

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**EVERTON APARECIDO DA COSTA**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS  
Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B**

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2022**

**EVERTON APARECIDO DA COSTA**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS  
Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, pelo programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2022**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Costa, Everton Aparecido.

Avaliação das propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B / Everton Aparecido Costa. - Poços de Caldas, MG, 2022.

78 f. : il. -

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Propriedades mecânicas. 3. Compressão. I.  
Ramos, Alfeu Saraiva, orient. II. Título.

**EVERTON APARECIDO DA COSTA**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 03 de agosto de 2022

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Nabil Chaia  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Renato Chaves Souza  
Instituição: Instituto Federal de São Paulo



Documento assinado eletronicamente por **Alfeu Saraiva Ramos, Professor do Magistério Superior**, em 04/08/2022, às 14:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nabil Chaia, Professor do Magistério Superior**, em 05/08/2022, às 07:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RENATO CHAVES SOUZA, Usuário Externo**, em 05/08/2022, às 11:13, 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](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0788071** e o código CRC **26333E99**.

Aos meus avós Emídio e Geralda (*In memorian*),  
meus pais Emília e Walter, minha esposa Anayara  
e minha filha Giovanna.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço o Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos pelo apoio, incentivo e conhecimentos transmitidos.

Aos professores Dr. Renato Chaves e Dr. Nabil Chaia por toda contribuição em minha pesquisa.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), *Campus* Poços de Caldas, ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Aos técnicos, professores e amigos que fiz e que compartilharam comigo esse período.

À Universidade de São Paulo (USP), *Campus* Lorena, pela disponibilidade e realização de parte dos experimentos avaliados neste trabalho. Em especial, ao Prof. Dr.º Nabil Chaia por dedicar o seu tempo para realizar as

À Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), pela disponibilidade e realização de parte dos experimentos da presente pesquisa. Em especial aos técnicos Claudemiro Teodoro, Jonas e Ângelo.

À toda minha família por toda compreensão e torcida. Em especial aos meus avós, Emídio e Geralda (In memorian), meus pais, Emília e Walter, minha esposa, Anayara e minha filha, Giovanna, por terem apoiado e compartilhado comigo todas as angústias e aflições durante a pandemia COVID-19.

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

“Eu me lembro muito bem do dia que eu cheguei  
Jovem que desce do Norte pra cidade grande  
Os pés cansados e feridos de andar légua tirana  
De lágrimas nos olhos de ler o Pessoa  
E de ver o verde da cana”

**(Belchior)**

## RESUMO

O presente trabalho objetiva a avaliação das propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B (com 2%-at. Zr), potencialmente atrativa para o desenvolvimento de implantes médicos/dentários e de componentes aeronáuticos, aeroespaciais e automotivos estruturais. Lingotes pesando cerca de 40 g das ligas 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B (%-at.) foram produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico a 1200°C por 16h, para a obtenção de microestrutura de equilíbrio de Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B. As ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram caracterizadas por microscopia óptica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva, ensaios de microdureza Vickers e ensaios de compressão. A ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B e 89Ti-2Zr-6Si-3B apresentaram um aumento do limite de escoamento de 587,37 MPa (97Ti-2Si-1B) e 575,17 MPa (91Ti-6Si-3B) para 633,83 MPa (95Ti-2Zr-2Si-1B) e 662,67 MPa (89Ti-2Zr-6Si-3B), respectivamente. Ao contrário, no caso das ligas 85Ti-10Si-5B e 83Ti-2Zr-10Si-5B, os valores do limite de escoamento apresentaram valores médios de 764,17MPa e 722,33 MPa, respectivamente, sugerindo estar relacionado com a distribuição não homogênea de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B na matriz metálica de Ti- $\alpha$ . Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza Vickers indicam um aumento nas ligas com 2% Zr, apresentando os valores médios de 237 HV (97Ti-2Si-1B) para 249,9 (95Ti-2Zr-2Si-1B), de 276,1 HV (91Ti-6Si-3B) para 278,4 HV (89Ti-2Zr-6Si-3B) e de 355,0 HV (85Ti-10Si-5B) para 364,1 HV (83Ti-2Zr-10Si-5B).

**Palavras-Chave:** ligas de titânio; propriedades mecânicas; compressão; Ti<sub>6</sub> Si<sub>2</sub> B.



## ABSTRACT

The present work aims to evaluate the compressive mechanical properties of the Ti-Si-B and Ti-Zr-Si-B (with 2 at-% Zr), potentially attractive for the development of medical/dental implants, and the automotive, aeronautic and aerospace structural components. Ingots weighing close to 40 g of 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B (%-at.) were produced by arc melting followed by heat treatment at 1200°C for 16h in order to obtain the equilibria Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B microstructures. The heat-treated Ti-Si-B and Ti-Zr-Si-B alloys were characterized by optical microscopy, X ray diffractometry, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, Vickers microhardness and compression tests. The average yield stress of the heat-treated 95Ti-2Zr-2Si-1B and 89Ti-2Zr-6Si-3B alloys were increased from 575,17 MPa (97Ti-2Si-1B) and 575,17 MPa (91Ti-6Si-3B) to 633,83 MPa (95Ti-2Zr-2Si-1B) and 662,67 MPa (89Ti-2Zr-6Si-3B), respectively. In contrary, the heat-treated 85Ti-10Si-5B and 83Ti-2Zr-10Si-5B alloys exhibited the average yield stress of 764,17 MPa and 722,33 MPa, respectively, suggesting to be related on non-homogeneous Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B distribution in metal α-Ti matrix. The results obtained in the Vickers microhardness tests, indicate an increase in the alloys with 2% Zr, presenting the average values of 237 HV (97Ti-2Si-1B) to 249.9 (95Ti-2Zr-2Si-1B), of 276, 1 HV (91Ti-6Si-3B) to 278.4 HV (89Ti-2Zr-6Si-3B) and from 355.0 HV (85Ti-10Si-5B) to 364.1 HV (83Ti-2Zr-10Si-5B).

**Keywords:** titanium alloys; mechanical properties; Compression; Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Influência de alguns elementos de liga na estabilidade de fases em ligas de titânio .....	18
Figura 2 - Diagrama de fases Ti-Si.....	25
Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-B .....	27
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr .....	28
Figura 5 - Seção isotérmica a 1250°C do sistema Ti-Si-B .....	29
Figura 6 - Fluxograma das etapas do desenvolvimento do trabalho .....	33
Figura 7 –Corpo de prova da amostra de 91Ti-6Si-3B, tratados termicamente .....	35
Figura 8 - Imagem de MEV da liga 97Ti-2Si-1B tratada termicamente, mostrando a presença das fases Ti- $\alpha$ Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B e TiB .....	39
Figura 9 - Imagem de MEV da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B tratada termicamente .....	41
Figura 10 - Imagem de MEV da liga 91Ti-6Si-3B tratada termicamente .....	42
Figura 11 - Imagem de MEV da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B tratada termicamente .....	44
Figura 12 - Imagem de MEV da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente .....	45
Figura 13 - Imagem de MEV da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B tratada termicamente .....	47
Figura 14 - Difratoograma de raios X das ligas (A) 97Ti-2Si-1B e (B) 95Ti-2Zr-2Si-1B, tratadas termicamente .....	49
Figura 15 - Difratoograma de raios X das ligas (C) 91Ti-6Si-3B e (D) 89Ti-2Zr-6Si-3B, tratadas termicamente .....	51
Figura 16 - Difratoograma de raios X das ligas (E) 85Ti-10Si-5B e (F) 83Ti-2Zr-10Si-5B, tratadas termicamente .....	52
Figura 17- Efeito da composição química na dureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo .....	54
Figura 18 - Curvas $\sigma$ versus $\epsilon$ típicas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, avaliadas neste estudo, obtidas nos ensaios de compressão .....	55
Figura 19- Curvas $\sigma$ versus $\epsilon$ típicas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, avaliadas neste estudo, obtidas nos ensaios de compressão .....	56
Figura 20- Efeito da composição química na tensão de escoamento e na resiliência de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo .....	60
Figura 21 - Efeito da composição química no limite de resistência à compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo .....	61
Figura 22 - Efeito da composição química no coeficiente de dilatação transversal e na tenacidade das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo .....	62
Figura 23- Efeito da composição química na tensão de ruptura das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo. ....	62
Figura 24- Micrografias de MEV das superfícies de fratura das ligas (a-c) 97Ti-2Si-1B e (d-f) 95Ti-2Zr-2Si-1B tratadas termicamente, mostrando as regiões dúctil e frágil. ....	63
Figura 25 - Fractografias de MEV das ligas 91Ti-6Si-3B (a-c) e 89Ti-2Zr-6Si-3B (d-f) tratadas termicamente, mostrando a ocorrência de uma fratura mista .....	65
Figura 26- Fractografias de MEV das ligas 85Ti-10Si-5B e 83Ti-2Zr-10Si-5B tratadas termicamente, mostrando o aumento de regiões com fratura frágil .....	66

Figura 27 - Espectros típicos obtidos em análises de EDS das fases: (a) Ti-  $\alpha$  e (b)  $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}_{..74}$

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Importantes ligas de titânio comerciais.....	19
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de compressão de ligas de titânio. ....	23
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de compressão de ligas de titânio. ....	24
Tabela 3- Reações invariantes do Sistema Ti-Si.....	26
Tabela 4 - Reações invariantes do Sistema Ti-B.....	27
Tabela 5- Porcentagem em massa dos elementos químicos utilizados para a preparação das ligas avaliadas neste trabalho. ....	34
Tabela 6 - Dimensões corpo de prova das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente utilizadas nos ensaios de compressão.....	36
Tabela 7- 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. ....	38
Tabela 8 - Resultados de EDS das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B.....	48
Tabela 9 - Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B analisadas neste trabalho .....	53
Tabela 10 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente .....	58
Tabela 10 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente .....	59
Tabela 11 - Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B analisadas neste trabalho.....	76
Tabela 12 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente .....	77
Tabela 12 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente .....	78

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>ASTM</b>	- American Society for Testing and Materials
<b>ASM</b>	- American Society of Metals
<b>Cdps</b>	- Corpos de provas.
<b>DEMAR/EEL/USP</b>	- Departamento de Engenharia de Materiais/Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo.
<b>DRX/XRD</b>	- Difração de Raios X/X-Ray Diffraction.
<b>EDS</b>	- Energy Dispersive Spectroscopy.
<b>MEV</b>	- Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MO</b>	- Microscopia óptica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	17
3.1	INFORMAÇÕES SOBRE O TITÂNIO	17
3.2	LIGAS DE TITÂNIO	17
3.3	BIOMATERIAIS METÁLICOS	20
3.4	LIGAS DE TITÂNIO PARA AS INDÚSTRIAS AUTOMOTIVA / AERONÁUTICA /AEROESPACIAL	21
3.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO	22
3.6	LIGAS Ti-Si	25
3.7	LIGAS Ti-B	26
3.8	LIGAS Ti-Zr	27
3.9	LIGAS Ti-Si-B	28
3.10	LIGAS Ti-Zr-Si-B	31
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	38
5.1	FUSÃO A ARCO DAS LIGAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS	38
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B	38
<b>5.2.2</b>	<b>Difratometria de Raios X das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B</b>	<b>48</b>
5.3	ENSAIOS MECÂNICOS DAS LIGAS Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B TRATADAS TERMICAMENTE	53
<b>5.3.1</b>	<b>Ensaio de Microdureza Vickers das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente</b>	<b>53</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Ensaio de Compressão das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente</b>	<b>54</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Análise da Superfície de Fratura das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	67
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	68
	<b>REFERÊNCIAS</b>	69
	<b>APÊNDICES</b>	74

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos os materiais vêm demonstrando a sua grande importância e não por acaso, que períodos históricos são classificados por materiais utilizados neles, tais como: Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro.

A busca incessante por novos materiais pode ser caracterizada em função do desenvolvimento de novas tecnologias, redução de custos e melhorias dos processos atuais, melhoria da qualidade de vida e aumento da expectativa de vida.

As investigações científicas têm contribuído para o descobrimento de novos materiais e aplicações, de modo a atender e contribuir com as necessidades da população. Assim, visando o melhoramento das propriedades e desempenho dos materiais, diversas pesquisas têm sido realizadas, auxiliando no desenvolvimento de materiais avançados que surgem através de novas tecnologias com menor custo de produção (SILVA, 2017).

Nesse cenário, as ligas de titânio têm se destacado por apresentar atraentes relação resistência mecânica e massa específica, resistência à corrosão e oxidação, e excelentes características de biocompatibilidade (FIORIN, 2018), com aplicações que abrangem os setores da saúde, automotivo, aeronáutico e aeroespacial (FERREIRA, L. M., 2016; FERREIRA, N. D., 2017).

Além da composição das ligas de titânio, o processamento irá estabelecer a sua microestrutura, a qual determinará as propriedades do material. É importante o conhecimento prévio das propriedades e a rota de processamento a serem utilizados, a fim obter as propriedades desejadas e assegurar o funcionamento adequado dos componentes metálicos (LANDUCI, 2016).

No caso de aplicações da área da saúde que requerem integração óssea, as ligas de titânio podem apresentar propriedades de biocompatibilidade e biofuncionalidade adequadas, em função dos baixos valores de massa específica e módulo de elasticidade, além da resistência à corrosão em meio corpóreo, o que contribui para longa duração de implantes ortopédicos (BIERHALZ; MORAES; PIRES, 2015).

Em aplicações nas áreas automotiva, aeronáutica e aeroespacial, as ligas de titânio têm sido utilizadas para a fabricação de partes da estrutura das aeronaves (paredes corta-fogo, trens de pouso, dutos de exaustão de helicópteros e sistemas hidráulicos) e componentes estruturais de motores (eixos, rotores, compressores, componentes hidráulicos) que operam em temperaturas elevadas (<600°C), os quais podem sofrer solicitações de diversos tipos de

esforços, tais como compressão, tração, torção e flexão, sob condições de carregamento estático ou dinâmico (PUTINI, 2019).

As falhas ocorridas nos componentes metálicos não são desejadas como, por exemplo, uma falha em uma aeronave ou em implantes ortopédicos, as quais podem ocasionar prejuízos financeiros e pessoais.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente projeto de pesquisa objetiva avaliar as propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B (com 2%-at. Zr) potencialmente atrativas para o desenvolvimento de implantes médicos/dentários e de componentes de motores aeronáuticos, aeroespaciais e automotivos estruturais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos relacionados com o desenvolvimento deste trabalho são:

- a) Produzir lingotes homogêneos das ligas 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B (%-at.);
- b) Obter microestruturas de equilíbrio de Ti+Ti<sub>6</sub>SiB após tratamento térmico à 1200°C por 16 h das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B;
- c) Identificar qualitativa e quantitativamente as fases presentes a partir das técnicas de caracterização adotadas: DRX, MEV e EDS;
- d) Estudar o efeito da adição de zircônio nos valores de dureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente;
- e) Investigar como a adição de zircônio influencia as propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente à 1200°C por 16 h.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 INFORMAÇÕES SOBRE O TITÂNIO

O titânio foi descoberto em 1791 pelo Willian Gregor, e em 1795, o químico alemão Martin Klaproth denominou de titânio, após encontrá-lo no minério rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) (BAUER, 2007).

O titânio é encontrado de modo abundante na natureza, sendo o quarto metal mais encontrado na crosta terrestre. Por apresentar grande reatividade e afinidade com a maioria dos elementos, ele não é encontrado na sua forma pura na natureza. De maneira geral, é encontrado através de rochas eruptivas, metamórficas e sedimentares, geralmente em minerais tais como o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), a titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e a perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) (CAL, 2018).

Considerado um metal de transição, o titânio possui a sua última camada de elétrons incompleta. Por esta razão, este elemento é suscetível a formar soluções sólidas substitucionais com elementos até 20% de diferença de seu raio atômico, conforme descrito pela regra de *Hume-Rothery*. Em sua composição, na forma comercialmente pura, apresenta entre 98%-massa a 99,5%-massa de pureza. O titânio pode reagir com elementos intersticiais, tais como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, em temperaturas inferiores àquela de fusão (CAL, 2018).

#### 3.2 LIGAS DE TITÂNIO

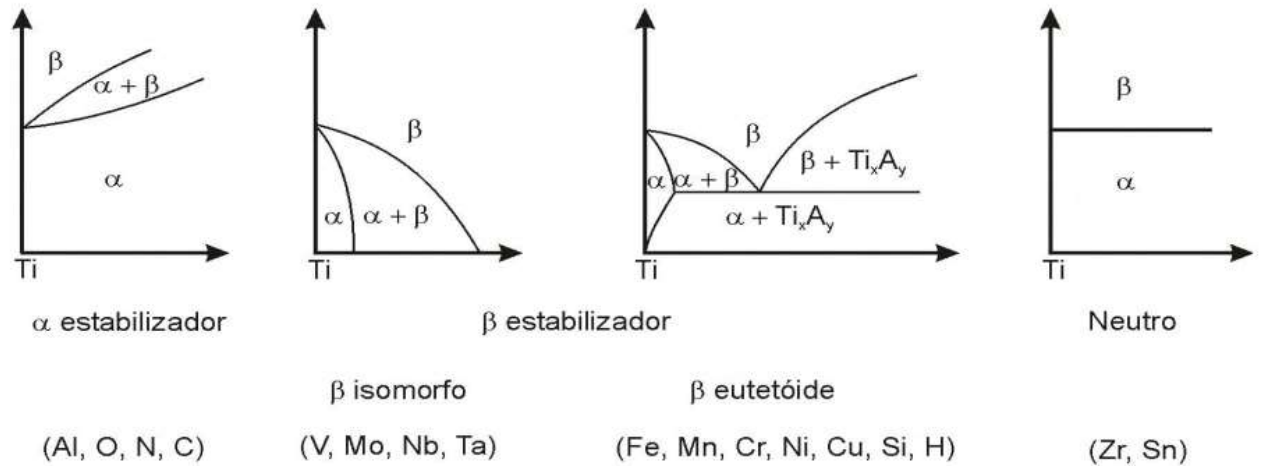
As ligas de titânio são amplamente utilizadas para aplicações odontológicas, médicas, automotivas, aeronáuticas e aeroespaciais devido a suas propriedades químicas, físicas, biológicas e mecânicas (FIORIN *et al.*, 2020).

O titânio puro tem sua vasta aplicação na indústria; porém, pode não ser adequado para determinadas aplicações. Deste modo, a utilização de elementos de liga surge como alternativa. A inserção de elementos de liga ao titânio puro, associado a tratamentos térmicos, possibilita a obtenção de ligas com melhores propriedades (CAL, 2018).

A transformação alotrópica apresentada pelo titânio puro, passando de hexagonal compacta (fase alfa ( $\alpha$ ), abaixo de  $882,5^\circ\text{C}$ ) para cúbica de corpo centrado (fase beta ( $\beta$ ), acima de  $882,5^\circ\text{C}$ ), passa ser de fundamental importância na produção das ligas de titânio. Conforme a influência dos elementos de liga na temperatura de transformação alotrópica, eles podem ser

classificados como  $\alpha$ -estabilizadores,  $\beta$ -estabilizadores ou neutros, conforme está ilustrado na Figura 1, (CREMASCO, 2008).

Figura 1 - Influência de alguns elementos de liga na estabilidade de fases em ligas de titânio



Fonte: Lütjering e Williams (2007, p 24).

O alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono são estabilizadores na fase  $\alpha$  e são responsáveis por elevarem a temperatura alotrópica  $\alpha$ - $\beta$ , expandindo a região de estabilidade da fase  $\alpha$  (CAL, 2018).

Os elementos vanádio, molibdênio, nióbio, e tântalo são responsáveis por estabilizar a fase  $\beta$ , expandindo esta região e reduzindo a temperatura de transição da fase  $\beta$ , enquanto os elementos ferro, manganês, cromo, níquel, cobre, silício e hidrogênio são estabilizadores  $\beta$  eutetóide, sendo estes caracterizados pela formação de um sistema eutetóide com o titânio. Já o zircônio e o estanho são considerados elementos estabilizadores neutros, não alterando a temperatura de transição de fases (CAL,2018).

A Tabela 1, apresenta as ligas de titânio comerciais relacionadas às fases  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ .

Tabela 1 - Importantes ligas de titânio comerciais

Nome Comercial	Composição da Liga (% massa)	$T_{\beta}$ (°C)
Ligas $\alpha$ e Titânio CP (Comercialmente Puro)		
Grau 1	CP-Ti (0.2Fe, 0.180)	890
Grau 2	CP-Ti (0.3Fe, 0.250)	915
Grau 3	CP-Ti (0.3Fe, 0.350)	920
Grau 4	CP-Ti (0.5Fe, 0.400)	950
Grau 7	Ti-0.2Pd	915
Grau 12	Ti-0.3Mo-0.8Ni	880
Ti-5-2,5	Ti-5Al-2.5Sn	1040
Ti-3-2,5	Ti-3Al-2.5Sn	935
Ligas $\alpha + \beta$		
Ti811	Ti-8Al-1V-Mo	1040
IMI 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	1020
IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb- 0.35Si-0.06C	1045
Ti-6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	995
Ti-6-4	Ti-6Al-4V (0.20O)	995
Ti-6-4 ELI	Ti-6Al-4V (0.13O)	975
Ti-662	Ti-6Al-6V-2Sn	945
IMI 550	Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si	975
Ligas $\beta$		
Ti-6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890
SP-700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	900
Beta-CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	800
Beta 21S	Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si	810
Ti-LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	810
Ti-15-3	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	760
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	730
B120VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	700

Fonte: Adaptado de Lütjering e Williams. (2007, p. 34)

Dentre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais conhecida e utilizada, tendo em vista a possibilidade de modificações de suas propriedades mecânicas em função das condições termomecânicas adotadas (CRAIG; POWERS, 2002; OREFICE, 2012;). Todavia, para aplicações em implantes dentários e ortopédicos, sua utilização vem sendo questionada por pesquisadores ao longo dos últimos anos, em virtude da toxicidade derivada da liberação de íons de V e de Al durante seu uso e relacionada com atividades carcinogênicas e neurológicas, respectivamente.

