste desses materiais, que são baseados em microestruturas de soluções sólidas substitucionais (KATO *et al.*, 2009). Para este tipo de aplicações, normalmente são utilizadas ligas Co-Cr-Mo, que são formadas por matriz metálica e precipitados intermetálicos, apresentando maior resistência ao desgaste, o que resulta em um maior tempo de vida útil (BERTOLI *et al.*, 2018).

A busca por 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. Nesse contexto, a liga que se mostra mais promissora é a Ti-10Si-5B baseada em Ti- α +Ti₆Si₂B, apresentando características de biocompatibilidade e de integração óssea superiores que o titânio puro (KATO *et al.*, 2009).

2.2.2 Setores automotivo, aeronáutico e aeroespacial

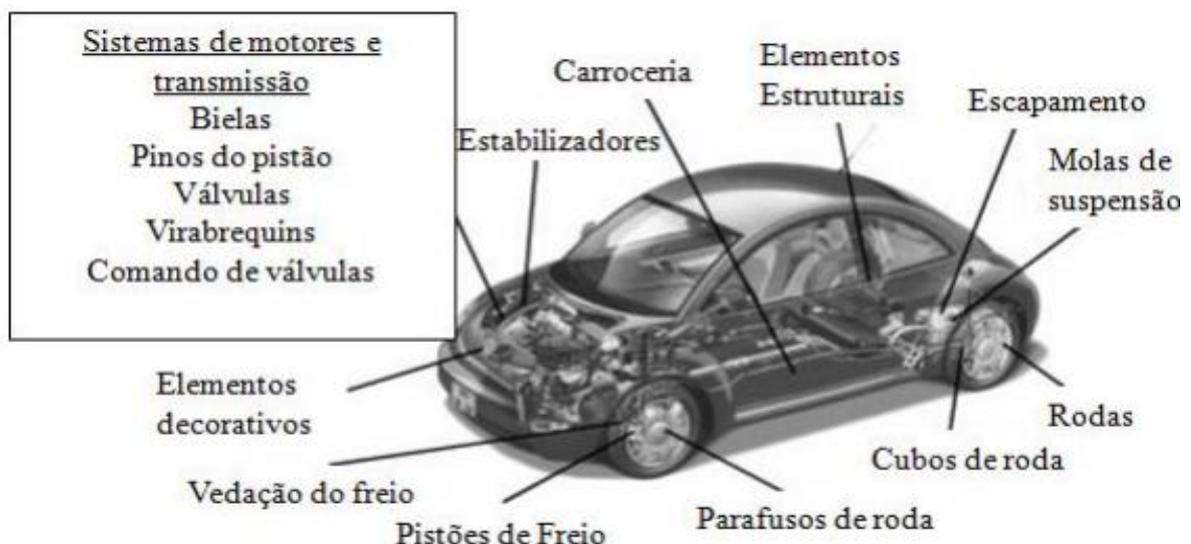
O titânio e suas ligas foram inicialmente desenvolvidos na indústria aeronáutica para a fabricação de componentes estruturais de aviões, tais como hélices, turbinas, motores a jato e mísseis (PEREIRA; FERREIRA, 2007).

O mercado aeroespacial também tem interesse em melhorias de diminuição de massa e aumento de resistência mecânica. Então, a indústria aeroespacial passou a projetar ligas de titânio (α , $\alpha+\beta$, ou β), incluindo a liga Ti-6Al-4V, para uso estrutural, buscando, além da redução do peso, um aumento de resistência mecânica de componentes como tanques de combustíveis e reservatórios de gás, em parte de motores de foguetes, em estruturas de fuselagem, barras do trem de pouso, componentes hidráulicos e parafusos (BORGES, 2018; SU, 2013).

A redução de peso de veículos automotivos tem ocorrido desde a década de 70 pela crise do petróleo, visando à economia de combustível e a redução de

emissão de poluentes na atmosfera. Nesse sentido, a indústria automobilística tem concentrado esforços para o desenvolvimento de materiais mais leves, mais resistentes e de baixo custo. Assim, as características mais críticas que devem ser consideradas em um projeto de automóveis tem sido a rigidez específica, que consiste no módulo de elasticidade do material dividido pela sua massa específica e a resistência mecânica específica que é a resistência do material dividido pela sua massa específica (ELLIOTT; HACK, 1990). Então é importante um material que mantenha essas características sem sacrificar o desempenho do veículo e que seja compatível com o processamento (ARAUJO; NAVEIRO, 1999). Propriedades mecânicas como excelente resistência à corrosão, baixa densidade e alta resistência mecânica, torna o titânio atrativo para tais aplicações (SU, 2013). Apesar de seu maior custo quando comparado ao aço, o titânio e suas ligas têm sido utilizados para a fabricação de diferentes componentes automotivos, conforme está ilustrado na Figura 2.

Figura 2- Exemplo de aplicações do titânio e suas ligas em automóveis



Fonte: Su (2013, p.19).

2.3 DIAGRAMAS DE FASES

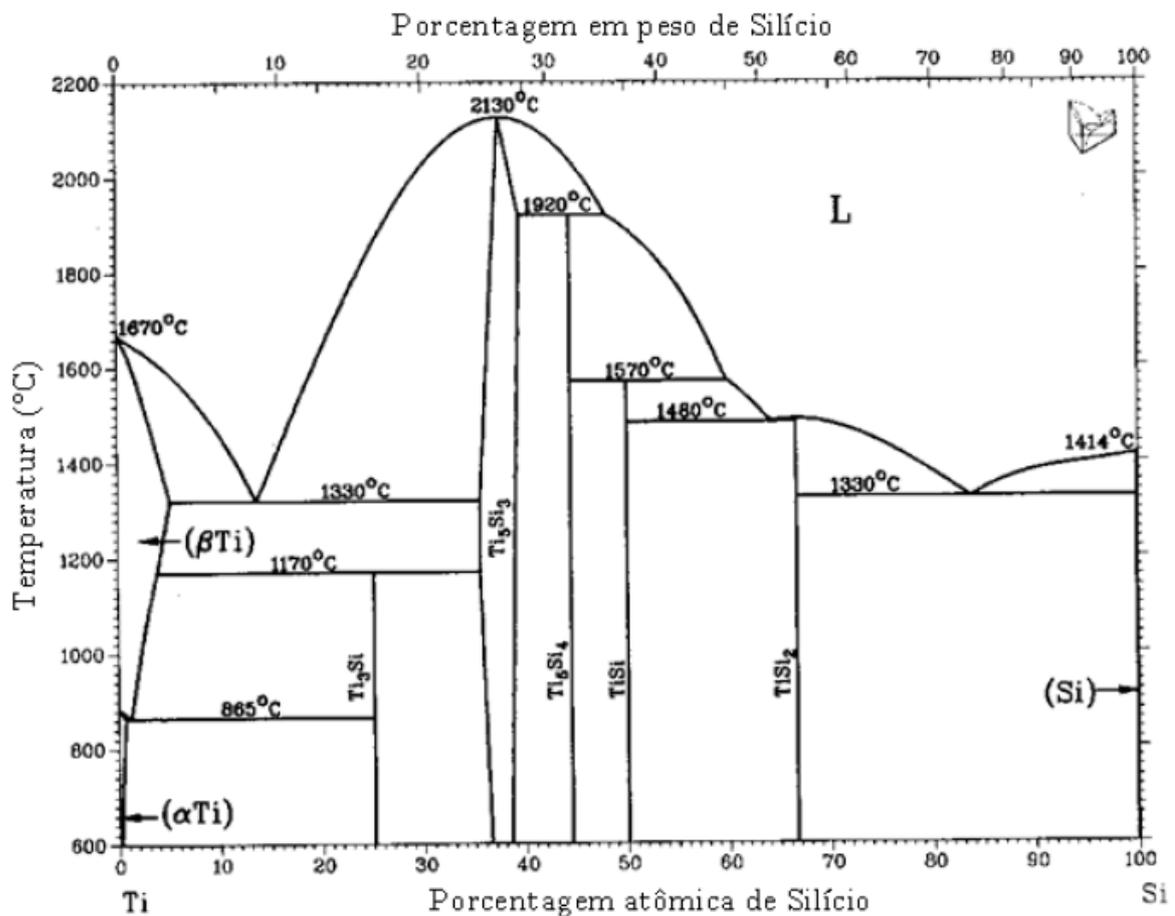
2.3.1 Sistema Binário Ti-Si

Segundo Massalski (1990), o sistema binário Ti-Si é de grande importância, pois esta combinação do titânio com o silício traz a liga uma maior resistência à

corrosão em altas temperaturas. As ligas de Ti-Si apresentam aplicações na fabricação de materiais estruturais utilizados à altas temperaturas e também na produção de dispositivos semicondutores (SILVA, 2006).

De acordo com Bertoli *et al.* (2018), trabalhos anteriores relatam a biocompatibilidade e resistência ao desgaste das ligas Ti-Si, que são formadas pelas fases Ti e Ti_5Si_3 . O diagrama de fases da liga Ti-Si pode ser observado pela Figura 3 (MASSALSKI, 1990). Nesse diagrama, identifica-se a fase sólida estável de Ti- α abaixo de 880°C e a Ti- β estável até 1670°C . Além dessas fases sólidas, também é identificado o Si como soluções sólidas terminais, além de Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ e $TiSi_2$ como fases intermediárias. É possível observar que a fase Ti- α dissolve pequenas quantidades de Si, enquanto a Ti- β dissolve maiores. À medida que a quantidade de silício aumenta, novas fases intermetálicas vão surgindo.

Figura 3- Diagrama de fases Ti-Si



Fonte: Adaptado de Massalski (1990).

Na Tabela 2 observam-se os principais tipos de reações invariantes que ocorrem no sistema binário Ti-Si e suas respectivas composições e temperaturas.

Tabela 2- 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 |
| $(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$ | 2,5 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: Adaptada de Massalski *et al.* (1990).

Segundo Gu *et al.* (2003), as ligas Ti-Si normalmente são aplicadas na fabricação de dispositivos semicondutores e materiais estruturais, mas também mostram uma boa opção como material biocompatível.

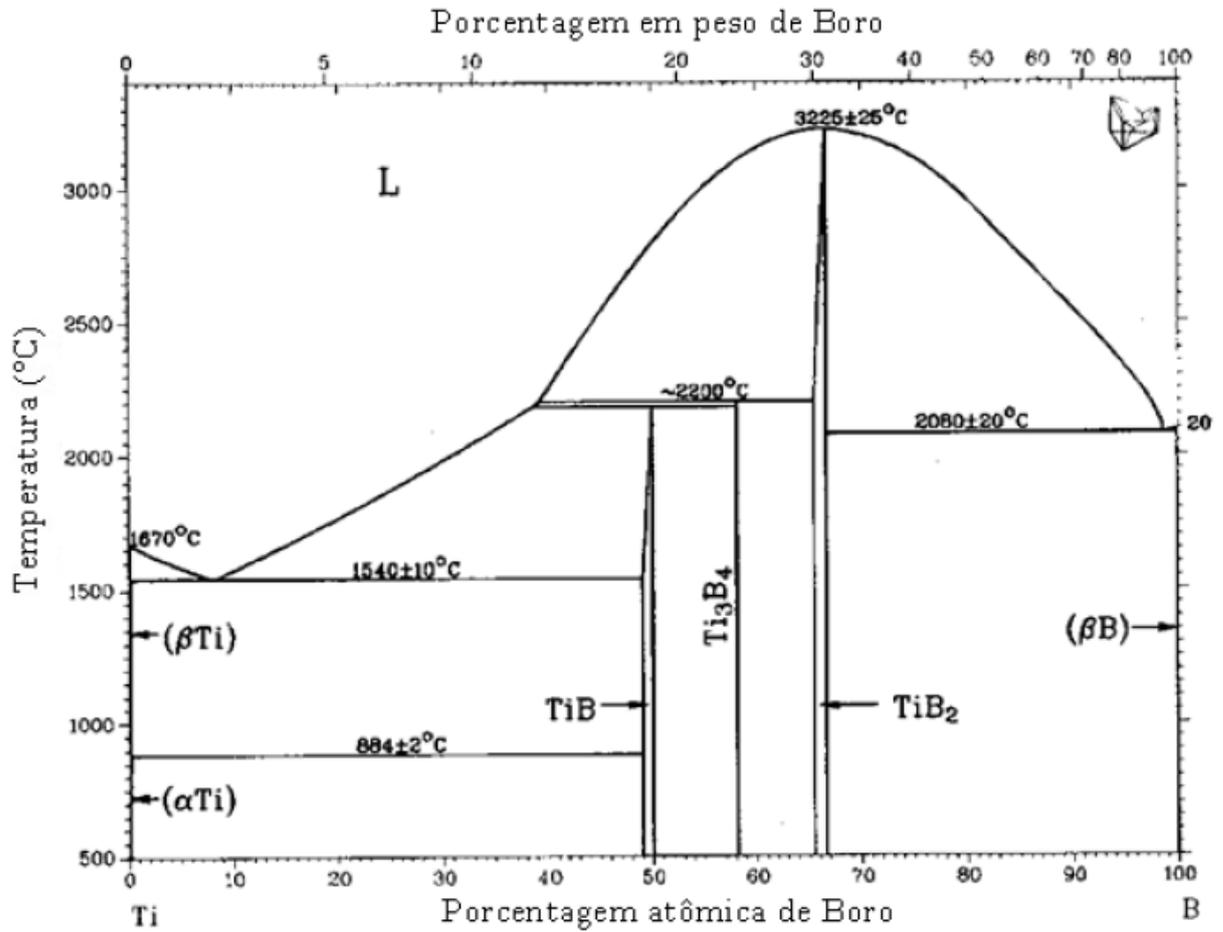
2.3.2 Sistema Binário Ti-B

Boro é um elemento intersticial denominado α -estabilizador e assim como os outros α -estabilizadores, é responsável pelo aumento da temperatura onde ocorre a transformação da fase α para a fase β (SU, 2013). Com a adição do boro, há um reforço das ligas de titânio e um conseqüente aumento do módulo de elasticidade e resistência mecânica (ZHU *et al.*, 2003).

O diagrama Ti-B aceito atualmente e está indicado na Figura 4. Nele observa-se a solubilidade limitada de boro no titânio para valores menores do que 1%at, assim como a dissolução do titânio no β -B. Também foram identificadas as fases

sólidas intermediárias de TiB e TiB_2 com uma faixa de homogeneidade de 1 e 2 (%-at.) B e a fase Ti_3B_4 estequiométrica (FERREIRA, 2019; FIORIN, 2018).

Figura 4- Diagrama de fases Ti-B



Fonte: Adaptado de Massalski (1990).

Na Tabela 3 observam-se os principais tipos de reações invariantes que ocorrem no sistema binário Ti-B e suas respectivas composições e temperaturas.

Tabela 3- Principais reações do sistema Ti-B

| 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 | Transformação alotrópica |
| $L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$ | $7 \pm 1 / < 1 / \sim 50$ | 1540 | Eutética |
| $L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \Leftrightarrow \text{TiB}$ | $\sim 39 / 58,1 / 50$ | ~ 2180 | Peritética |
| $(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$ | $\sim 0,1 / 49 / \sim 0,2$ | 884 | Peritetóide |
| $L + \text{TiB}_2 \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$ | $42 \pm 3 / \sim 65,5 / 58,1$ | ~ 2200 | Peritética |
| $L \Leftrightarrow \text{TiB}_2$ | 66,7 | 3225 | Congruente |
| $L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}_2$ | $\sim 98 / \sim 100 / \sim 66,7$ | 2080 | Eutética |
| $L \Leftrightarrow (\beta\text{B})$ | 100 | 2092 | Fusão elemento puro |

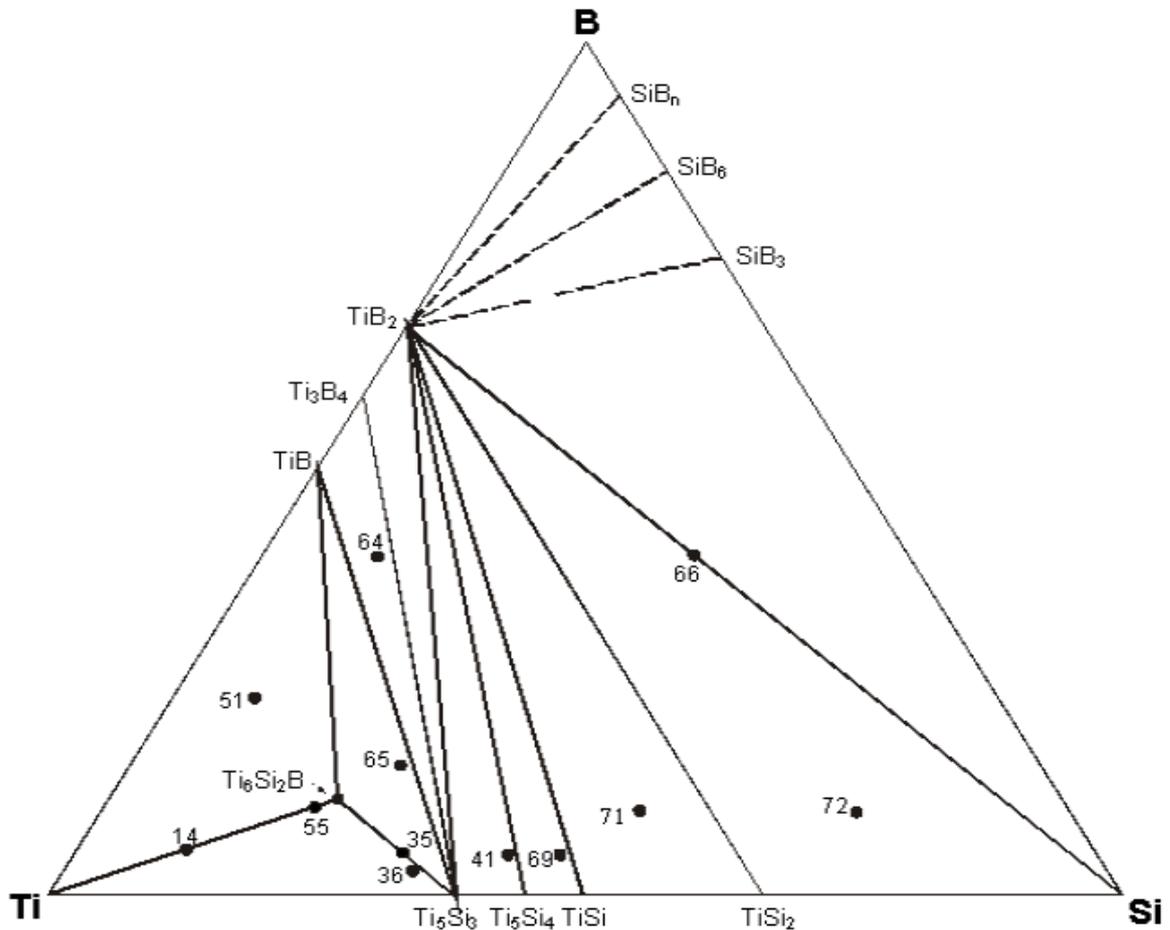
Fonte: Adaptada de Massalski (1990).

Ligas de TiB e TiB₂ são utilizadas para produção de fornos e nanotubos, materiais para eletrodo e revestimentos protetivos, devido a propriedades como extrema dureza, alta condutibilidade elétrica e inerte a ataques químicos (GUERINI; PIQUINI, 2003; MA *et al.*, 2003).

2.3.3 Sistema Ternário Ti-Si-B

Na Figura 5 é possível observar a seção isotérmica a 1250°C na região compreendida por 100%Ti-80%Si-80%B que foi determinada por Ramos (2001). Nesta projeção, a representação das possíveis solubilidades de Si e B nas fases foram desprezadas. Observa-se também o surgimento de uma fase ternária estequiométrica, Ti₆Si₂B, não relatada anteriormente na literatura (RAMOS, 2001; RAMOS *et al.*, 2003). De acordo com a seção isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B, esta fase ternária se equilibra com Ti_{SS}, TiB e Ti₅Si₃ em campos bifásicos estreitos (SILVA *et al.*, 2007). A existência de tal fase ternária foi confirmada por Yang *et al.* (2005), assim como a reação eutética ternária dada por $L \rightarrow \beta(\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$.

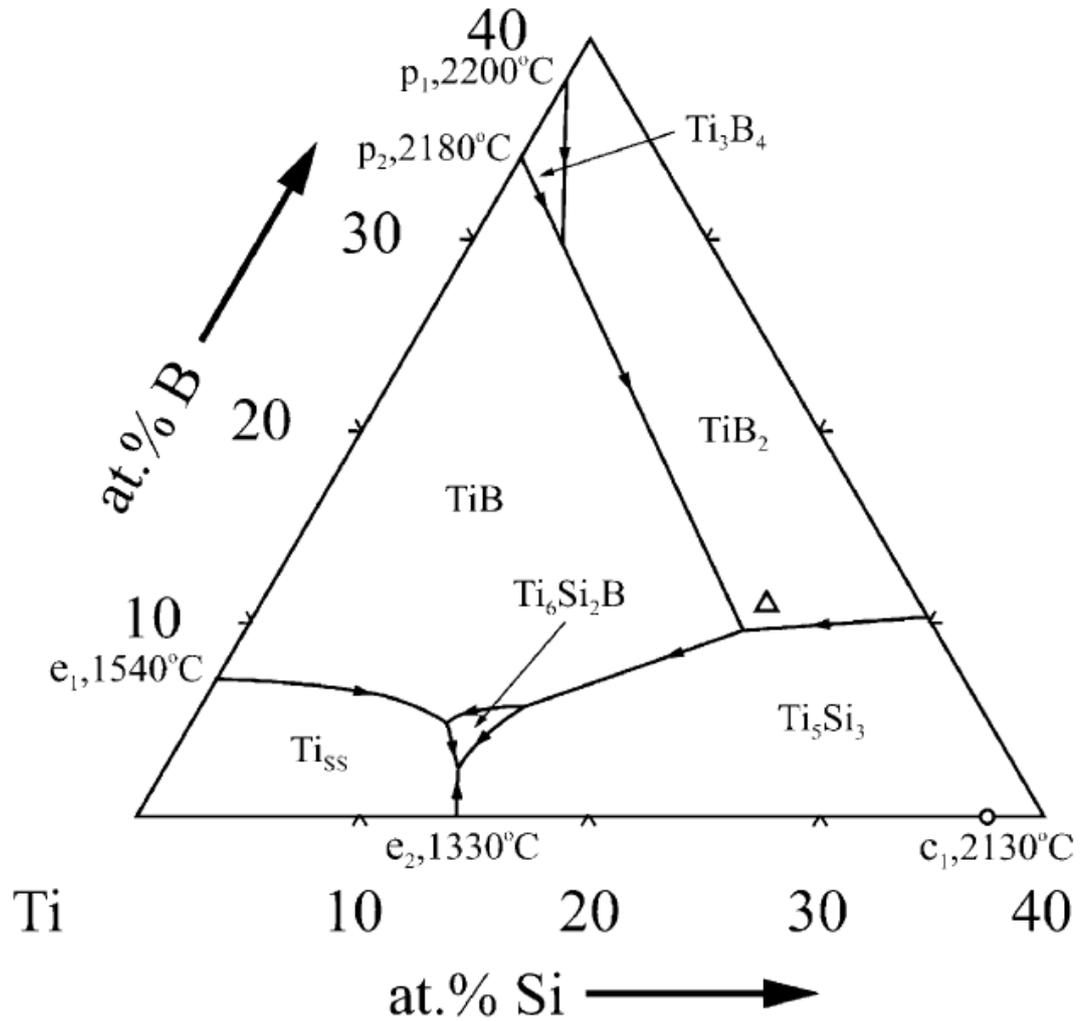
Figura 5- Seção Isotérmica do sistema Ti-Si-B a 1250°C



Fonte: Ramos (2001, p 20).

Na Figura 6, é apresentada a projeção *liquidus* do sistema Ti-Si-B proposta por Ramos (2004). Nesta projeção é possível observar cinco regiões de solidificação. São elas Ti_{5Si} , Ti_6Si_2B , TiB e TiB_2 .

Outro estudo tem indicado que a fase Ti_6Si_2B apresenta menor anisotropia cristalográfica do que o Ti_5Si_3 (RODRIGUES *et al.*, 2006), ou seja, apresenta maior estabilidade estrutural mediante carregamento ou ciclagem térmica, além de resistência à oxidação superior do que as ligas Ti-Si (RAMOS *et al.*, 2003).

Figura 6- Projeção *Liquidus* do sistema Ti-Si-B

Fonte: Ramos (2004, p 04).

Ligas Ti-Si-B baseadas em $\text{Ti-}\alpha\text{+Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ são produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico, enquanto que estruturas eutéticas de $\text{Ti-}\alpha\text{+TiB}$, $\text{Ti-}\alpha\text{+Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e/ou $\text{Ti-}\alpha\text{+Ti}_6\text{Si}_2\text{B+Ti}_5\text{Si}_3$ podem ser encontradas na microestrutura dessas ligas no estado bruto de fusão, em função da composição química adotada (RAMOS *et al.*, 2014).

Assim como no caso de outras ligas comerciais de titânio, as ligas Ti-Si-B têm sido consideradas com potencial para fabricação de componentes estruturais usados em altas temperaturas. Com a adição do boro, as ligas de titânio são endurecidas e exibem um conseqüente aumento do módulo de elasticidade e resistência mecânica (ZHU *et al.*, 2003). Além disso, o boro é considerado importante para desenvolvimento e manutenção dos ossos (SILVA, 2006).

Estudo recente mostra que incorporação do zircônio à liga Ti-Si-B pode ser benéfica, contribuindo para o aumento de resistência à oxidação, dependendo da quantidade adicionada (RAMOS *et al.*, 2014). Em outro trabalho relatado por Kuroda *et al.* (2012), o zircônio é considerado atuante como um elemento estabilizador da fase β quando existe outro elemento estabilizador da fase β na liga.

Marcon (2019) relatou em seus estudos que as ligas Ti-6Zr-2Si-B e Ti-6Zr-6Si-3B (%at.) tratadas termicamente por 4h à 1100° apresentaram matrizes de Ti- α com precipitados de TiB e Ti₃Si, enquanto a liga Ti-6Zr-10Si-5B também tratada apresentou uma matriz bifásica de Ti- α e Ti₃Si, além de precipitados dispersos de TiB. Em detrimento à formação de Ti₆Si₂B, o Zr foi preferencialmente dissolvido na fase Ti₃Si.

2.4 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DE LIGAS DE TITÂNIO

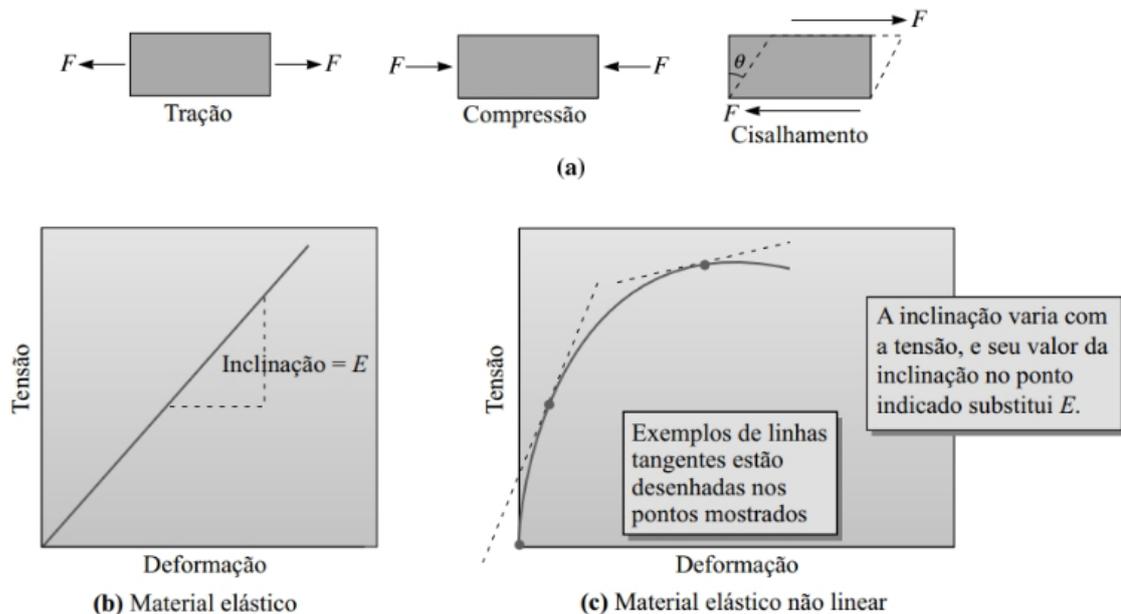
Um dos fatores de grande importância tecnológica são as propriedades mecânicas de um material. Para uma dada aplicação, é fundamental que o material apresente um conjunto de propriedades adequadas. Em uma produção de aviões, por exemplo, é necessário que as ligas metálicas sejam leves, resistentes e capazes de suportar cargas mecânicas cíclicas durante longos períodos de tempo. É de grande importância conhecer e estudar as propriedades mecânicas para ser possível selecionar um material compatível com as especificações de projeto e as condições de serviço que seja submetido (ASKELAND; PHULÉ, 2019).

Essas propriedades variam de acordo com cada material e da rota de processamento adotados. No caso da resistência mecânica e ductilidade dos materiais metálicos, por exemplo, irão depender diretamente da composição química, estrutura cristalina, e de defeitos planares como contornos de grãos (ASKELAND; PHULÉ, 2019).

Em função da solicitação mecânica, diferentes tipos de esforços internos de tração, compressão, cisalhamento e/ou torção podem ser gerados, e suas propriedades mecânicas precisam ser determinadas, dentre elas o módulo de elasticidade (E). Assim, torna-se necessária a realização desses ensaios mecânicos, a partir dos quais obtemos curvas de tensão *versus* deformação de cada material (CALLISTER, 2002), sendo essa propriedade é obtida a partir da região inicial da curva que apresenta um comportamento linear elástico, onde a Lei de *Hooke* pode

ser aplicada, conforme ilustrado na figura 7a e 7b. Procedimentos para seu cálculo a partir de materiais que experimentam um comportamento não linear podem ser também realizados, como está indicado na figura 7c (CALLISTER, 2002).

Figura 7- Diferentes tipos de esforços e determinação do módulo de elasticidade para material elástico linear e não linear



Fonte: Askeland e Phulé (2019, p 179).

Legenda: (a) Tensões de tração, de compressão e de cisalhamento. F é a força aplicada.

(b) Determinação do módulo de elasticidade para um material com comportamento linear elástico.

(c) Determinação do módulo de elasticidade para materiais com comportamento não linear, a partir do método de deformação residual de 0,2%.

De acordo com Askeland e Phulé (2019), o módulo de elasticidade consiste em uma propriedade elástica relacionada com as energias de ligação atômicas. Por esse motivo, em materiais metálicos, é considerada uma propriedade insensível à microestrutura e irá depender de fatores como a direção cristalográfica, ou seja, as características microestruturais, como o tamanho de grão, terão pequena influência sobre essa propriedade.

Essa propriedade é de extrema importância da escolha de um material para a aplicação em produção de próteses e dispositivos médicos e odontológicos que necessitam de integração óssea. Neste contexto, o titânio e suas ligas vêm sendo

largamente utilizados nessa área devido ao seu baixo módulo de elasticidade (GRANDINI *et al*, 2006).

Alguns valores de Módulo de Elasticidade do titânio comercialmente puro (Ti-CP) e de ligas de titânio estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Valores do Módulo de Elasticidade para Ti-CP e algumas ligas

| Material | E (GPa) |
|------------------------|----------------|
| Ti-CP | 105 |
| Ti-6Al-4V | 110 |
| Ti-13N-13Zr | 79 |
| Ti-35Nb-7Zr-5Ta | 55 |

Fonte: Adaptado de Long; Rack (1998)

Outras técnicas são também utilizadas para a determinação do módulo de elasticidade de diferentes materiais, dentre as quais se destacam os ensaios de emissão de impulsos e os ensaios de nanoindentação, o qual foi utilizado para a determinação em ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B.

Além do uso de ensaios de tração para a caracterização do comportamento mecânico de materiais, habitualmente usam-se os ensaios de dureza. A vantagem do ensaio de dureza sobre ao de tração é que consiste em um ensaio não destrutivo e simplista, enquanto no de tração, além de destrutivo, requer uma produção de corpos de prova com geometria e tamanhos específicos, o que pode limitar a realização de tais estudos (FERNANDES *et al*, 2010).

A dureza é considerada como uma medida qualitativa da resistência de um material. É bastante utilizada para comparações entre materiais e também correlação com outras propriedades dos materiais (ASKELAND; PHULÉ, 2019). Consiste na aplicação de uma carga em um indentador que atua sobre o material por um intervalo de tempo predefinido, após o qual a carga é removida, tornando possível a medição do tamanho da indentação residual. A determinação da dureza é definida pela razão entre a carga aplicada e a área de indentação residual (FERNANDES *et al*, 2010).

Existem diversos tipos de ensaios que podem produzir indentações com dimensões na ordem de milímetros ou microns, com tipos de penetradores diferentes (ASKELAND; PHULÉ, 2019). Na Tabela 5, a seguir, podem ser observados alguns tipos, suas condições e aplicações usuais.

Tabela 5- Tipos de ensaios de dureza, suas condições específicas e aplicações típicas

| Ensaio | Penetrador | Carga Máxima | Aplicação |
|-------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Brinell | Esfera de 10 mm | 3000 kg | Ferro fundido e aço |
| Brinell | Esfera de 10 mm | 500 kg | Ligas não ferrosas |
| Rockwell A | Cone de diamante | 60kg | Materiais muito duros |
| Rockwell B | Esfera de 16 mm | 100 kg | Latão, aço de baixa resistência |
| Rockwell C | Cone de diamante | 150kg | Aço de alta resistência |
| Rockwell D | Cone de diamante | 100kg | Aço de alta resistência |
| Rockwell E | Esfera de 32 mm | 100kg | Materiais muito macios |
| Rockwell F | Esfera de 16 mm | 60kg | Alumínio, materiais macios |
| Vickers | Pirâmide quadrada de diamante | 10kg | Todos os materiais |
| Knoop | Pirâmide alongada de diamante | 500g | Todos os materiais |

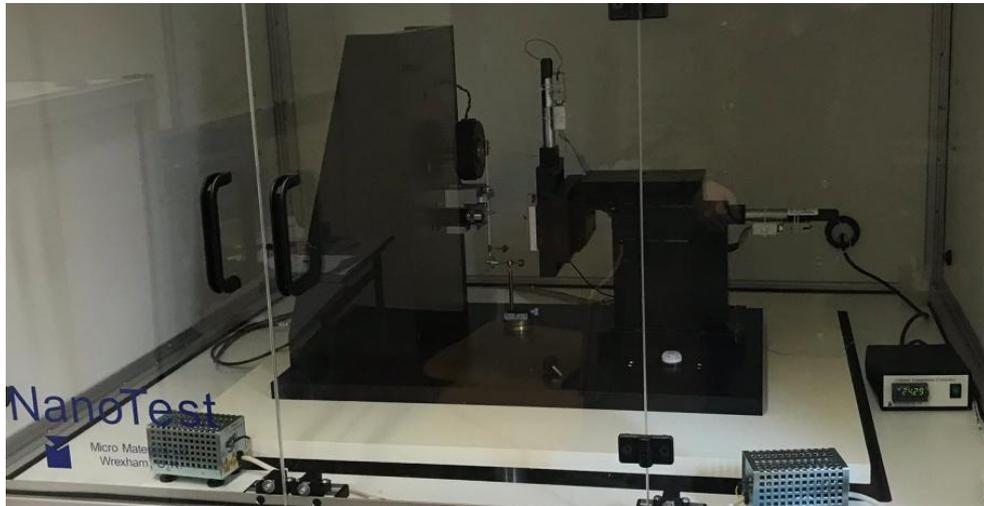
Fonte: Askeland; Phulé (2019, p 175).

Além das medidas obtidas a partir de indentações com escalas macro ou micro, é possível ser feito o ensaio de dureza obtendo-as com dimensões nanométricas, o qual se denomina ensaio de nanoindentação. Nas medidas de dureza, a carga é medida como função das diagonais formadas na impressão da indentação. Na nanoindentação, a carga imposta é uma função da profundidade de indentação (h). Essa mudança traz uma diminuição muito grande do erro associado a cada medida.

Para a nanoindentação é utilizado como indentador uma pequena ponta de um diamante (ASKELAND; PHULÉ, 2019). Esta técnica é valorizada devido à elevada precisão no posicionamento da indentação, o que permite medidas dentro de grãos selecionados de um material e medidas de propriedades das fases constituintes individuais de microestruturas complexas. Por esse método, obtêm-se medidas de dureza e também do módulo de elasticidade (FERNANDES *et al*, 2010).

Os ensaios são realizados em um equipamento chamado nanoindentador, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8- Nanoindentador localizado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

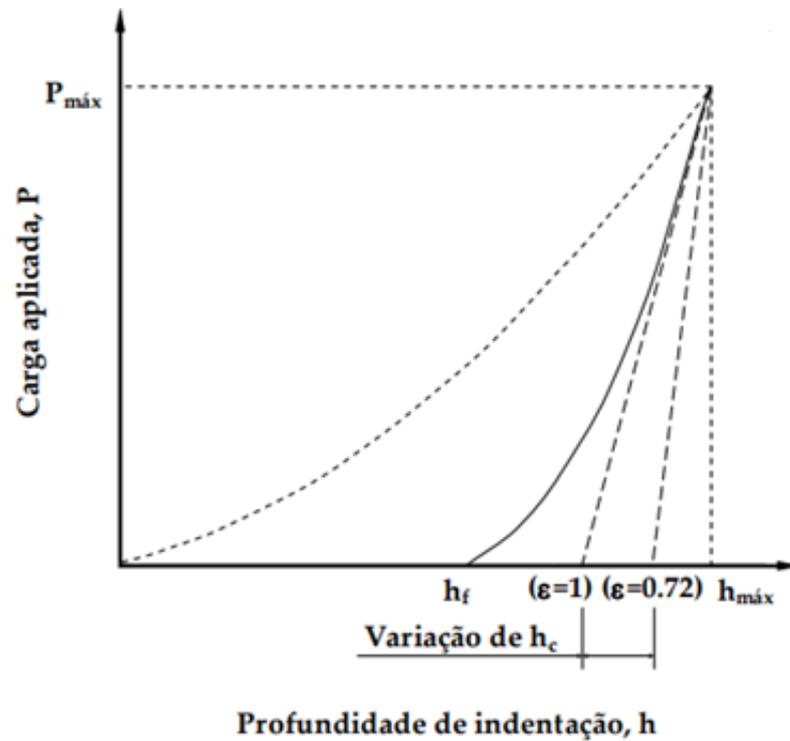


Fonte: Autor (2020).

Em geral, são utilizadas unidades de GPa. Na nanoindentação uma carga é sobreposta à carga total da amostra e a amostra é descarregada elasticamente de modo contínuo, à medida que a carga total aumenta. A partir disso, consegue-se realizar medições sucessivas do módulo de elasticidade e dureza como uma função da profundidade de indentação. Normalmente se define a média dos resultados de múltiplas indentações a fim de aumentar a precisão. (ASKELAND; PHULÉ, 2019).

Acoplado ao nanoindentador há um programa de computador que possibilita a obtenção de uma curva de carga-descarregamento ou curva de indentação. Na Figura 9, observamos o formato da curva, que indica a evolução da carga aplicada com a profundidade de indentação. Existe um ponto máximo de carga aplicada e profundidade de indentação, que precede a etapa de descarregamento. (FERNANDES *et al*, 2010).

Figura 9- Representação esquemática de uma curva de indentação típica



Fonte: Fernandes *et al.* (2010, p 07).

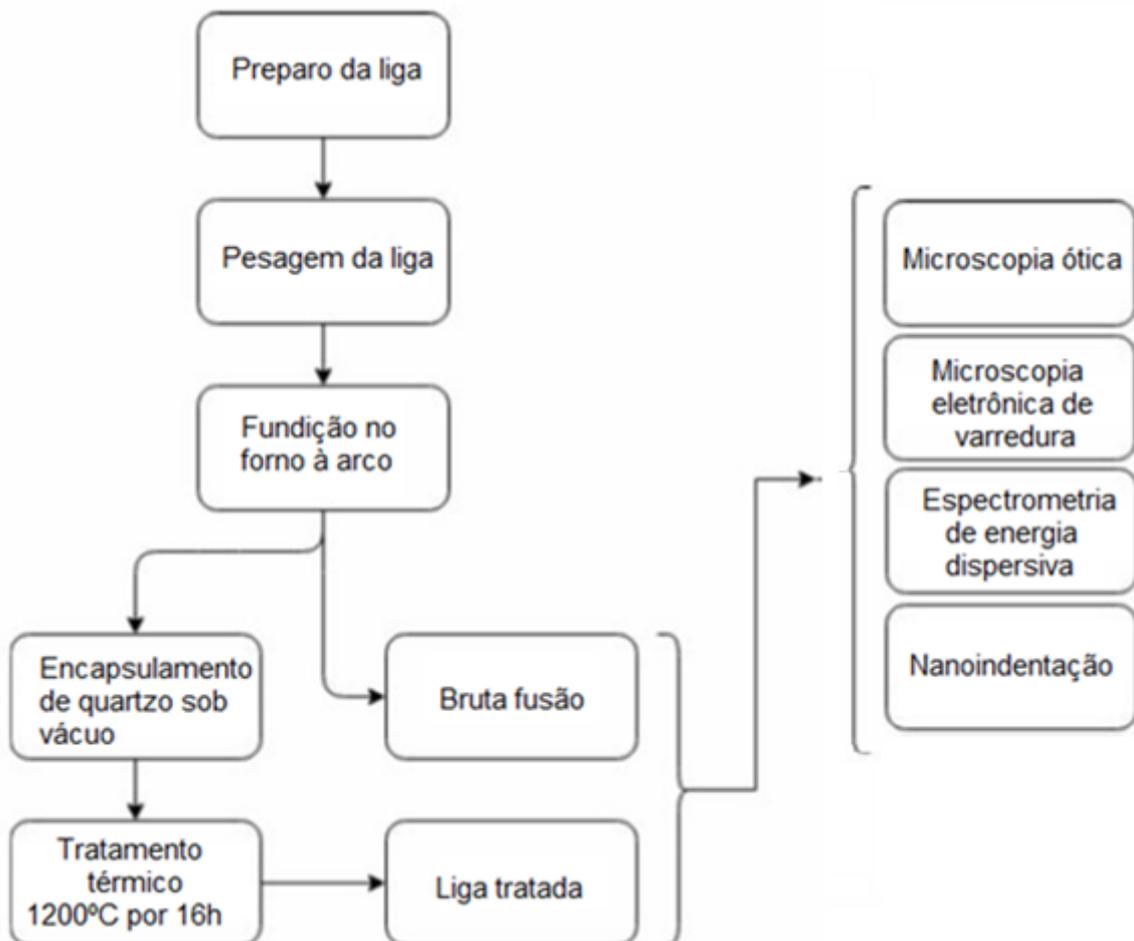
Não foram encontradas na literatura informações sobre as propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade reduzido de ligas Ti-Si-B baseadas no composto Ti_6Si_2B .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho visou à determinação da dureza e módulo de elasticidade reduzido pela técnica de nanoindentação de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B no estado bruto de solidificação e tratadas termicamente.

A Figura 10 mostra o fluxograma com as etapas desenvolvidas para a realização deste estudo.

Figura 10- Fluxograma da metodologia adotada



Fonte: Autor (2020).

3.1 PROCESSAMENTO DAS LIGAS

As ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B foram produzidas a partir de matérias-primas de alta pureza: Ti (>99,7%-massa), Zr (min. 99,7%-massa), Si (99,999%-massa) e B (99,5%-massa). As composições nominais (%at) das ligas utilizadas neste trabalho foram: (1) 97Ti-2Si-B; (2) 91Ti-6Si-3B; (3) 85Ti-10Si-5B; (4) 95Ti-2Zr-2Si-B; (5) 89Ti-2Zr-6Si-3B; (6) 83Ti-2Zr-10Si-5B. De acordo com a seção isotérmica do sistema Ti-Si-B, as composições químicas das ligas ternárias adotadas estão localizadas na região bifásica de Ti+Ti₆Si₂B, enquanto que a adição de 2 %-at. Zr foi adotado para viabilizar a formação de Ti₆Si₂B em ligas tratadas termicamente, tendo em vista que quantidades maiores tendem a favorecer a formação da fase Ti₃Si, ao invés da fase ternária (BERTOLI *et al.*, 2018).

Após pesagem na composição requerida, as ligas ternárias e quaternárias foram produzidas por fusão a arco sob atmosfera de argônio em um forno que utiliza um cadinho de cobre refrigerado com água, um eletrodo de tungstênio não consumível e um *getter* de titânio. Após cada etapa de fusão, o lingote era resfriado e virado, sendo o processo repetido por três vezes para garantir a homogeneidade química da liga. Para cada composição, foram fundidos quatro lingotes de 10g que, ao final, foram refundidos em um lingote com 40g. Para controle, as perdas de massa de cada lingote após a fusão foram monitoradas. Esta etapa foi realizada em equipamento localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP).

Foram retiradas amostras da superfície de cada um desses lingotes para a caracterização microestrutural das ligas no estado bruto de fusão e para os ensaios de nanoindentação dinâmica.

Após a fusão, os lingotes foram encapsulados em tubos de quartzo sob vácuo, etapa realizada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP). Em sequência ao encapsulamento, foram submetidos a tratamento térmico a temperatura de 1200°C por 16h no forno EDG modelo F1800, localizado no LabMat na UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas. Análogo às ligas no estado bruto de fusão, foram retiradas amostras para a caracterização microestrutural e para o ensaio de nanoindentação.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B foi conduzida com o auxílio de técnicas de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)/espectrometria de energia dispersiva (EDS). As amostras foram embutidas a quente e preparadas de acordo com técnicas convencionais de metalografia, ou seja, lixamento com o uso de lixas de SiC (220, 400, 600, 1500 e 2000 mesh) e polimento com alumina (0,5 μ m) e de solução de sílica coloidal (OPS). Para revelação das fases na microestrutura, foi realizado o ataque químico por aproximadamente 5 segundos, utilizando uma solução ácida (proporção HNO₃:HF de 3:1).

Imagens de microscopia ótica foram feitas no microscópio ótico marca Zeiss, modelo Axio Scope, acoplado à câmera de vídeo AxioCam e localizado no Instituto Federal de São Paulo, *Campus* São João da Boa Vista.

As análises de MEV e EDS foram feitas em equipamento marca HITACHI modelo TM 3000 disponível na Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR - EEL-USP), sendo utilizados detectores de elétrons retroespalhados e padrões internos (Ti, Zr, Si e B) para a obtenção de imagens e a determinação dos teores das fases formadas nas ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B no estado bruto de solidificação e após o tratamento térmico.

3.3 ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO

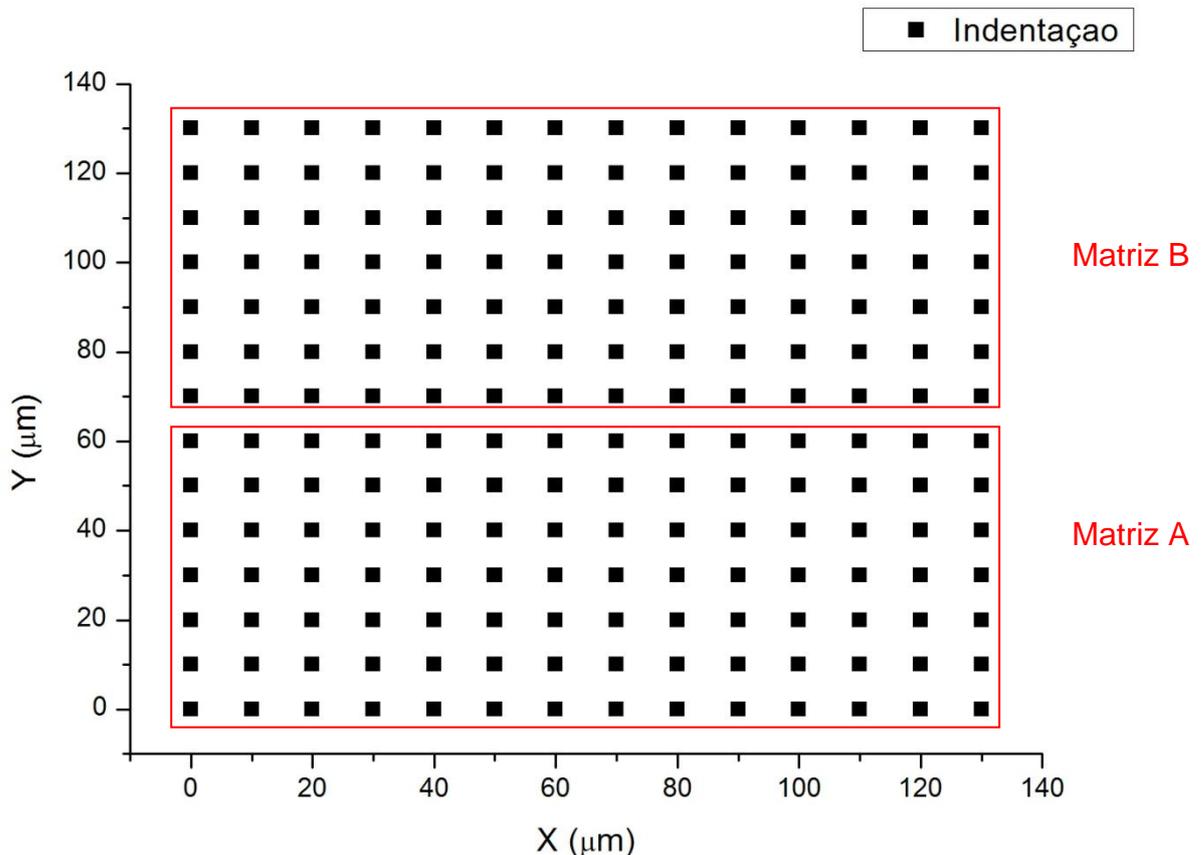
Os ensaios de nanoindentação foram realizados em um nanoindentador com indentador de diamante Berkovich localizado no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra de Portugal (DEM-FCTUC).

Para a realização dos ensaios de nanoindentação dinâmica, a superfície das amostras das ligas ternárias e quaternárias foram devidamente preparadas a partir das técnicas metalográficas descritas, mantendo-as planas e com rugosidade baixa.

Para a realização das medidas de dureza e do módulo de elasticidade reduzido, foram definidas duas matrizes de indentação com 7 linhas e 14 colunas (98 medições cada matriz), totalizando 196 valores de dureza. A distância entre linhas e colunas foi de 10 μ m. Os ensaios foram realizados até uma carga máxima de

10 mN. A Figura 11 ilustra como foram feitas as indentações. Para as análises gráficas que serão discutidas nas próximas seções, foram desconsideradas a distância de 20 μm que separava as matrizes A e B.

Figura 11- Representação gráfica das matrizes de indentação utilizadas neste trabalho



Fonte: Autor (2020).

Para o cálculo da dureza média de cada uma das ligas, foi necessário determinar a porcentagem volumétrica das fases presentes a partir de estereologia quantitativa, utilizando o software ImageJ.

Foram utilizadas imagens obtidas por microscopia ótica, com objetiva de 50x de magnitude, em 12 áreas diferentes e calculou-se a média e o desvio entre os valores, segundo a norma ASTM E562 (2002).

Conhecendo a dureza de cada fase e a porcentagem volumétrica, calculou-se a dureza média de cada liga a partir do somatório do produto entre $Dureza_{(Ti)} \times (\% - vol)_{Ti} + Dureza_{(precipitados)} \times (\% - vol)_{precipitados}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FUSÃO A ARCO DAS LIGAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS

Durante a etapa de fusão das ligas de Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B, ocorreram alguns espirros de material para fora do cadinho, e as variações das massas foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 6. Os resultados indicaram que as perdas de massas foram inferiores a 0,33% e, portanto, as composições químicas nominais das ligas foram consideradas nesse estudo.