### 3.3 BIOMATERIAIS METÁLICOS

De acordo com Verney *et al.*, (1996), os biomateriais podem ser definidos como materiais não vivos que podem ser utilizados com finalidade de promover uma resposta biológica a um determinado organismo vivo (VERNEY *et al.*, 1996). Em outras palavras, os biomateriais são materiais que apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas, de forma a possibilitar a substituição de partes de tecidos e membros do corpo humano com objetivo de recuperar, de forma parcial ou total, as funções do corpo humano (DUVAIZEM, 2009).

O tipo de biomaterial a ser utilizado se difere de acordo com a função que irá exercer. Dentre os tipos de biomateriais existentes estão metais e cerâmicas duros e rígidos usados para substituição de partes ósseas do esqueleto, em particular, componentes articulares, enquanto que os elastômeros flexíveis e leves são usados para reconstituição de tecidos moles, os plásticos opticamente transparentes são usados para prótese intraoculares e os materiais radiopacos utilizados como marcadores (WILLIAMS, 1981).

Os materiais metálicos têm sido extensamente pesquisados e utilizados para aplicações no corpo humano. Como todo material estrutural, os biomateriais metálicos estão sujeitos a esforços mecânicos (compressão, tração, flexão e desgaste, dependendo da sua função) e/ou corrosão corpórea, o que pode contribuir para a fratura por fadiga do material, podendo causar lesões e inflamação ao paciente, com possibilidade de uma nova intervenção cirúrgica ou até o óbito do paciente (DUVAIZEM, 2009).

Os primeiros relatos de utilização de biomateriais são datados aproximadamente pelo ano de 1565, em que se praticava a utilização de ouro para corrigir defeitos em fendas do palato (TAVARES, 2014). Em 1930 foram realizadas com sucesso as primeiras próteses e implantes metálicos cirúrgicos. A partir daí, iniciou-se uma busca por materiais que pudessem ser

utilizados na confecção de próteses e/ou implantes que fossem biocompatíveis, resistentes à corrosão e com propriedades mecânicas adequadas.

Em 1938, as ligas de cobalto passaram a ser utilizadas em materiais dentários, em virtude de sua já conhecida resistência à corrosão (WILLIAMS, 1981). A partir de 1940, Bothe, Beaton e Davenport realizaram pesquisa de biocompatibilidade em animais que trouxeram indícios da compatibilidade do titânio aos tecidos vivos. Em 1951, essa teoria foi confirmada por Levental em um estudo realizado com coelhos, no qual implantou metais em tecidos moles e duros destes animais. A resistência do titânio à corrosão foi confirmada em estudos eletroquímicos realizados por Clarke e Hickman. Em 1961, Simpson confirmou a potencialidade de utilização de placas de titânio para cranioplastia e tubos para gastrostomia (WILLIAMS, 1981).

Nos anos de 1970, as pesquisas passaram a utilizar ligas de titânio para o desenvolvimento de próteses e implantes, que se mostraram melhores do que a utilização do metal puro, as quais passaram a ser utilizadas para fins médicos, sendo que as principais foram: Ti6Al-4V, Ti-3Al-2,5V, Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb (WANG, 1996).

Atualmente, os biomateriais metálicos como o aço inoxidável, ligas de Co-Cr, o titânio e suas ligas, têm sido vastamente aplicados no setor médico para fabricação de implantes ortopédicos. No entanto, o titânio apresenta propriedades diferenciadas e únicas em relação aos outros materiais metálicos, no que diz respeito à integração com o tecido vivo, resistência mecânica, resistência à corrosão e relação resistência mecânica e massa específica (STEINEMANN, 1998; TAVARES, 2014).

Deste modo, as ligas de titânio são promissoras no que se refere a melhoramentos entre processamentos, propriedades e microestruturas (CAL, 2018). Isto porque, dependendo de sua composição e rota de processamento adotados, as ligas de titânio podem apresentar um amplo espectro de microestruturas, o que possibilita sua melhor adaptação aos requisitos específicos. (GEETHA, 2009).

### 3.4 LIGAS DE TITÂNIO PARA AS INDÚSTRIAS AUTOMOTIVA / AERONÁUTICA /AEROESPACIAL

A aplicação de ligas de Titânio nas indústrias aeronáuticas, aeroespacial e automotivo tiveram sua grande expansão a partir da Segunda Guerra Mundial. A necessidade de desenvolver automóveis, aeronaves e naves espaciais com menores consumo de combustível,

mais leves e mais rápidas, norteou as buscas por novos materiais, com propriedades mecânicas adequadas (FREITAS, 2009).

De acordo com Opini (2012), a aplicação de titânio em aeronaves foi iniciada na década de 1940, no início da era da propulsão a jato, tendo como referência para o período, a construção do avião denominado *Lockheed SR-71 Blackbird*, a qual foi utilizada na espionagem durante a Guerra Fria, de modo que, a sua utilização demandava altíssimas velocidades e altitudes (3800 km/h e aproximadamente 30000 m), o que resultaria no aquecimento da fuselagem, limitando assim o uso de alumínio e suas ligas. Diante disso, o problema em questão resultou no desenvolvimento das ligas de titânio tipo  $\beta$ , as quais foram laminadas e transformadas em chapas, para a fabricação da fuselagem dessas aeronaves.

Os estudos desenvolvidos por Blanco *et al.*, (2021) relataram uma revisão sistemática de literaturas científicas publicadas de 01/01/2015 à 01/01/2020, a respeito de materiais com estruturas leves e compósitos aplicados em investigações científicas nas áreas automotiva e aeronáutica. De modo a atender as necessidades atuais e futuras, os estudos na busca por novos materiais, técnicas de *design*, e processos de fabricação estão sendo desenvolvidos visando aumentar a sustentabilidade e reduzir o consumo de combustível fóssil, a partir do uso de materiais estruturais leves em substituição aos materiais convencionais, mais pesados.

Dentre os materiais com maior interesse, se destacam os materiais estruturais leves, como as ligas de alumínio (43,3%), as Fibras Reforçadas com Polímeros (FRPs, 30%) e ligas de titânio (23,3%). (BLANCO et al., 2021)

### 3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO

As propriedades mecânicas surgem quando um determinado material está sujeito a esforços de natureza mecânica. Ou seja, elas representam a capacidade do material para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados. As propriedades mecânicas das ligas de titânio dependem da sua microestrutura, a qual é formada durante processamentos termomecânicos. (CREMASCO, 2008).

Quando se refere às propriedades mecânicas das ligas de titânio as de maior importância são: à resistência mecânica, à ductilidade e à tenacidade. Propriedades que influenciam diretamente a sua microestrutura e alteram o seu comportamento mecânico (OLIVEIRA, 2004).

A resistência mecânica quando analisada em função da dureza ou da resistência à tração, o tamanho de grão e a estrutura das fases que a constituem, influenciam diretamente a sua propriedade. Soluções sólidas em que há grande número de elementos de liga, possui uma maior

força de interação entre os átomos o que tende a acarretar com o aumento da resistência mecânica e módulo de elasticidade (CREMASCO, 2012).

A Tabela 2 apresenta valores das propriedades mecânicas de compressão das ligas de titânio, desenvolvidas em pesquisas recentes utilizando diferentes rotas de processamento. Bernardo (2020) avaliou as propriedades mecânicas de compressão das ligas das 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B, 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B, produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico. As ligas apresentaram valores de tensão de escoamento de 980-1165 MPa, módulo de elasticidade 194,9 – 249,1 GPa e limite de resistência à compressão de 1241,74-1523,59 MPa.

Marcon (2019) avaliou as propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B, produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico (1100°C por 4h00min). As ligas apresentaram tensão de escoamento de 717 - 1261 MPa, módulo de elasticidade 222-282 GPa e limite de resistência a compressão de 1230 -1700 MPa.

Medeiros (2007) avaliou as propriedades de compressão das ligas de titânio 79Ti-14Si-7B, 70Ti-20Si-10B e 66,7Ti-22,2Si-11,1B, produzidas por fusão a arco e tratadas termicamente por (1200°C por 133h). As ligas apresentaram valores de módulo de elasticidades de 96,41 – 105,36 GPa e tensão de ruptura de 625 – 1293 MPa.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de compressão de ligas de titânio.

(continua)

Materiais	Tensão de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidades (GPa)	Limite de Resistência à Compressão (MPa)	Rotas de processamentos	Referência
83Ti-2Zr-10Si-5B	$1110,00^{\pm 45,09}$	$277,00^{\pm 7,22}$	$1241,74^{\pm 99,16}$	Moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico	Bernardo (2020)
89Ti-2Zr-6Si-3B	$980,00^{\pm 75,06}$	$209,6^{\pm 2,22}$	$1383,24^{\pm 55,74}$	Moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico	Bernardo (2020)
95Ti-2Zr-2Si-1B	$1040,00^{\pm 55,08}$	$200,5^{2,17}$	$1523,59^{\pm 54,5}$	Moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico	Bernardo (2020)



Tabela 3 - Propriedades mecânicas de compressão de ligas de titânio.

(conclusão)

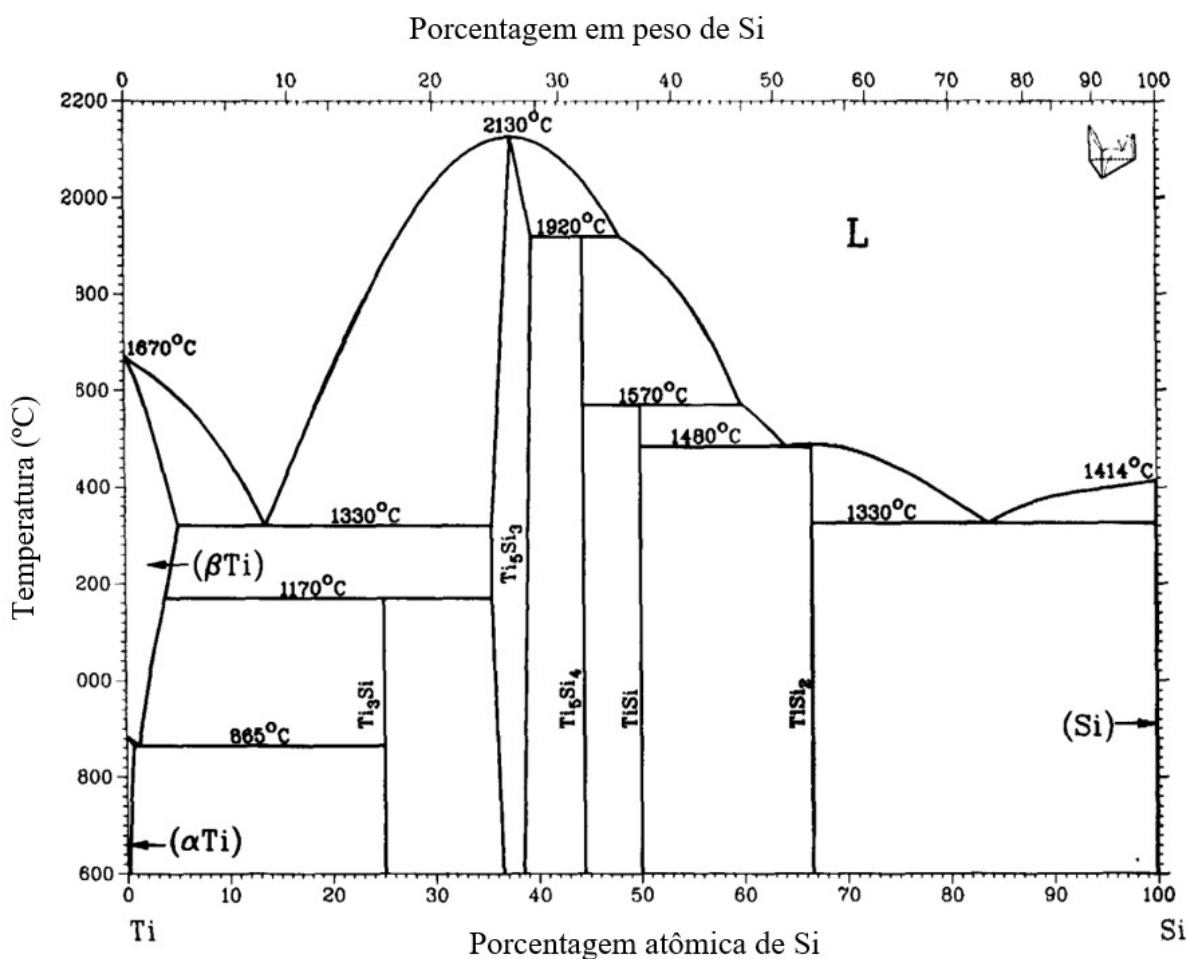
Materiais	Tensão de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidades (GPa)	Limite de Resistência à Compressão (MPa)	Rotas de processamentos	Referência
81Ti-4Zr-10Si-5B	1160,00 $\pm$ 20,00	237,8 $\pm$ 1,55	1250,68 $\pm$ 56,05	Moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico	Bernardo (2020)
87Ti-4Zr-6Si-3B	1165,00 $\pm$ 30,55	249,1 $\pm$ 4,26	1312,45 $\pm$ 72,74	Moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico	Bernardo (2020)
93Ti-4Zr-2Si-1B	1014,00 $\pm$ 54,15	194,9 $\pm$ 1,72	1389,68 $\pm$ 87,54	Moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico	Bernardo (2020)
Ti-6Zr-2Si-1B	717 $\pm$ 27	222 $\pm$ 6	1230 $\pm$ 30	Fusão a arco e subsequente tratamento térmico	Marcon (2019)
Ti-6Zr-6Si-3B	856 $\pm$ 23	273 $\pm$ 5	1372 $\pm$ 19	Fusão a arco e subsequente tratamento térmico	Marcon (2019)
Ti-6Zr-10Si-5B	1261 $\pm$ 36	282 $\pm$ 2	1700 $\pm$ 49	Fusão a arco e subsequente tratamento térmico	Marcon (2019)
79Ti-14Si-7B	-	105,36	1031	Fusão a arco e subsequente tratamento térmico	Medeiros (2007)
70Ti-20Si-10B	-	96,41	1293	Fusão a arco e subsequente tratamento térmico	Medeiros (2007)
66,7Ti-22,2Si-11,1B	-	103,75	625	Fusão a arco e subsequente tratamento térmico	Medeiros (2007)

Fonte: Elaboração própria

### 3.6 LIGAS Ti-Si

De acordo com Massalski (1990), o diagrama de fases binário do sistema Ti-Si, considerado nos dias de hoje é fundamentado por resultados obtidos por Hansen *et al.*, (1952) e Svechnikov *et al.*, (1970), conforme apresentado na Figura 2. As fases sólidas apresentadas pelo sistema são: (1) soluções sólidas:  $\alpha$ Ti-hc,  $\beta$ Ti-ccc e Si-cúbica diamante; (2)  $Ti_3Si$  (estequiométrico); (3)  $Ti_5Si_4$ , com uma faixa de homogeneidade de cerca de 4% at.; (4)  $Ti_5Si_3$  (estequiométrico); (5)  $TiSi$  (estequiométrica); (6)  $TiSi_2$  (estequiométrica).

Figura 2 - Diagrama de fases Ti-Si



Fonte: Adaptado de Massalski (1990, p. 2056).

Ambos os estudos utilizaram análise térmica, metalografia e difração de raios X. Apresentaram boa concordância geral ( $\pm 15$  °C) nas posições das reações eutéticas, nos pontos de fusão congruentes e a transformação Ti- $\alpha$  / Ti- $\beta$ . A Tabela 3, apresenta os dados das reações

invariantes as quais ocorrem no sistema binário Ti-Si e suas respectivas composições e temperaturas.

Tabela 4- Reações invariantes do Sistema Ti-Si

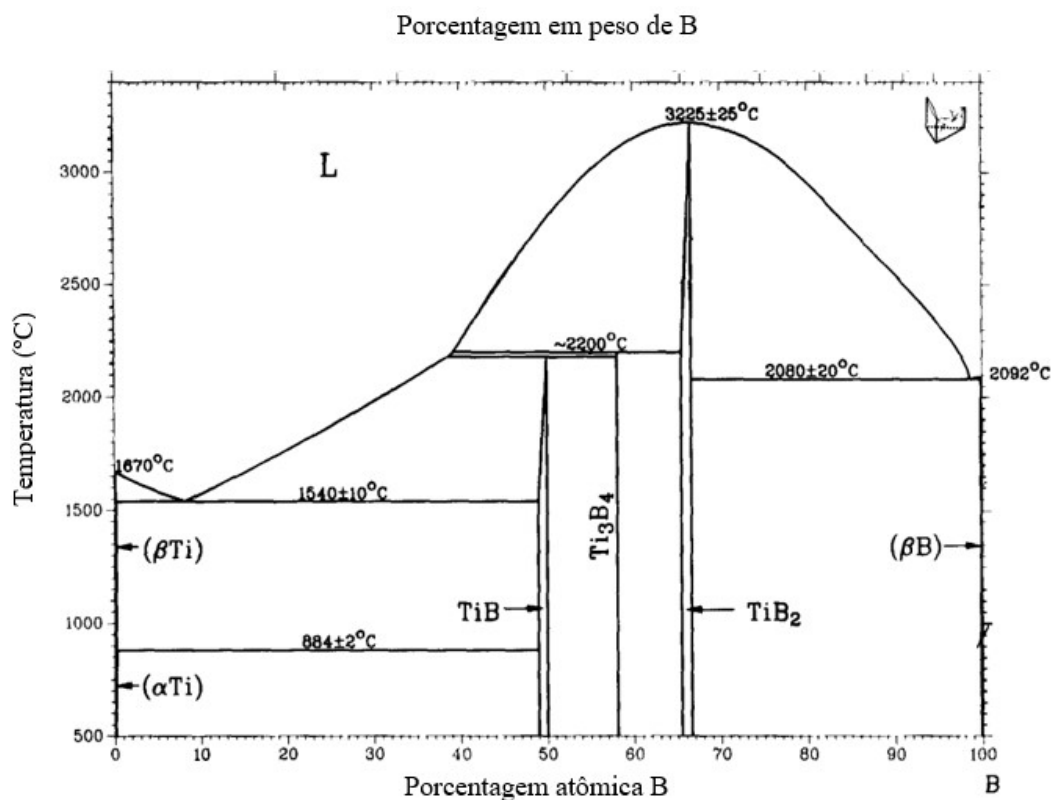
Reação	Composição (%at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$(\beta\text{Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Si}$	1,1 0,5 25	865	Eutetóide
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ti}_3\text{Si}$	2,5 35,5 25	1170	Peritetóide
$\text{L} \rightleftharpoons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

Fonte: Adaptada de Massalski *et al.*, (1990, p 2054).

### 3.7 LIGAS Ti-B

O diagrama de fases binário do sistema Ti-B, considerado nos dias de hoje (MASSALSKI, 1900), apresentado na Figura 3 é fundamentado por resultados obtidos por Fenish (1964) e Rudy *et al.*, (1966). As fases de equilíbrio do sistema Ti-B são: Ti- $\beta$  CCC em alta temperatura, Ti- $\alpha$  HC em baixa temperatura e  $\beta$ -romboédrico como soluções terminais; os compostos intermetálicos TiB e TiB<sub>2</sub>, apresentando faixa de homogeneidade de 1 e 1,2% at. B, respectivamente e fase Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (estequiométrica). A Tabela 4 apresenta os valores de composição e das temperaturas das reações invariantes.

Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-B



Fonte: Adaptado de Massalki (1900, p. 392).

Tabela 5 - Reações invariantes do Sistema Ti-B

Reação	Composição (%at. B)	Temperatura (°C)	Tipo de reação
$L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti})$	0	882	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti})$	0	1670	Transf. Alotrópica
$L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$	7±1 <1 ~50	1540 ±10	Eutética
$L + \text{Ti}_3\text{B}_4 \rightleftharpoons \text{TiB}$	~39 58,1 50	~2180	Peritética
$(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti})$	~0,1 49 ~0,2	884 ±2	Peritetoide
$L + \text{TiB}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_3\text{B}_4$	42±3 ~65,5 58,1	2200	Peritética
$L \rightleftharpoons \text{TiB}_2$	66,7	3225 ±25	Congruente
$L \rightleftharpoons (\beta\text{B}) + \text{TiB}_2$	~98 ~100 ~66,7	2080 ±25	Eutética
$L \rightleftharpoons (\beta\text{B})$	100	2092	Fusão elemento puro

Fonte: Adaptado de Massalki (1900, p. 391)

### 3.8 LIGAS Ti-Zr

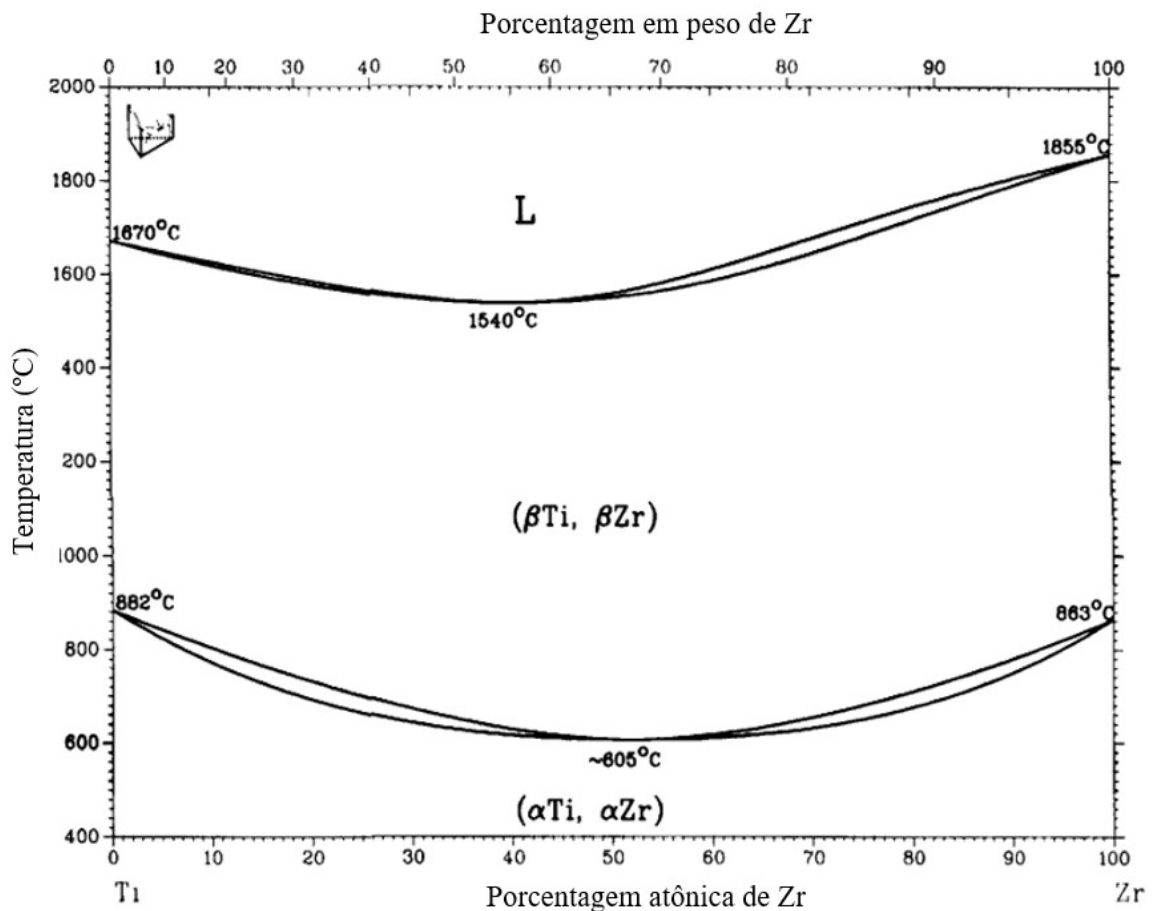
De acordo com Massalki (1900), o diagrama de fases do sistema binário Ti-Zr, conforme apresentado na Figura 4, possui uma transformação alótropica transformando de  $\beta$

com a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado com estabilidade em alta temperatura para a forma de  $\alpha$  com estrutura hexagonal compacta em baixa temperatura.