Tabela 6- Composição química nominal (%-at.) das ligas de Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B e as respectivas perdas de massa (%) ocorridas durante a fusão a arco

| Liga | Ti (%-at.) | Zr (%-at.) | Si (%-at.) | B (%-at.) | Perda de Massa (%) |
|------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----------------------|
| 1 | 97 | 0 | 2 | 1 | 0,0860 |
| 2 | 91 | 0 | 6 | 3 | 0,1765 |
| 3 | 85 | 0 | 10 | 5 | 0,2545 |
| 4 | 95 | 2 | 2 | 1 | 0,1517 |
| 5 | 89 | 2 | 6 | 3 | 0,1077 |
| 6 | 83 | 2 | 10 | 5 | 0,3280 |

Fonte: Autor (2020).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Liga Ti-2Si-B

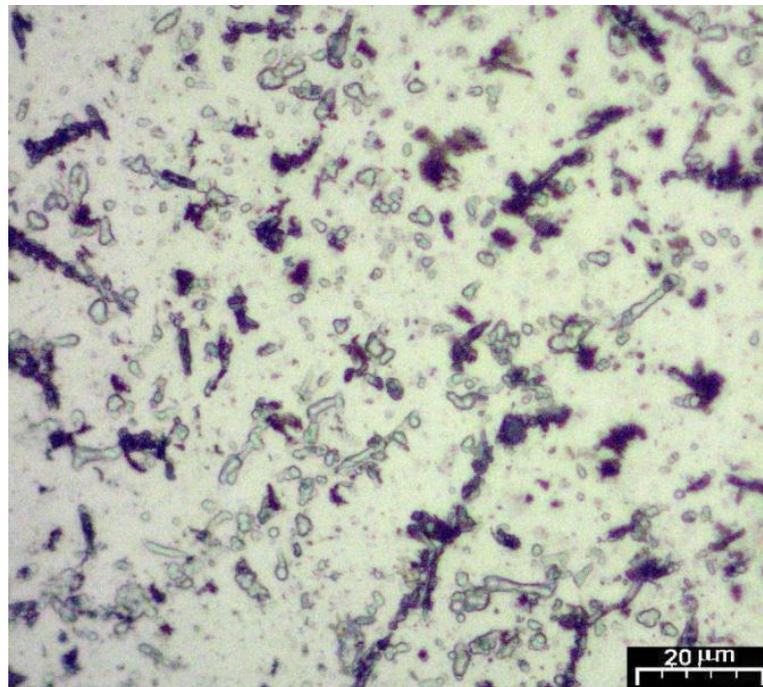
As Figuras 12 e 13 apresentam as micrografias da liga Ti-2Si-B no estado bruto de fusão obtidas por MO e MEV, respectivamente. Nesta condição, foi observada uma microestrutura dendrítica, com duas regiões de diferentes

contrastes. Para a identificação destas regiões, foram feitas três medidas de espectrometria por dispersão de energia (EDS) em cada uma delas com tempo de aquisição de 3 segundos, na tentativa de evitar interações com regiões próximas à região medida.

Os resultados indicaram que a liga é formada por uma matriz de Ti- α com precipitados de TiB. De acordo com os resultados de EDS apresentados na Tabela 7, a fase Ti- α dissolveu teores de 1,7-1,9 %at. de Si, enquanto a fase TiB dissolveu teores de 0,7-1,1%at.

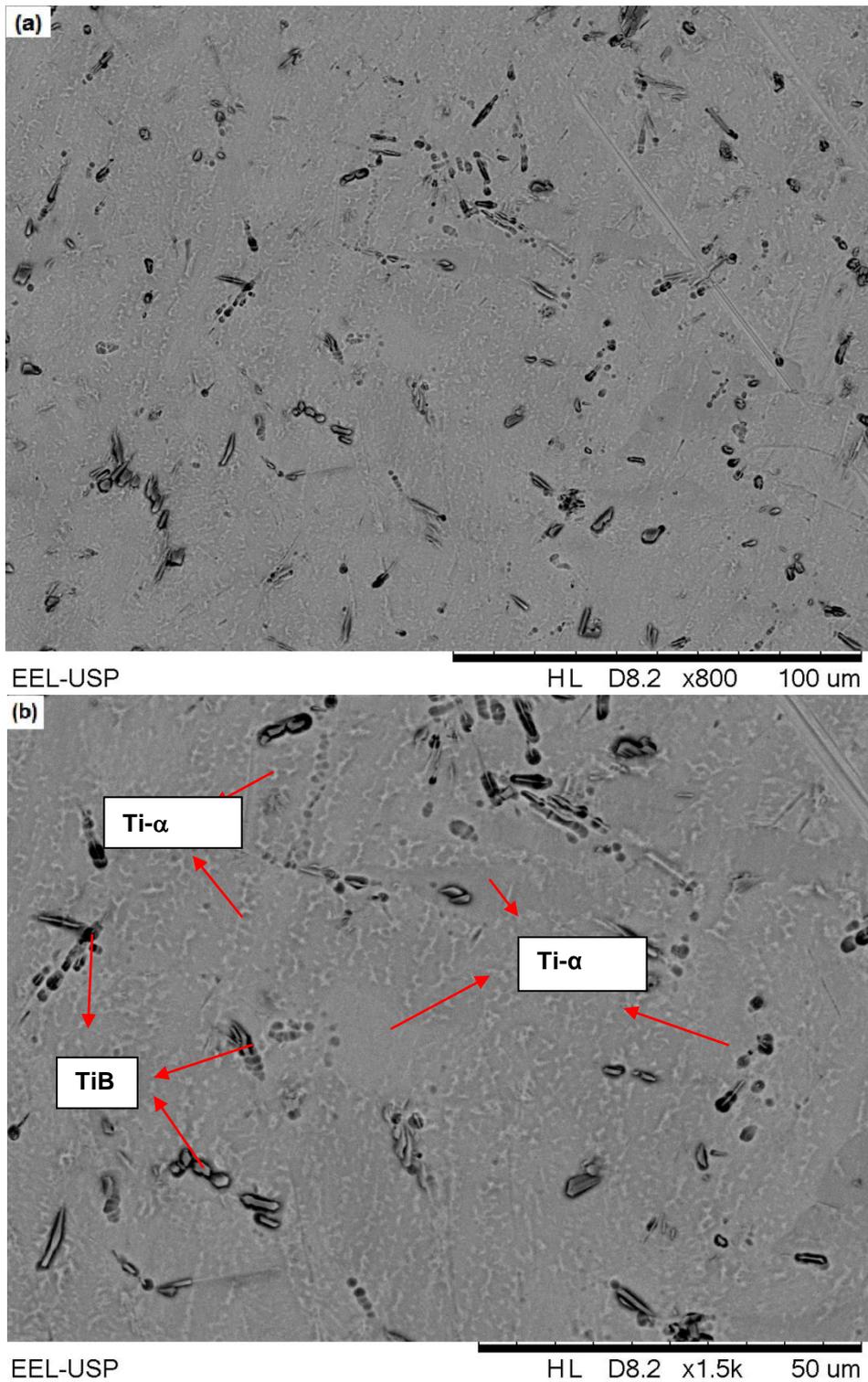
Na matriz de Ti- α , nota-se regiões cinzas e outras mais claras. A formação desse contraste ocorre devido à estrutura dendrítica que se forma normalmente durante a solidificação da liga, devido à interface sólido-líquido. As regiões mais claras são regiões com um peso atômico maior, enquanto as regiões mais escuras são mais leves, correspondendo a regiões da matriz com maiores teores de Si.

Figura 12- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Si-B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Figura 13- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Si-B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

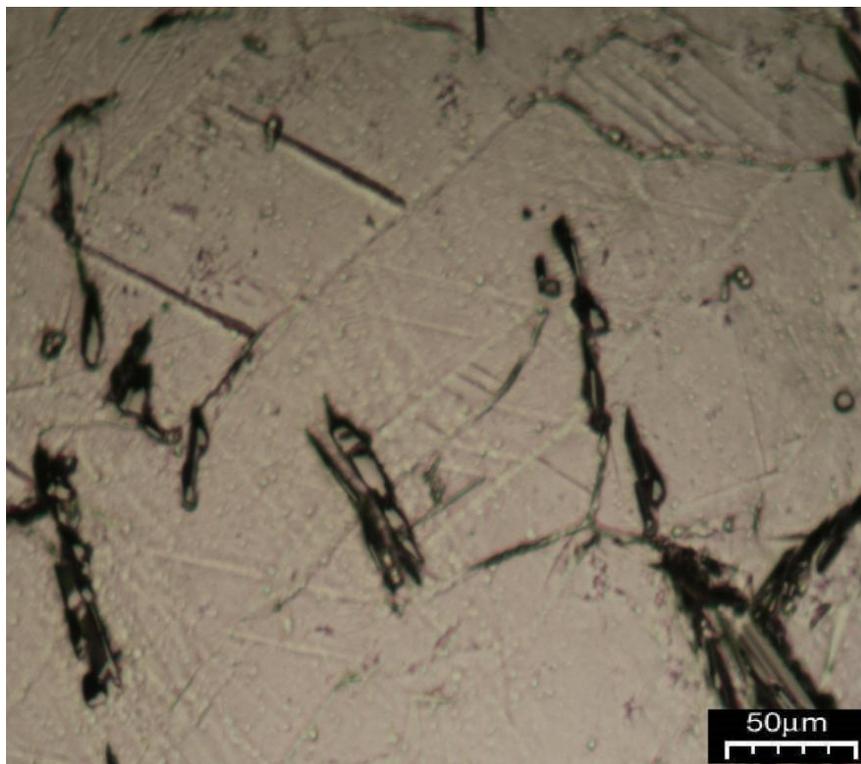
Tabela 7- Porcentagem atômica de Ti e Si em cada fase identificada

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) |
|--------------|-------------|-----------|
| Ti- α | 98 - 98,7 | 1,7 – 2,5 |
| TiB | 99,3 - 98,9 | 0,7 – 1,1 |

Fonte: Autor (2020).

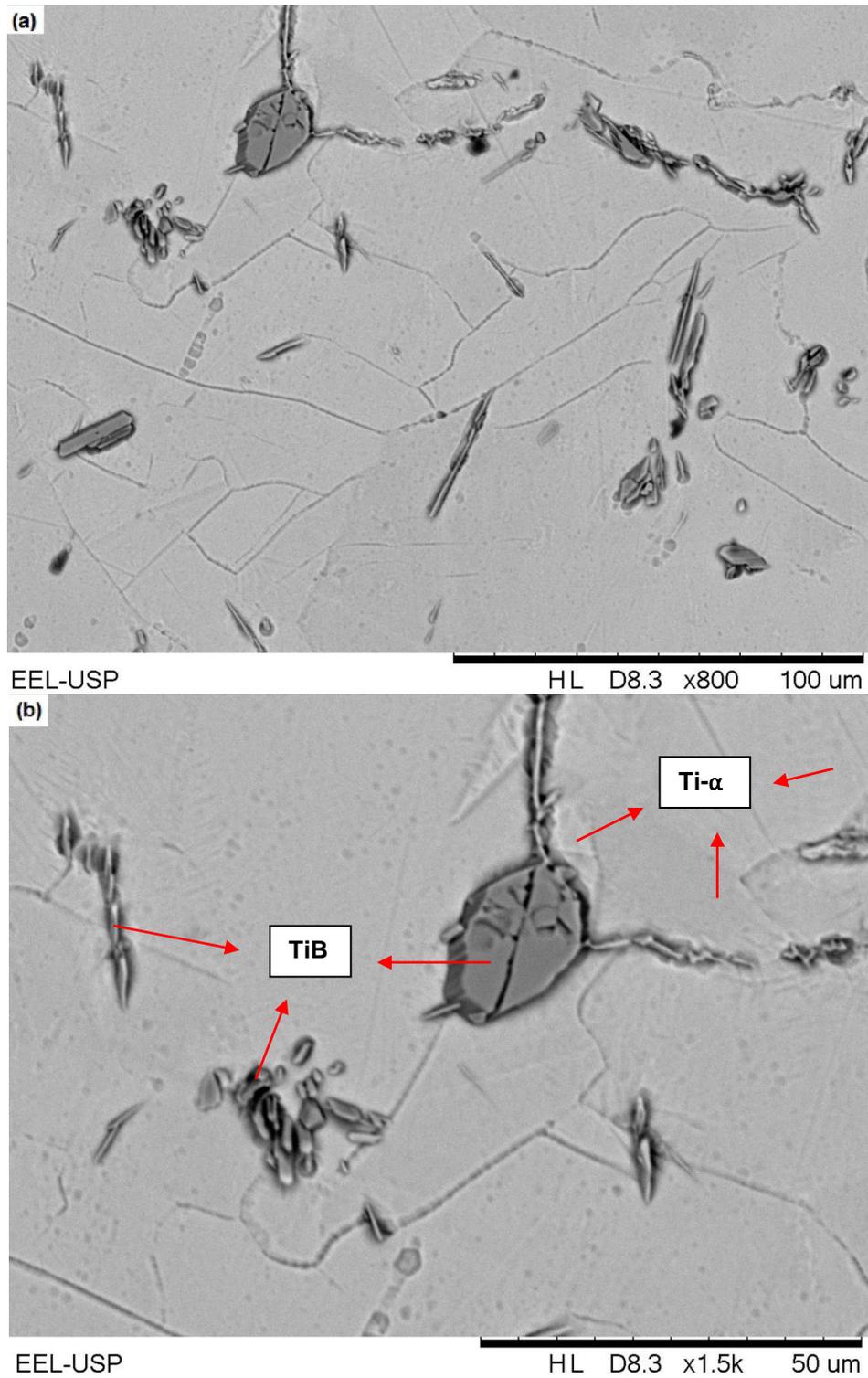
As micrografias de MO e MEV da liga Ti-2Si-1B após tratamento térmico à 1200°C por 16 h estão mostradas nas Figuras 14 e 15, respectivamente, enquanto que a Tabela 8 apresenta os resultados de EDS das fases encontradas nas microestruturas da liga em ambas condições. Pode ser notada a presença de precipitados de TiB maiores após tratamento térmico, devido a sua coalescência favorecida pela difusão atômica. De acordo com os resultados de EDS, o TiB apresentou teores de 0,2 – 0,7 %-at. de Si, numa faixa menor do que no estado bruto de fusão, que era de 0,7 – 1,1 %at. Nesta condição, a fase Ti- α apresentou solubilidade de até 2,5 %-at.

Figura 14- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Si-B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Figura 15- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Si-B após tratamento



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 8- Porcentagem atômica dos elementos Ti e Si em cada fase identificada

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) |
|--------------|-------------|-----------|
| Ti- α | 97,5 – 98,2 | 1,6 – 2,5 |
| TiB | 99,8 – 99,3 | 0,2 – 0,7 |

Fonte: Autor (2020).

4.2.2 Liga Ti-6Si-3B

As Figuras 16 e 17 mostram as imagens de MO e MEV da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão. A microestrutura da liga indica a presença de uma matriz de Ti- α contendo precipitados de TiB e regiões eutéticas. Durante a solidificação da liga, duas regiões eutéticas são relatadas após a precipitação primária de Ti- α : (i) $L \leftrightarrow Ti + TiB$ seguido de (ii) $L \leftrightarrow Ti + Ti_6Si_2B$ (MARCON, 2019).

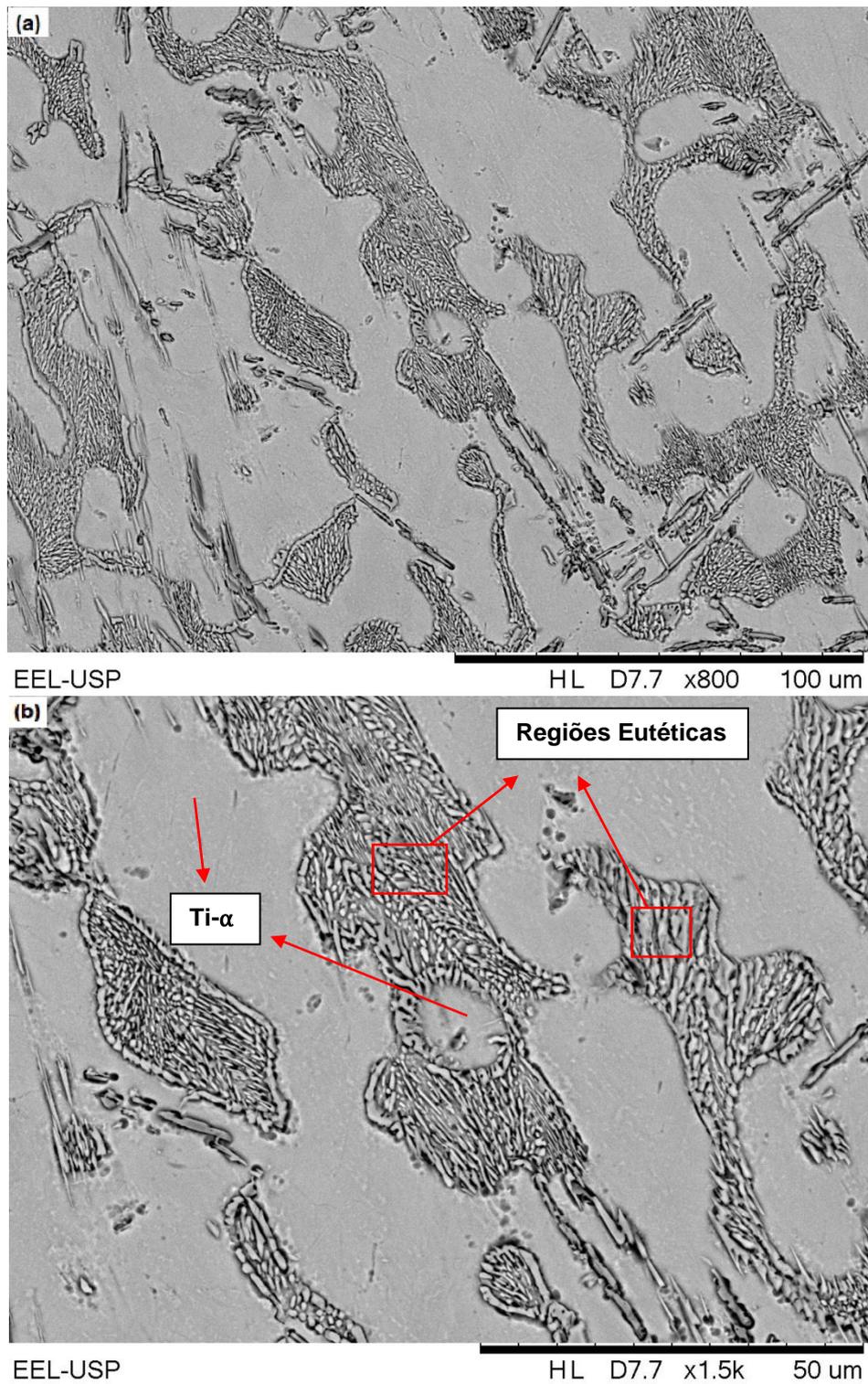
De acordo com os resultados de EDS mostrados na Tabela 9, foi constatado que a matriz de Ti- α dissolveu valores de Si entre 4,0 - 4,7 %-at. A fase TiB apresentou valores entre 2,9 - 3,0 %at de Si. Em regiões eutéticas, foram detectados os teores de Si de 14,1 - 16,5%at, sugerindo que a reação $L \leftrightarrow Ti + Ti_6Si_2B$ foi atingida.

Figura 16- Micrografia obtida por MO da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Figura 17- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

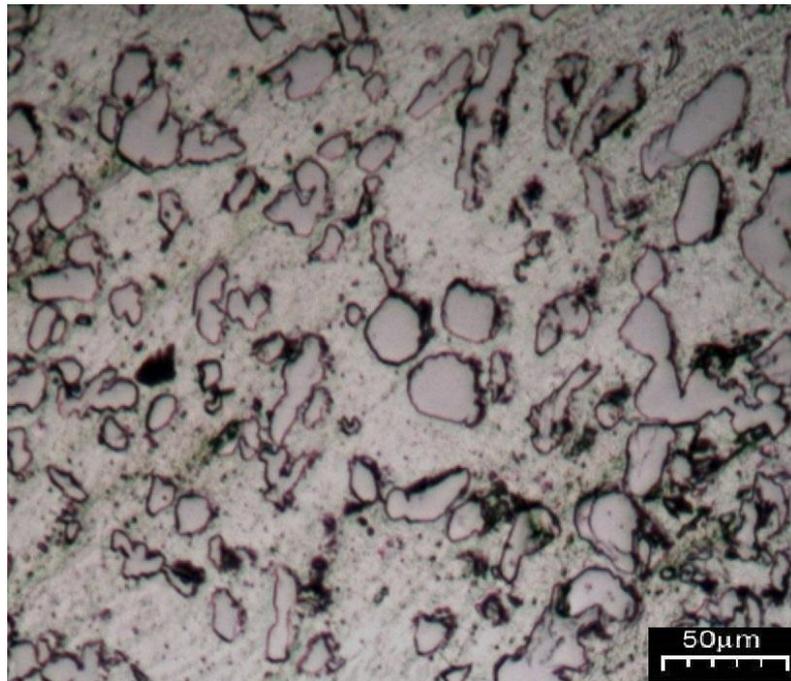
Tabela 9- Porcentagem atômica de Ti e Si em cada fase identificada

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Ti-α | 95,4 - 96,0 | 4,0 - 4,7 |
| TiB | 96,9 - 97,0 | 2,9 - 3,0 |
| Região Eutética | 83,7 – 85,7 | 14,1 - 16,5 |

Fonte: Autor (2020).

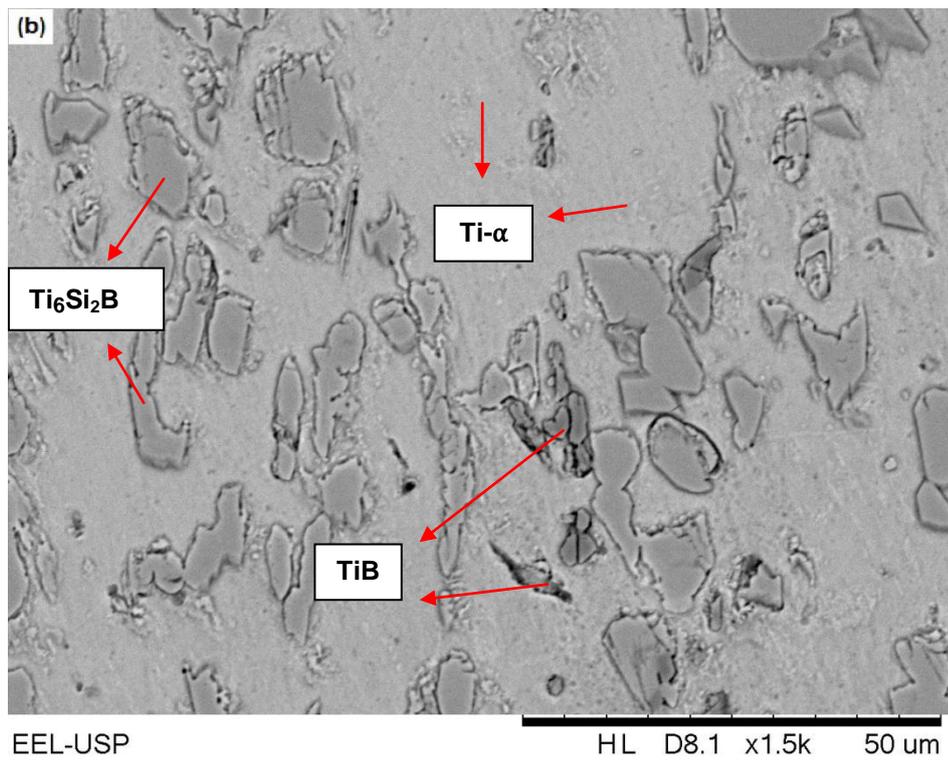
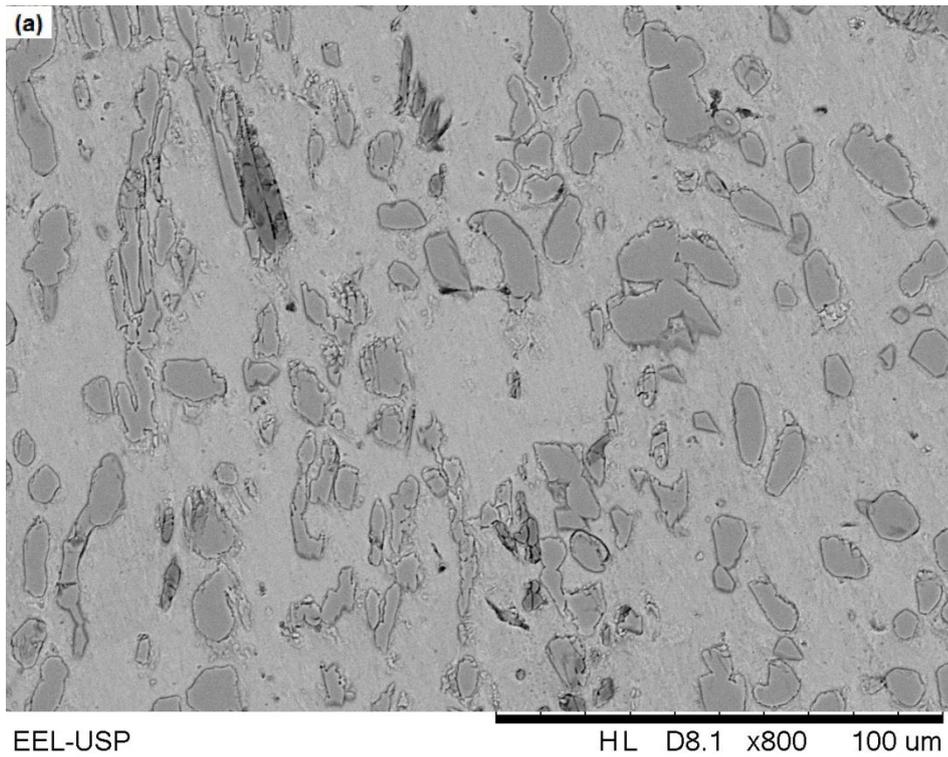
A microestrutura da liga Ti-6Si-3B tratada termicamente está ilustrada nas figuras 18 e 19, as quais foram obtidas por MO e MEV, respectivamente. Pode ser observada a existência de precipitados coalescidos de Ti_6Si_2B e de TiB dispersos na matriz Ti- α . De acordo com os resultados de EDS da Tabela 10, a fase Ti_6Si_2B dissolveu teores de 20,6–21,2 %-at. Si, enquanto que as pequenas regiões de TiB e de Ti- α apresentaram valores de 0,9–1,1 %-at. e 2,6–3,2 %-at, respectivamente.

Figura 18- Micrografia obtida por MO da liga Ti-6Si-3B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Figura 19- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-6Si-3B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 10- Teores de Ti e Si medidos por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Si-3B tratada termicamente

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) |
|--------------------------------------|-------------|-------------|
| Ti-α | 96,7 – 97,4 | 2,6 – 3,2 |
| TiB | 98,9 – 99,1 | 0,9 – 1,1 |
| Ti₆Si₂B | 78,8 – 79,4 | 20,6 – 21,2 |

Fonte: Autor (2020).

4.2.3 Liga Ti-10Si-5B

As imagens de MO e MEV da liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão estão apresentadas nas figuras 20 e 21, respectivamente. A microestrutura da liga indica a presença de uma menor quantidade de matriz Ti- α e maiores quantidades de regiões eutéticas. De acordo com a projeção líquidus do sistema Ti-Si-B (RAMOS, 2004), as regiões eutéticas mais finas são formadas a partir da reação de classe I ($L \leftrightarrow Ti-\alpha + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$). Além disso, uma menor quantidade de precipitados de TiB podem ser também identificados na microestrutura desta liga ternária formada a partir da reação $L \leftrightarrow Ti + TiB$.

Os teores de Si das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão estão apresentados na Tabela 11, os quais foram medidos em análises de EDS. As regiões de Ti- α e TiB apresentaram teores de 4,4–5,7 e 1,5 – 5,3 %-at. Si, respectivamente. Diferentes regiões eutéticas apresentaram teores de Si entre 12,6 e 18,9 %-at., sugerindo que foram atingidas as reações de $L \leftrightarrow Ti + Ti_6Si_2B$ e $L \leftrightarrow Ti + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$ (eutético ternário) durante a solidificação dessa liga. Como esperado, essas regiões são formadas em diferentes temperaturas e, portanto, as regiões mais finas identificadas na microestrutura dessa liga ternária pode ser formada pelas fases Ti- α , Ti₆Si₂B e Ti₅Si₃.

Figura 20- Micrografia obtida por MO da liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão



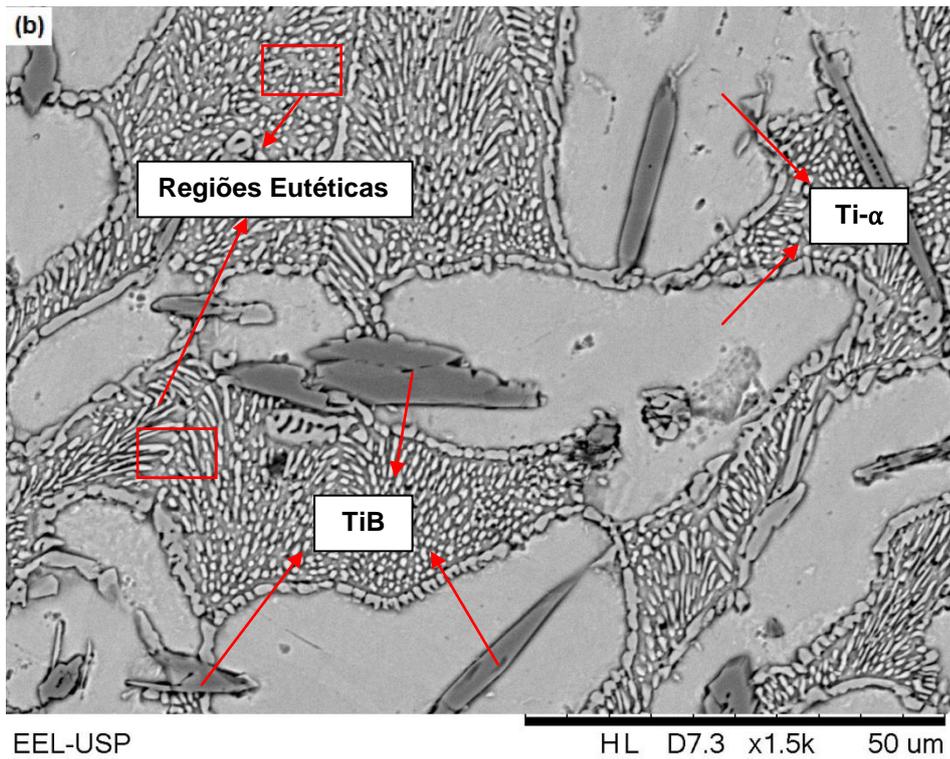
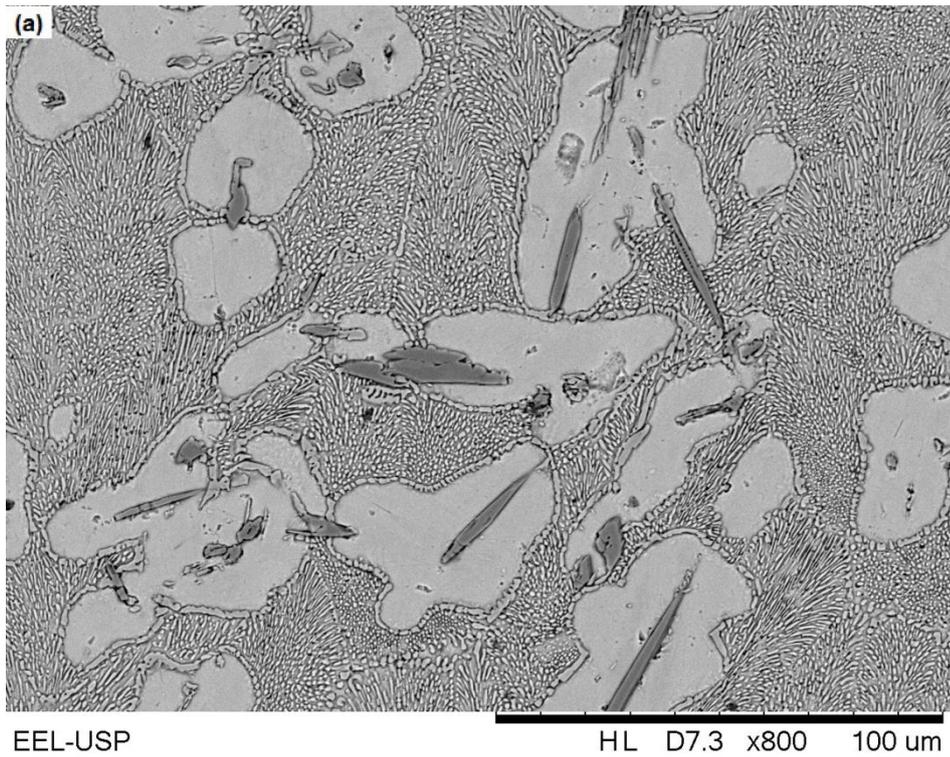
Fonte: Autor (2020).

Tabela 11- Teores de Ti e Si medidos por EDS das fases formadas na liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Ti-α | 94,2 – 95,6 | 4,4 – 5,7 |
| TiB | 94,7 – 98,5 | 1,5 – 5,3 |
| Região Eutética | 81,1 – 87,4 | 12,6 – 18,9 |

Fonte: Autor (2020).

Figura 21- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

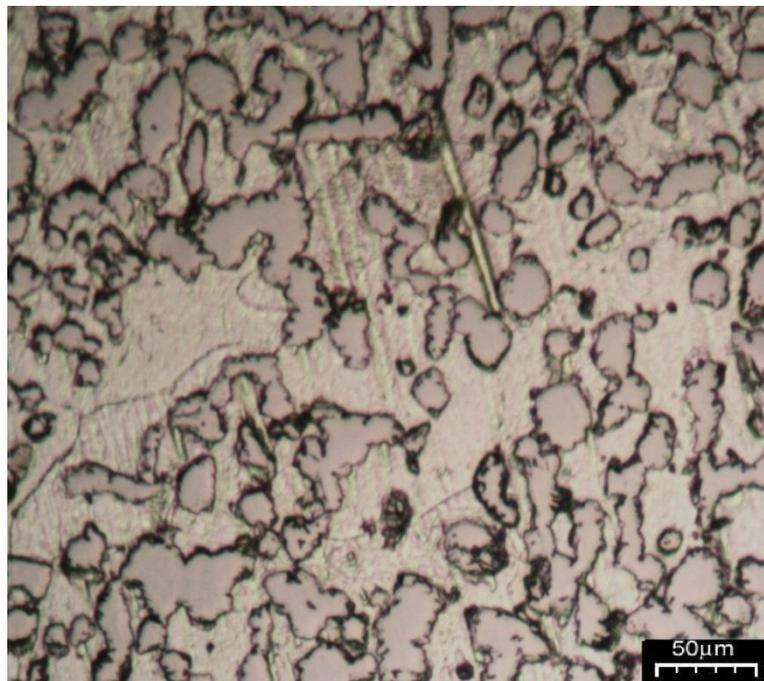
(b) em detalhes.

As micrografias da liga Ti-10Si-5B tratada termicamente obtidas por MO e MEV estão apresentadas nas figuras 22 e 23, respectivamente. Quando comparado

com as ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, pode ser notado o aumento da quantidade de precipitados uniformemente distribuídos de Ti_6Si_2B com morfologia arredondada, além da consequente redução da quantidade de TiB na microestrutura da liga tratada, indicando que o boro foi consumido para a formação da fase ternária. Todavia, a presença de precipitados finos de boretos e silicetos tem facilitado a difusão atômica e formação das fases de equilíbrio.

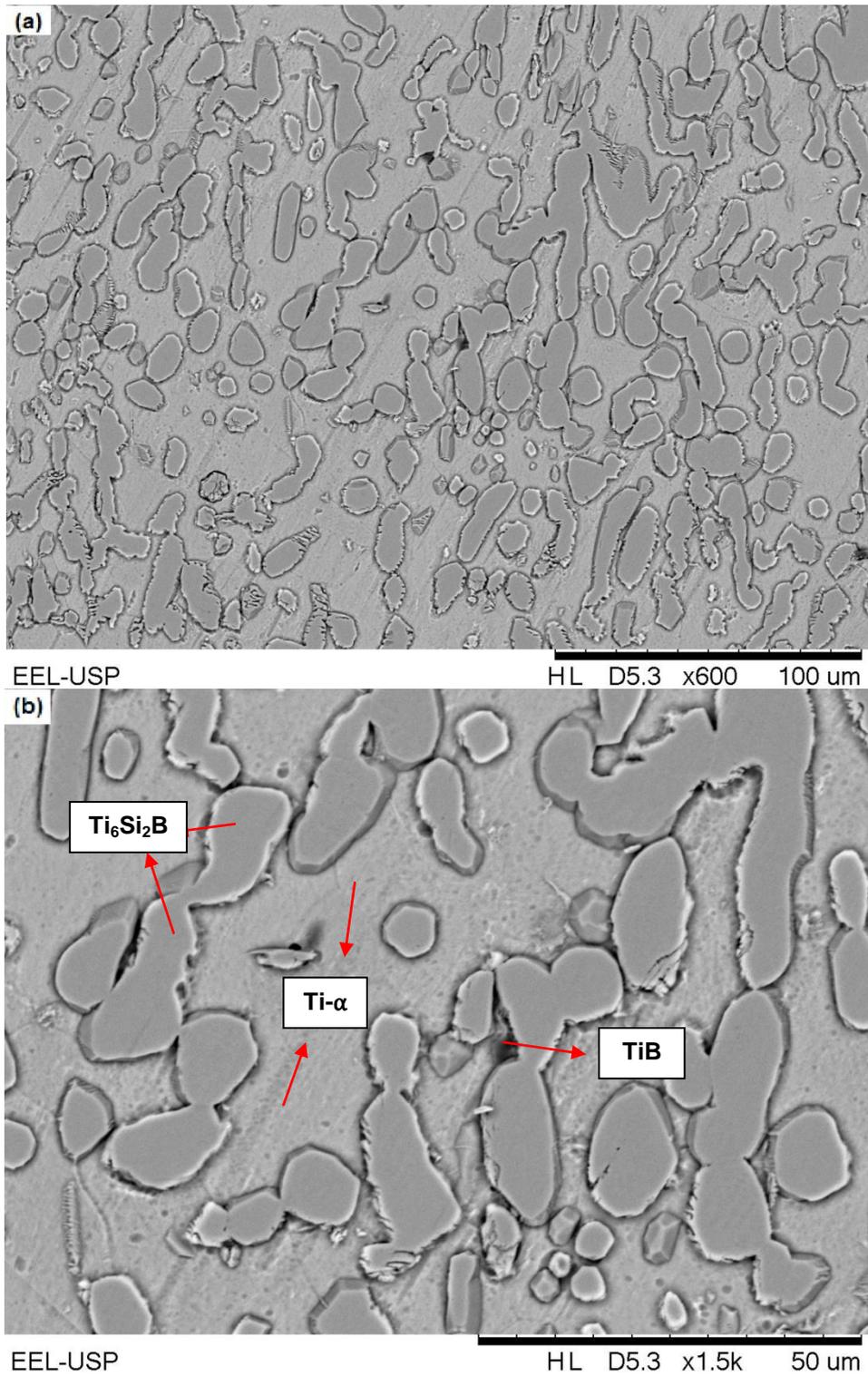
Os teores de Si (%-at.) das fases Ti- α e Ti_6Si_2B estão ilustrados na Tabela 23, os quais ficaram de 3,2-3,8 e 19,6-22,0 %-at., respectivamente.

Figura 22- Micrografia obtida por MO da liga Ti-10Si-5B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Figura 23- Micrografias de MEV da liga Ti-10Si-5B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 12- Teores de Ti e Si (%-at.) das fases formadas na liga Ti-10Si-5B tratada termicamente

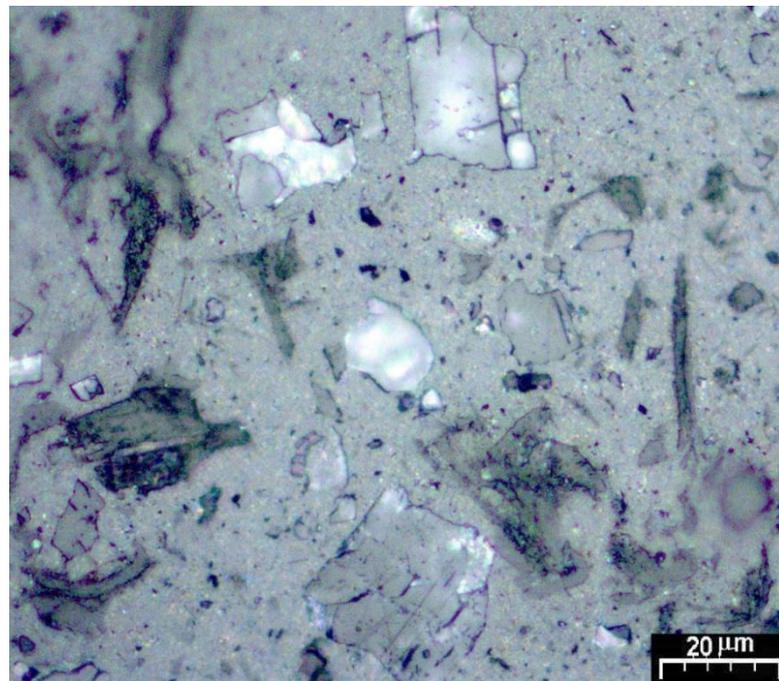
| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) |
|--------------------------------------|-------------|-------------|
| Ti-α | 96,2 – 96,8 | 3,2 – 3,8 |
| Ti₆Si₂B | 78,0 – 80,4 | 19,6 – 22,0 |

Fonte: Autor (2020).

4.2.4 Liga Ti-2Zr-2Si-B

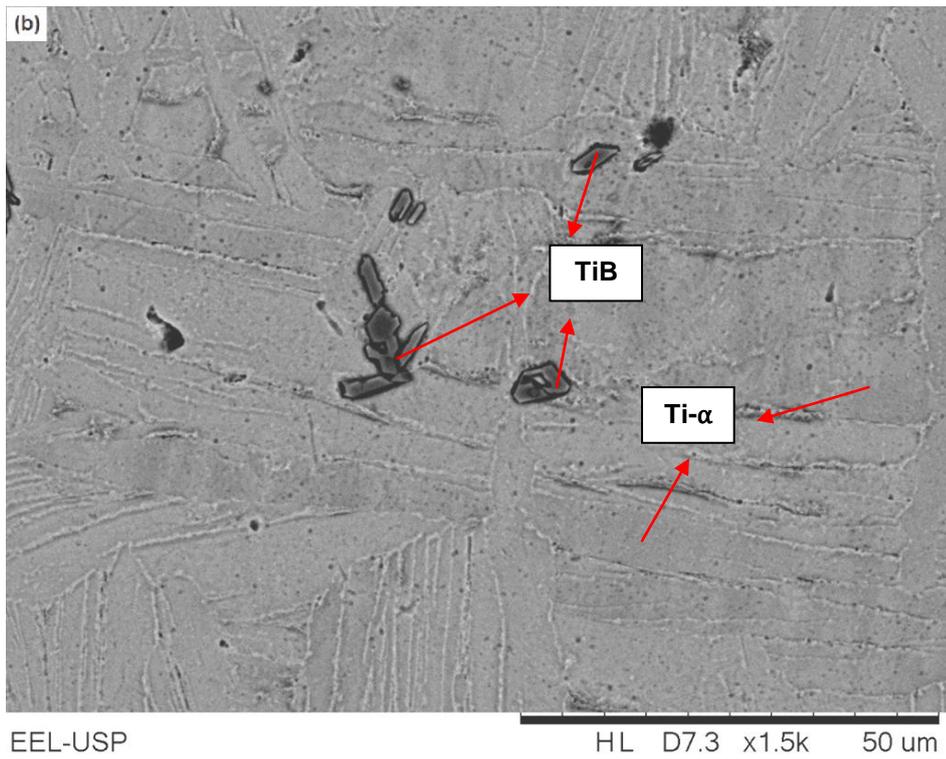
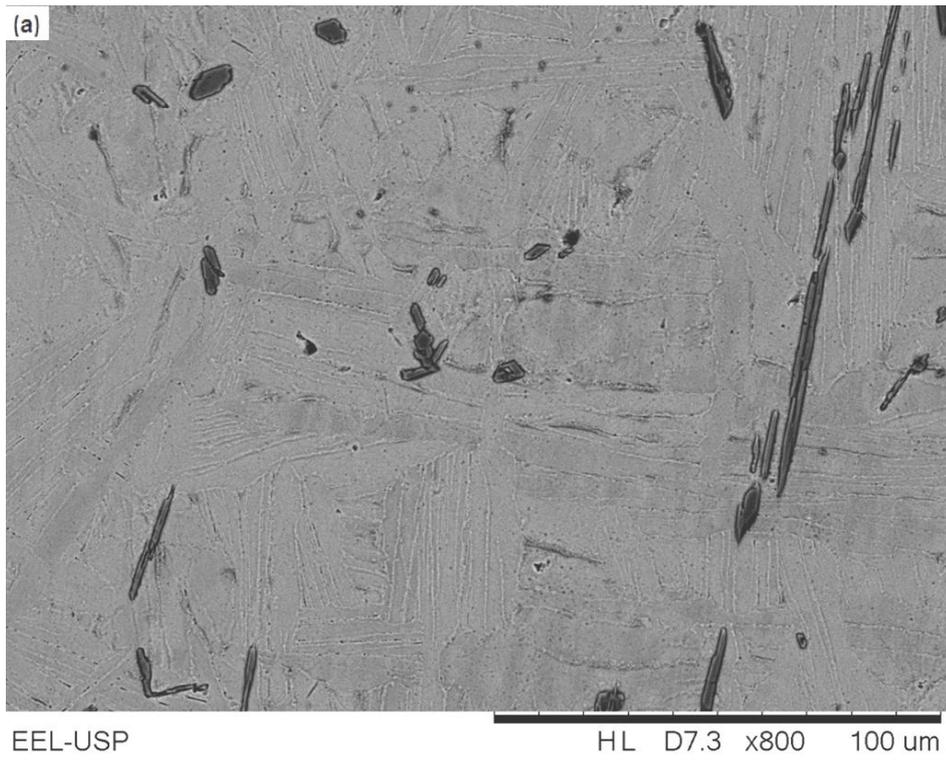
As micrografias de MO e MEV da liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão estão mostradas nas figuras 24 e 25, respectivamente. A microestrutura da liga indica a presença de uma matriz de Ti- α com precipitados de TiB. A Tabela 13 apresenta os teores de Si e Zr do Ti- α e do TiB formados na microestrutura dessa liga quaternária, os quais foram determinados em análises por EDS. A matriz de Ti- α , indicou teores de 1,7–2,3 %-at. Si e 1,8–3,1 %-at. Zr., enquanto que o TiB de 0,4–1,2 %-at. Si e 0,4–0,7 %-at. Zr.

Figura 24- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Figura 25- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 13- Teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-2Si-B no estado bruto de fusão

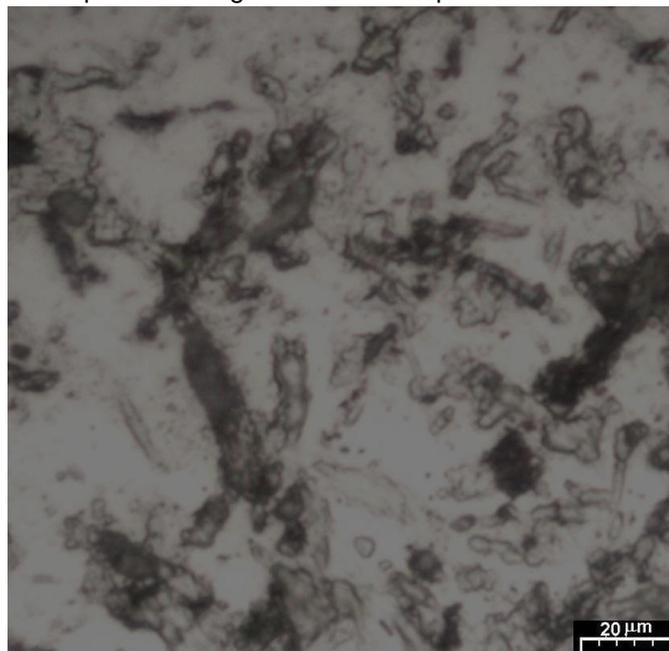
| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) | Zr (%-at) |
|-------------------------------|-------------|-----------|-----------|
| Ti-α | 90,2 – 96,3 | 1,7 – 2,3 | 1,8 – 3,1 |
| TiB | 98,1 – 99,2 | 0,4 – 1,2 | 0,4 – 0,7 |

Fonte: Autor (2020).

As micrografias de MO e de MEV da liga Ti-2Zr-2Si-B tratada termicamente estão apresentadas nas figuras 26 e 27, respectivamente. Além da presença da matriz de Ti- α e precipitados de TiB, pode ser também notado a existência de outros precipitados, o quais estão localizados preferencialmente nos contornos de grão de Ti- α . Além disso, de acordo com os diferentes contrastes nessas imagens de MEV obtidas a partir de detector de elétrons retroespalhados, tais precipitados devem apresentar menor peso atômico médio do que a matriz.

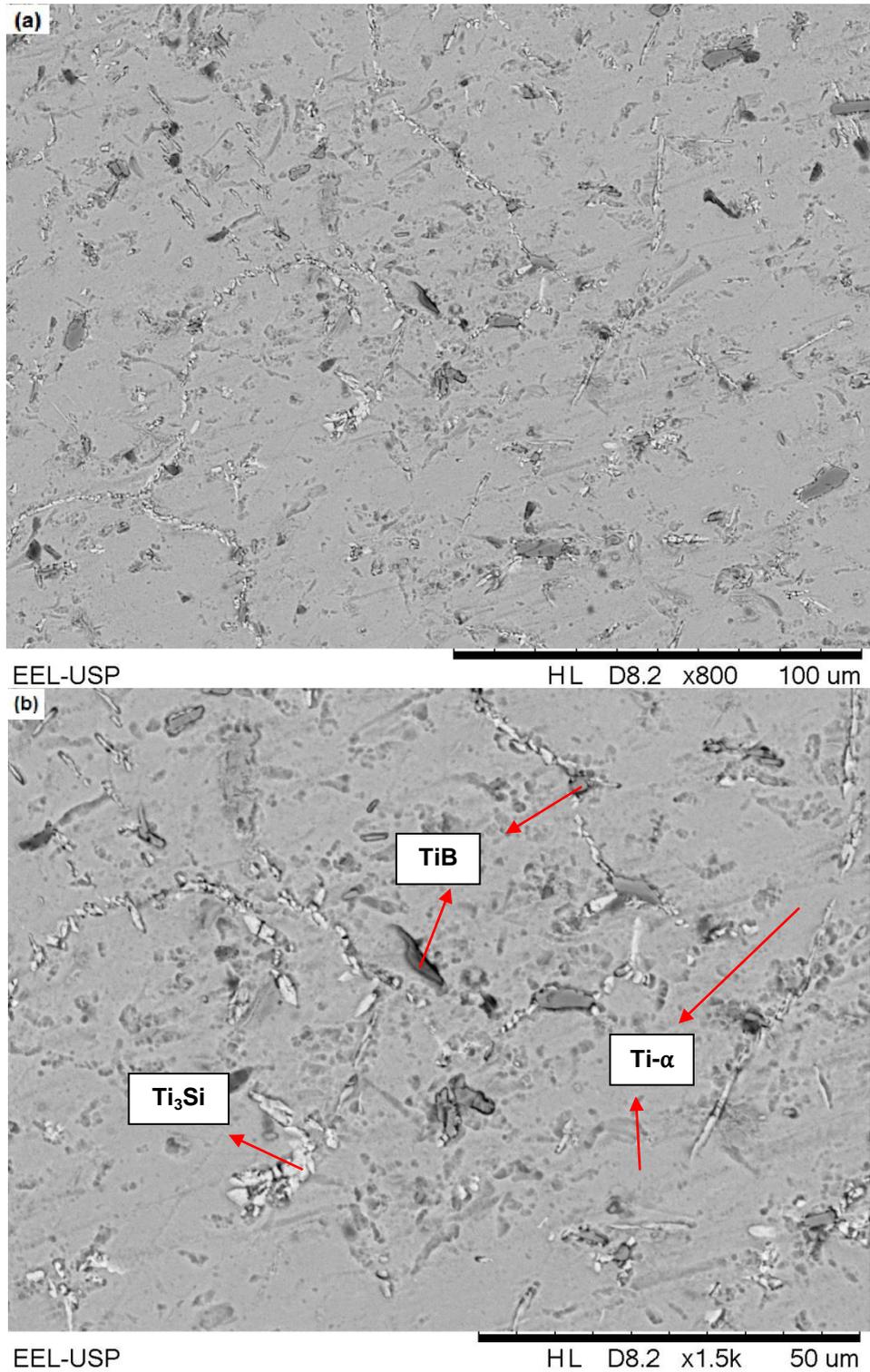
A Tabela 14 apresenta os teores de Ti, Si e Zr medidos por EDS das fases formadas na liga Ti-2Zr-2Si-1B tratada termicamente. De acordo com os resultados, o Ti- α dissolveu 1,2-1,7 %-at. Si e 1,9-2,2 %-at. Zr, enquanto que o TiB de 0,3–0,7 %-at. Si e 0,4–0,6 %-at. Zr. A região localizada próximo dos contornos de grão, com coloração branca, apresentou teores de 18,1–22,4 %-at. Si e 13,2–15,5 %-at. Zr. Tendo em vista que a fase Ti_6Si_2B dissolve até 6 %-at. Zr, esses resultados têm confirmado que a fase Ti_3Si tem sido formada durante o tratamento térmico dessa liga quaternária.