Conforme analisado no diagrama de fases Ti-Zr, o Zircônio apresenta solubilidade total em ambas as fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ), sendo que uma liga com composição aproximadamente de 50% Ti e 50% Zr, apresenta a transição  $\beta$  para  $\alpha$  ocorrendo perto de 605°C.

Quando utilizado como elemento de liga, o zircônio pode contribuir para melhoria nas propriedades mecânicas, corrosão e biocompatibilidade da liga. Da mesma forma, ele pode diminuir a temperatura de início da transformação da fase martensítica  $\alpha'$ , e do ponto de fusão, favorecendo o processamento mecânico. (LEYENS; PETERS, 2003).

Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Ti-Zr



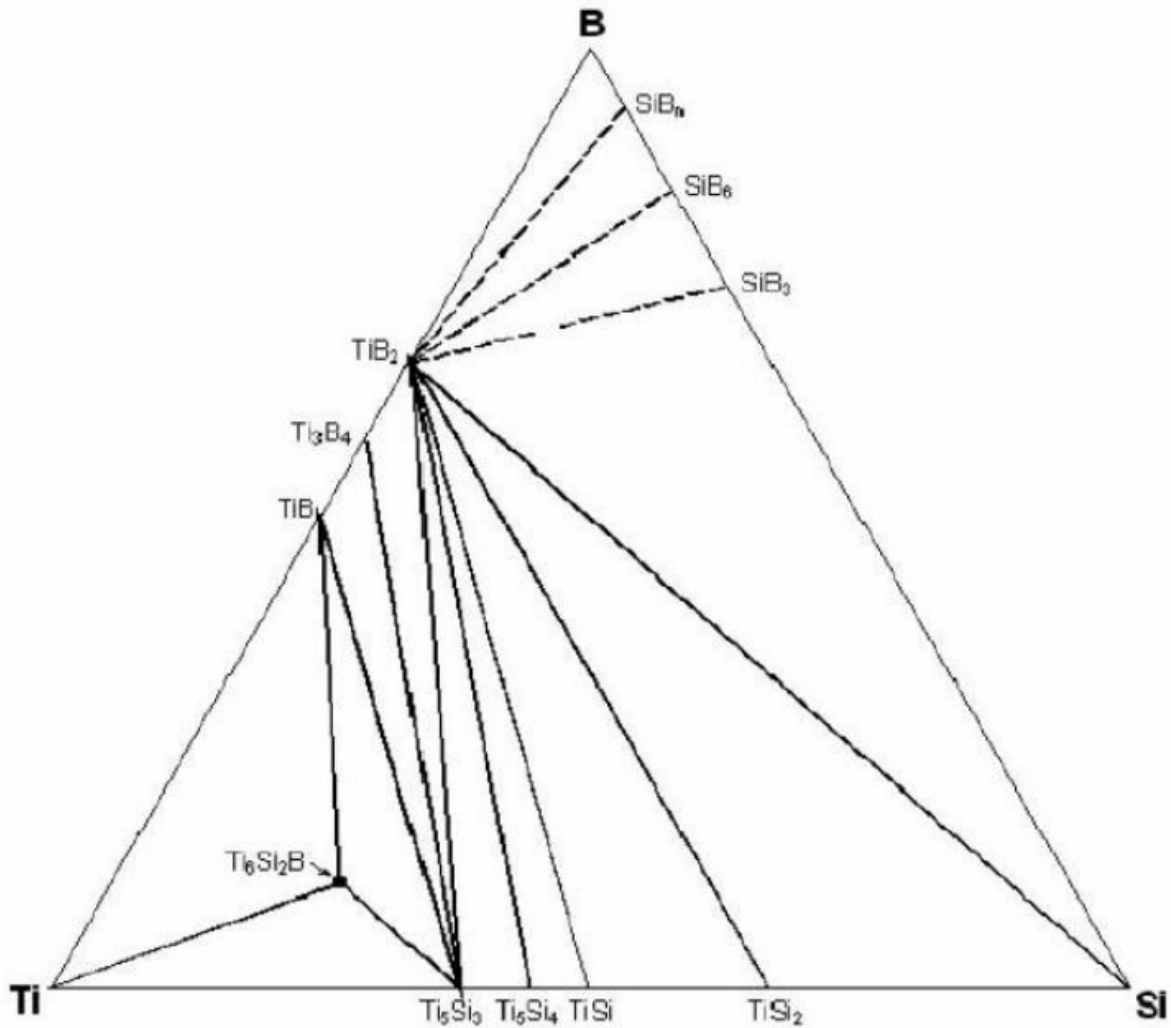
Fonte: Adaptado de Massalki (1900, p. 2143)

### 3.9 LIGAS Ti-Si-B

Estudos envolvendo a determinação da projeção liquidus e a seção isotérmica do sistema 1250°C do Ti-Si-B, Figura 5, identificaram a existência de uma nova fase ternária com

estequiometria próxima de  $Ti_6Si_2B$ , a qual apresentou em uma região estreita de estabilidade à  $1250^\circ C$ , assim como a região bifásica de  $Ti+Ti_6Si_2B$  (SILVA *et al.*, 2006; RAMOS *et al.*, 2004;).

Figura 5 - Seção isotérmica a  $1250^\circ C$  do sistema Ti-Si-B



Fonte: Ramos (2001, p 20 )

Diferentes rotas de processamento têm sido utilizadas para a produção das ligas Ti-Si-B, tais como as técnicas de metalurgia do pó (em particular, moagem de alta energia e *spark plasma sintering*) e de fusão a arco seguido por tratamento térmico (FIORIN *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2006; RAMOS *et al.*, 2004). Além destas, outro estudo envolvendo a preparação de ligas do sistema Ti-Si-B baseadas na fase  $Ti_6Si_2B$  foram também produzidas por síntese eletroquímica de sais fundidos, as quais apresentam potencial para uso em implantes e em serviços que demandam elevadas temperaturas (SILVA, 2006).

Borges *et al.*, (2005) desenvolveram ensaios de sensibilidade intracutânea realizadas em coelhos e toxicidade sistêmica realizada em camundongos, a fim de avaliar a biocompatibilidade da liga Ti-10Si-5B tratada termicamente. Os resultados demonstraram que nos ensaios de toxicidade sistêmica (camundongos) e de sensibilidade intracutânea (coelhos), nenhuma reação de toxicidade provocada pela liga Ti-Si-B foi evidenciada. Observações realizadas após a inoculação dos extratos/controles de extração não revelaram nenhuma reação. Isto demonstrou que, no estudo em questão e tendo em vista os testes adotados, esta liga não libera resíduos de sua composição ou de seu processamento, sendo, portanto, não tóxico, compatível e possível candidato de ser utilizado em implantes, devido à propriedade de minerais benéfica como coadjuvante às placas de osteossíntese, na reabilitação de ossos fraturados. Os autores destacaram, ainda, a necessidade de estudos futuros a fim de viabilizar o uso desta liga, tais como, osteointegração do implante, estudo histológico e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e outros ensaios preconizados pelas normas ASTM e ISO 10993. Neste contexto, parafusos da liga Ti-10Si-5B tratada termicamente tiveram a superfície modificada e foram inseridos no fêmur de coelhos por diferentes tempos de implantação, os quais indicaram que o torque necessário para remoção foram aumentados com o tempo de implantação, enquanto que análises histológicas confirmaram o crescimento de tecidos ósseos favorável e da integração óssea (KATO *et al.*, 2009).

Fiorin *et al.*, (2020) avaliaram que as ligas Ti-Si-B (baseadas no  $Ti_6Si_2B$ ) produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico indicaram que a resistência à oxidação foi aumentada com o aumento do  $Ti_6Si_2B$  na liga. A resistência à corrosão de ligas Ti-Si-B (baseadas no  $Ti_6Si_2B$ ) pelo método de polarização potenciodinâmica, em diferentes meios: saliva artificial (AFNOR NF S90-701) e fluido corporal simulado (SBF), /as quais foram produzidas por moagem de alta energia e sinterização por plasma (1100°C por 6 min). A liga Ti-22Si-11B contendo maiores quantidades de  $Ti_6Si_2B$  apresentou menores valores de densidade da corrente de passivação (2,69 e 0,08  $\mu A.cm^{-2}$ ) e maior potencial de corrosão (-0,232 e -0,258 V) quando comparado com a liga Ti-8Si-4B (2,58 e 0,25  $\mu A.cm^{-2}$ ; -0,396 e -0,339 V) na saliva artificial e meio SBF, respectivamente. Dessa forma, conclui-se que estes materiais exibiram uma resistência à corrosão superior do que as ligas Ti-7Zr-20Si-10B, Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti puro.

### 3.10 LIGAS Ti-Zr-Si-B

Ramos *et al.*, (2014) avaliou o efeito da adição de zircônio nas transformações de fases das ligas Ti-6,7Zr-22,2Si-11,1B, Ti-7Zr-15Si-7,5B, Ti-7Zr-10Si-5B, Ti-7Zr-7,5Si-15B e Ti-7Zr-30Si-5B (%-at.), as quais foram previamente produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico (1200°C por 90 h). As ligas no estado bruto de fusão indicaram a presença de eutéticos com estruturas finas. As seguintes fases foram identificadas nas ligas tratadas termicamente: T<sub>iss</sub> (ss-solução sólida), Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, TiB e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, as quais dissolveram até 5,3, 14,2, 1,5 e 11,6 %-at. Zr, respectivamente, o que está em consonância com os deslocamentos de picos para ângulos de difração menores, identificado em difratogramas de raios X.

Em estudos desenvolvidos por Bertoli *et al.*, (2018) com ligas Ti-xZr-10Si-5B (x = 2 e 5 em .-%) e (Ti-xZr-20Si-10B (x = 5, 7, 10, 15 e 20 em .-%) produzidas por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, foi identificado o Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B dissolvendo até 10 %-at. Zr na microestrutura das ligas Ti-xZr-10Si-5B (x = 2 e 5 em .-%) e Ti-xZr-20Si-10B (x = 2, 5, 7 e 10 %-at. Zr) ligas. TiB e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> foram preferencialmente formados na microestrutura das ligas Ti-15Zr-20Si-5B e Ti-20Zr-20Si-10B. Nestes estudos, foi também identificado um deslocamento dos picos de difração das fases devido à dissolução de Zr nestas fases. Este estudo revelou também que o zircônio dissolve preferencialmente no silicetos formados, quando comparado com o titânio, o que tende a aumentar a quantidade de zircônio dissolvida em ligas contendo menores quantidades de silicetos na microestrutura.

Putini (2019) conduziu um estudo de desgaste das ligas de Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-1Si-5B produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico, as quais exibiram matrizes metálicas e precipitados de fases intermetálicas (Ti<sub>3</sub>Si e TiB). Ensaios de desgaste do tipo *ball-on-disk* foram conduzidos em um tribômetro, em diferentes meios (seco, solução de NaCl e óleo lubrificante automotivo) e fazendo uso de esfera de alumina como contra apoio. Os resultados indicaram que os maiores coeficientes de atrito foram encontrados em ensaios conduzidos a seco, ficando os mesmos reduzidos quando avaliados em meios de NaCl e óleo lubrificante. Constatou-se, também, que as fases formadas influenciam diretamente em relação aos coeficientes de atritos quando avaliadas em óleo lubrificante. O aumento da quantidade de Si e B produziu materiais mais duros devido a maior quantidade das fases intermetálicas formadas na microestrutura. As superfícies das amostras desgastadas revelaram a ocorrência de ambos os mecanismos de adesão e de abrasão, ficando estes mais pronunciados para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B, respectivamente.



Pesquisa desenvolvida por Marcon (2019) avaliou as propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente (1100°C por 4h00min). As ligas apresentaram tensão de escoamento de  $717^{\pm 27}$ ,  $856^{\pm 23}$ ,  $1261^{\pm 36}$  MPa e limite de resistência a compressão de  $1230^{\pm 30}$ ,  $1372^{\pm 19}$  e  $1700^{\pm 49}$  MPa respectivamente. Assim como as propriedades mecânicas, as ligas com maiores valores de silício e boro apresentaram maiores valores de microdureza Vickers.

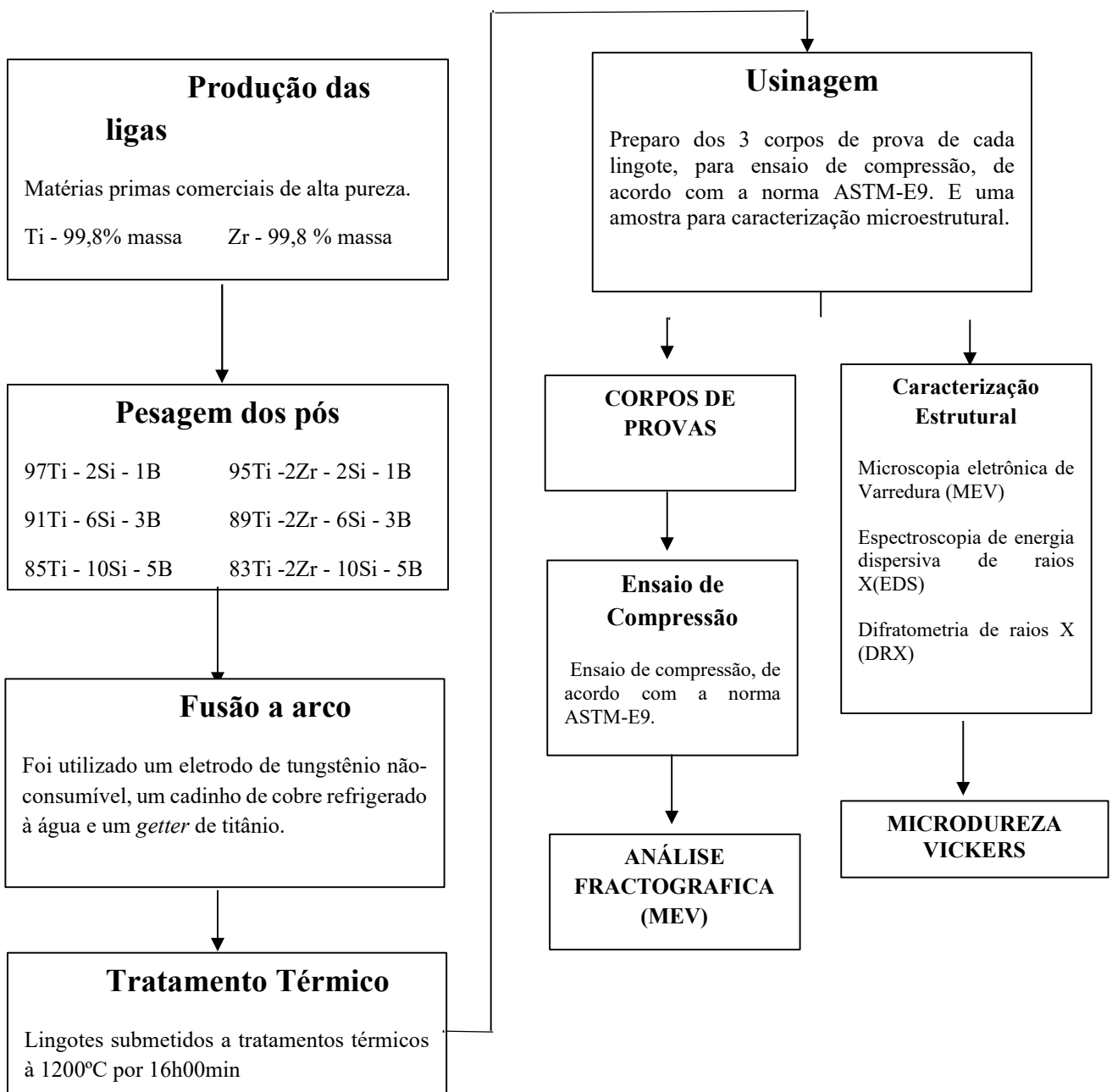
Bernardo (2020) avaliou as propriedades mecânicas de compressão das ligas das 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B, 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B, produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico. Nas ligas estudadas foram identificadas uma matriz metálica (Ti- $\alpha$ ) e precipitados intermetálicos (silicetos e TiB) e a formação da fase  $Ti_6Si_2B$  nas microestruturas de todas as ligas. Também foi observado o aumento da resistência mecânica e microdureza Vickers com o aumento da quantidade de Si e B na liga.

Estudos recentes apresentado por Marcon (2019) avalia as propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico sob atmosfera de Ar à 1100°C por 4h00min. Os resultados apresentam que as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B, apresentaram matrizes de Ti- $\alpha$  com precipitados dispersos de TiB e  $Ti_3Si$ , ao passo que a liga Ti-6Zr-10Si-5B foi formada por uma matriz bifásica de Ti- $\alpha$  e  $Ti_3Si$ , ademais de precipitados dispersos de TiB. O aumento da adição de Si e B na composição das ligas proporcionou o aumento da microdureza Vickers, tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência à compressão e tensão de ruptura.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento da presente pesquisa teve como objetivo a produção de lingotes de Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B, da sua caracterização microestrutural e da avaliação das propriedades mecânicas de compressão. A Figura 6 apresenta o fluxograma com as etapas desenvolvidas durante a realização do trabalho.

Figura 6 - Fluxograma das etapas do desenvolvimento do trabalho



Fonte: Elaboração própria

Para o desenvolvimento 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.), foram utilizadas matérias primas comerciais com alta pureza, Ti (mín 99,8%-massa, Si (mín 99,999%-massa), B (mín 99,5%-massa) e Zr (mín 99,8%-massa, com até 4,5 %-massa de Hf). As matérias primas foram devidamente pesadas, com o auxílio de uma balança analítica, com precisão de 0,0001g. A Tabela 5 apresenta a composição química nominal das ligas, dadas em %-at. e a quantidade de cada elemento químico, dado em %-massa, necessária para a preparação de cada liga. Neste trabalho, estas ligas serão nomeadas como 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B (%-at.)

Tabela 6- Porcentagem em massa dos elementos químicos utilizados para a preparação das ligas avaliadas neste trabalho.

Liga (%-at.)	Ti (%-massa)	Si (%-massa)	B (%-massa)	Zr (%-massa)
97Ti-2Si-1B	98,578	1,192	0,229	0
91Ti-6Si-3B	95,590	3,698	0,712	0
85Ti-10Si-5B	92,394	6,378	1,230	0
95Ti-2Zr-2Si-1B	94,800	1,171	0,2253	3,804
89Ti-2Zr-6Si-3B	91,743	3,629	0,699	3,929
83Ti-2Zr-10Si-5B	88,478	6,255	1,204	4,063

Fonte: Elaboração própria

Após pesagem, as matérias-primas foram submetidas ao processo de fusão a arco sob atmosfera de argônio de alta pureza, usando um eletrodo de tungstênio não-consumível, um cadinho de cobre refrigerado à água e um *getter* de titânio. Antes de iniciar o aquecimento e a fusão dos materiais, foram realizadas três purgas no sistema visando minimizar o risco de contaminação com o oxigênio. Neste contexto, uma esponja de titânio foi primeiramente fundida para capturar possíveis contaminantes atmosféricos e reduzir suas presenças na atmosfera do forno. Em seguida, a fusão das matérias-primas pesando cerca de 10 g foi efetuada e, após o resfriamento do lingote, o mesmo foi virado e o processo de fusão foi repetido. Para garantir a homogeneidade química e microestrutural cada liga foi fundida pelo menos três vezes, seguindo o mesmo procedimento. Após a preparação de quatro lingotes homogêneos, pesando 10 g cada, os mesmos foram juntados para a produção de um lingote pesando cerca de 40 g, seguindo os mesmos procedimentos. Dessa forma, foram preparados lingotes de cada composição química de Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B, pesando 40 g cada, os quais apresentaram formatos elípticos com diâmetros aproximados de 12-18 mm e comprimentos variando entre

38 mm e 42 mm. Esta etapa foi realizada em equipamento disponível no Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAR-EEL-USP.