Figura 26- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-2Si-B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Figura 27- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-2Si-B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 14- Teores de Ti, Si e Zr medidos em análises por EDS de fases formadas na liga Ti-2Zr-2Si-1B tratada termicamente

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) | Zr(%-at) |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Ti-α | 96,4 – 97,4 | 1,2 – 1,7 | 1,4 – 1,9 |
| TiB | 98,7 – 99,0 | 0,3 – 0,7 | 0,4 – 0,6 |
| Ti₃Si | 61,9 – 68,7 | 18,1 – 22,4 | 13,2 – 15,5 |

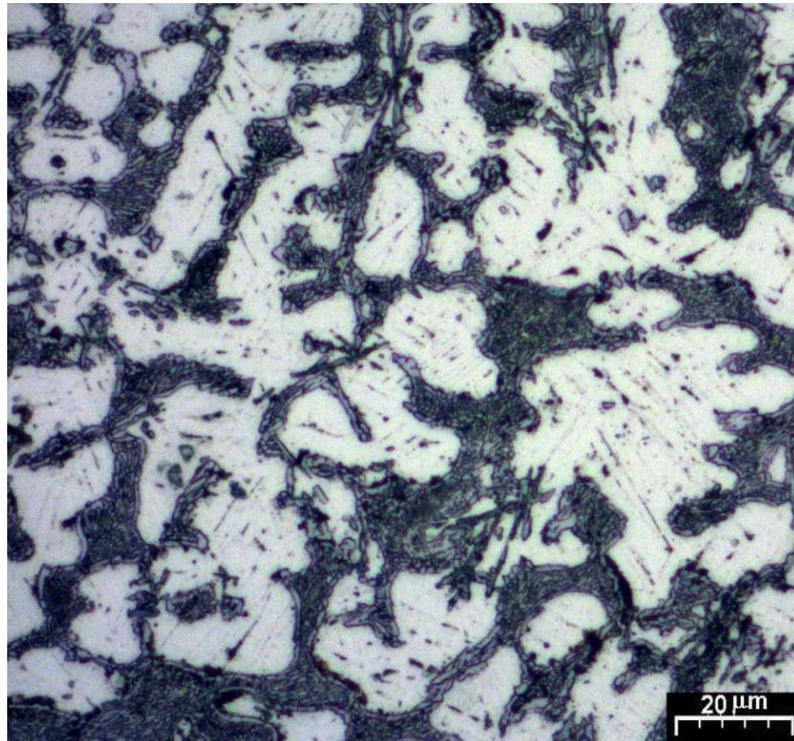
Fonte: Autor (2020).

4.2.5 Liga Ti-2Zr-6Si-3B

As imagens de MO e MEV da liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão estão mostradas nas figuras 28 e 29, respectivamente. Similar à liga Ti-6Si-3B, a microestrutura dessa liga quaternária apresenta uma estrutura dendrítica formada por precipitados primários de Ti- α e maiores quantidades de regiões eutéticas, quando comparado com a liga Ti-2Zr-2Si-1B. Precipitados aciculares de TiB podem ser também observados na microestrutura desta liga quaternária.

Os teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão estão apresentados na Tabela 15, os quais foram medidos em análises por EDS. Os precipitados de TiB indicaram teores de 1,3–3,8 %-at Si e de 0,7–1,1 %-at. Zr. A matriz de Ti- α dissolveu 3,2–3,9 %-at. Si e 1,2–2,0 %-at. Zr, enquanto que valores de 11,7 – 14,7%at Si e 3,1 – 4,1 %at Zr foram encontrados na região eutética, indicando que uma fase rica em silício foi formada durante a solidificação dessa liga.

Figura 28- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-6Si-3B em estado bruto de fusão



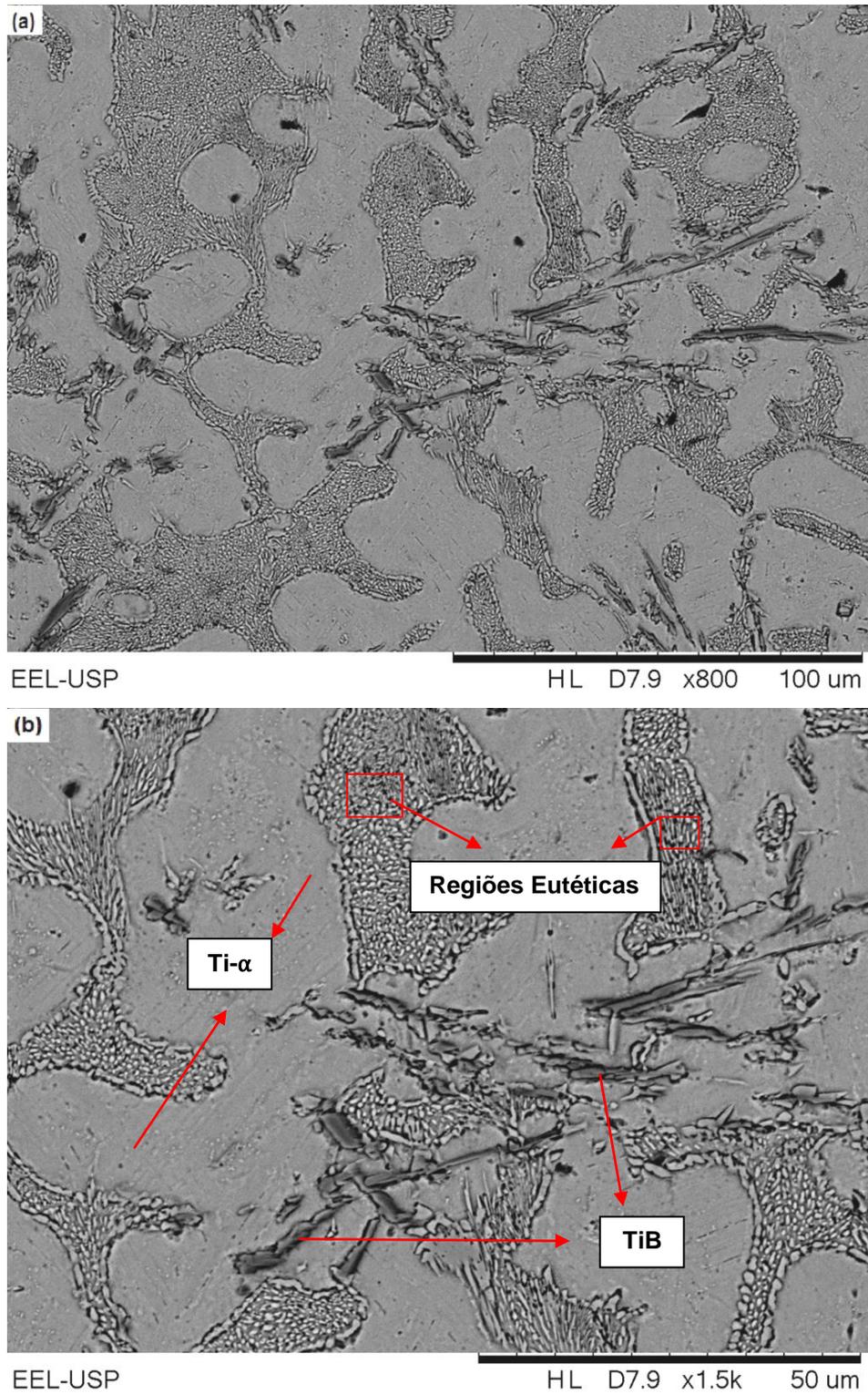
Fonte: Autor (2020).

Tabela 15- Teores de Ti, Si e Zr medidos por EDS das fases formadas na liga Ti-2Zr-6Si-3B no estudo bruto de fusão

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) | Zr (%-at) |
|------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Ti-α | 90,2 – 95,4 | 3,2 – 3,9 | 1,2 – 2,0 |
| TiB | 95,1 - 98,0 | 1,3 – 3,8 | 0,7 – 1,1 |
| Região Eutética | 84,9 – 90,1 | 11,7 – 14,7 | 3,1 – 4,1 |

Fonte: Autor (2020).

Figura 29- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão



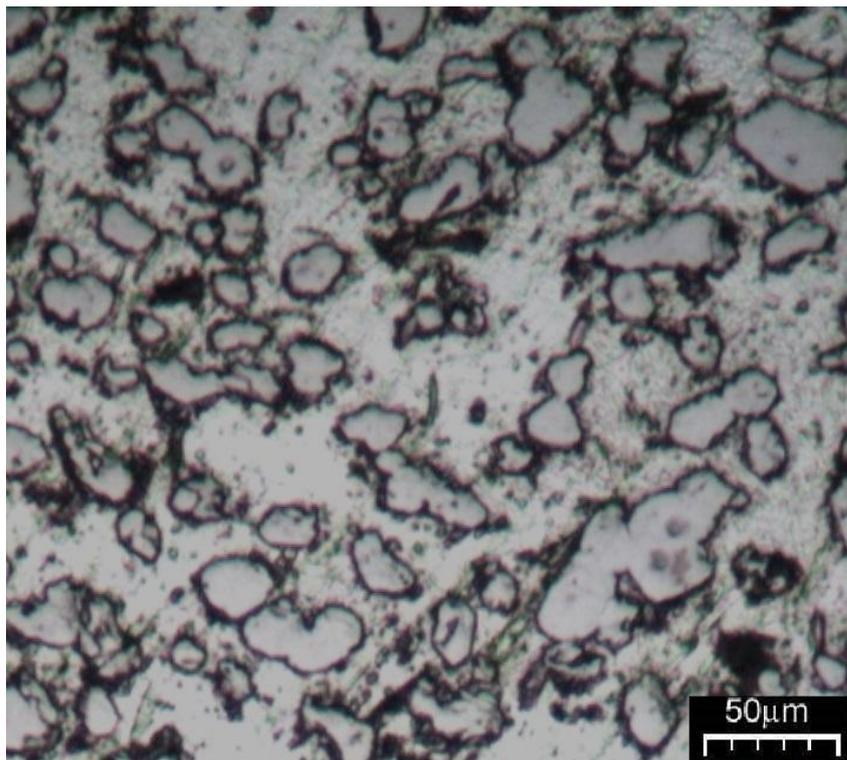
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

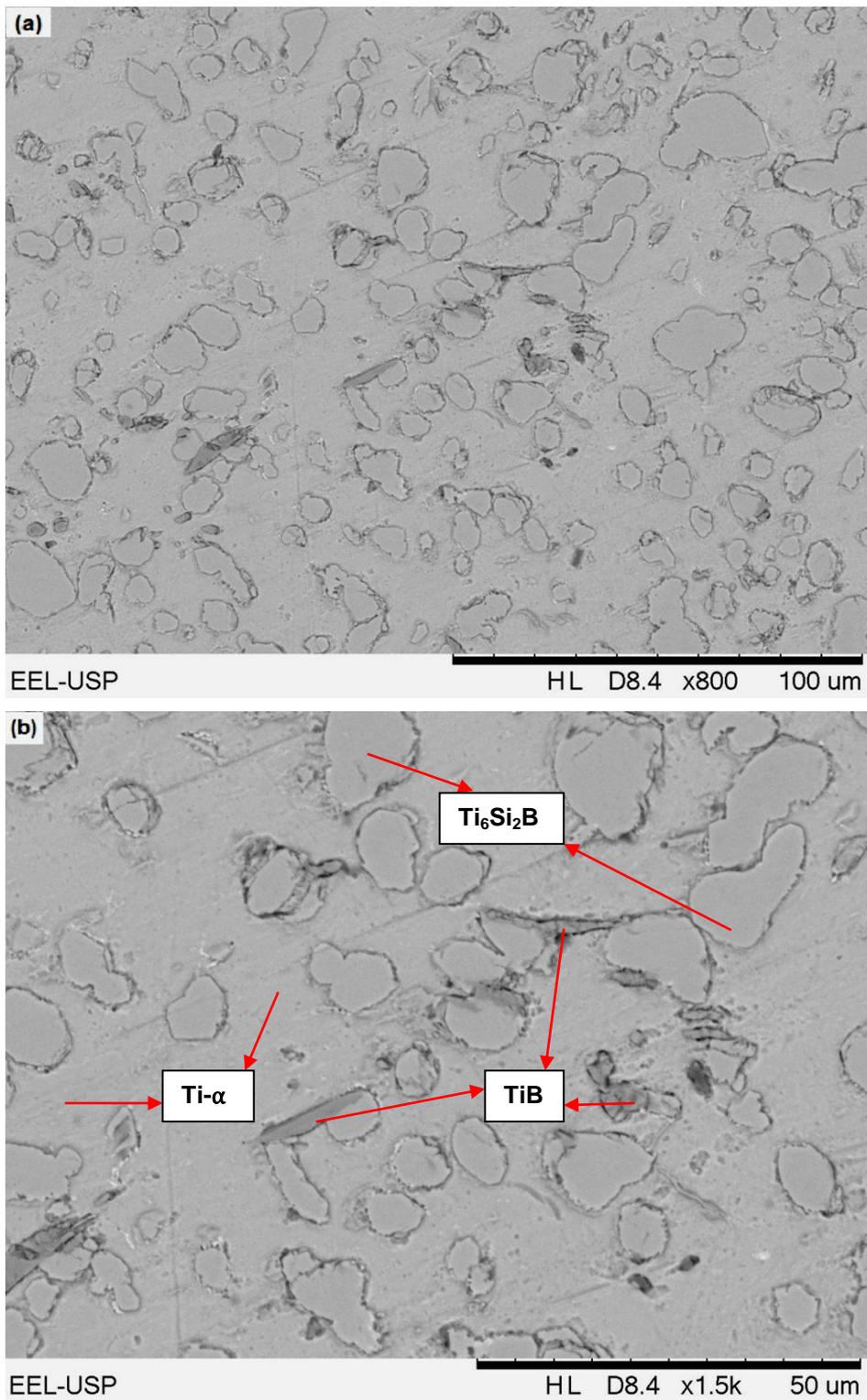
Após tratamento térmico, a microestrutura da liga Ti-2Zr-6Si-3B indicou a presença majoritária de Ti- α (matriz) e Ti_6Si_2B , como está ilustrada nas Figuras 30 e 31. Alguns precipitados de TiB foram também identificados. Como esperado, a quantidade de precipitados foi aumentada, quando comparado com a liga Ti-2Zr-2Si-1B. Assim, a maior quantidade de siliceto contribuiu para reduzir a quantidade de zircônio dissolvido nessa fase para teores inferiores a 6 %-at, conforme está indicado na Tabela 16. As medidas de EDS têm indicado que os precipitados de Ti_6Si_2B dissolveram valores de 21,9–22,5 %-at. Si e 3,8–4,3 %-at. Zr. Os precipitados de TiB indicaram teores de até 1,9 %-at. Si e 0,6 %-at. Zr, enquanto que 2,5 %-at. Si e 1,6 %-at. Zr foram dissolvidos na matriz de Ti- α .

Figura 30- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-6Si-3B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Figura 31- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-6Si-3B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 16- Teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-6Si-3B tratada termicamente

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) | Zr (%at) |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Ti-α | 95,8 – 96,1 | 2,4 – 2,5 | 1,3 – 1,6 |
| TiB | 97,5 – 98,8 | 0,9 – 1,9 | 0,3 – 0,6 |
| Ti₆Si₂B | 73,5 – 74,3 | 21,9 – 22,5 | 3,8 – 4,3 |

Fonte: Autor (2020).

4.2.6 Liga Ti-2Zr-10Si-5B

As imagens de MO e MEV da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão estão mostradas nas figuras 32 e 33, respectivamente. A microestrutura da liga indica a existência de uma pequena quantidade de precipitados primários de Ti- α e de TiB dispersos em uma matriz eutética.

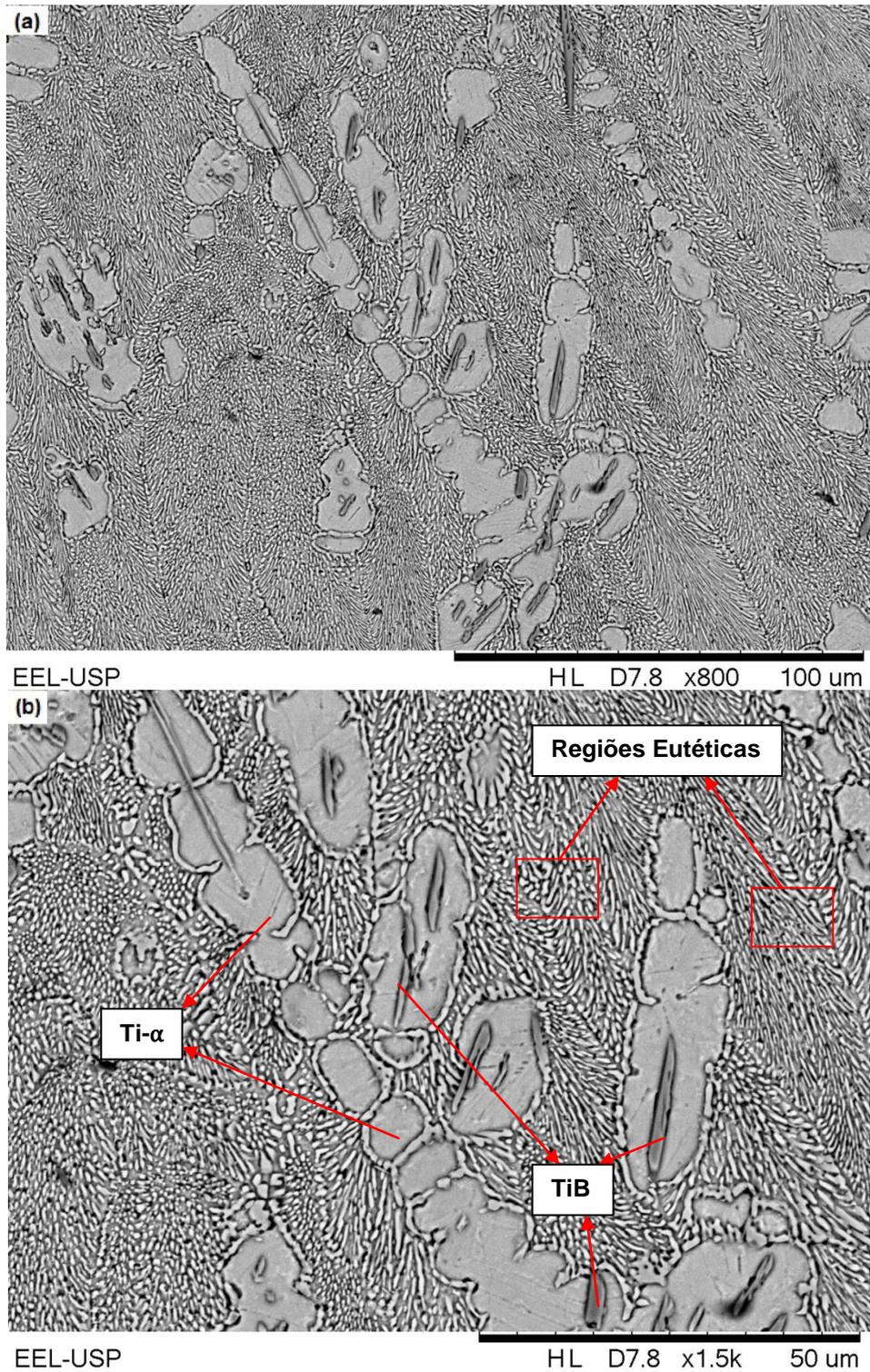
A Tabela 17 mostra os teores de Ti, Si e Zr medidos por análises de EDS das fases presentes na liga Ti-2Zr-10Si-5B. Regiões de Ti- α apresentaram teores de Si e Zr igual à 4,9–5,2 %-at. e 1,4–1,8 %-at., respectivamente, enquanto a região TiB indicou teores de 1,2–3,1 %-at. Si e 1,0–1,1 %-at. Zr. A fase mais rica em silício que compõe a região eutética apresentou teores de 16,0–22,6 %-at. Si e 2,7–3,2 %-at. Zr, sugerindo que a reação eutética $L \leftrightarrow Ti + Ti_6Si_2B$ foi atingida durante a solidificação dessa liga.

Figura 32- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Figura 33- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral.

(b) em detalhes.

Tabela 17- Teores de Ti, Si e Zr das fases formadas na liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão

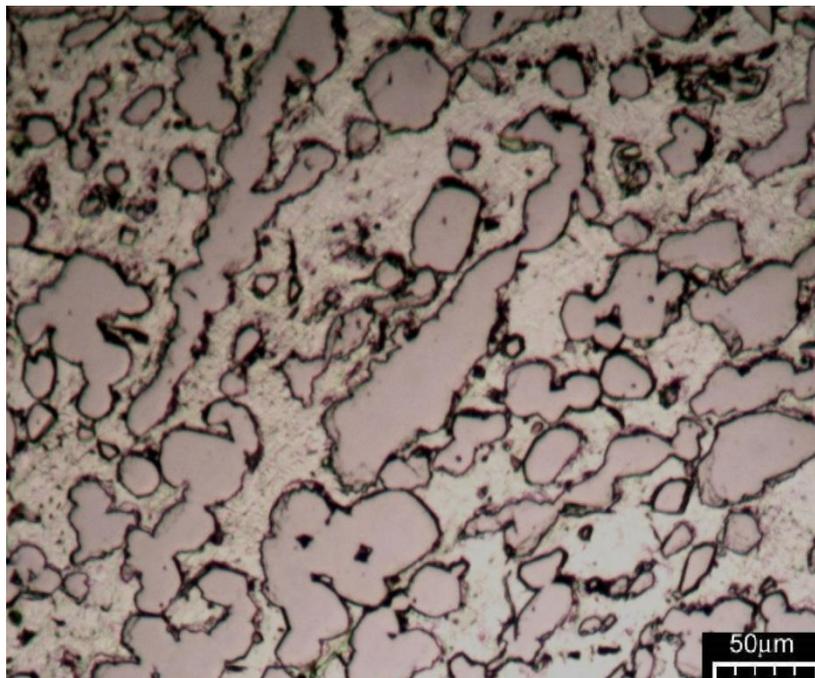
| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) | Zr(%-at) |
|-------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Ti-α | 93,3 – 93,9 | 4,9 – 5,2 | 1,4 – 1,8 |
| TiB | 95,8 – 97,8 | 1,2 – 3,1 | 1,0 – 1,1 |
| Região Eutética | 73,1 – 81,3 | 16,0 – 22,6 | 2,7 – 3,2 |

Fonte: Autor (2020).

Após tratamento térmico, a microestrutura da liga indicou a presença majoritária de Ti- α como matriz e precipitados arredondados de Ti₆Si₂B, como está ilustrado nas figuras 34 e 35, respectivamente. Como esperado, a quantidade de Ti₆Si₂B foi aumentada, quando comparado com a liga Ti-2Zr-6Si-3B.

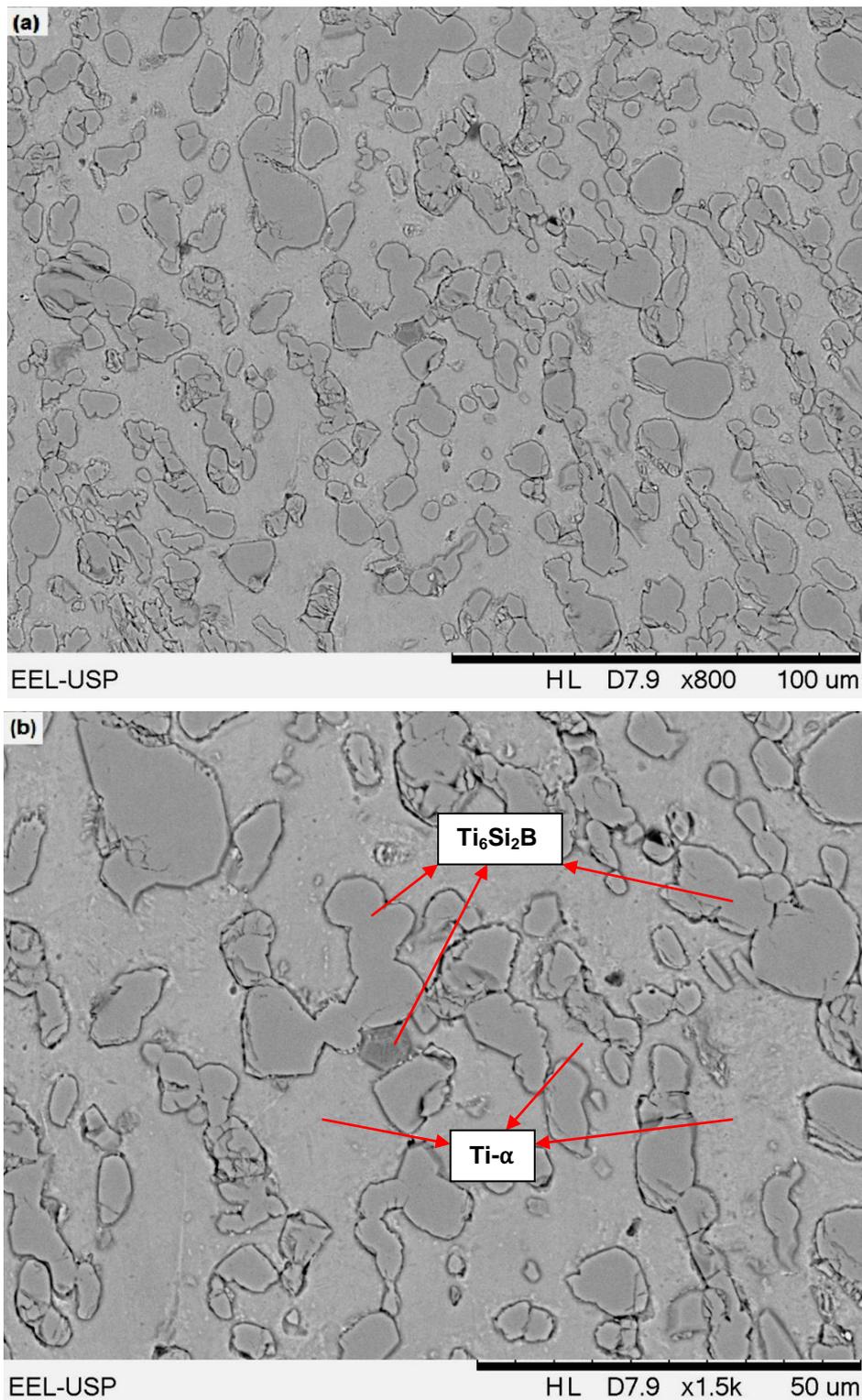
A Tabela 18 apresenta os teores de Ti, Si e Zr medidos em análises por EDS das fases formadas na microestrutura da liga Ti-2Zr-10Si-5B tratada termicamente. De acordo com os resultados, a fase ternária apresentou teores de 21,5–22,6 %-at. Si e dissolveu entre 3,1 e 3,6 %-at. Zr. No caso do Ti- α , não foi notada nenhuma mudança significativa; ou seja, de 1,4-1,8 %-at. Zr no estado bruto de fusão para 1,5–1,7 %-at. Zr após tratamento térmico.

Figura 34- Micrografia obtida por MO da liga Ti-2Zr-10Si-5B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Figura 35- Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-2Zr-10Si-5B após tratamento térmico



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) vista geral;

(b) em detalhes.

Tabela 18- Teores de Ti, Si e Zr medidos em análises por EDS das fases formadas na liga Ti-2Zr-10Si-5B tratada termicamente

| Fases | Ti (%-at) | Si (%-at) | Zr(%-at) |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Ti –α | 94,4 – 95,0 | 3,4 – 3,9 | 1,5 – 1,7 |
| Ti₆Si₂B | 73,7 – 74,6 | 21,5 – 22,6 | 3,1 – 3,6 |

Fonte: Autor (2020).

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS LIGAS TI-SI-B E TI-ZR-SI-B

Com o objetivo de relacionar as microestruturas formada em ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B após fusão a arco e subsequente tratamento térmico, as propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade foram determinadas pela técnica de nanoindentação.

4.3.1 Dureza das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B

Em todas as amostras, foram observados dois intervalos de valores de dureza ao longo de todas as indentações realizadas, ou seja, duas zonas distintas foram detectadas. Uma zona com valores mais baixos, que provavelmente corresponde às medidas feitas sobre a matriz de Ti- α e outra com valores mais altos, relacionados com as fases duras de TiB, Ti₃Si e/ou Ti₆Si₂B precipitadas sobre a matriz.

Para o cálculo da dureza média de cada composição, foi necessário quantificar a porcentagem em volume da matriz (Zona 1) e das fases precipitadas (Zona 2). Estes dados encontram-se dispostos na Tabela 19.

Tabela 19- Porcentagem em volume das fases presentes em cada composição estudada

| | Liga | % volume | | Desvio (%) |
|----------------------------------|----------------|--------------------|--------------------------------|------------|
| | | Zona 1 (Matriz) | Zona 2 (Fases precipitadas) | |
| Estado Bruto de Fusão | Ti-2Si-B | 77,96 | 22,04 | 0,52 |
| | Ti-6Si-3B | 53,80 | 46,20 | 0,98 |
| | Ti-10Si-5B | 31,29 | 68,70 | 0,96 |
| | Ti-2Zr-2Si-B | 72,57 | 27,43 | 0,93 |
| | Ti-2Zr-6Si-3B | 53,21 | 46,79 | 0,59 |
| | Ti-2Zr-10Si-5B | 25,27 | 74,73 | 0,50 |
| Tratadas Termicamente | Ti-2Si-B | 80,71 | 19,29 | 0,54 |
| | Ti-6Si-3B | 48,07 | 51,93 | 0,41 |
| | Ti-10Si-5B | 51,41 | 48,59 | 0,38 |
| | Ti-2Zr-2Si-B | 74,80 | 25,20 | 0,92 |
| | Ti-2Zr-6Si-3B | 61,82 | 38,18 | 0,75 |
| | Ti-2Zr-10Si-5B | 53,37 | 46,63 | 0,81 |

Fonte: Autor (2020).

Os valores de dureza média (GPa) das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico estão apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20- Valores médios de dureza e seus respectivos desvios padrões

| | Liga | Dureza média | | |
|----------------------------------|----------------|--------------|--------------------|--------------------|
| | | (GPa) | na Zona 1 (GPa) | na Zona 2 (GPa) |
| Estado Bruto de Fusão | Ti-2Si-B | 5,6 ± 0,3 | 4,7 ± 0,2 | 8,8 ± 0,5 |
| | Ti-6Si-3B | 9,3 ± 0,5 | 5,7 ± 0,3 | 13,4 ± 0,7 |
| | Ti-10Si-5B | 11,6 ± 0,5 | 7,1 ± 0,3 | 13,6 ± 0,6 |
| | Ti-2Zr-2Si-B | 6,3 ± 0,3 | 5,5 ± 0,3 | 8,7 ± 0,3 |
| | Ti-2Zr-6Si-3B | 9,5 ± 0,5 | 6,4 ± 0,3 | 13,0 ± 0,7 |
| | Ti-2Zr-10Si-5B | 10,5 ± 0,7 | 6,1 ± 0,4 | 12,0 ± 0,7 |
| Tratadas Termicamente | Ti-2Si-B | 5,5 ± 0,3 | 5,0 ± 0,2 | 8,0 ± 0,7 |
| | Ti-6Si-3B | 10,2 ± 0,7 | 4,7 ± 0,1 | 15,4 ± 1,2 |
| | Ti-10Si-5B | 10,2 ± 0,6 | 4,3 ± 0,4 | 16,4 ± 0,8 |
| | Ti-2Zr-2Si-B | 4,8 ± 0,4 | 3,9 ± 0,4 | 7,5 ± 0,5 |
| | Ti-2Zr-6Si-3B | 12,4 ± 0,6 | 5,4 ± 0,4 | 23,7 ± 0,9 |
| | Ti-2Zr-10Si-5B | 10,3 ± 0,6 | 4,2 ± 0,3 | 17,2 ± 0,9 |

Fonte- Autor (2020).

Os resultados indicaram que os valores médios de dureza não foram alterados de forma significativas com a adição de 2% de zircônio para uma mesma condição de processamento avaliada, fusão a arco ou após tratamento térmico. Entretanto, os valores de dureza foram aumentados com o aumento da quantidade de silício e de boro na composição nominal da liga, o que está relacionado com a formação de fases duras como o Ti_6Si_2B , Ti_3Si e/ou TiB .

Nas ligas ternárias no estado bruto de fusão, os valores médios de dureza variaram de aproximadamente 5,6 (Ti-2Si-1B) até 11,6 GPa (Ti-10Si-5B), enquanto que ficaram de aproximadamente 6,3 (Ti-2Zr-2Si-1B) a 10,5 (Ti-2r-10Si-5B) GPa nas ligas quaternárias. Em ligas ternárias tratadas termicamente, os valores de dureza foram levemente reduzidos e variaram de 5,5 GPa (Ti-2Zr-2Si-1B) a 10,2 GPa (Ti-2Zr-10Si-5B). As ligas quaternárias Ti-2Zr-2Si-1B e Ti-2Zr-10Si-5B tratadas termicamente tiveram valores médios de dureza de 4,8 e 10,3 GPa, respectivamente, enquanto Ti-2Zr-6Si-3B exibiu um valor de 12,4 GPa.

Este aumento de dureza significativo nas duas últimas citadas pode ser explicado pela mudança da morfologia dos precipitados de TiB e silicetos presentes em estruturas eutéticas finas, quando comparado com as microestruturas das ligas tratadas contendo precipitados arredondados e coalescidos.

É bem conhecido que a deformação plástica, em metais policristalinos, tende a ocorrer principalmente por meio do movimento contínuo e simultâneo de discordâncias durante carregamento, e que a presença de precipitados indissolúveis em relação à matriz e resistentes ao cisalhamento podem contribuir para dificultar seu movimento subsequente, aumentando a resistência e dureza do material.

Provavelmente, os maiores valores de dureza da liga Ti-2Zr-6Si-3B pode estar relacionados com a melhor dispersão e menores tamanhos dos precipitados em sua microestrutura. Além disso, pode ser notado que o desvio padrão dos valores médios de dureza da liga tendem a ser aumentados com o aumento da quantidade de fases duras na microestrutura, o que pode limitar o uso desta técnica.

Assim, analisando os valores relacionados com a matriz de $Ti-\alpha$, nomeada como “Zona 1” na Tabela 20 e com desvios padrões inferiores a 10% em relação seus valores médios, nota-se um aumento da dureza de 4,7 GPa até 7,1 GPa para as ligas Ti-2Si-1B e Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão, respectivamente, os quais estão relacionados com o aumento da quantidade de silício dissolvido em sua estrutura cristalina.

Após tratamento térmico, o Ti- α contido nessas ligas ternárias apresentou valores médios de dureza entre 4,3 e 5,0 GPa, sugerindo que as condições de equilíbrio foram atingidas.

Já para as quaternárias, os valores médios de dureza do Ti- α ficaram entre 5,5 GPa na liga Ti-2Zr-2Si-1B no estado bruto de fusão, o que está relacionado com o zircônio dissolvido em sua estrutura cristalina. No entanto, o Ti- α exibiu valores menores e próximos de 6,4 GPa para as ligas Ti-2Zr-6Si-3B e Ti-2Zr-10Si-5B, quando comparadas com suas correspondentes ligas ternárias, tendo em vista que o zircônio dissolve preferencialmente nos silicetos formados durante a solidificação.

Exceto para a liga Ti-2Zr-6Si-3B tratada termicamente, o Ti- α das ligas quaternárias tratadas termicamente apresentou dureza média de 3,9 – 4,2 GPa, um pouco inferior àqueles identificados em ligas ternárias tratadas termicamente. Estes resultados têm indicado que as condições de equilíbrio foram atingidas e que a dissolução de zircônio não modificou, de forma considerável, as distorções na estrutura cristalina do Ti- α devido sua similaridade com a estrutura eletrônica do titânio.

As análises de dureza das fases duras (TiB, Ti₆Si₂B, Ti₅Si₃ e/ou Ti₃Si) a partir dos valores nomeados na Tabela 20 como “Zona 2” apresentaram desvios padrões inferiores a 10%. A maior variação se deve ao fato de que tais fases duras apresentam diferentes valores de dureza.

Em ligas ternárias no estado bruto de fusão, os valores variaram de 8,7 GPa (Ti-2Si-1B) até 13,6 GPa (Ti-10Si-5B), ficando entre 8,0 GPa e 16,4 GPa nessas ligas tratadas termicamente. De acordo com a microestrutura dessas ligas, a variação dos valores de dureza deve estar relacionada com a formação preferencial de Ti₆Si₂B mediante consumo do TiB e do Ti₅Si₃ durante o tratamento térmico.

No caso das ligas quaternárias no estado bruto de fusão contendo Ti₃Si e TiB como fases duras, os valores de dureza ficaram entre 8,7 GPa (Ti-2Zr-2Si-1B) e 13,0 GPa (Ti-2Zr-6Si-3B). Após tratamento térmico, as fases duras dessas ligas quaternárias com microestruturas baseadas em Ti+Ti₃Si+TiB e Ti+Ti₆Si₂B tiveram seus valores de dureza de 7,5 GPa e 23,7 GPa, respectivamente. Nas amostras tratadas Ti-2Zr-6Si-3B e Ti-2Zr-10Si-5B há a presença de uma maior quantidade da fase Ti₆Si₂B, onde o zircônio se dissolve preferencialmente nela em relação à matriz de Ti- α . Isso pode ter ocasionado os maiores valores de dureza observados.

A Tabela 21 lista alguns valores encontrados na literatura de dureza e de módulo elástico obtidos por nanoindentação ou por métodos convencionais.

Tabela 21- Valores de dureza e módulo de elasticidade para o titânio e algumas ligas de titânio disponíveis na literatura

| | Dureza (GPa) | Módulo de Elasticidade (GPa) | Referência |
|---|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Ti comercialmente puro | 2,75 | 113 | Attar <i>et al.</i> , 2017. |
| Compósito Ti-TiB | 4,23 | 145 | Attar <i>et al.</i> , 2017. |
| Ti-Ni | 4,33 | 88 | Kwtetniewski, 2000. |
| Filme metálico Zr-Ti-B-Si | 10,20 | 176 | Deng <i>et al.</i> , 2014. |
| Ti-Si | 16,00 | 268 | Kasraee <i>et al.</i> , 2019. |
| Ti-Si-Ni | 15,1 | 280 | Kasraee <i>et al.</i> , 2019. |
| Ti-Si-Ni-C | 16,3 | 292 | Kasraee <i>et al.</i> , 2019. |
| Ti-Si-B-C-N | 3,0 | 150 | Mahato <i>et al.</i> , 2016 |
| Ti-B-Si-N | 10-14 | 120-160 | Pleva <i>et al.</i> , 2017. |
| Ti-2Si-B tratada termicamente | 3,75 | - | Ferreira, 2019. |
| Ti-6Si-3B tratada termicamente | 3,81 | - | Ferreira, 2019. |
| Ti-10Si-5B tratada termicamente | 4,23 | - | Ferreira, 2019. |
| Ti-6Zr-2Si-B estado bruto de fusão | 3,27 | - | Marcon, 2019. |
| Ti-6Zr-6Si-3B estado bruto de fusão | 3,85 | - | Marcon, 2019. |
| Ti-6Zr-10Si-5B estado bruto de fusão | 4,81 | - | Marcon, 2019. |
| Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente | 2,82 | 222 | Marcon, 2019. |
| Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente | 3,49 | 273 | Marcon, 2019. |
| Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente | 4,55 | 282 | Marcon, 2019. |

Fonte: Autor (2020) com dados de Attar *et al.* (2017), Deng *et al.* (2014), Ferreira (2019), Kasraee *et al.* (2019), Kwtetniewski (2000), Mahato *et al.* (2016), Marcon (2019), Pleva *et al.* (2017).

Estudos anteriores realizados por Ferreira (2019) e por Marcon (2019) têm também verificado que os valores de dureza Vickers foram aumentados com o aumento de Si e B em ligas quaternárias contendo 6 %-at. Zr, as quais são baseadas em $Ti-\alpha+Ti_3Si+TiB$. Contudo, os valores encontrados no presente trabalho tanto para as ligas ternárias quanto para as ligas quaternárias contendo 2 %-at. Zr apresentaram valores superiores aos das ligas contendo adição de 6 %-at. Zr relatados por Marcon (2019), tanto para o estado de bruto fusão quanto para após tratamento térmico.

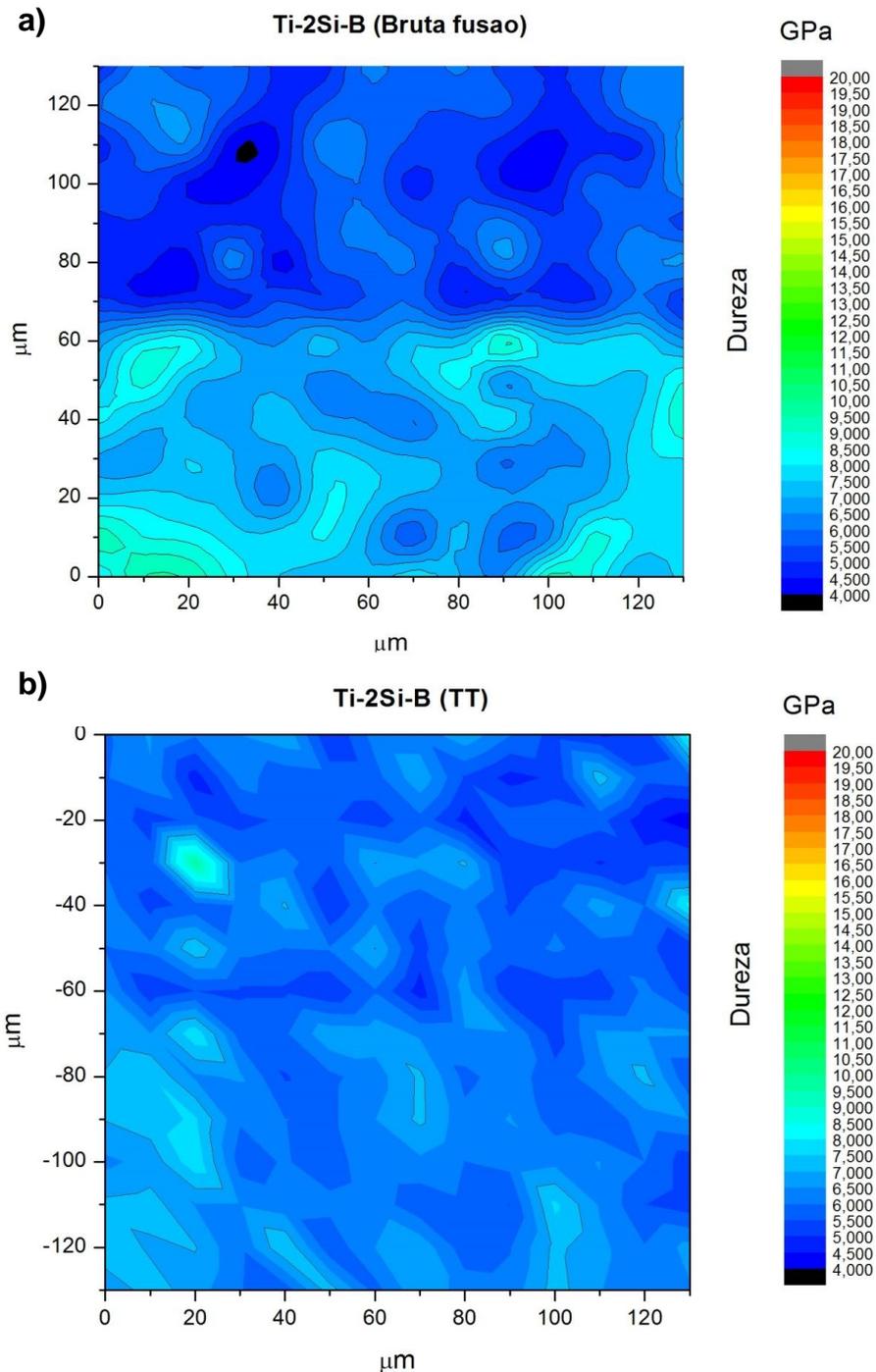
Tal diferença pode ter sido acarretada pela diferença entre os métodos utilizados para a determinação das medidas, as quais foram obtidas por ensaios de microdureza Vickers, que possuem um erro maior associado à medida. Além disso, a diferença entre esses valores pode estar relacionada com as diferentes microestruturas dessas ligas quaternárias baseadas nas fases $Ti-\alpha+Ti_3Si+TiB$.

Como já analisado, as ligas $Ti-Si-B$ e $Ti-Zr-SiB$ apresentam microestruturas formadas por uma matriz de $Ti-\alpha$ e outras fases precipitadas durante a solidificação e/ou após tratamento térmico. Cada fase apresenta uma dureza diferente. Com isso, houve variações nas medidas de nanoindentação ao longo dos diferentes pontos analisados na matriz planejada com 196 indentações, o que justifica também a ocorrência de alguns valores mais altos nos desvios padrões das médias apresentadas na Tabela 20.

Sendo assim, os mapas de dureza foram traçados e analisados em função das fases formadas nas correspondentes microestruturas, os quais estão ilustrados nas figuras 36 a 41.

O mapa de dureza da $Ti-2Si-B$ nas duas condições estudadas, no estado bruto de fusão (BF) e tratada termicamente (TT), estão mostrados na Figura 36. Tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico, as amostras apresentaram uma variação de dureza 4,0 (matriz) e 9,5 (precipitados) GPa. Como já discutido, a microestrutura da liga nessas condições é formada pelas fases $Ti-\alpha+TiB$ e $Ti-\alpha+TiB+Ti_3Si$, respectivamente. A presença de regiões eutéticas finas contendo precipitados finos a aciculares contribuiu para a obtenção de maiores valores de dureza, quando comparado com as microestruturas de equilíbrio contendo precipitados arredondados e grosseiros.

Figura 36- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Si-B



Fonte: Autor (2020).

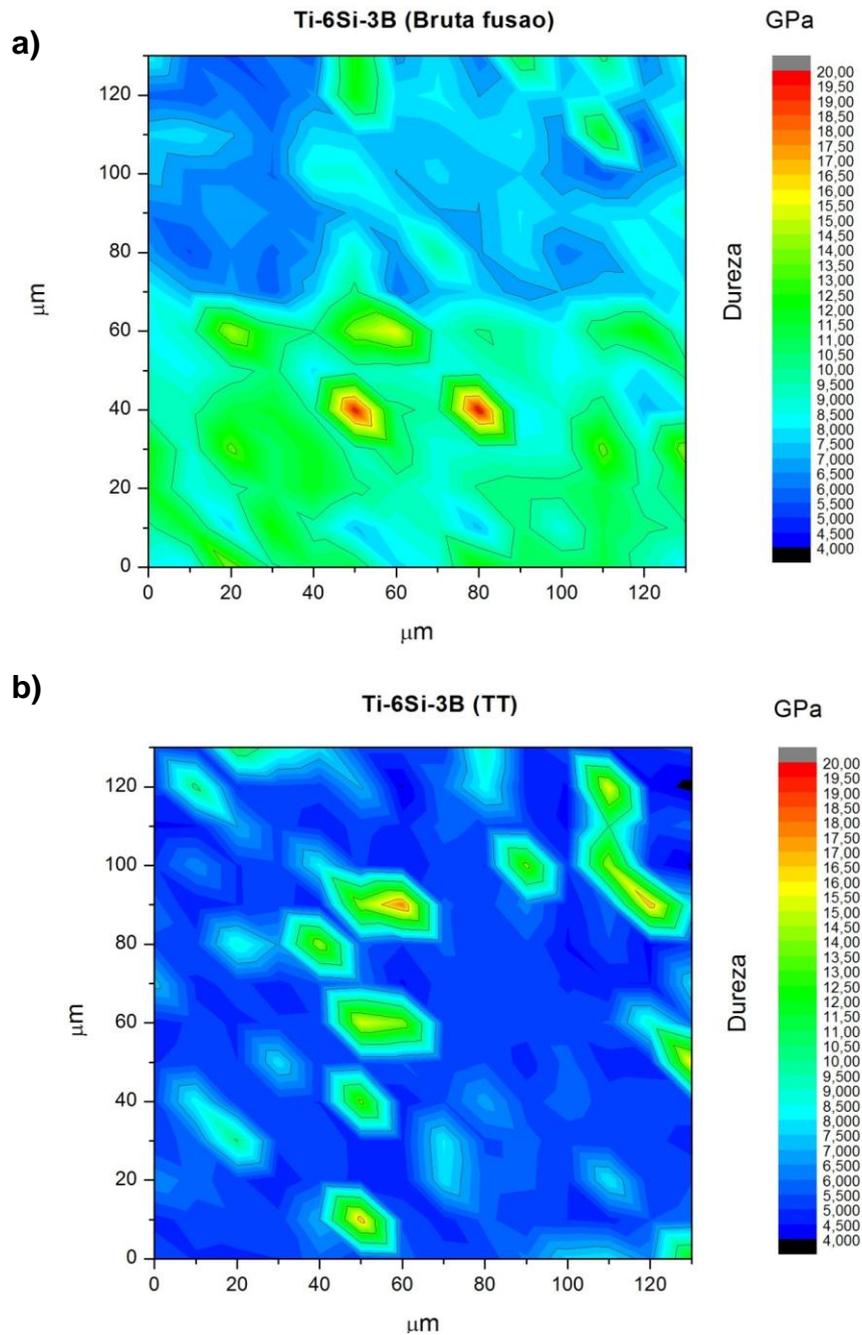
Legenda: (a) no estado de bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

No caso da liga Ti-6Si-B no estado bruto de fusão, podem ser observadas maiores quantidades de regiões com durezas mais elevadas, algumas chegando à aproximadamente 20 GPa, as quais estão relacionadas com as regiões eutéticas, conforme está ilustrado na Figura 37. Na liga Ti-6Si-B tratada termicamente, os

maiores valores de dureza estão localizados nos precipitados coalescidos de Ti_6Si_2B e de TiB , como está mostrado na Figura 38(b).

Figura 37- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-6Si-3B



Fonte: Autor (2020).