Seguido a fusão das ligas, 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 16h00min, no forno EDG modelo F1800, localizado no LabMat na Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, com o objetivo de obter microestruturas de equilíbrio.

Após o tratamento térmico, os lingotes produzidos foram usinados utilizando o torno mecânico da marca Nardini, disponível na UNIFAL, *campus* Poços de Caldas. No processo de usinagem foram utilizados os insertos CNMG120408-MS (MP9005) e CNMG120408-MS (VP05RT) do fabricante Mitsubishi Materials, com velocidade de corte de 20m/mim-10m/mim, utilizando aproximadamente 350 rpm e 500 rpm, para as operações de desbaste e acabamento, respectivamente. Dessa forma, foi selecionada de cada lingote uma amostra para a caracterização microestrutural e três corpos de provas para os ensaios mecânicos, de acordo com a norma ASTM E-9, com dimensões de  $\varnothing$  5 mm x 7,5 mm (Figura 7), medidas com micrômetro analógico 0-25 mm de resolução de 0,01 mm, do fabricante Digimess, conforme está mostrado na Tabela 6.

Figura 7 –Corpo de prova da amostra de 91Ti-6Si-3B, tratados termicamente



Fonte: Acervo do autor

Tabela 7 - Dimensões corpo de prova das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente utilizadas nos ensaios de compressão

<b>Liga</b>	<b>Composição</b>	<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Comprimento (mm)</b>
<b>1</b>	<b>97Ti - 2Si - 1B</b>	1	5,01	7,56
		2	5,02	7,50
		3	5,02	7,53
<b>2</b>	<b>91Ti - 6Si - 3B</b>	1	5,07	7,55
		2	5,04	7,54
		3	5,04	7,54
<b>3</b>	<b>85Ti - 10Si - 5B</b>	1	5,05	7,55
		2	5,02	7,51
		3	5,03	7,57
<b>4</b>	<b>95Ti - 2Zr - 2Si - 1B</b>	1	4,99	7,55
		2	4,98	7,53
		3	4,99	7,49
<b>5</b>	<b>89Ti - 2Zr - 6Si - 3B</b>	1	4,97	7,51
		2	4,96	7,50
		3	4,97	7,51
<b>6</b>	<b>83Ti - 2Zr - 10Si - 5B</b>	1	5,03	7,55
		2	5,05	7,53
		3	5,02	7,57

Fonte: Elaboração própria

Para a caracterização microestrutural, a metalografia das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B foi conduzida no Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM), em equipamentos instalados na Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, campus Itajubá. Foi utilizado uma polítrix/lixadeira metalográfica Aropol 2V do fabricante Arotec. Assim, as amostras foram lixadas com folhas de SiC com granas de 120, 220, 320, 400, 600 e 1200. Para o polimento das amostras, foram utilizadas pastas de alumina de 1,0  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$ .

A caracterização microestrutural das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foi conduzida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), em um microscópio do fabricante Hitachi Modelo TM 3000, disponível no DEMAR-EEL-USP. Medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram obtidas das fases formadas na microestrutura das ligas em estudo, sendo realizada pelo menos três medidas por fase, utilizando os padrões internos.

A difratometria de raios X (DRX) das amostras Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B (com 2%-at. Zr), tratadas termicamente à 1200°C/16h foi realizada no laboratório da UNIFEI, em um difratômetro de raios X, modelo X'Expert PRO da Panalytical. Os experimentos foram conduzidos usando radiação de Cu-K $\alpha$ , voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, variando-se o ângulo de difração ( $2\theta$ ) de 20 a 80° com passo de 0,02° e coleta em modo fixo de energia para a realização da análise quantitativa pelo método de Rietveld.

Para a avaliação da resistência à penetração das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, foram realizados ensaios de microdureza Vickers. Foram realizadas 15 indentações mediante uma carga de 200 gf por 15s, para cada fase. Esse processo foi realizado de acordo com a norma ASTM E-384 (ASTM E-384, 1997), em um equipamento da marca *Buehler*, modelo MicroMet 3020, instalado no Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da UNIFEI, *campus* Itajubá.

Em seguida, os corpos de provas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram submetidos aos ensaios mecânicos de compressão, conforme a norma ASTM E9, em uma máquina servo-hidráulico do fabricante Instron®, modelo 8801, utilizando velocidade de ensaio de 0,5 mm/min e uma célula de carga de 100 kN, a qual está instalada no Laboratório de Ensaios Destrutivos e Não Destrutivos (LEN) da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, *campus* Itajubá.

Para a análise da fractográfica dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Carls Zeiss, modelo EVO MA 15, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UNIFEI.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FUSÃO A ARCO DAS LIGAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS

A Tabela 7 apresenta a 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. Considerando que as perdas de massa foram inferiores a 0,33%, deste modo, as composições químicas nominais das ligas foram consideradas ao longo deste trabalho.

Tabela 8- 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 (%-at.)	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: Elaboração própria

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B

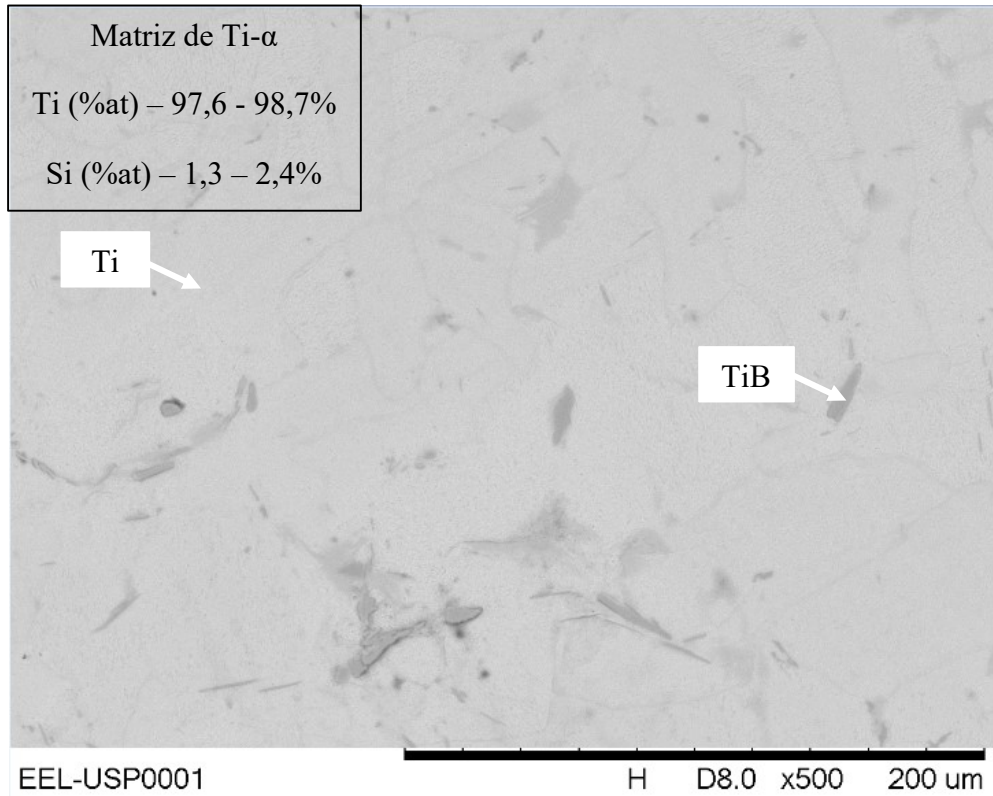
#### 5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente

Nestas análises de MEV, as imagens foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados e as regiões mais claras e mais escuras estão relacionadas com o maior e o menor peso atômico médio da(s) fase(s) presentes no local da medida, respectivamente.

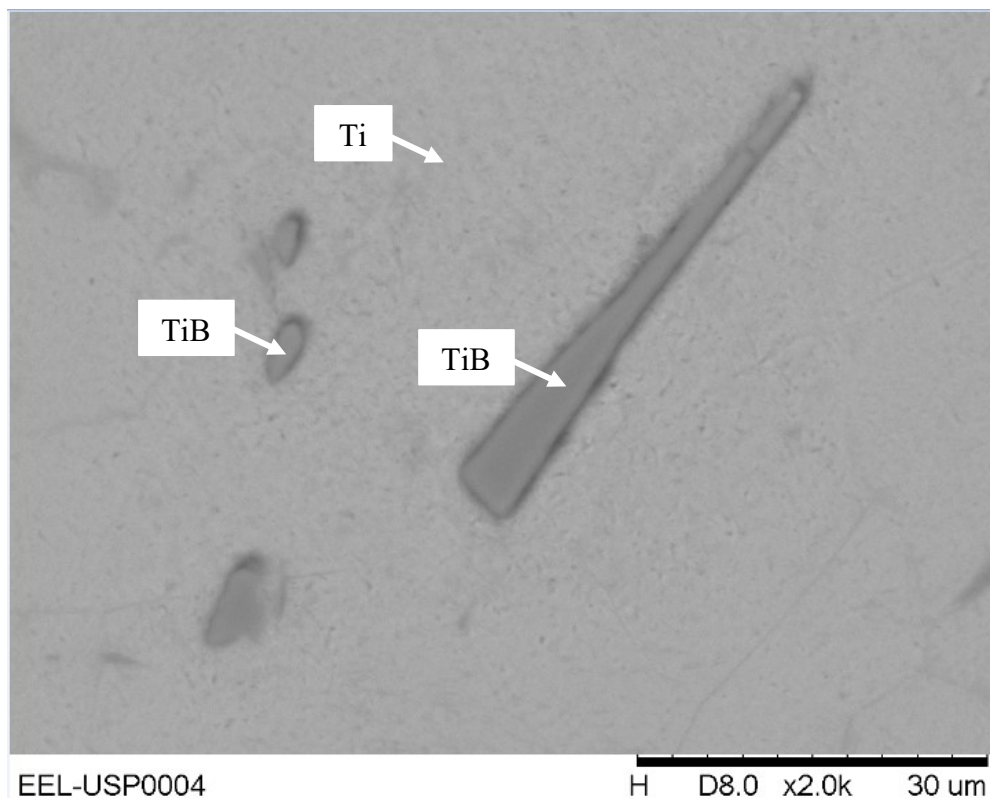
A Figura 8 mostra a micrografia de MEV da liga 97Ti-2Si-1B tratada termicamente, obtida no modo de elétrons retroespalhados. A microestrutura desta liga indica uma matriz de Ti- $\alpha$  e a presença de precipitados, principalmente localizados nos contornos descontínuos de grãos. Nesta liga, a matriz de Ti- $\alpha$  dissolveu teores de Si entre 1,3 e 2,4 %-at. Si. Tendo em vista o pequeno tamanho dos precipitados de TiB que apresenta baixa solubilidade de Si tendo como característica a morfologia acicular e escuro, característico de boretos metálicos.

Importante destacar que não foi possível realizar medições do EDS do boro tendo em vista sua limitação por possuir baixa energia de difração de elétrons (baixo número atômico).

Figura 8 - Imagem de MEV da liga 97Ti-2Si-1B tratada termicamente, mostrando a presença das fases Ti- $\alpha$ ,  $Ti_6Si_2B$  e TiB



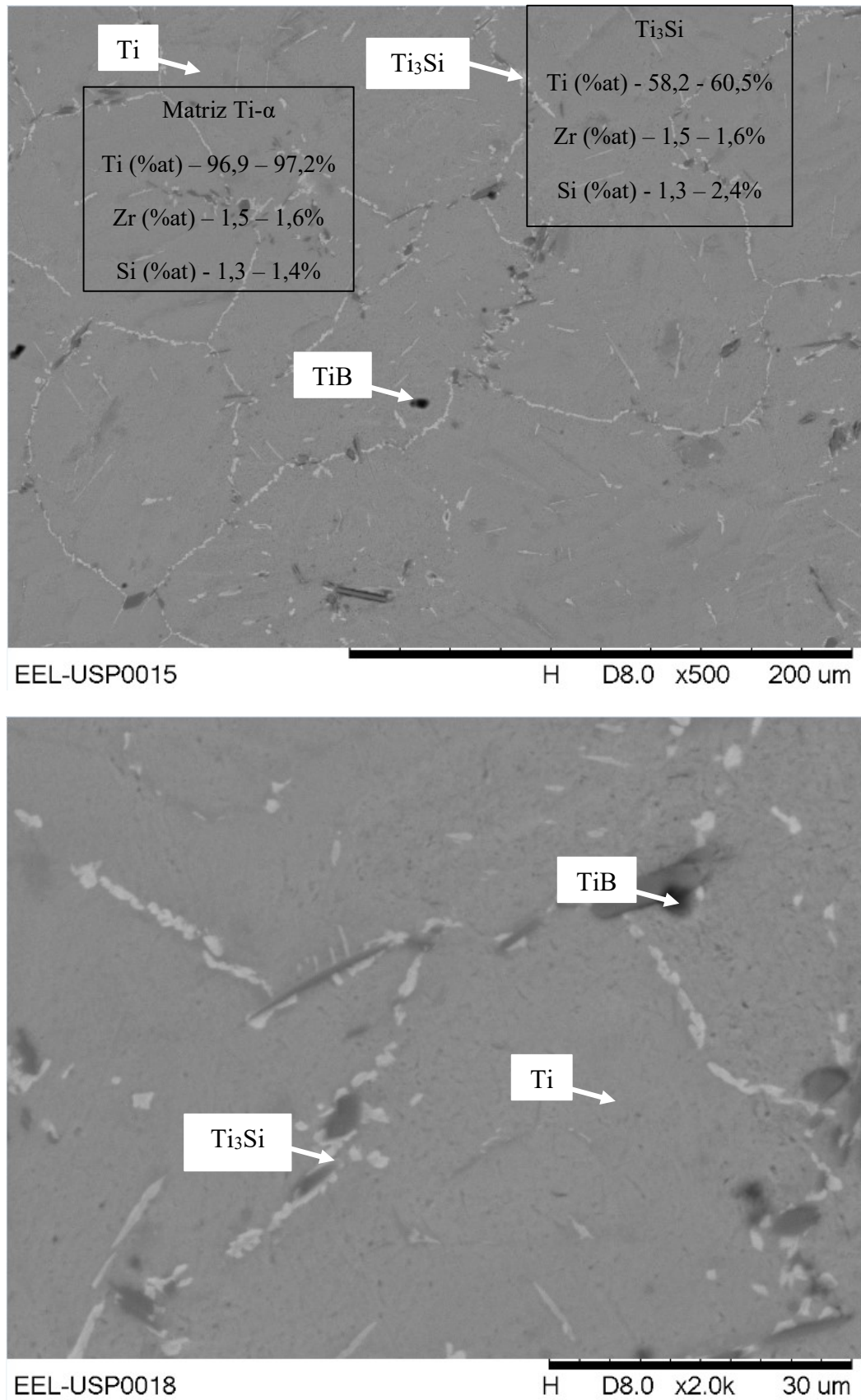




Fonte: Acervo do autor

A imagem de MEV da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B tratada termicamente está apresentada na Figura 9. De acordo com os resultados das análises de EDS, a matriz de Ti- $\alpha$  apresentou teores de Si 1,3-1,4%at., e Zr de 1,5-1,6 %-at., enquanto que as medidas realizadas em pequenos precipitados indicaram teores de até 22,7 - 24,2 %-at. Si e 16,8 – 17,6 %-at. Zr, indicando tratar-se da fase  $Ti_3Si$  rica em silício que dissolve zircônio, conforme já identificados em estudos anteriores (BERTOLI, 2018). Estes baixos teores de Si ocorreram devido ao pequeno tamanho dos precipitados e, portanto, os teores de Si ficaram diluídos por interferência de uma matriz rica em titânio. Além disso, pode ser notado na microestrutura a presença de precipitados descontínuos nos contornos de grão do Ti- $\alpha$ .

Figura 9 - Imagem de MEV da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B tratada termicamente

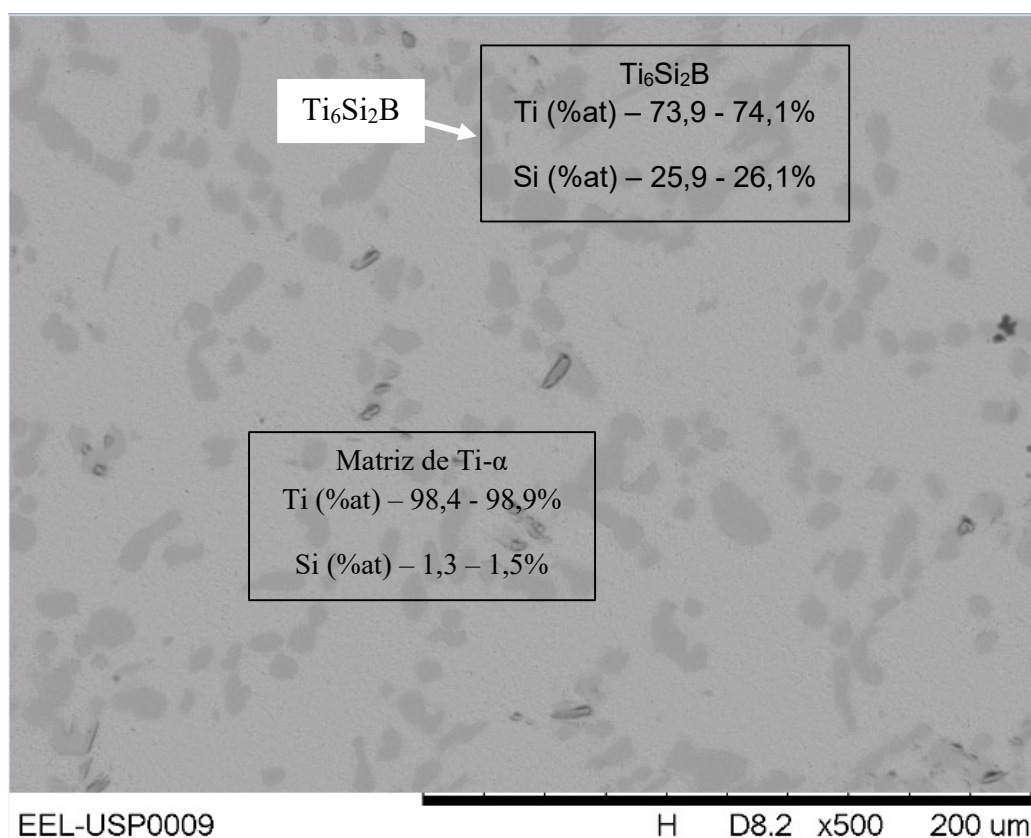


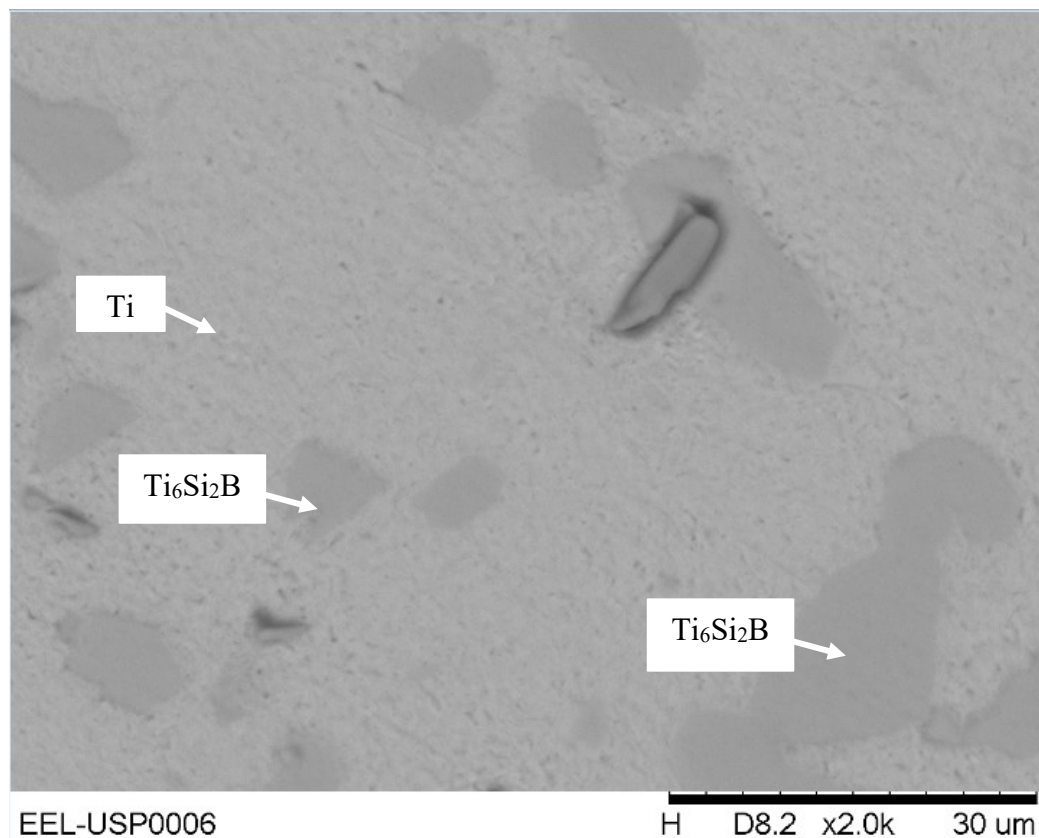
Fonte: Acervo do autor

A micrografia de MEV da liga 91Ti-6Si-3B tratada termicamente está mostrada na Figura 10. A microestrutura da liga indica a presença de uma matriz de Ti- $\alpha$  na qual o teor de Si variou de 1,3-1,5%-at., além da fase  $Ti_6Si_2B$  com formato arredondado que apresentou teores de Si entre 25,9 e 26,1 %-at.