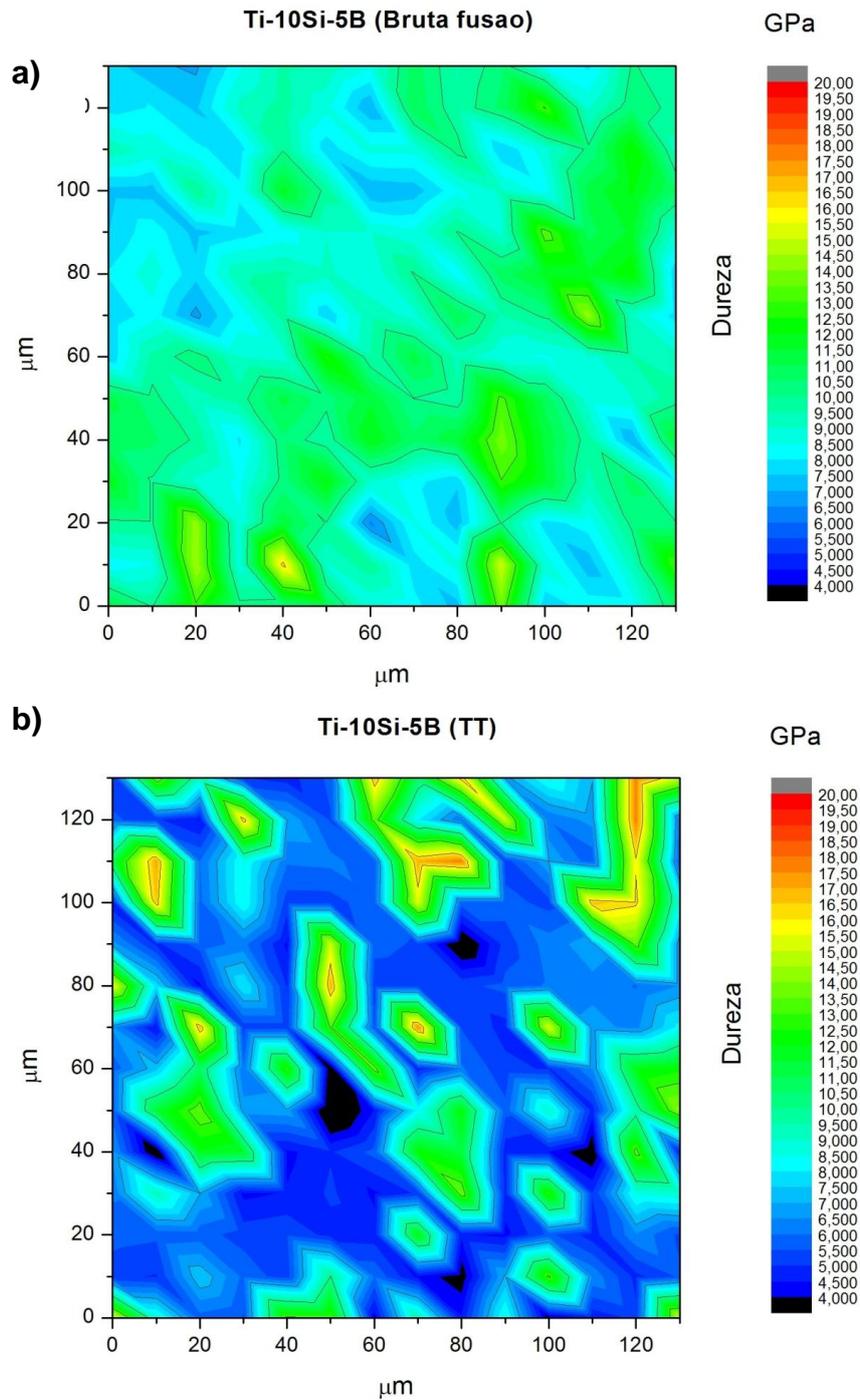
Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

A liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão é formada por uma microestrutura com matriz eutética e precipitados primários de $Ti-\alpha$, e teve uma variação

significativas dos valores de durezas nessas diferentes regiões entre 6,5 e 16,5 GPa, como está ilustrado na Figura 38a. Após tratamento térmico, podem ser observadas maiores quantidades de regiões mais duras de Ti_6Si_2B e/ou TiB (ver Figura 38b).

Figura 38- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-10Si-5B



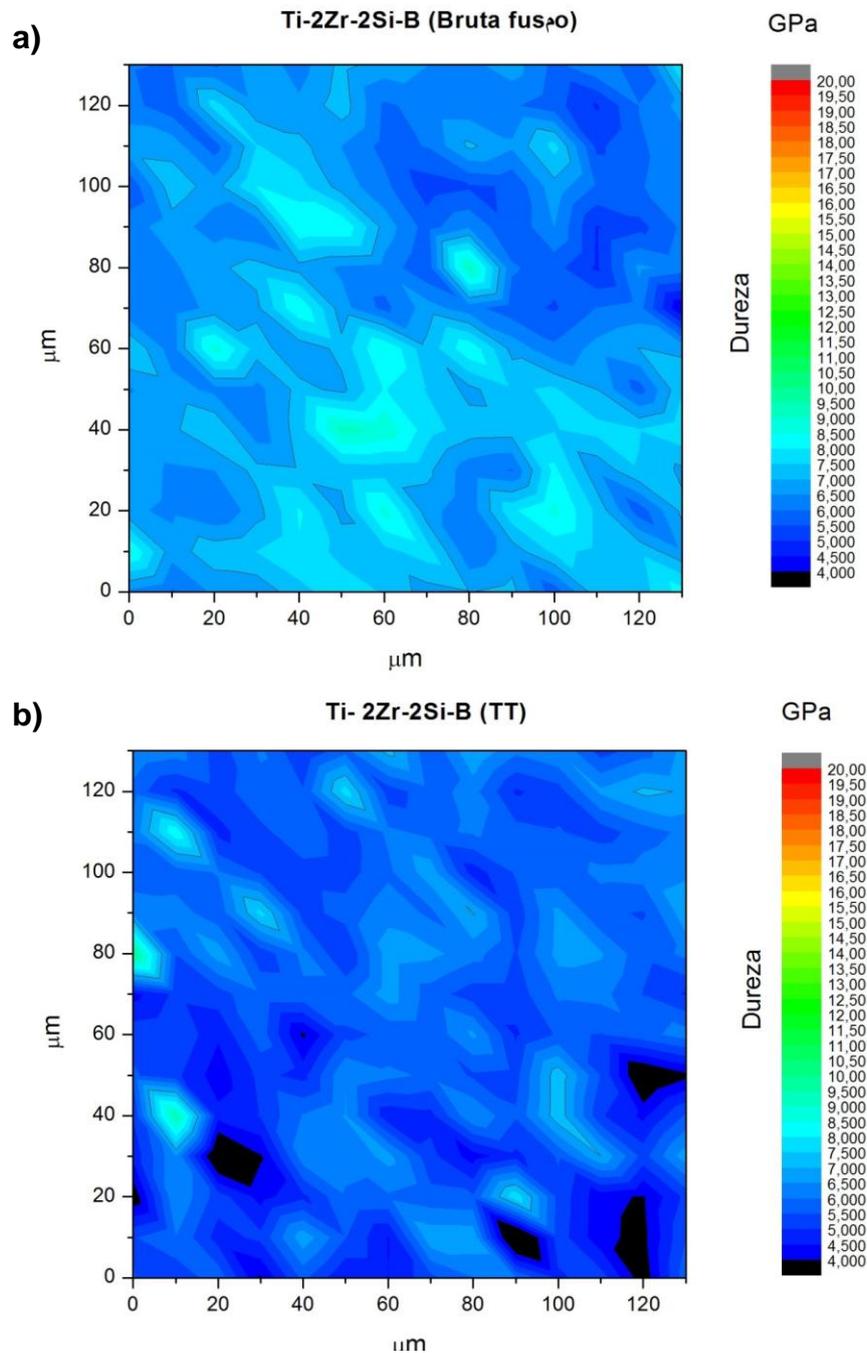
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Quando comparado com a liga Ti-2Si-1B, resultados similares foram encontrados para a liga Ti-2Zr-2Si-1B; ou seja, os valores de dureza foram variados de aproximadamente 4,0 a 9,5 GPa para a liga no estado bruto de fusão e de 3,0 a 10 GPa para a liga tratada termicamente, conforme ilustrado na Figura 39.

Figura 39- Mapas de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-2Si-B



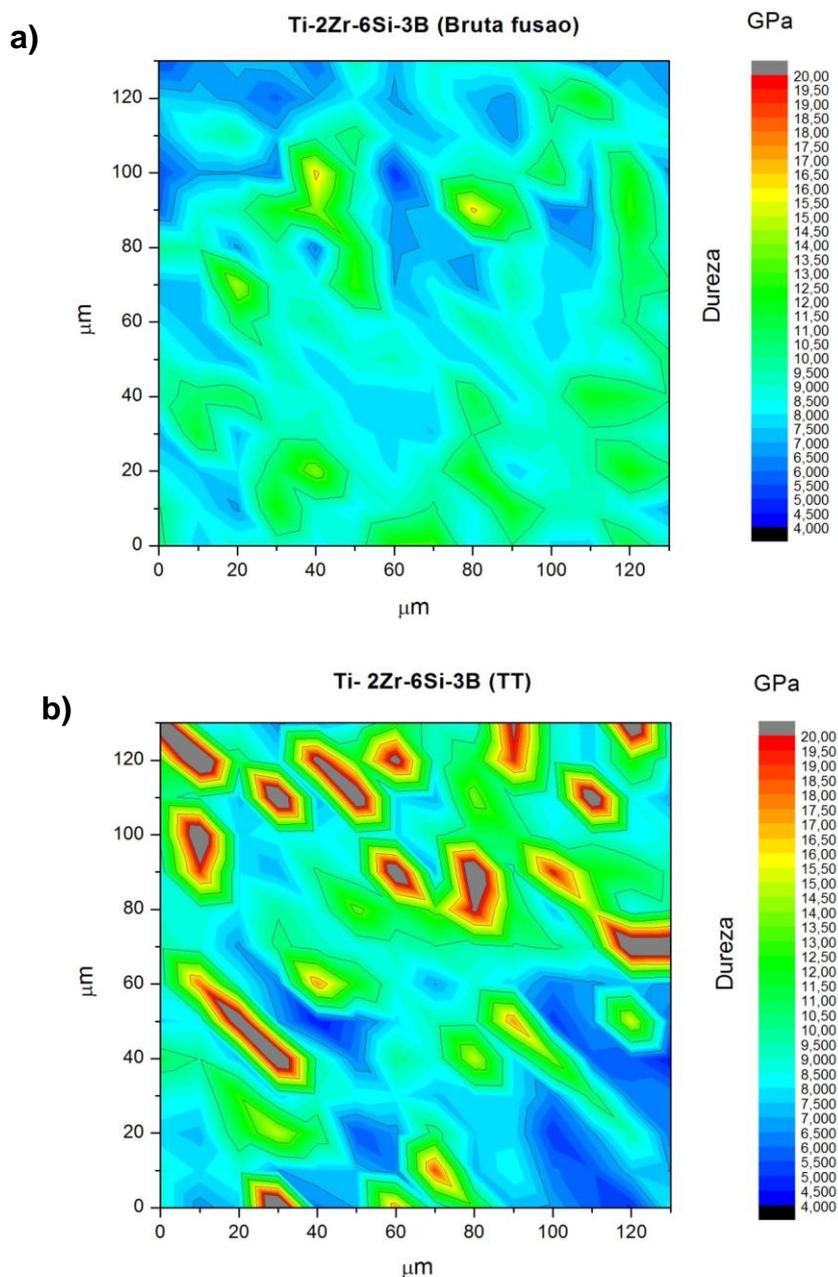
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

No caso da liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão, na figura 40a, podem ser observadas três diferentes regiões distintas, o que está de acordo com as regiões de grãos primários de Ti- α e por diferentes regiões eutéticas. Após tratamento térmico, foi notado o aparecimento de pequenas regiões de elevada dureza próxima de 20 GPa, os quais podem ser relacionados com o Ti_6Si_2B , como pode ser observado na figura 40b.

Figura 40- Mapas de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-6Si-3B



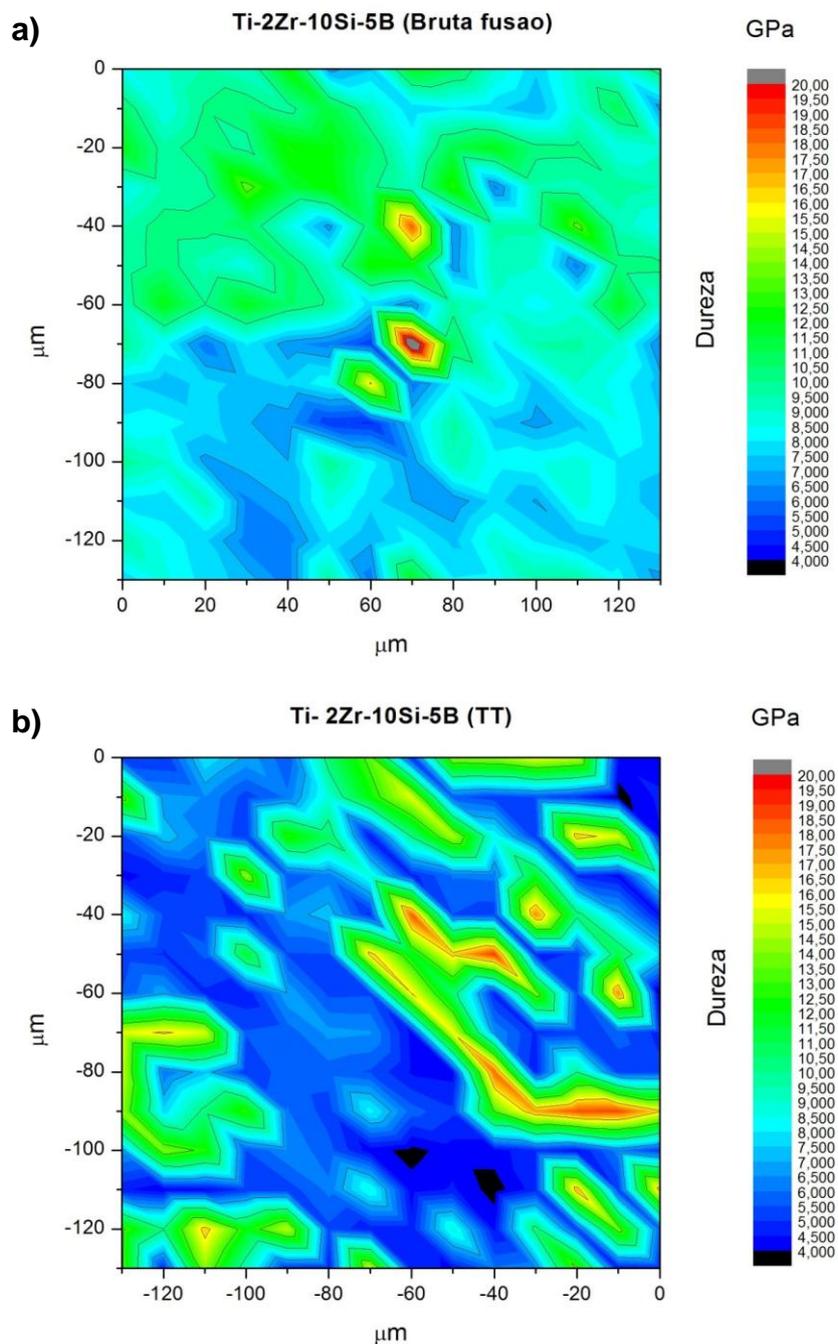
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão;

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Similar ao observado para a liga Ti-10Si-5B, a liga quaternária contendo mesmas quantidades de Si e B exibiu pequenas regiões com baixos valores de dureza as quais estão relacionadas com o Ti- α , enquanto as maiores regiões eutéticas com maiores valores de dureza podem ser notadas no mapa de dureza da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão. Após tratamento térmico, o mapa de dureza da liga fica mais uniforme e exibindo menores valores de dureza, semelhante ao comportamento observado na liga Ti-10Si-5B.

Figura 41- Mapa de dureza obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-10Si-5B



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

4.3.2 Módulo de Elasticidade Reduzido das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B

Os valores do módulo de elasticidade reduzido das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B foram obtidos de maneira análoga aos valores de dureza apresentados no tópico anterior e estão apresentados na Tabela 22, os quais foram determinados a partir da técnica de nanoindentação.

Tabela 22- Valores médios do módulo de elasticidade reduzido e seus respectivos desvios padrões

| | Amostras | Módulo elástico reduzido médio (GPa) | Módulo elástico reduzido médio ZONA 1 (GPa) | Módulo elástico reduzido médio ZONA 2 (GPa) |
|----------------------------------|-----------------|---|--|--|
| | Ti-2Si-B | 163 ± 9 | 152 ± 9 | 202 ± 9 |
| | Ti-6Si-3B | 196 ± 13 | 165 ± 13 | 233 ± 12 |
| | Ti-10Si-5B | 222 ± 16 | 197 ± 13 | 234 ± 18 |
| Estado Bruto de Fusão | Ti-2Zr-2Si-B | 174 ± 11 | 165 ± 11 | 199 ± 13 |
| | Ti-2Zr-6Si-3B | 208 ± 12 | 184 ± 10 | 236 ± 14 |
| | Ti-2Zr-10Si-5B | 224 ± 15 | 190 ± 14 | 236 ± 15 |
| | Ti-2Si-B | 153 ± 6 | 147 ± 4 | 178 ± 14 |
| | Ti-6Si-3B | 204 ± 15 | 165 ± 11 | 241 ± 19 |
| Tratada Termicamente | Ti-10Si-5B | 201 ± 19 | 164 ± 15 | 242 ± 24 |
| | Ti-2Zr-2Si-B | 153 ± 13 | 142 ± 13 | 185 ± 14 |
| | Ti-2Zr-6Si-3B | 195 ± 17 | 150 ± 14 | 269 ± 22 |
| | Ti-2Zr-10Si-5B | 204 ± 14 | 169 ± 14 | 244 ± 14 |

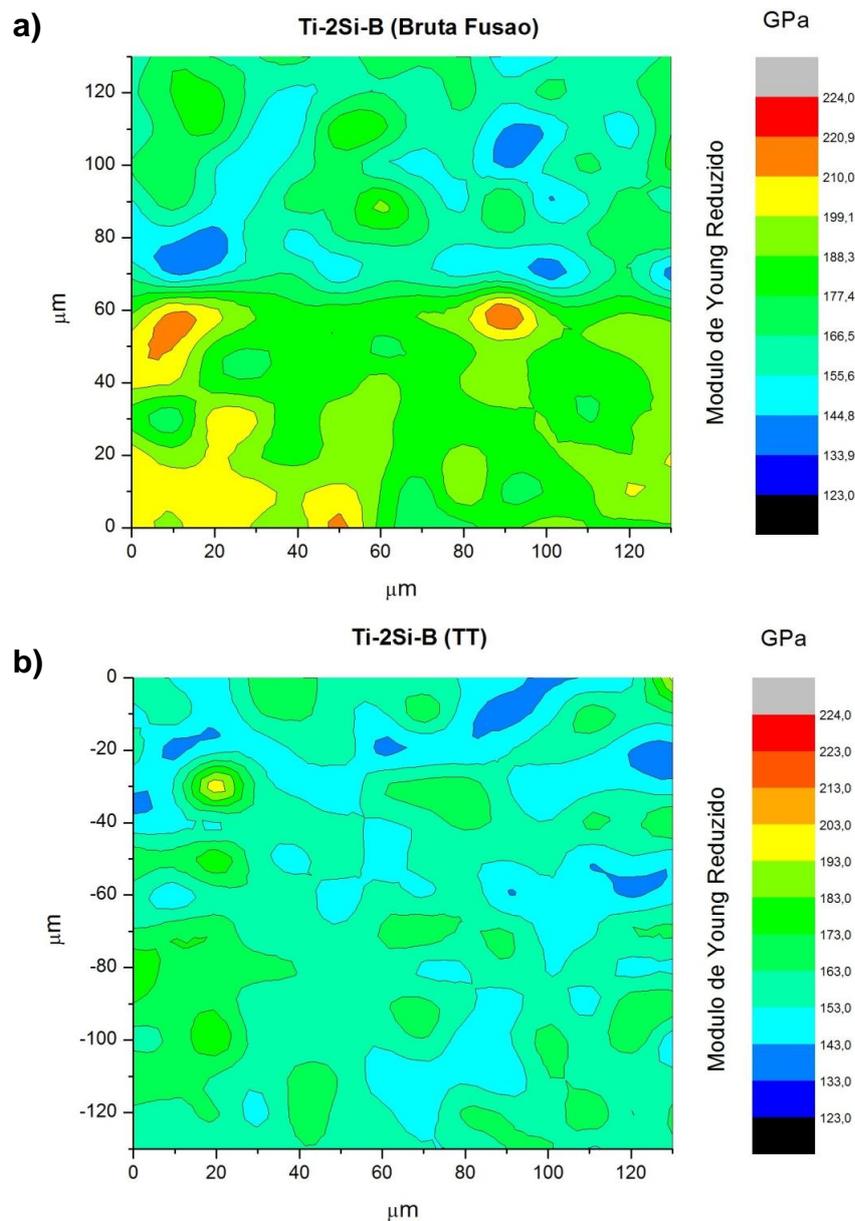
Fonte: Autor (2020).

Nas ligas ternárias no estado bruto de fusão, os valores médios do módulo elástico variaram de 163 até 222 GPa nas ligas Ti-2Si-1B e Ti-10Si-5B, respectivamente, indicando que esta propriedade foi aumentada em ligas mais ricas em Si e B. Comparativamente, esses valores não foram alterados de forma significativa nas ligas quaternárias no estado bruto de fusão, as quais variaram de 174 até 224 GPa nas ligas Ti-2Zr-2Si-1B e Ti-2Zr-10Si-5B, respectivamente

Após tratamento térmico, as ligas ternárias e quaternárias indicaram uma redução dos valores médios do módulo de elasticidade. Este fato ocorreu de forma mais pronunciada para as ligas mais ricas em Si e B, as quais apresentavam maiores regiões eutéticas (contendo fases duras e finas com morfologias aciculares) que foram decompostas e/ou coalescidas durante o tratamento térmico.

Os mapas do módulo de elasticidade reduzido determinados por nanoindentação em diferentes pontos das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B foram traçados. No caso da liga Ti-2Si-1B no estado bruto de fusão, Figura 42, pode ser notada uma heterogeneidade e regiões com valores de até 220 GPa. Ao contrário, um mapa mais homogêneo foi encontrado para a liga tratada termicamente, com valores máximos próximos de 190 GPa.

Figura 42- Mapa do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Si-B



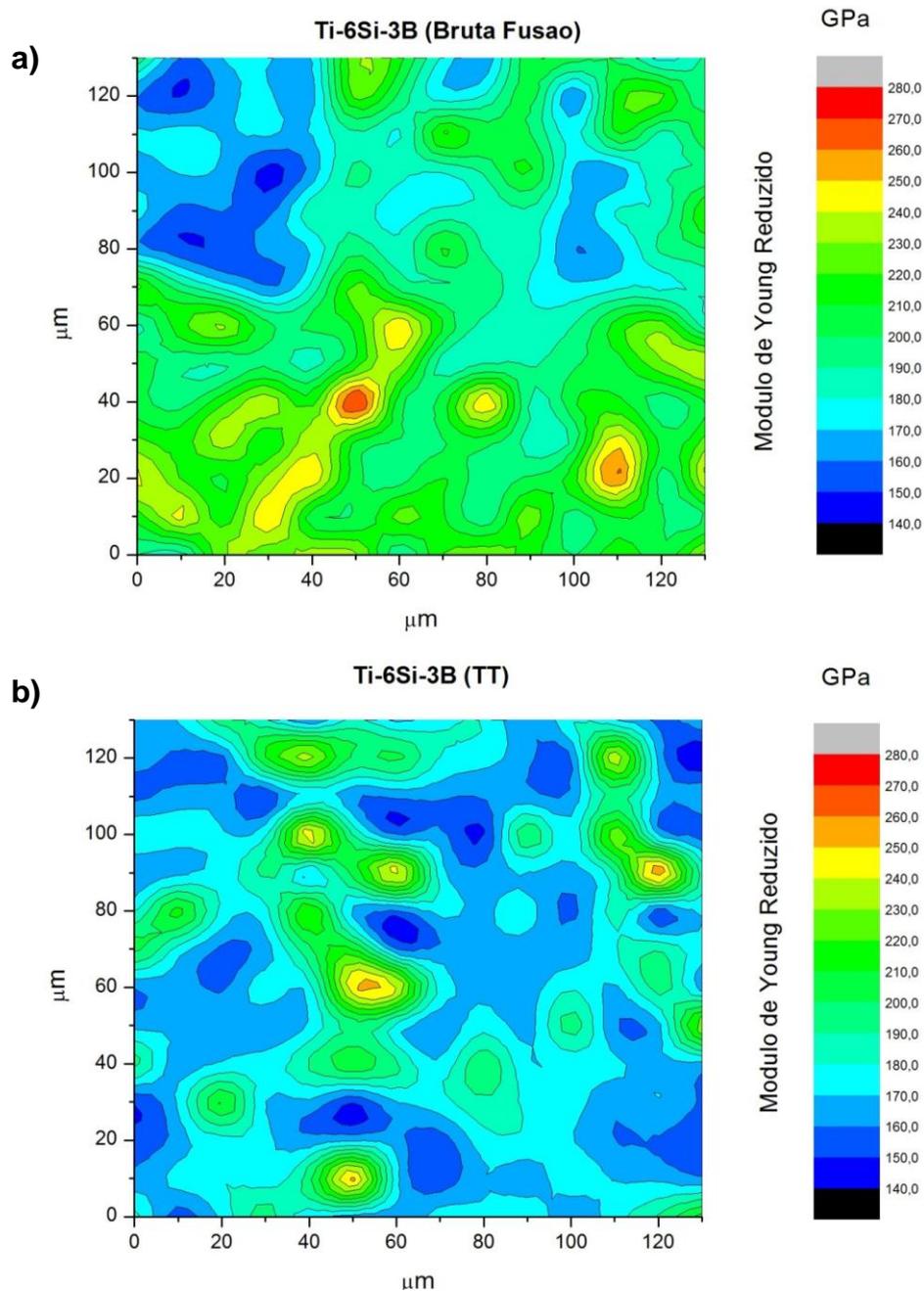
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Apesar da liga Ti-6Si-3B no estado bruto de fusão apresentar maior valor médio do módulo de elasticidade reduzido do que a liga Ti-2Si-1B, o módulo de elasticidade reduzido é mais homogêneo em sua microestrutura. De forma coerente, pode ser notado o aumento de regiões com menores valores de módulo de elasticidade, conforme está ilustrado na Figura 43, o que está coerente com o valor médio calculado para a liga.

Figura 43- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-6Si-3B



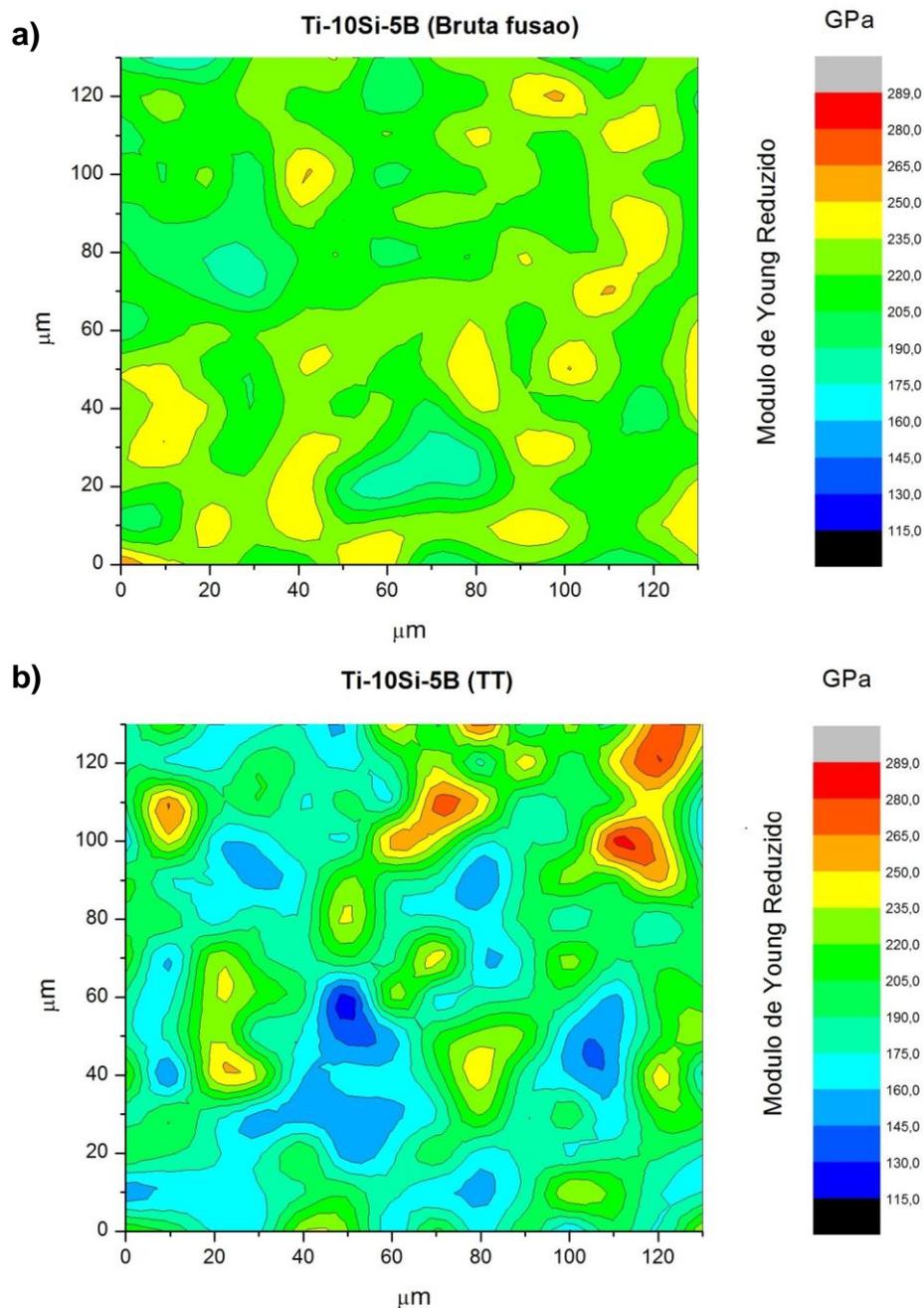
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Os mapas do módulo de elasticidade reduzido da liga Ti-10Si-5B no estado bruto de fusão e após tratamento térmico estão apresentados na Figura 44. Coerente com os mapas das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, as regiões de Ti- α com menores valores de módulo de elasticidade foram reduzidas após a solidificação e o tratamento térmico.

Figura 44- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-10Si-5B



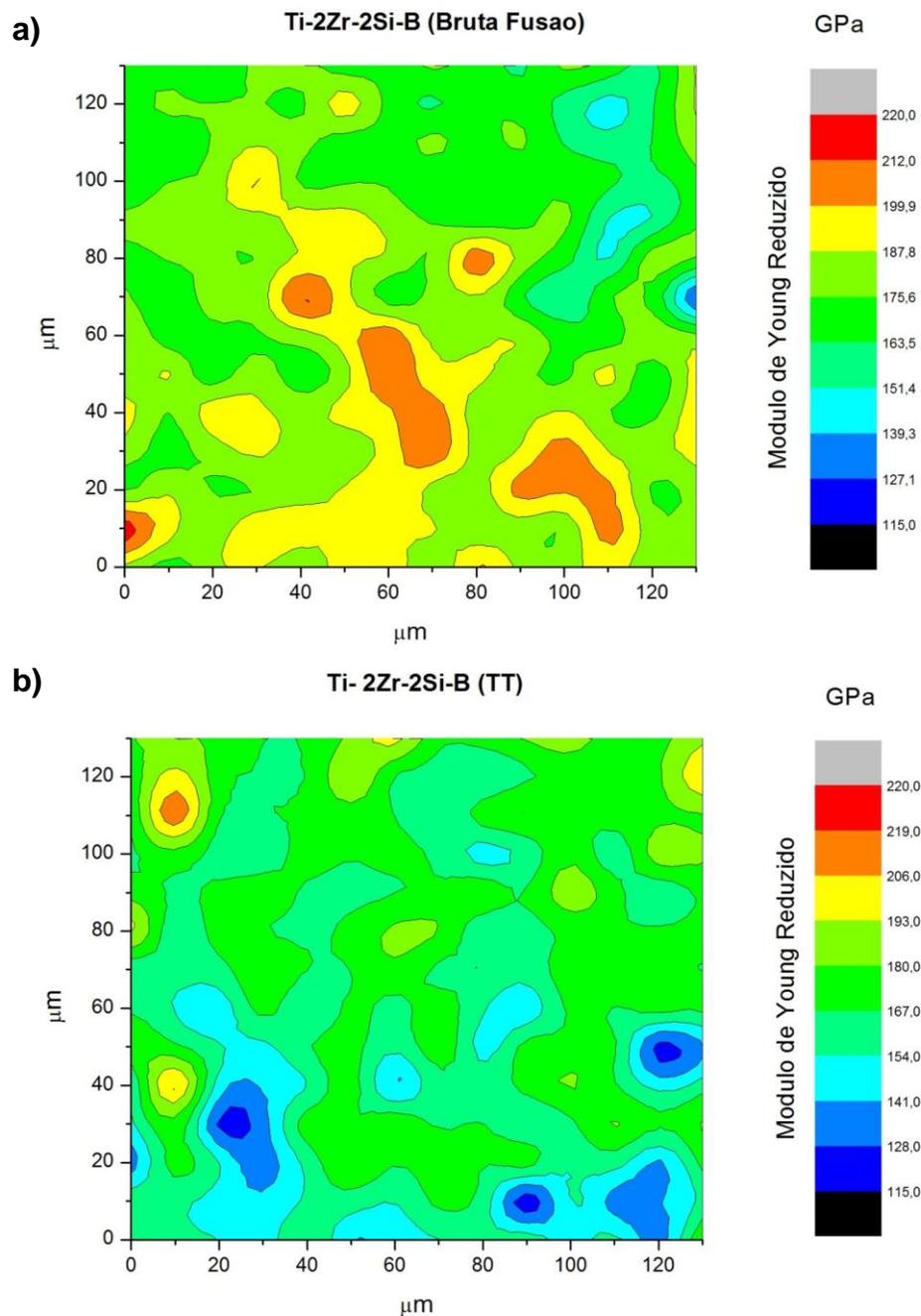
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Com a adição de 2 %-at. Zr, o mapa do módulo de elasticidade reduzido da liga Ti-2Si-1B ficou mais homogêneo do que aquele observado para a correspondente liga ternária, conforme está ilustrado na Figura 45. Após tratamento térmico, algumas regiões com menores valores do módulo elástico de Ti- α foram também identificadas.

Figura 45- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-2Si-B



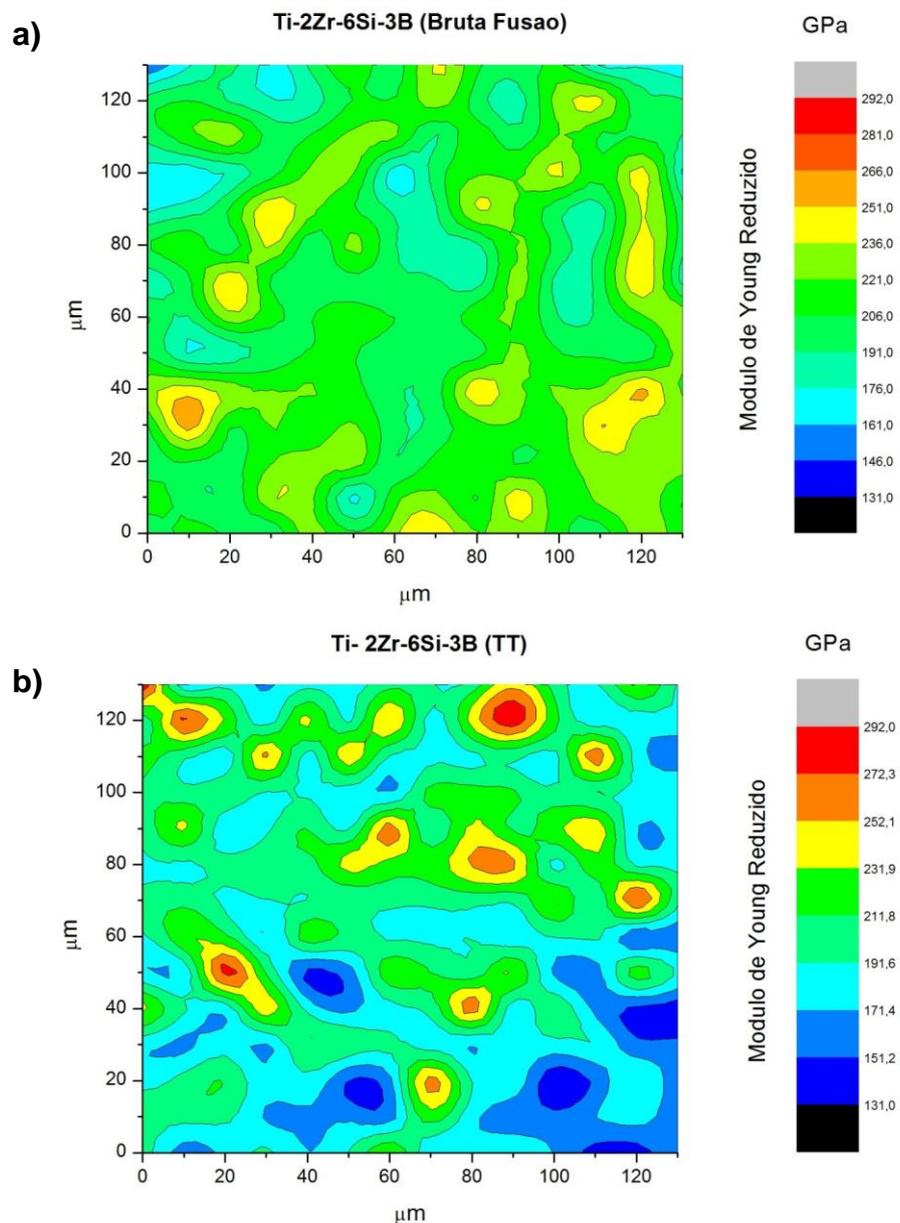
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

O mapa do módulo de elasticidade reduzido da liga Ti-2Zr-6Si-3B no estado bruto de fusão está mostrado na Figura 46. Quando comparado com a liga Ti-2Zr-2Si-1B, pode ser notada uma distribuição mais uniforme, apesar de indicar também a existência de pequenas regiões com menores valores de módulo de elasticidade, as quais estão relacionadas com a precipitação primária de Ti- α . Ainda, maiores quantidades de regiões mais duras foram identificadas na liga quaternária tratadas termicamente, que estão relacionadas com a fase Ti₆Si₂B.

Figura 46- Mapas do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-6Si-3B



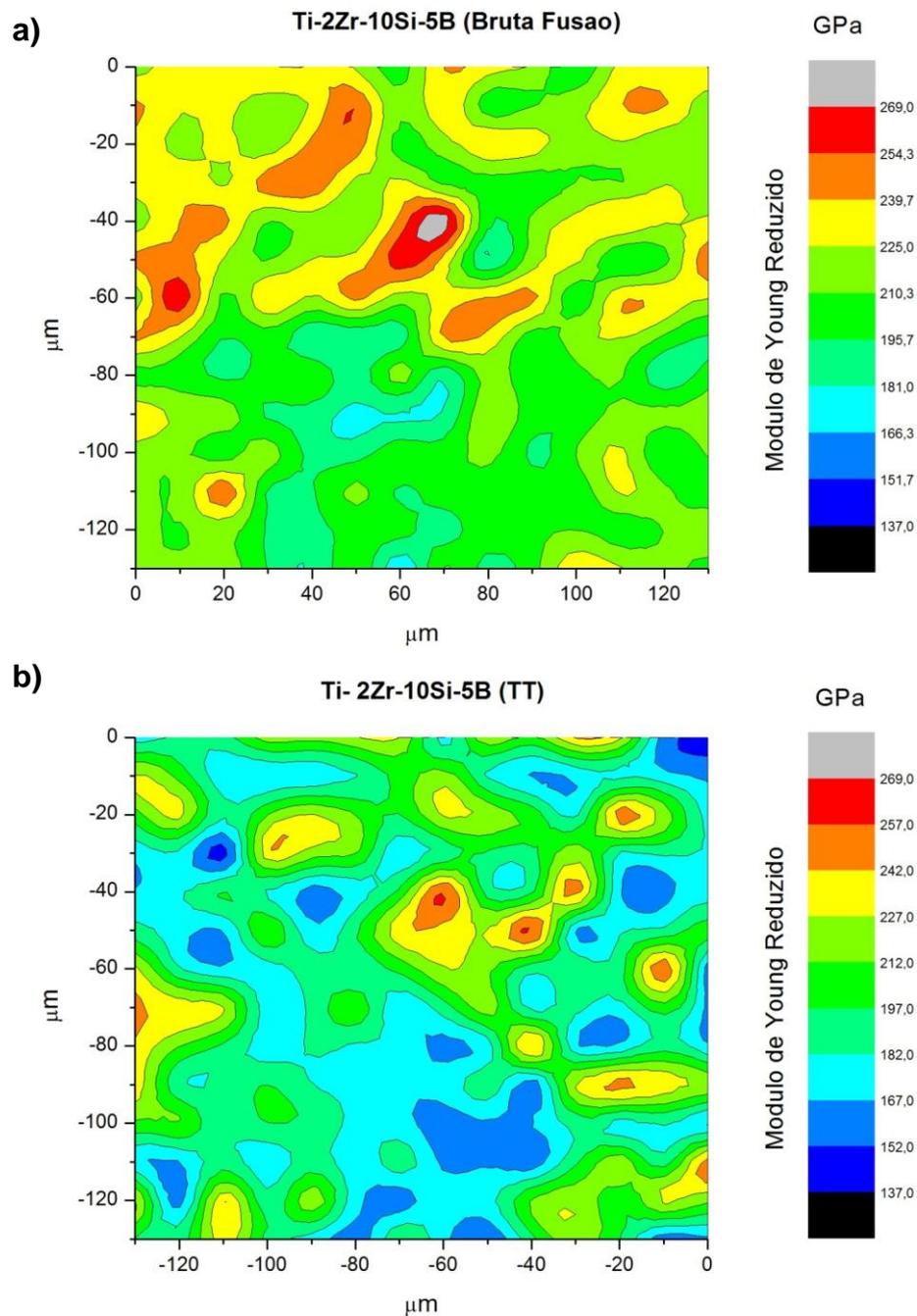
Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Como esperado, o mapa do módulo de elasticidade da liga Ti-2Zr-10Si-5B no estado bruto de fusão e mostrado na Figura 47a, apresenta regiões mais rígidas elasticamente, quando comparado com as ligas contendo menores quantidades de Si e B. Diante da decomposição de regiões eutéticas durante o tratamento térmico, maiores regiões de Ti- α com menores valores de módulo de elasticidade foram formadas na microestrutura da liga quaternária, como está ilustrado na Figura 47b.

Figura 47- Mapa do módulo elástico reduzido obtidos por nanoindentação para liga Ti-2Zr-10Si-5B



Fonte: Autor (2020).

Legenda: (a) no estado bruto de fusão.

(b) tratada termicamente por 16h à 1200°C.

Todos os resultados exibidos para os valores de dureza e do módulo de elasticidade reduzido das ligas ternárias e quaternárias avaliadas no presente trabalho se mostraram superiores àqueles do Ti comercialmente puro e da liga Ti-TiB apresentados na Tabela 21, indicando que tais materiais apresentam potencial para fabricação de componentes articulares ortopédicos.

5 CONCLUSÃO

A rota de processamento de fusão a arco e subsequente tratamento térmico (1200°C por 16h) foi eficiente para a preparação das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B (contendo 2 %at. Zr).

As ligas Ti-2Si-1B e Ti-2Zr-Si-2B no estado bruto de fusão foram formados por matriz de Ti- α e precipitados de TiB, praticamente, sem regiões eutéticas. Após tratamento térmico, Ti_6Si_2B e $Ti_3Si+TiB$ foram formados nessas ligas, respectivamente.

A liga Ti-6Si-3B indicou a precipitação primária de Ti- α , seguido de regiões eutéticas de $L \leftrightarrow Ti+TiB$ e $L \leftrightarrow Ti+Ti_6Si_2B$. Após tratamento térmico, essas ligas apresentaram microestruturas de $Ti+Ti_6Si_2B$ e alguns precipitados de TiB dispersos na matriz metálica.

Como esperado, menores regiões primárias de Ti- α e maiores regiões eutéticas foram formados nas microestruturas das ligas Ti-10Si-5B e Ti-2Zr-10Si-5B. Ainda, o aumento da quantidade de Si e B propiciou o aumento da quantidade de fase Ti_6Si_2B precipitada nessas ligas tratadas termicamente, em microestruturas típicas de Ti- α + Ti_6Si_2B .

O aumento na quantidade de Si e B na composição nominal das ligas e, conseqüentemente, uma maior quantidade de fases Ti_3Si , TiB e/ou Ti_6Si_2B na microestrutura, tem contribuído para aumentar os valores de dureza e módulo elástico reduzido nas ligas tratadas termicamente.

Ao contrário, tanto os valores médios de dureza quanto do módulo de elasticidade reduzido encontrados não foram alterados de forma significativa com a adição de 2%at. de Zr, para uma mesma condição de processamento avaliada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com intuito de haver a continuação dos estudos apresentados nesse trabalho e de acordo com os resultados apresentados, os seguintes trabalhos futuros são sugeridos:

- a) Avaliar as propriedades mecânicas de compressão das ligas ternárias e quaternárias;
- b) Determinar tenacidade à fratura pelo método da indentação das ligas ternárias e quaternárias, a partir de ensaios de dureza e das trincas geradas;
- c) Avaliar o comportamento em corrosão dessas ligas ternárias e quaternárias em diferentes meios: fluido corpóreo simulado (SBF), solução de 5% NaCl e óleo lubrificante automotivo;
- d) Avaliar o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste das ligas ternárias e quaternárias em diferentes condições ambientais: seco, fluido corpóreo simulado (SBF), solução de 5% NaCl e óleo lubrificante automotivo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Renata dos Santos et al. Avaliação da fase inicial do reparo ósseo após implantação de biomateriais. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, Salvador, v. 13, n. 3, p.331-336, set. 2014.

ARAUJO, Marcelo Ribeiro de; NAVEIRO, Ricardo Manfredi. **Desenvolvimento de novos materiais e novos produtos na indústria automobilística**. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção (ENEGEP), 1999, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: Abepro, 1999, 12p.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 4. Ed. traduzida, São Paulo, SP: Cengage, 2019.

ASSIS, L.A. *et al.* Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1815- 1819, 2006.

ATTAR, H. *et al.* Nanoindentation and wear properties of Ti and Ti-TiB composite materials produced by selective laser melting. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 688, p. 20-26, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.096>.

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

BENTO, Carlos Alberto da Silva. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura**. 2000. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2000.

BERTOLI, Isadora Rossi et al. Mechanical Alloying and Hot Pressing of Ti-Zr-Si-B Powder Mixtures. **Metals**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.82-95, 23 jan. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met8020082>.

BORGES, Simone P. Taguchi. **Titânio e suas ligas**. Lorena: DEMAR/EEL/USP, 2018.

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

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

DENG, Yu-Lun *et al.* The fabrication and property evaluation of Zr-Ti-B-Si thin film metallic glass materials. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 259, p. 115-122, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.026>.

EAF TECHNOLOGY – IISI. Tecnologia dos Fornos Elétricos a Arco, 2000.

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

FERNANDES, J.V. *et al.* Análise inversa em nanoindentação. In: **CONGRESSO NACIONAL DE MECÂNICA EXPERIMENTAL GUIMARÃES**. 8, 2010, Guimarães – Portugal. **Anais [...]**. Guimarães, 2010.

FERREIRA, R.L. **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.** 2019. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2019.

FIORIN, B.O. **Efeito da composição e da sinterização na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas Ti-Si-B.** 2019. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2018.

FROES, F.H. **Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications.** Asm International, 2015. 404 p.

GRANDINI, C.R. *et al.* Módulo de elasticidade dinâmico de ligas de Ti usadas como biomaterial. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**. 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu, 2006.

GU, Y.M., GOI, L.S; JARFORDS, A.E.W; BUTLER, D.L; LIM, C.S. Structural evolution in Ti-Si alloy synthesized by mechanical alloying. **Physica B**. v352, p. 229-304, 2004.

GUERINI, S.; PIQUINI, P. Theoretical investigation of TiB₂ nanotubes. **Microelectronics Journal**. v.34, p. 495-497, 2003.

KASRAEE, Kian *et al.* Mechanical properties and microstructure of Ti₅Si₃ based composites prepared by combination of MASHS and SPS in Ti-Si-Ni and Ti-Si-Ni-C systems. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 222, p. 286-293, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.024>.

KATO, M.K.N. *et al.* Osseo integration features of orthopedic Ti–10Si–5B implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p.980–986, 2009.

KURODA, P.A.B. *et al.* Análise da microestrutura e microdureza da liga Ti-15Zr-5Mo para ser utilizada como um biomaterial. In: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 7, 2012, Natal. **Anais [...]**. Natal, 2012.

KWIETNIEWSKI, Carlos Eduardo Fortis. **A utilização do níquel para melhoria do comportamento tribo lógico de ligas de titânio.** 2000. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

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

MA, X. *et al.* Thermodynamic assessment of the Ti-B system. **Journal of Alloys and Compounds**, v.370, p 149-158, 2003.

MARCON, H.B. **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 (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2019.

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

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

MELLO, Gisela Martinelli Rocha. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. 2004. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MAHATO, P.; SINGH, R.J.; MISHRA, S.K. Nanocomposite Ti–Si–B–C hard coatings deposited by magnetron sputtering: oxidation and mechanical behaviour with temperature and duration of oxidation. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 288, p. 230-240, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.039>.

PEREIRA, E. V.; FERREIRA, P. **Aplicação de titânio e suas ligas na construção**: Estudo da Corrosão Galvânica do Par Aço Inoxidável/Titânio em Meio Alcalino. Lisboa: Repositório Científico do Lnec, 2007.

PLEVA, M. *et al.* Thermal stability of amorphous Ti-B-Si-N coatings with variable Si/B concentration ratio. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 333, p. 52-60, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.063>.

RATNER, B. D. **Biomaterials Science**: An introduction to Materials in Medicine; Rater, B.D.; Hoffman, A.S.; Schoen, F.J.; Lemons, J.E., eds; Oxford: Elsevier 2013, cap. History of Biomaterials.

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

RAMOS, E. C. T. *et al.* Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 363, p. 297-306, 2003.

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

RAMOS, A. S. *et al.* Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti-Zr-Si-B alloys. **J. Alloys Compd.** 2014, 601, 94–99.

RODRIGUES, G. *et al.* Thermal expansion of the Ti₅Si₃ and Ti₆Si₂B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Intermetallics**, v. 14, n. 3, p. 236-240, 2006.

SILVA, A. N. *et al.* Preparation of Ti+Ti₆Si₂B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**. v. 14, n. 6, p. 585-591, 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. 111 f. Tese (Doutorado Engenharia Biomédica) - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2006.

SILVA, G. *et al.* Synthesis of the Ti₆Si₂B compound by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, p. 173-178, 2007.

SU, William Tean. **Manufatura aditiva da liga Ti-6Al-4V aplicada em uma biela automotiva.** 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

YANG, J. *et al.* Study on mechanical alloying and subsequent heat treatment of the Ti-Si system. **Physica B**. v. 279, p. 241-245, 2000.

ZHU, J. *et al.* Microstructure and mechanical properties of a rolled Ti-Si-B alloy. **Materials Transactions**, v. 44, p. 1128-1132, 2003.