Como uma consequência do aumento das quantidades de Si e B adicionados, as microestruturas das ligas 91Ti-6Si-3B e 85Ti-10Si-5B tratadas termicamente mostradas nas Figura 10 e Figura 12, respectivamente, indicaram um aumento da quantidade de precipitados de  $Ti_6Si_2B$ , os quais apresentaram um formato arredondado dispersos na matriz de Ti- $\alpha$ . Diferente do observado em ligas Ti-Si-B contendo a adição de 6 %-at. Zr (MARCON, 2019), com microestruturas de Ti+ $Ti_3Si$ +TiB, as ligas Ti-2Zr-6Si-3B e Ti-2Zr-10Si-5B indicaram a presença de microestruturas de Ti- $\alpha$ + $Ti_6Si_2B$ .

Figura 10 - Imagem de MEV da liga 91Ti-6Si-3B tratada termicamente



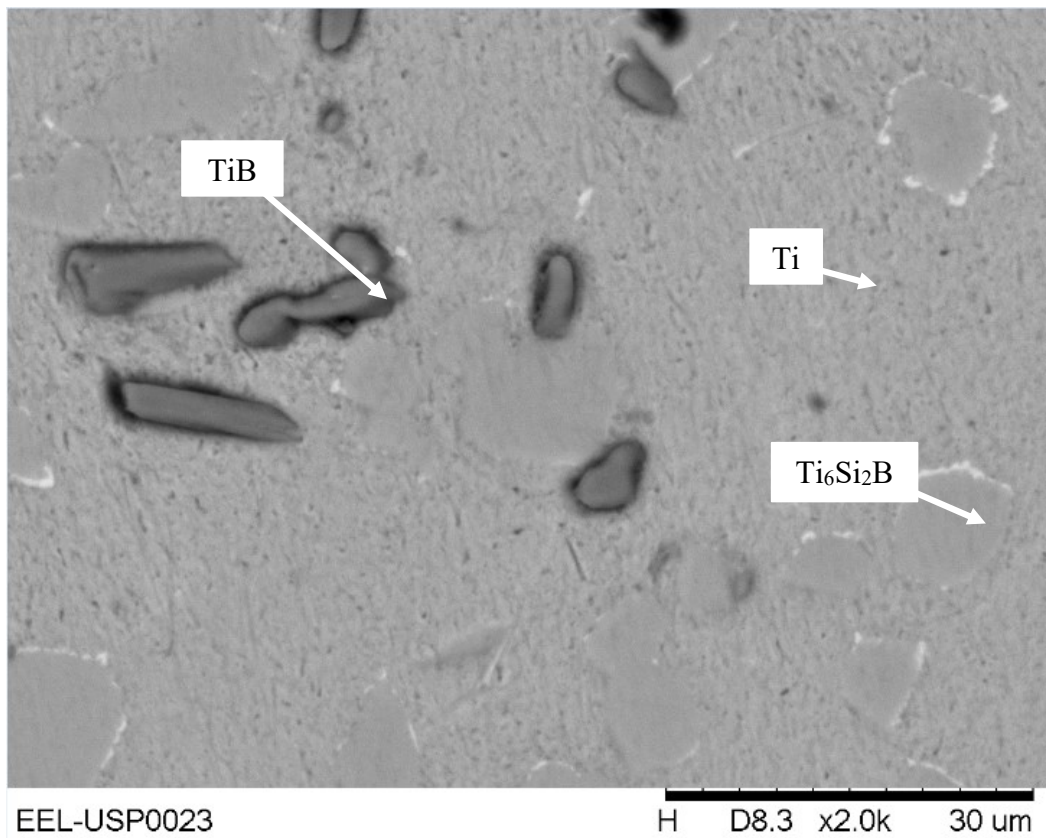
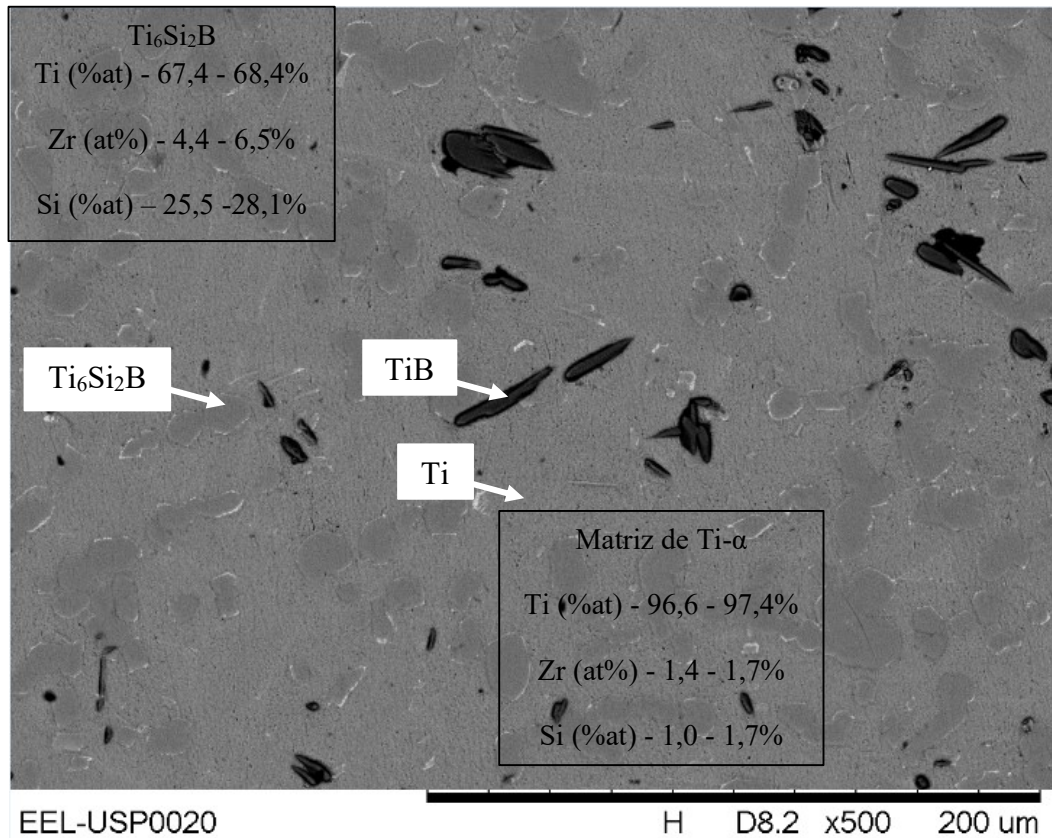


Fonte: Acervo do autor

A figura 11 mostra a imagem de MEV da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B tratada termicamente, mostrando as regiões em que foram realizadas as medidas de EDS. A microestrutura desta liga indicou a presença de três fases: Ti- $\alpha$  (matriz), Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e TiB. Nesta liga, o Ti- $\alpha$  dissolveu teores entre 1,0-1,7 %-at. Si e 1,4-1,7 %-at. Zr. Os precipitados arredondados de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B apresentaram teores variando de 25,5-28,1 %-at. Si e 4,4-6,5 %-at. Zr.



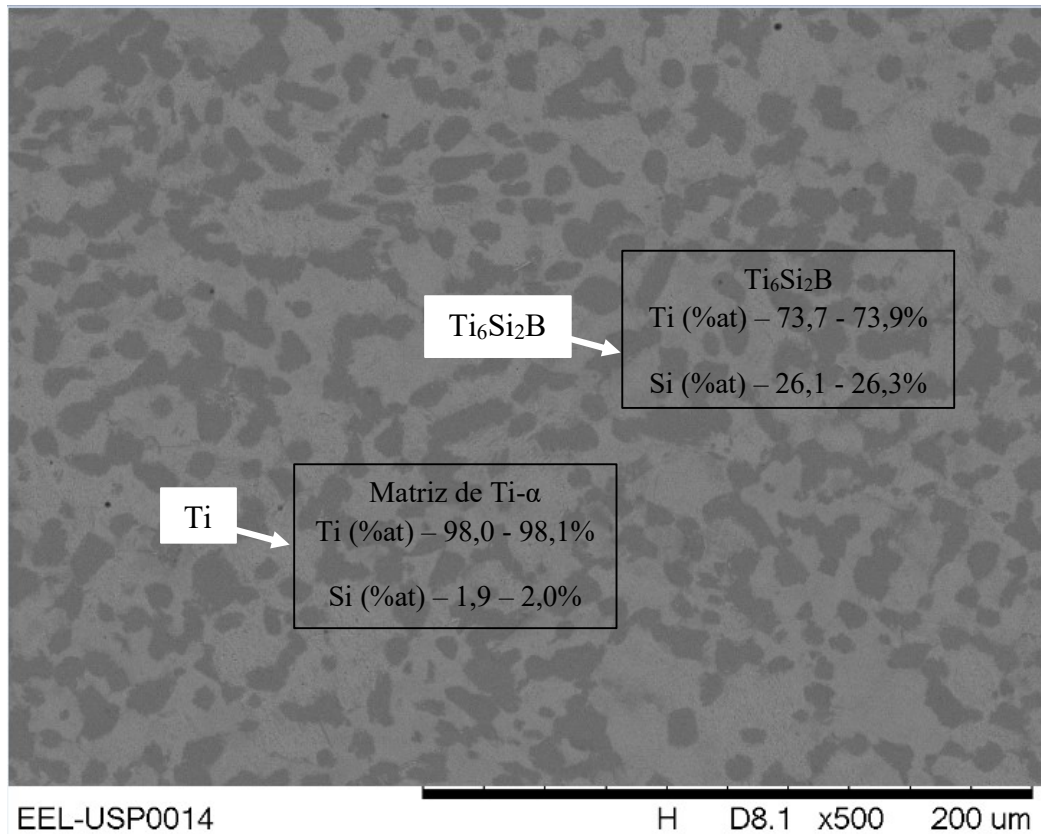
Figura 11 - Imagem de MEV da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B tratada termicamente

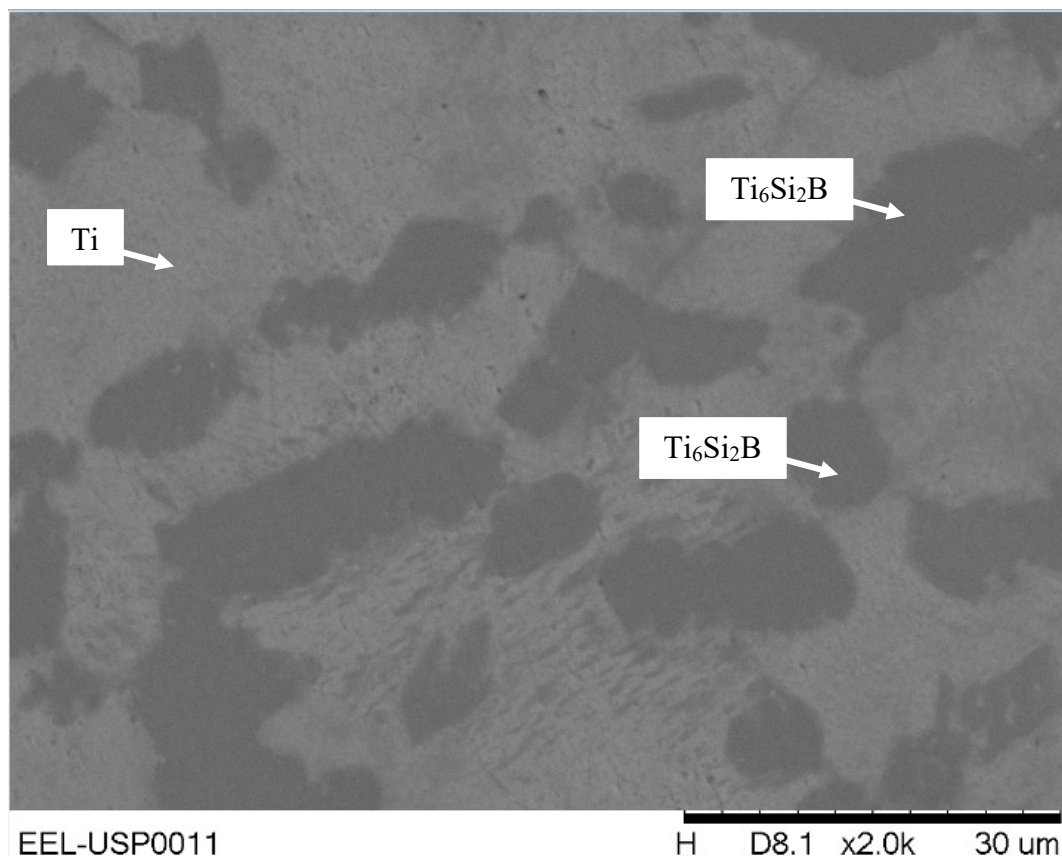


Fonte: Acervo do autor

A imagem de MEV da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente está mostrada na Figura 12. Assim como nas ligas anteriores, a microestrutura desta liga indica a presença de uma matriz de Ti- $\alpha$  e precipitados arredondados de  $Ti_6Si_2B$ , que tiveram os teores de Si variando entre 1,9 - 2,0 e 26,1 - 26,3 %-at., respectivamente.

Figura 12 - Imagem de MEV da liga 85Ti-10Si-5B tratada termicamente



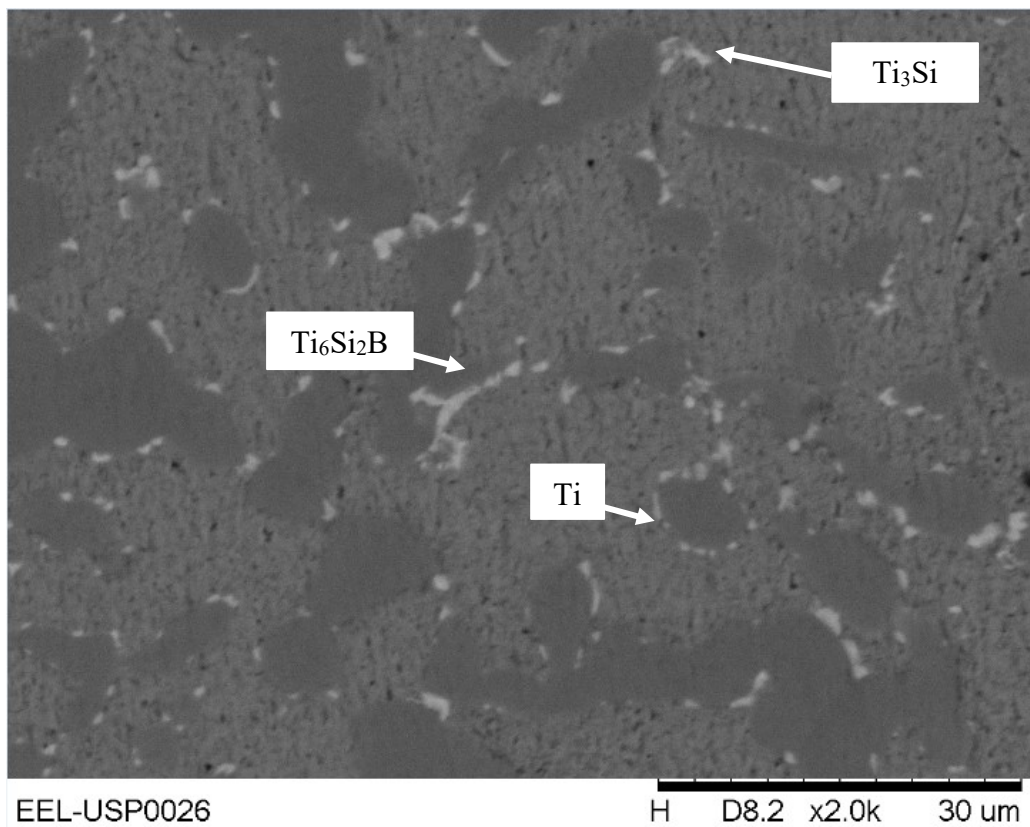
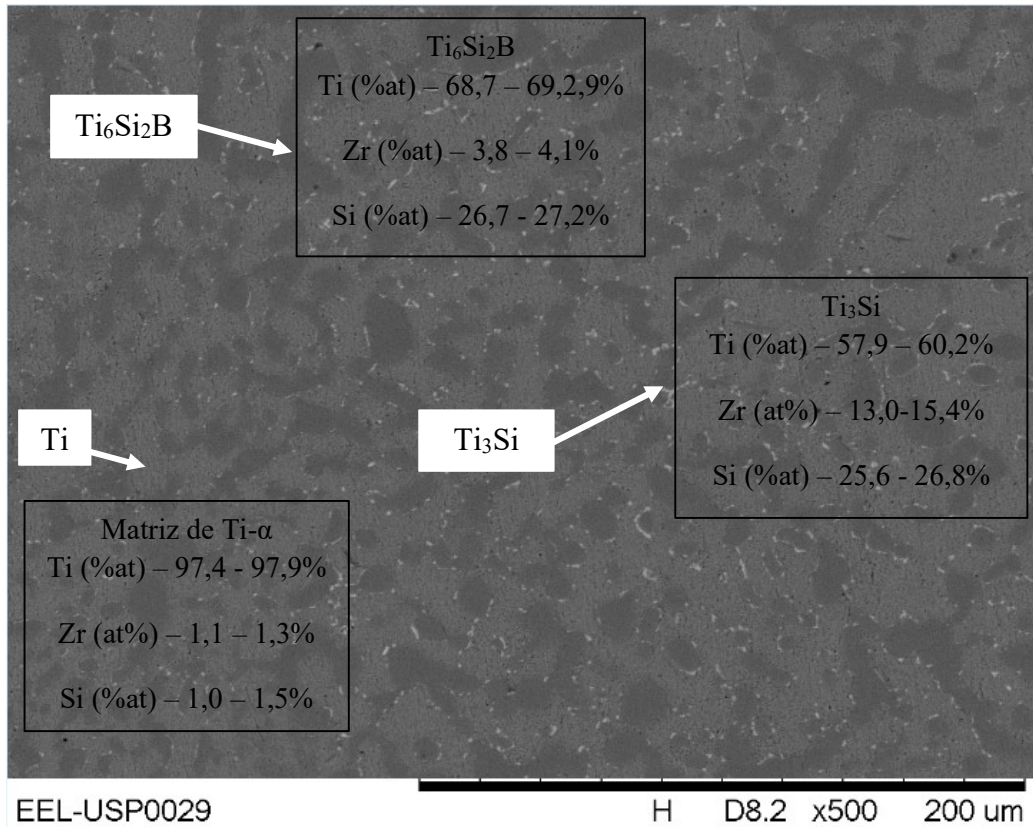


Fonte: Acervo do autor

A micrografia de MEV da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B tratada termicamente está mostrada na Figura 13. A microestrutura desta liga indica a presença majoritária de uma matriz de Ti- $\alpha$  e precipitados arredondados de  $Ti_6Si_2B$ . Além disso, pode ser notada a presença de pequenas regiões mais claras, provavelmente de  $Ti_3Si$  dissolvendo zircônio. De acordo com os resultados de EDS, o Ti- $\alpha$  revelou teores de 1,0-1,5 %-at. Si e 1,1-1,3 %-at. Zr enquanto que a fase  $Ti_6Si_2B$  apresentou teores de 26,7-27,2 %-at. Si e 3,8-4,1 %-at. Zr. Medidas das regiões mais claras ficaram inviabilizadas pelos seus pequenos tamanhos.



Figura 13 - Imagem de MEV da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B tratada termicamente



Fonte: Acervo do autor



A Tabela 8 apresenta os resultados das composições químicas obtidos das fases identificadas microestrutura das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B, tratadas termicamente. As ligas apresentaram uma matriz de Ti- $\alpha$  variando entre 96,6-98,7%-at. Ti e 1,0-1,7%-at. Si. As ligas 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B apresentaram a fase Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B contendo composições química variando de 67,4–74,1%at. Ti e 25,5-28,1%-at. Si, as ligas quaternárias apresentaram teores de 3,8-6,5%-at. de Zr. As ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B e 83Ti-2Zr-10Si-5B apresentaram regiões brancas a qual se trata da fase Ti<sub>3</sub>Si a qual apresentou composições químicas de 57,9-50,5%-at. de Ti, de 22,7-26,8%-at. de Si e 13,0-17,6%-at de Zr, indicando que ser uma fase com grandes concentrações de silício tendo dissolvido zircônio.

Tabela 9 - Resultados de EDS das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B

Liga	Fase	Ti (%-at.)	Zr (%-at.)	Si (%-at.)
<b>97Ti-2Si-1B</b>	Ti- $\alpha$	97,6 – 98,7	-	1,3 – 2,4
	TiB	100	-	-
<b>91Ti-6Si-3B</b>	Ti- $\alpha$	98,4 – 98,9	-	1,3 – 1,5
	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	73,9 – 74,1	-	25,9 - 26,1
<b>85Ti-10Si-5B</b>	Ti- $\alpha$	98 - 98,1	-	1,9 – 2,0
	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	73,7 – 73,9	-	26,1 – 26,3
<b>95Ti-2Zr-2Si-1B</b>	Ti- $\alpha$	97,2 – 1,6	1,5 – 1,6	1,3 – 1,4
	Ti <sub>3</sub> Si	58,2 - 60,5	16,8 – 17,6	22,7 – 24,2
	TiB	100		
<b>89Ti-2Zr-6Si-3B</b>	Ti- $\alpha$	96,6 – 97,4	1,4 - 1,7	1,0 - 1,7
	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	67,4 – 68,4	4,4 – 6,5	25,5 - 28,1
	TiB	100	-	-
<b>83Ti-2Zr-10Si-5B</b>	Ti- $\alpha$	97,4-97,9	1,1-1,3	1,0-1,5
	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	68,7-69,2	3,8-4,1	26,7-27,2
	Ti <sub>3</sub> Si	57,9 - 60,2	13,0 – 15,4	25,6-26,8

Fonte: Elaboração própria

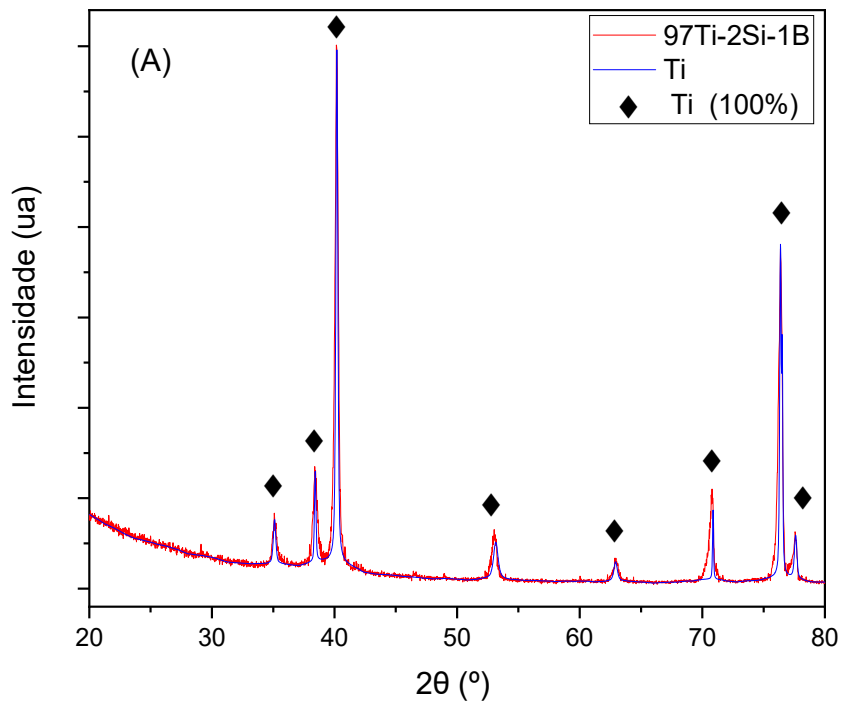
### 5.2.2 Difractometria de Raios X das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B

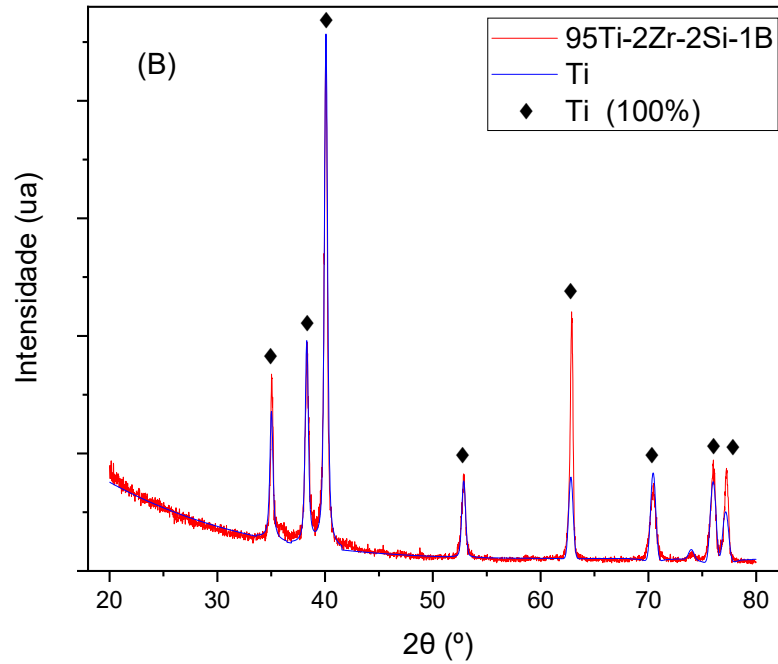
Os difratogramas de raios X das ligas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente à 1200°C/16h são apresentados nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16. Em

consonância com a seção isotérmica do sistema Ti-Si-B e dados da literatura (RAMOS *et al.*, 2013; SILVA, *et al.*, 2006), as ligas avaliadas neste estudo apresentaram como fase principal de Ti- $\alpha$  (matriz) e fases secundárias (precipitados) de  $Ti_6Si_2B$ .

Na Figura 14, na qual são mostrados os difratogramas de raios X das ligas (A) 97Ti-2Si-1B e (B) 95Ti-2Zr-2Si-1B, tratadas termicamente à 1200°C/16h é possível observar que em ambas as ligas foram identificadas na DRX picos de Ti- $\alpha$ . As fases  $Ti_6Si_2B$ , TiB e  $Ti_3Si$  não foram identificadas, possivelmente por estarem em quantidade abaixo do limite de detecção da técnica.

Figura 14 - Difratograma de raios X das ligas (A) 97Ti-2Si-1B e (B) 95Ti-2Zr-2Si-1B, tratadas termicamente

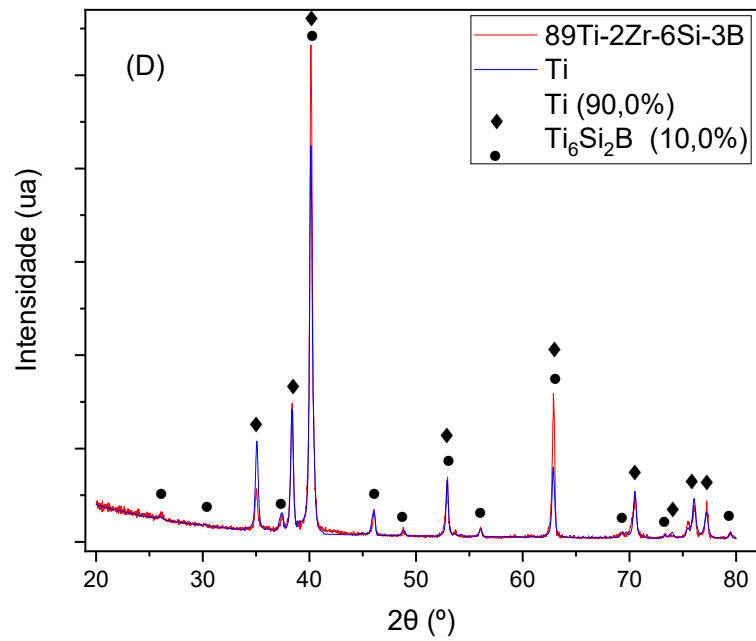
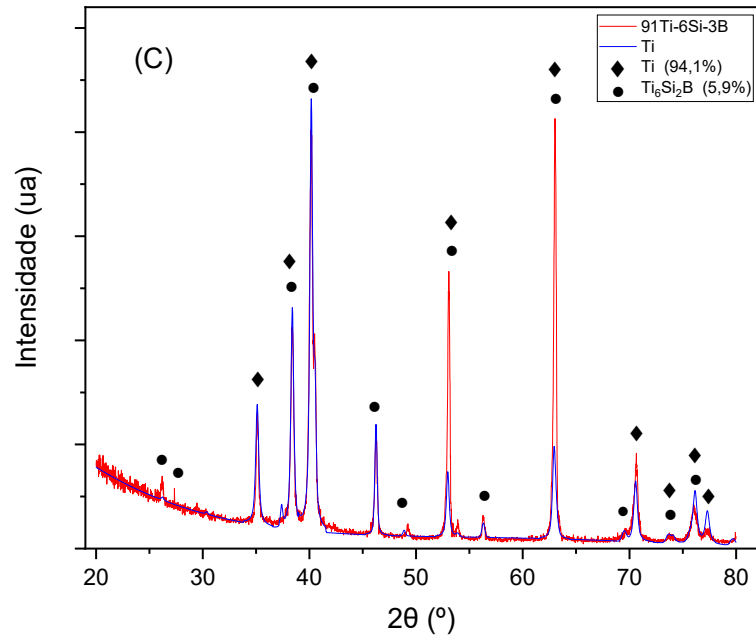




Fonte: Elaboração própria

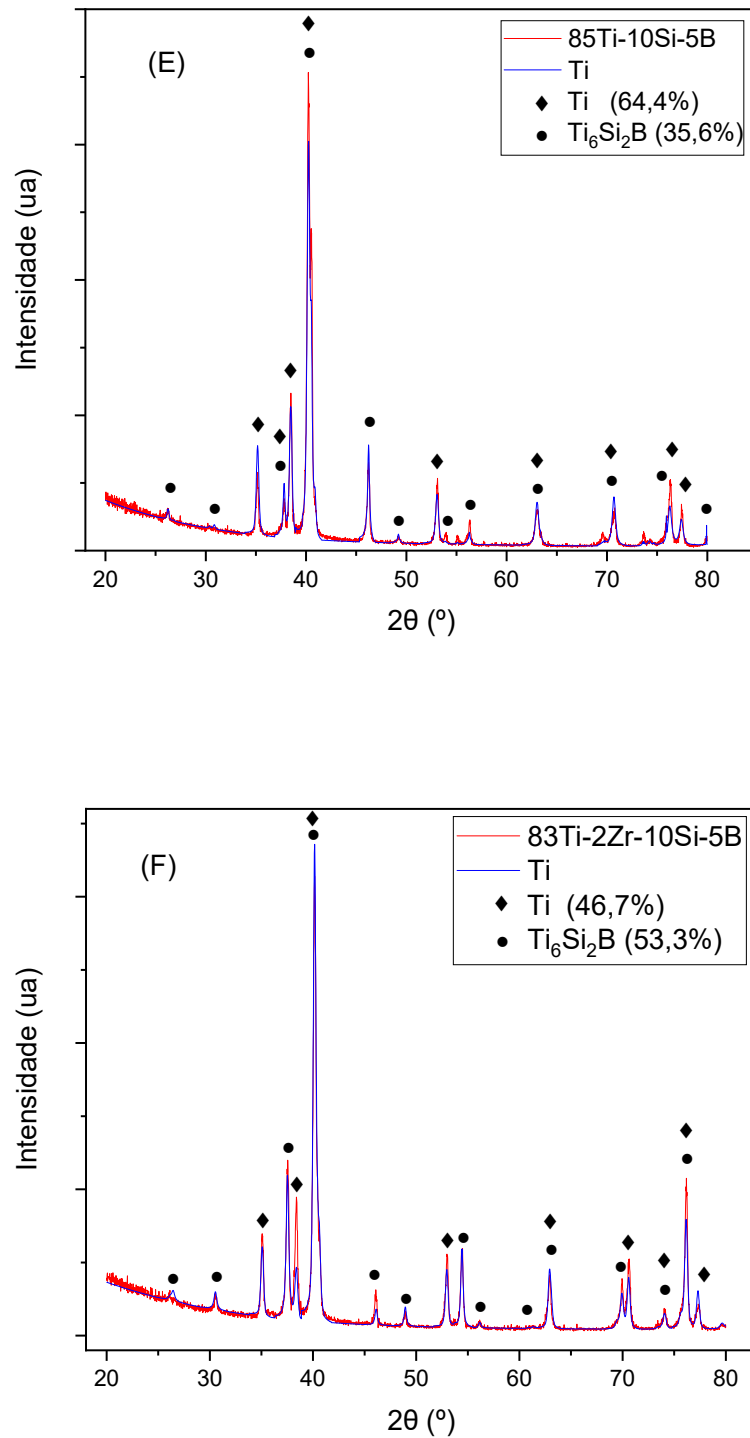
A Figura 15 e Figura 16 apresentam os difratogramas de raios X das ligas (C) 91Ti-6Si-3B, (D) 89Ti-2Zr-6Si-3B, (E) 85Ti-10Si-5B e (F) 83Ti-2Zr-10Si-5B tratadas termicamente à 1200°C/16h. O aumento (%-at.) dos elementos de ligas, indicaram um aumento da quantidade de precipitados. A liga 91Ti-6Si-3B e 89Ti-2Zr-6Si-3B apresentaram os seguintes valores em massa de cada fase cristalográfica formada, obtidos pelo método de Rietveld, foram respectivamente para cada liga 94,1% e 90,0% Ti- $\alpha$  e 5,9% e 10,0% de  $Ti_6Si_2B$ . Enquanto que as ligas 85Ti-10Si-5B e 83Ti-2Zr-10Si-5B apresentaram respectivamente os valores de 64,4% e 46,7% Ti- $\alpha$  e 35,6% e 53,3% de  $Ti_6Si_2B$ . A fase TiB da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B não foi quantificada devido a não ter sido identificada por picos de difração correspondentes às fases.

Figura 15 - Difratoograma de raios X das ligas (C) 91Ti-6Si-3B e (D) 89Ti-2Zr-6Si-3B, tratadas termicamente



Fonte: Elaboração própria

Figura 16 - Difratoograma de raios X das ligas (E) 85Ti-10Si-5B e (F) 83Ti-2Zr-10Si-5B, tratadas termicamente



Fonte: Elaboração própria

### 5.3 ENSAIOS MECÂNICOS DAS LIGAS Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B TRATADAS TERMICAMENTE

#### 5.3.1 Ensaio de Microdureza Vickers das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de microdureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente. Como esperado, foi notado um aumento dos valores médios de dureza com o aumento da quantidade de silício e boro na liga; ou seja, quanto maior a quantidade de precipitados de  $Ti_6Si_2B$  na liga, uma vez que a formação de TiB ocorreu apenas de forma pontual e, portanto, desprezível. Ao contrário, a adição de 2 %-at. de Zr não contribuiu para o aumento significativo dos valores de dureza das ligas avaliadas neste estudo.

Tabela 10 - Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B analisadas neste trabalho

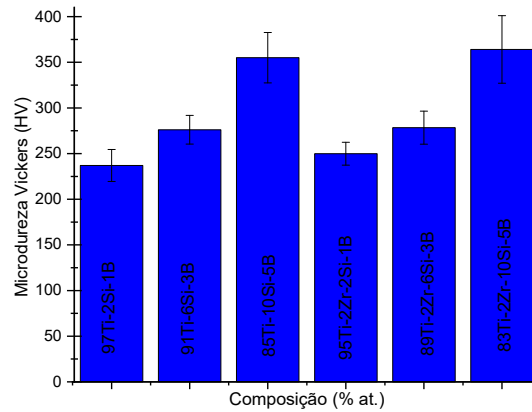
<b>Composição (%at.)</b>	<b>Ti- 2Si- 1B</b>	<b>Ti-6Si- 3B</b>	<b>Ti- 10Si-5B</b>	<b>Ti-2Zr- 2Si-1B</b>	<b>Ti-2Zr- 6Si-3B</b>	<b>Ti-2Zr- 10Si-5B</b>
<b>Medidas</b>						
<b>Média (<math>\bar{X}</math>) *</b>	237,0	276,1	355,0	249,9	278,4	364,1
<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)*</b>	17,5	15,7	27,6	12,5	18,1	37,0

\* Valores de dureza em HV

Fonte: Elaboração própria

A Figura 17 mostra o efeito da composição química na dureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo.

Figura 17- Efeito da composição química na dureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo

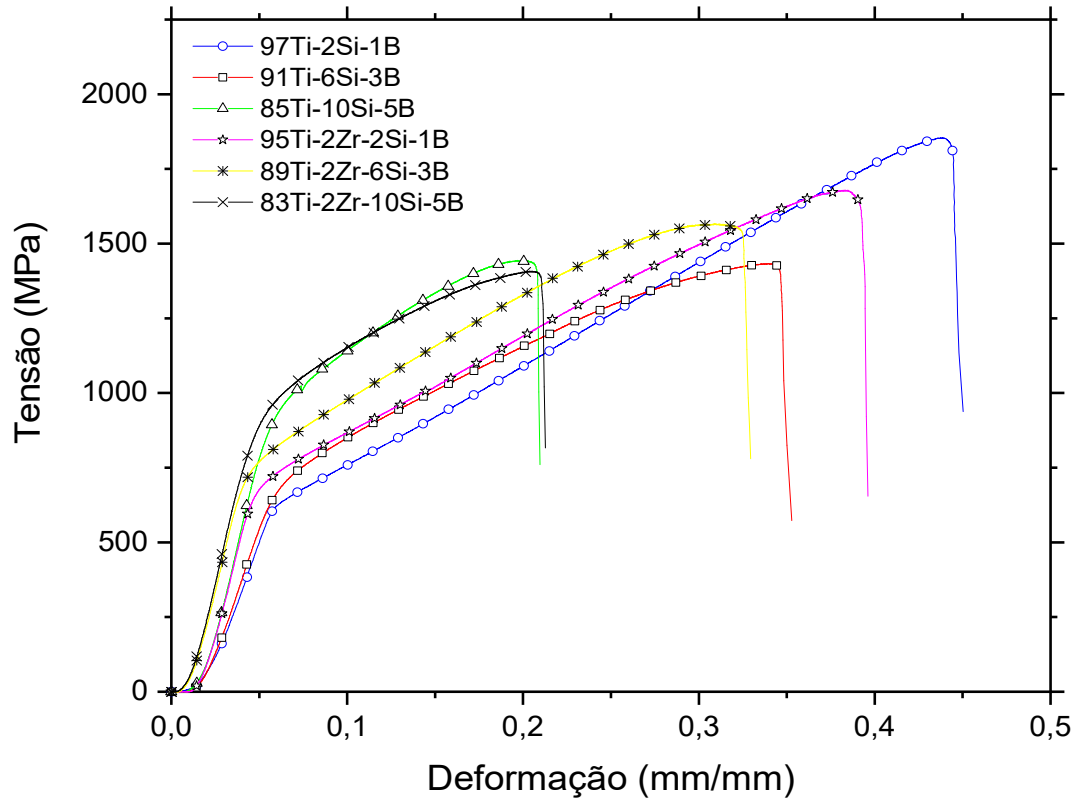


Fonte: Elaboração própria

### 5.3.2 Ensaios de Compressão das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente

A Figura 18 apresenta as curvas típicas de  $\sigma$  versus  $\epsilon$  das ligas tratadas termicamente de 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B, 85Ti-10Si-5B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B, obtidas nos ensaios de compressão. As amostras 97Ti-2Si-1B e 95Ti-2Zr-2Si-1B, as quais possuem maiores quantidades de titânio, apresentaram os maiores valores de deformação total até a fratura, acima de 0,375 mm/mm.

Figura 18 - Curvas  $\sigma$  versus  $\epsilon$  típicas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, avaliadas neste estudo, obtidas nos ensaios de compressão

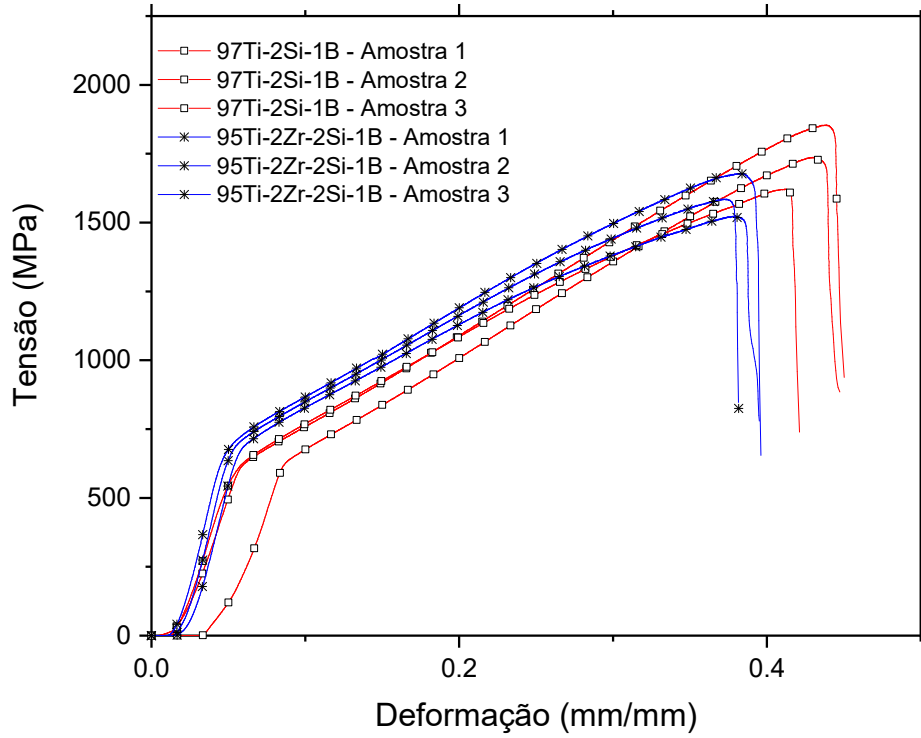


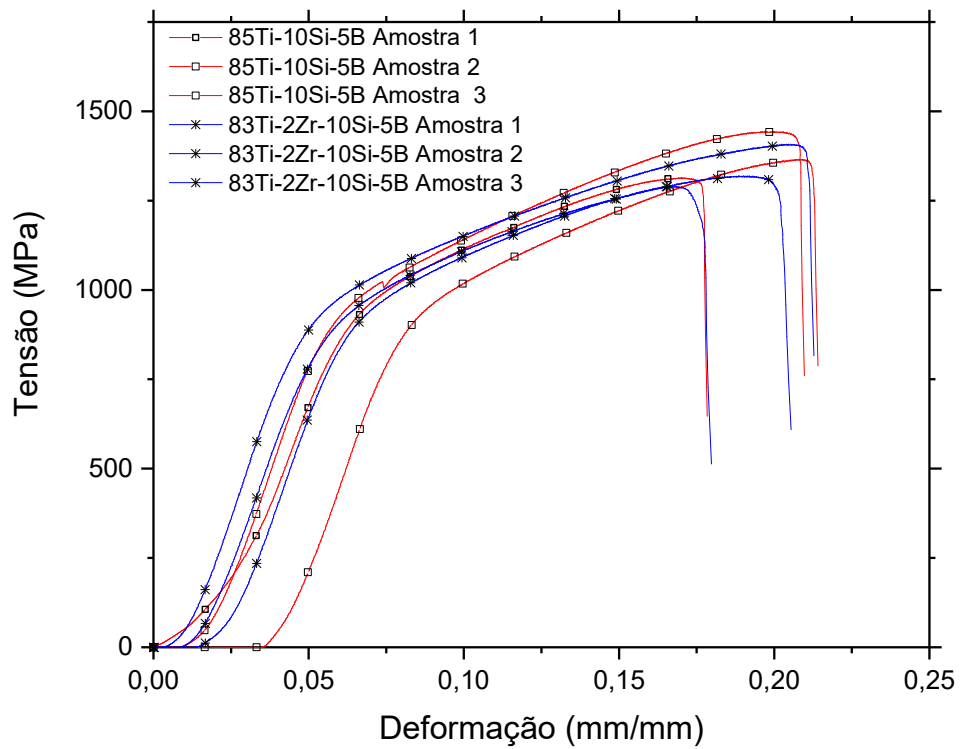
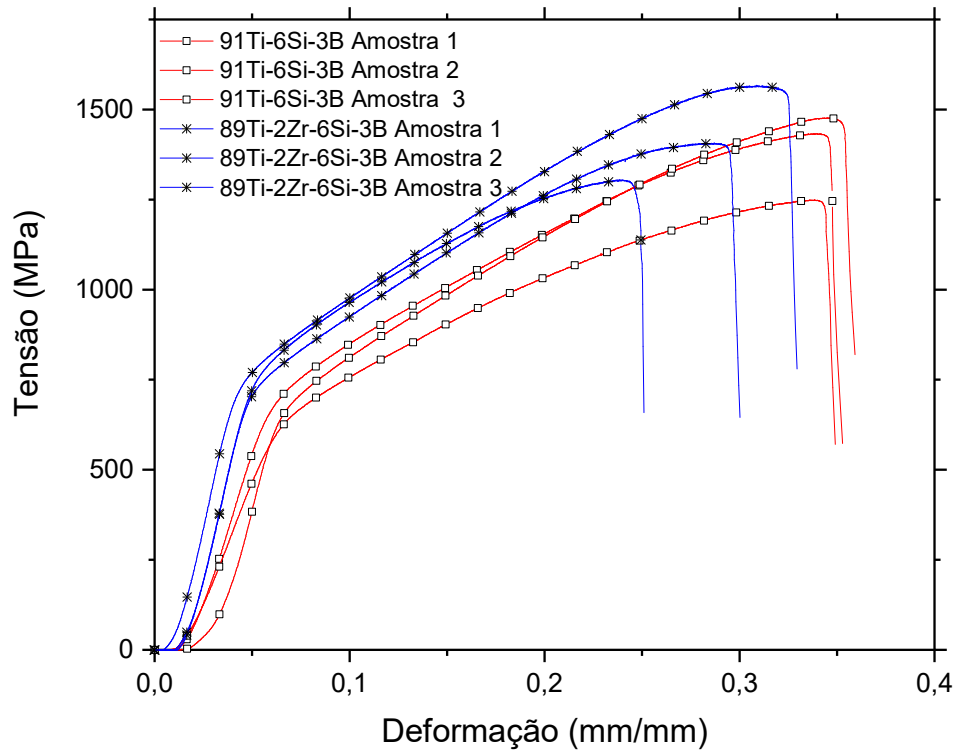
Fonte: Elaboração própria

A figura 19 apresenta as curvas  $\sigma$  versus  $\epsilon$  típicas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, avaliadas neste estudo, obtidas nos ensaios de compressão. apresentam os gráficos comparativos das as curvas típicas de  $\sigma$  versus  $\epsilon$  das ligas 97Ti-2Si-1B x 95Ti-2Zr-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B x 89Ti-2Zr-6Si-3B e 85Ti-10Si-5B x 83Ti-2Zr-10Si-5B, tratadas termicamente. As ligas não apresentaram nenhuma variação significativa com a adição de 2 %-at. Zr.



Figura 19- Curvas  $\sigma$  versus  $\epsilon$  típicas das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, avaliadas neste estudo, obtidas nos ensaios de compressão





A Tabela 10 apresenta as propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo.

Tabela 11 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente

(continua)

Composição (%at.)	Corpo de prova	Tensão Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Compressão (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Coefficiente de dilatação transversal (mm)	Deformação Total (%)	Resiliência (MJ/m <sup>3</sup> )	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )
97Ti-2Si-1B	Média ( $\bar{X}$ )	587,37	1737,43	853,53	0,40	36,35	11,70	480,96
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	33,24	77,47	76,27	0,03	0,30	1,82	27,70
95Ti-2Zr-2Si-1B	Média ( $\bar{X}$ )	633,83	1594,10	750,46	0,36	36,29	9,85	415,56
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	2,56	56,31	64,16	0,01	0,82	0,23	17,51
91Ti-6Si-3B	Média ( $\bar{X}$ )	575,17	1386,38	654,24	0,34	30,53	10,65	333,34
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	31,78	91,52	110,29	0,01	0,55	0,64	20,02
89Ti-2Zr-6Si-3B	Média ( $\bar{X}$ )	662,67	1426,34	694,44	0,31	29,24	9,98	299,94
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	1,78	93,72	56,92	0,02	2,71	0,26	45,32
85Ti-10Si-5B	Média ( $\bar{X}$ )	764,17	1373,87	730,99	0,22	19,40	13,62	181,10
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	11,30	32,91	19,03	0,01	1,09	0,37	13,37

Tabela 12 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente

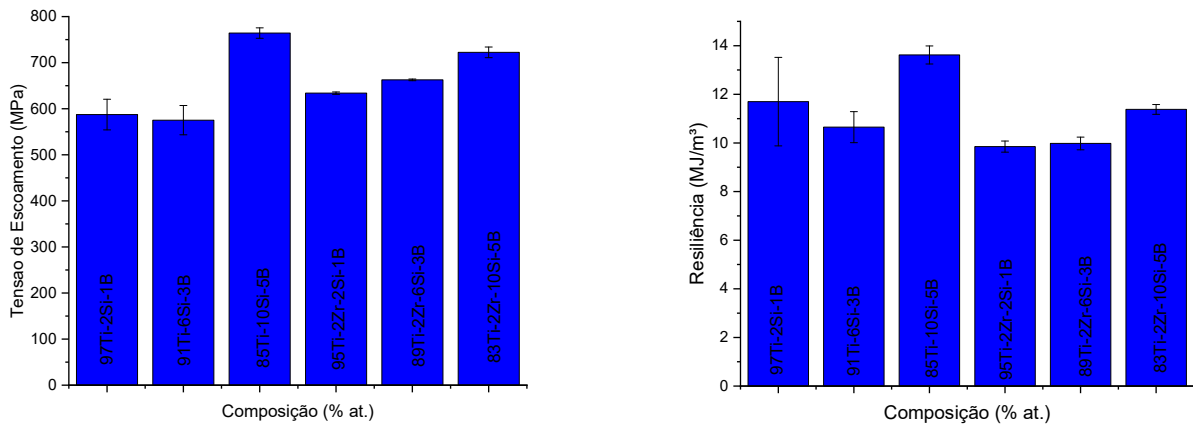
(conclusão)

Composição (%at.)	Corpo de prova	Tensão Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Compressão (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Coefficiente de dilatação transversal (mm)	Deformação Total (%)	Resiliência (MJ/m <sup>3</sup> )	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )
83Ti-2Zr-10Si-5B	Média ( $\bar{X}$ )	722,33	1339,10	645,82	0,23	21,41	11,38	188,19
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	11,56	45,90	113,39	0,01	0,45	0,20	24,23

Fonte: Elaboração própria

A figura 20 apresenta o efeito da composição química na tensão de escoamento das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo. Os resultados têm indicado que os valores da tensão de escoamento foram aumentados de 575,17±31,78 MPa (91Ti-6Si-3B) para 764,17±11,30 MPa (Ti-10Si-5B), com o aumento da quantidade de silício e boro adicionados na liga. Além disso, semelhante com os valores de dureza Vickers, os valores da tensão de escoamento foram também aumentados de 633,83±2,56 MPa (95Ti-2Zr-2Si-1B) para 722,33±11,56 MPa (83Ti-2Zr-10Si-5B), com a adição de 2 %-at. Zr. Consequentemente, os valores da resiliência foram aumentados de 10,65±0,64 MJ/m<sup>3</sup> (91Ti-6Si3B) e 9,85±0,23 MJ/m<sup>3</sup> (95Ti-2Zr-2Si-1B) para 13,62±0,37 MJ/m<sup>3</sup> (85Ti-10Si-5B) e 11,38±0,20 MJ/m<sup>3</sup> (83Ti-2Zr-10Si-5B). Estes resultados têm indicado que o aumento da quantidade de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B na microestrutura destas ligas aumenta ambas as propriedades elásticas, tensão de escoamento e resiliência.

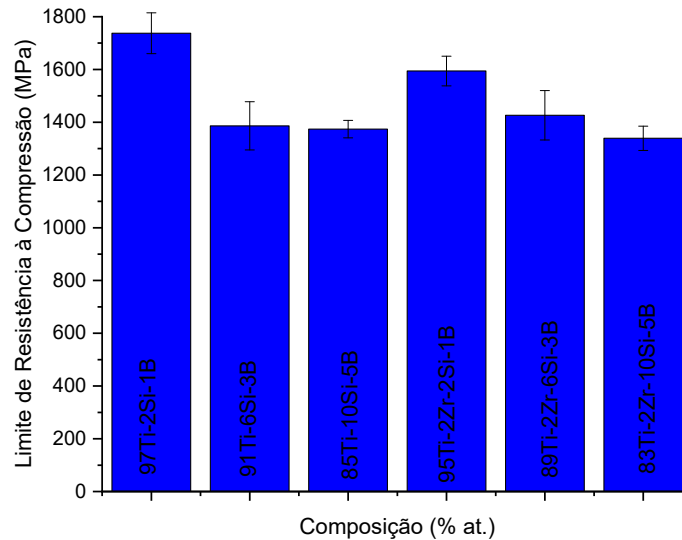
Figura 20- Efeito da composição química na tensão de escoamento e na resiliência de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo



Fonte: Elaboração própria

O efeito da composição química no limite de resistência à compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo estão mostradas Figura 21. As ligas 97Ti-2Si-1B e 95Ti-2Zr-2Si-1B apresentaram limites de resistência à compressão de  $1737,43 \pm 77,47$  MPa para  $1594,10 \pm 56,31$  MPa, respectivamente. Ao contrário, com o aumento da quantidade de Si e B na composição química da liga, estes valores foram reduzidos para  $1373,87 \pm 32,91$  MPa e  $1339,10 \pm 45,90$  MPa, no caso das ligas 85Ti-10Si-5B e 83Ti-2Zr-10Si-5B, respectivamente.

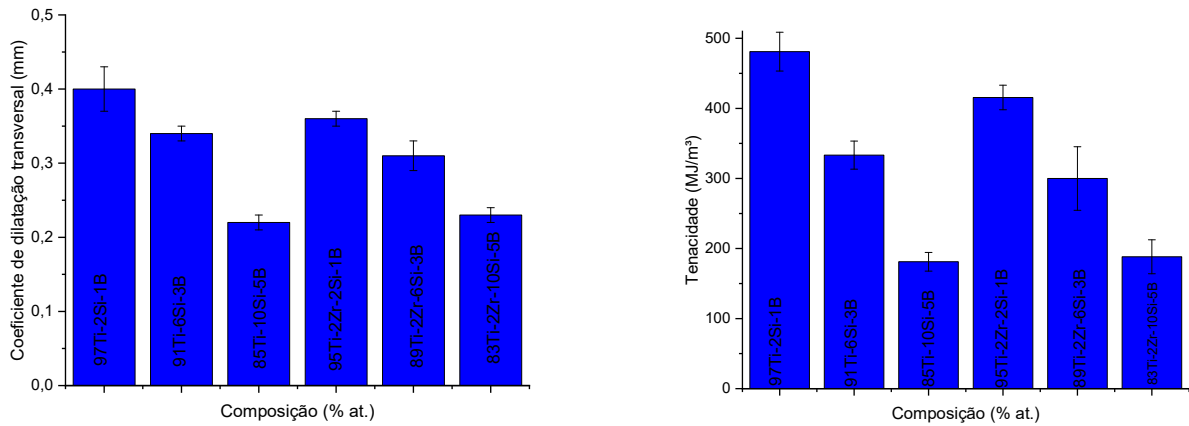
Figura 21 - Efeito da composição química no limite de resistência à compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo.



Fonte: Elaboração própria

A figura 22 apresenta o efeito da composição química no coeficiente de dilatação transversal das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo. De forma coerente, as ligas 97Ti-2Si-1B e 95Ti-2r-2Si-1B com menores valores de dureza apresentaram os maiores valores de coeficiente de dilatação transversal de  $0,40 \pm 0,03$  e  $0,36 \pm 0,01$ , os quais foram reduzidos para  $0,22 \pm 0,01$  (Ti-10Si-5B) e  $0,23 \pm 0,01$  (Ti-2Zr-10Si-5B), respectivamente. Seguindo a mesma tendência, as ligas 97Ti-2Si-1B e 95Ti-2Zr-2Si-1B apresentaram os maiores valores de tenacidade entre  $480,96 \pm 27,70$  MJ/m<sup>3</sup> e  $415,56 \pm 17,51$  MJ/m<sup>3</sup>, ficando reduzido para as ligas Ti-10Si-5B e Ti-2Zr-2Si-1B em  $181,10 \pm 13,37$  MJ/m<sup>3</sup> e  $188,19 \pm 24,23$  MJ/m<sup>3</sup>.

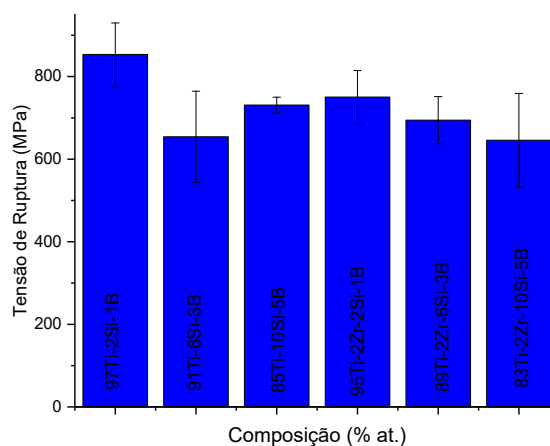
Figura 22 - Efeito da composição química no coeficiente de dilatação transversal e na tenacidade das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo



Fonte: Elaboração própria

O efeito da composição química na tensão de ruptura das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B avaliadas neste estudo estão mostrados na Figura 23. Similarmente, a tensão de ruptura foi reduzida de  $853,53 \pm 76,27$  MPa (97Ti-2Si-1B) e  $750,46 \pm 64,16$  MPa (95Ti-2r-2Si-1B) para  $730,99 \pm 19,03$  MPa (85Ti-10Si-5B) e  $645,82 \pm 113,29$  MPa (83Ti-2Zr-10Si-5B).

Figura 23- Efeito da composição química na tensão de ruptura das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente avaliadas neste estudo.



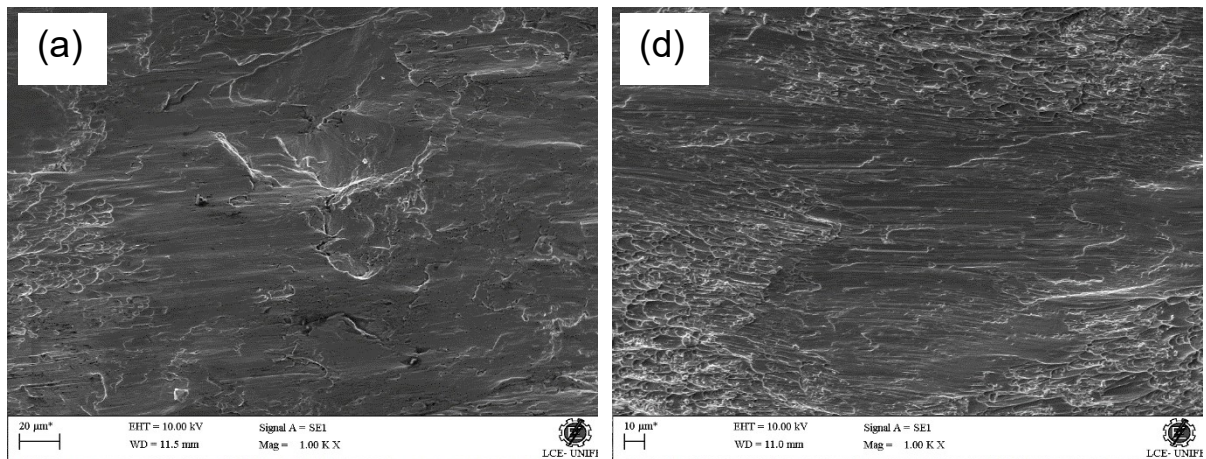
Fonte: Elaboração própria

### 5.3.3 Análise da Superfície de Fratura das Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B Tratadas Termicamente

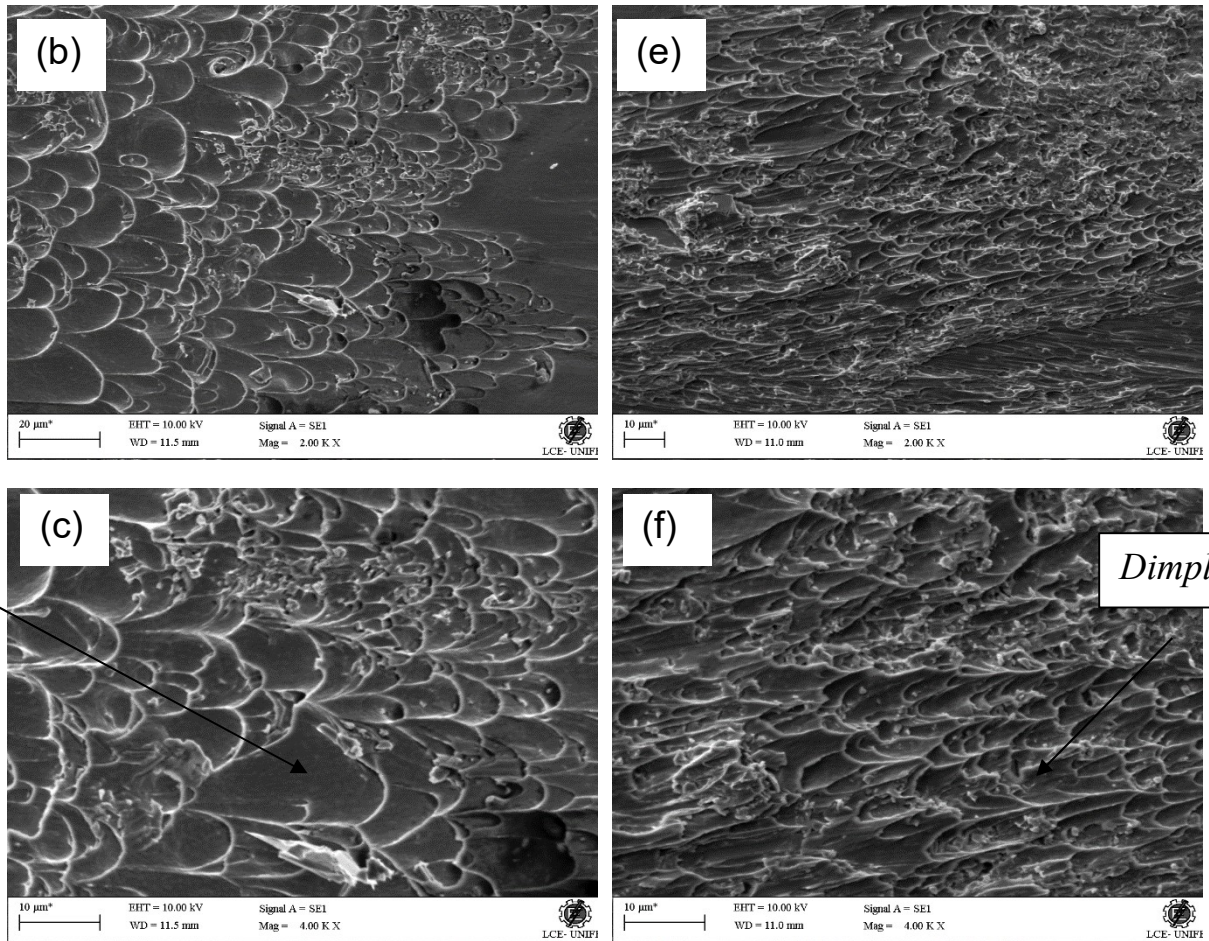
No caso de amostras sujeitas a compressão, existe a tendência da dilatação transversal mediante o fluxo de material que acontece nesta direção, propiciando então esforços internos de tração na direção em que a carga compressiva é aplicada. Neste estudo, as superfícies de fratura de todas as ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B investigadas apresentaram ruptura para planos próximos de 45°, o que está relacionado com a tensão cisalhante máxima.

A figura 24 apresenta as fractografias típicas de MEV das ligas 97Ti-2Si-1B e 95Ti-2Zr-2Si-1B tratadas termicamente, obtidas após os ensaios de compressão. As superfícies de fratura destas ligas indicaram a existência de regiões contendo *dimples* característica de uma fratura dúctil, e outras com marcas de cisalhamento, que são características de uma fratura frágil. De acordo com os resultados, estas regiões estão relacionadas com a matriz de Ti- $\alpha$  e os precipitados (principalmente, de Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B), respectivamente.

Figura 24- Micrografias de MEV das superfícies de fratura das ligas (a-c) 97Ti-2Si-1B e (d-f) 95Ti-2Zr-2Si-1B tratadas termicamente, mostrando as regiões dúctil e frágil.





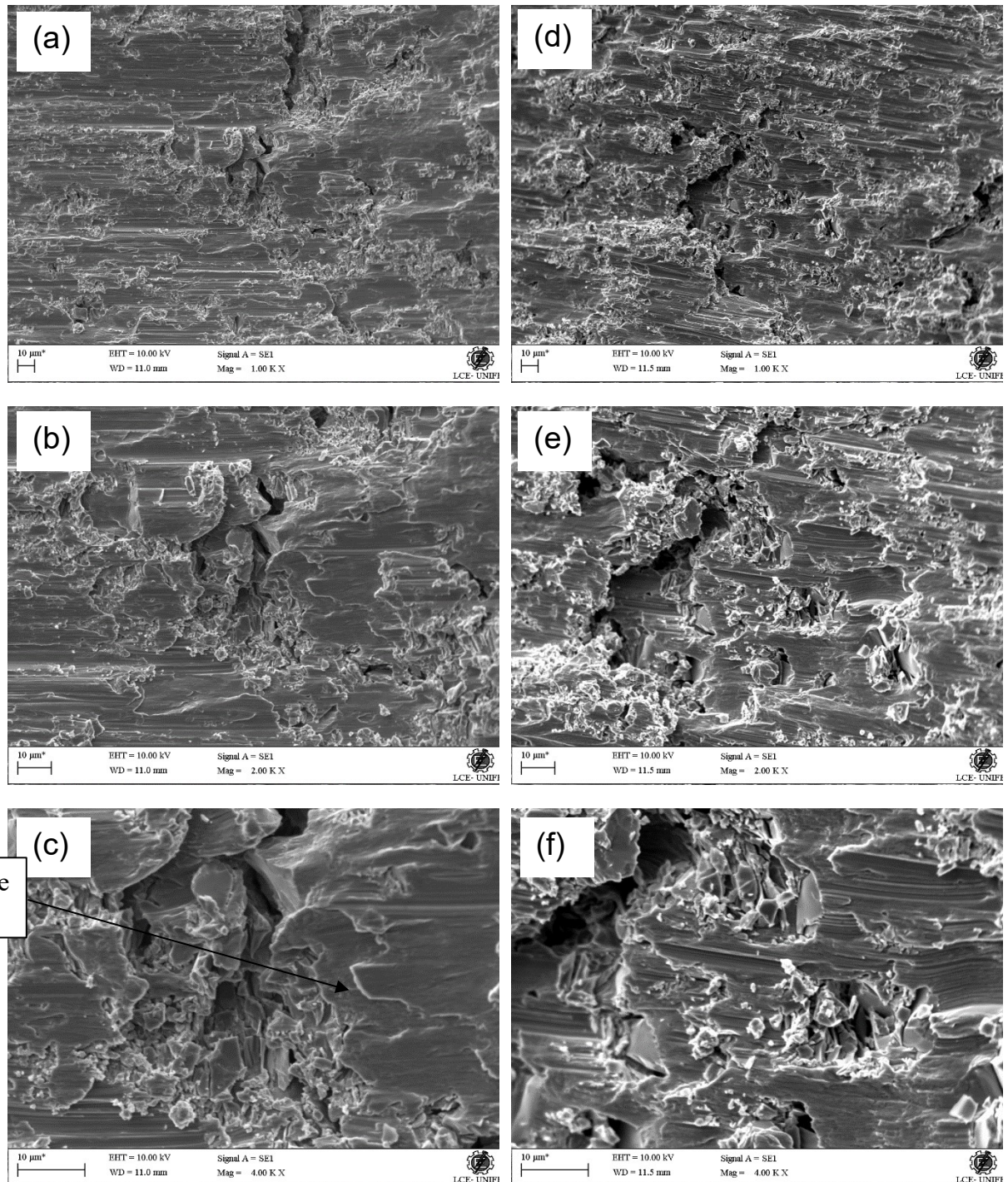


Fonte: Elaboração própria

As fractografias de MEV das ligas 91Ti-6Si-3B e 89Ti-2Zr-6Si-3B tratadas termicamente estão apresentadas na Figura 25, as quais foram obtidas após os ensaios de compressão. Pode ser notado que as regiões contendo fratura dúctil foram reduzidas, enquanto as regiões contendo uma fratura frágil aumentaram para ambas as ligas. De forma coerente, o aumento das regiões frágeis está relacionada com a quantidade de precipitados ( $Ti_6Si_2B$  e  $TiB$ ) que foram aumentados após tratamento térmico destas ligas. A fragmentação e o desprendimento de precipitados podem ser também observados na superfície de fratura da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B (Figura 25 d-f).



Figura 25 - Fractografias de MEV das ligas 91Ti-6Si-3B (a-c) e 89Ti-2Zr-6Si-3B (d-f) tratadas termicamente, mostrando a ocorrência de uma fratura mista



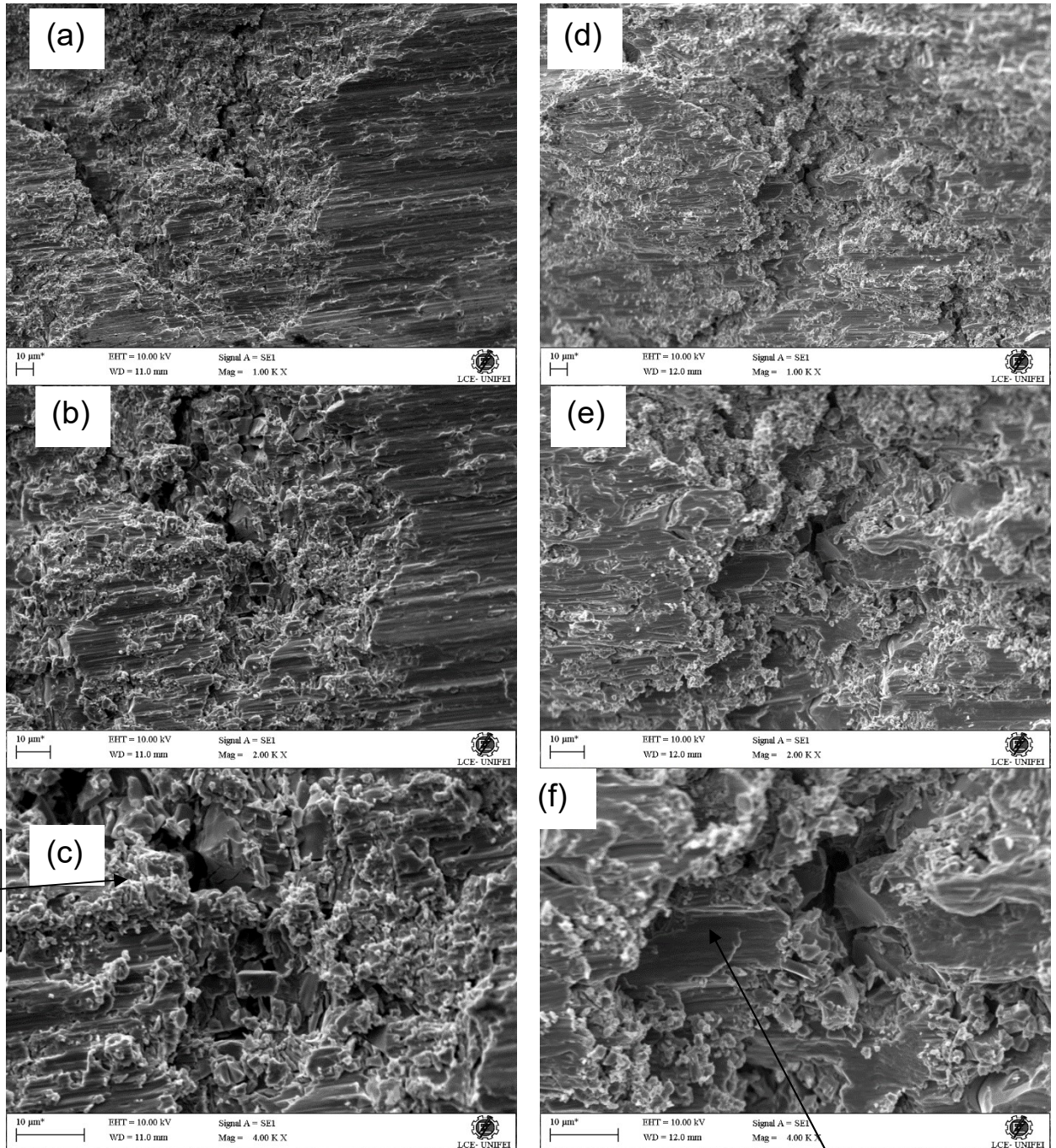
Fonte: Elaboração própria

A figura 26 apresenta as fractografias de MEV das ligas 85Ti-10Si-5B e 83Ti-2Zr-10Si-5B tratadas termicamente, obtidas após os ensaios de compressão. Conforme já apresentado, estas ligas apresentaram menores valores de deformação plástica. As superfícies de fraturas destas ligas revelaram a separação e o destacamento de precipitados ( $Ti_6Si_2B$ ). Marcas de



deformação plástica foram reduzidas, quando comparado com as ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B contendo menores quantidades de Si e B, as quais estão presentes em regiões mais claras.

Figura 26- Fractografias de MEV das ligas 85Ti-10Si-5B e 83Ti-2Zr-10Si-5B tratadas termicamente, mostrando o aumento de regiões com fratura frágil



Fonte: Elaboração própria

## 6 CONCLUSÕES

Para todas as ligas, exceto pelas ligas 97Ti-2Si-1B e 95Ti-2Zr-2Si-1B, tratadas termicamente em 1200°C/16h, às fases de Ti( $\alpha$ ) e Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B foram obtidas a partir dos precursores químicos e rota de processamento adotados.

Os valores de dureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente apresentaram aumento proporcional à quantidade de Si e B. No entanto, nenhuma variação significativa foi identificada com a adição de 2 %-at. Zr. Nas mesmas proporções, a deformação total até a fratura foi reduzida com o aumento da quantidade de Si e B na composição da liga.

Os valores da tensão de escoamento e da resiliência foram aumentados com o aumento da quantidade de Si e B e a adição de 2 %-at. Zr não apresentou modificações de valor.

Ao contrário, do observado para as demais propriedades mecânicas, o limite de resistência à compressão e a tenacidade foram reduzidos com o aumento da quantidade de Si e B na composição química da liga e nenhuma variação significativa destas propriedades foi identificada com a adição de 2 %-at. Zr.

As superfícies de fratura das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente indicaram a existência de mecanismos de fratura mista; ou seja, regiões com *dimples* e outras com planos de quase-clivagem. Com o aumento da quantidade de Si e B na composição química da liga, foram aumentadas as regiões contendo fratura frágil.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Considerando os resultados obtidos na presente pesquisa, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros. Avaliar o comportamento em corrosão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B em diferentes meios corrosivos. Realização de estudos de ensaios de biocompatibilidade. Avaliação das propriedades mecânicas das ligas dos sistemas em altas temperaturas

## REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials. **E384: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, 1997.

American Society for Testing and Materials. **E9: Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**. 89 ed., 2000.

BAUER, José Roberto de Oliveira. **Propriedades Mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BERTOLI, Isadora Rossi; FERREIRA, Lucas Moreira; FREITAS, Bruno Xavier de; NUNES, Carlos Angelo; RAMOS, Alfeu Saraiva; FILGUEIRA, Marcello; SANTOS, Claudinei dos; RAMOS, Erika Coaglia Trindade. Mechanical Alloying and Hot Pressing of Ti-Zr-Si-B Powder Mixtures. **Metals**, [s.l.], v. 8, n. 2, p. 82, 23 jan. 2018. MDPI AG. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/met8020082>. Acesso em: 10 jul. 2020.

BERNARDO, Rafael da Silva. **Produção, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de ligas Ti-Si-B com adição de Zr para o desenvolvimento de implantes ortopédicos**. 2020. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.

BLANCO, David; RUBIO, Eva María; MARÍN, Marta María; DAVIM, J. Paulo. Advanced materials and multi-materials applied in aeronautical and automotive fields: a systematic review approach. **Procedia Cirp**, [s.l.], v. 99, p. 196-201, 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2021.03.027>. Acesso em: 18 ago. 2020

BORGES, R. A.; DUARTE, J.; RAMOS, A. S.; PASCHOAL, A. L.; Teste de biocompatibilidade da liga TiSiB: estudo da sensibilidade intracutânea, toxicidade sistêmica em pequenos animais. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9., 2005, São José dos Campos. **Anais [...]**. São José dos Campos, 2005, p. 285-288.

BRANDÃO M.L, ESPOSTI T.B.D, BISOGNIN E.D, HARARI N.D, Vidigal Júnior G.M, Conz M.B. Superfície dos implantes osseointegrados X resposta biológica. **Rev ImplantNews**, [s.l.], v.7, n, 1, p 95-101. 2010.

CAL, Thamara Maria Lazanha da. **Produção e caracterização microestrutural de ligas Ti-Zr E Ti-Ta-Zr produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Engenharia de Materiais) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

CREMASCO, Alessandra. **Deformação Plástica a frio, Transformações de Fases e Propriedades Mecânica de Ligas de Ti-Nb-Sn para Uso Biomédico**. 2012. 276 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2012.

CREMASCO, Alessandra. **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como Biomaterial**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2008.

DUVAIZEM, José Hélio. **Estudo das propriedades mecânicas e microestruturas de ligas à base de Titânio-Nióbio-Zircônio processados com hidrogênio e metalurgia do pó para utilização em implantes dentários**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-materiais) - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FENISH, R. G. **Phase Relationships in the Titanium-Boron System**. NRM-138, v. 1, p. 1-37, 1964.

FERREIRA, Lucas Moreira. **Avaliação da estabilidade do composto Ti6Si2B sob efeito da adição de cobre e tungstênio**. 2016. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

FERREIRA, Nelson Damásio. **Avaliação do efeito do cobalto ou zinco na estabilidade do composto Ti6Si2B em ligas produzidas por moagem de alta energia e subsequente sinterização a plasma**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

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

FIORIN, Bárbara de Oliveira; HOLLAND, Troy; FERREIRA, Lucas Moreira; SOUSA, Lucíola Lucena de; MARIANO, Neide Aparecida; NUNES, Carlos Angelo; FILGUEIRA, Marcello; RAMOS, Alfeu Saraiva. Spark plasma sintering of Ti6Si2B-based Ti-Si-B alloys and their corrosion resistance in artificial saliva and SBF media. **Materials Today Communications**, [s.l.], v. 22, p. 100767, mar. 2020. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100767>. Acesso em: 28 maio 2020

FREITAS, Amilton Joaquim Cordeiro de. **Comportamento De Desgaste De Pares Metal - Compósito De Grau Aeronáutico**. 2009. 234 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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

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

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

HUANG, L.J.; GENG, L.; LI, A.B.; CUI, X.P.; LI, H.Z.; WANG, G.s.. Characteristics of hot compression behavior of Ti–6.5Al–3.5Mo–1.5Zr–0.3Si alloy with an equiaxed

microstructure. **Materials Science And Engineering: A**, Harbin, v. 505, n. 1-2, p. 136-143, abr. 2009. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.12.041>. Acesso em: 08 nov. 2020

HANSEN, M., KESSLER, H. D., MCPHERSON, D. J. **Ti-Si phase diagram**. **Transactions ASM**, v.44, p.518-538, 1952.

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

LANDUCI, Michel Cinto. **Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2016.

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

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Berlin: Springer, 2007.

MARCON, H. B., **Processamento, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-6Zr-2Si-B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/MG, 2019.

MARUYA, L.O.V. **Efeito da adição de alumínio e de magnésio na estabilidade do composto Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/MG, 2016.

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

MEDEIROS, Marcia Moreira. **Estudo de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de ligas do sistema Ti-Si-B**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

PEREIRA, Karla Regina. **Avaliação da biocompatibilidade “in vitro” e “in vivo” de ligas metálicas de titânio para aplicação odontológica**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo - São Carlos, 2008.

PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M.. **BIOMATERIALS: types, applications, and market**. Química Nova, Campinas - Sp, v. 7, n. 8, p. 957-971, 27 abr. 2015. **GN1 Genesis Network**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>. Acesso em: 03 set. 2020

PUTINI, D.M.E. **Avaliação da resistência ao desgaste de novas ligas de titânio para aplicações nas indústrias automotiva/aeronáutica/aeroespacial**. 2019 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/MG, 2019.



OLIVEIRA, Volney Mattos de. **Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr**: Microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão. 2004. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2004.

OPINI, Victor Carvalho. **Preparação, Processamento e Caracterização de Ligas de Titânio com Alta Resistência Mecânica Baseadas na Liga Ti-5553**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

OREFICE, R. L.; PEREIRA, M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. 552 p.

SILVA, Alexandro Nakano; SILVA, Gilbert; RAMOS, Alfeu Saraiva; PASCHOAL, André Luís; RAMOS, Erika Coaglia Trindade; FILGUEIRA, Marcello. Preparation of Ti+Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, [s.l.], v. 14, n. 6, p. 585-591, jun. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2005.08.005>. Acesso em: 20 maio 2020

SILVA, Gilbert. **Estudo sobre a preparação do composto Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B e de ligas Ti+ Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B por técnicas de fusão a arco e moagem de alta energia**. 2006. 189 f Tese (Doutorado em Engenharia Biomédica) – Instituto de Pesquisa e desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2006.

SILVA, Luan Rafael. **Estudo de moagem de alta energia e sinterização Ni-Ti-Fe**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

STEINEMANN, S. G. **Corrosion of titanium and titanium alloys for surgical implants**. Titanium-Science and Technology, v. 2, p. 1373-1379, 1984.

STEINEMANN, S. G. **Titanium—the material of choice**. Periodontology 2000, v. 17, n. 1, p. 7-21, 1998.

SVECHNIKOV, V. N. et al. **Phase diagram of the titanium-silicon system**. In: DOKLADY AKAD NAUK SSSR, v. 193, p. 393-396, 1970.

RAMOS, Alfeu Saraiva; BALDAN, Renato; NUNES, Carlos Angelo; COELHO, Gilberto Carvalho; SUZUKI, Paulo Atsushi; RODRIGUES, Geovani. Isothermal section of the Ti-Si-B system at 1250 ° C in the Ti-Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> region. **Materials Research**, [s.l.], v. 17, n. 2, p. 392-396, 22 out. 2013. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392013005000172>. Acesso em: 05 out. 2020

RAMOS, Alfeu Saraiva *et al.* Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti–Zr–Si–B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 601, p. 94-99, july, 2014.

RAMOS, Alfeu S.; NUNES, Carlos A.; RODRIGUES, Geovani; SUZUKI, Paulo A.; COELHO, Gilberto C.; GRYTSIV, Andriy; ROGL, Peter. Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system. **Intermetallics**, [s.l.], v. 12, n. 5, p. 487-491, maio 2004. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2004.01.001>. Acesso em: 25 maio 2020

RAMOS, Alfeu Saraiva; NUNES, Carlos Angelo; RODRIGUES, Geovani; RAMOS, Erika Coaglia Trindade. Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti–Zr–Si–B alloys. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 601, p. 94-99, july. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.179> Acesso em: 15 jul. 2020

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

RUDY, E.; WINDISCH, ST. **Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems**. Part I. Related Binary System Volume VII. Ti–B System, Technical Rep. No. AFML-TR-65-2, v. VII. 1966.

TAVARES, Andrea Macleybiane Gois. **Estudo das Transformações de Fases, Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão em Ligas dos Sistema Ti-Nb-Si para Aplicações Biomédicas**. 2014. 156 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

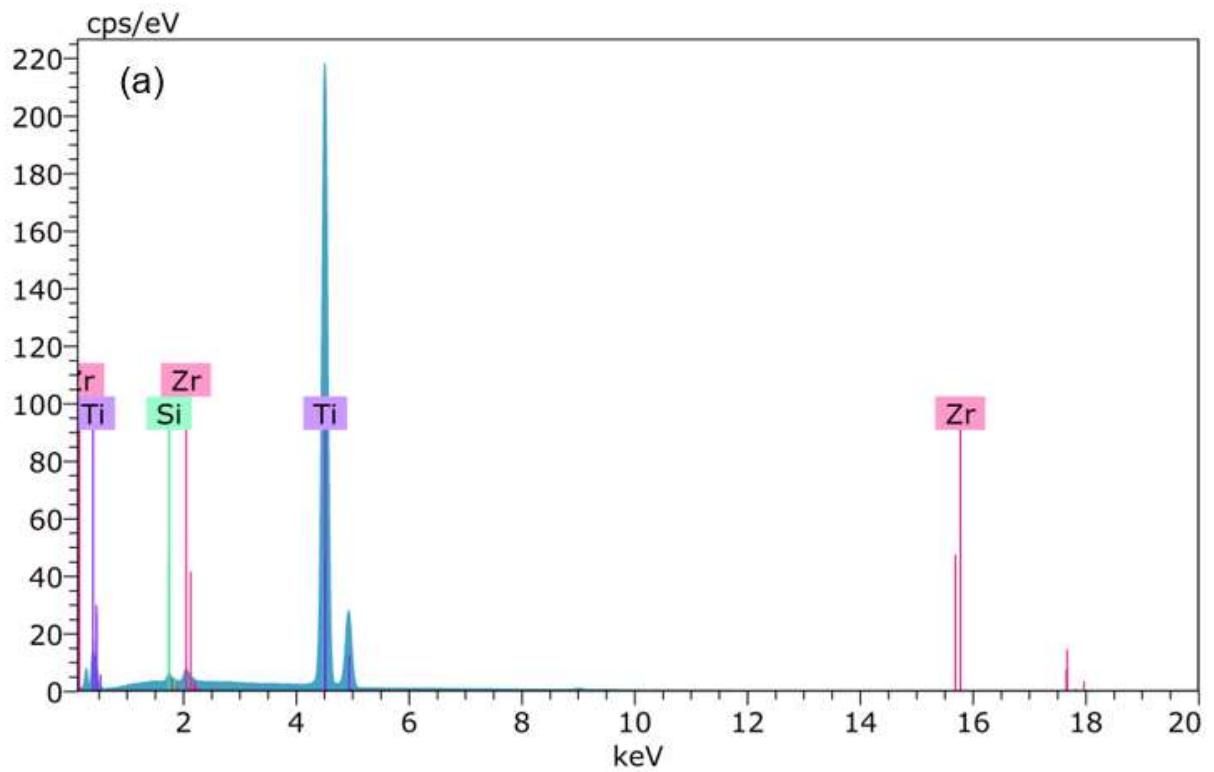
VERNEY, J. C. K. ; SCHAEFFER, L. . Titânio para Utilização como Material Biocompatível pelo Processo de Metalurgia do Pó. **LOGOS - Tecnologia**, v. 8, p. 71-79, 1996.

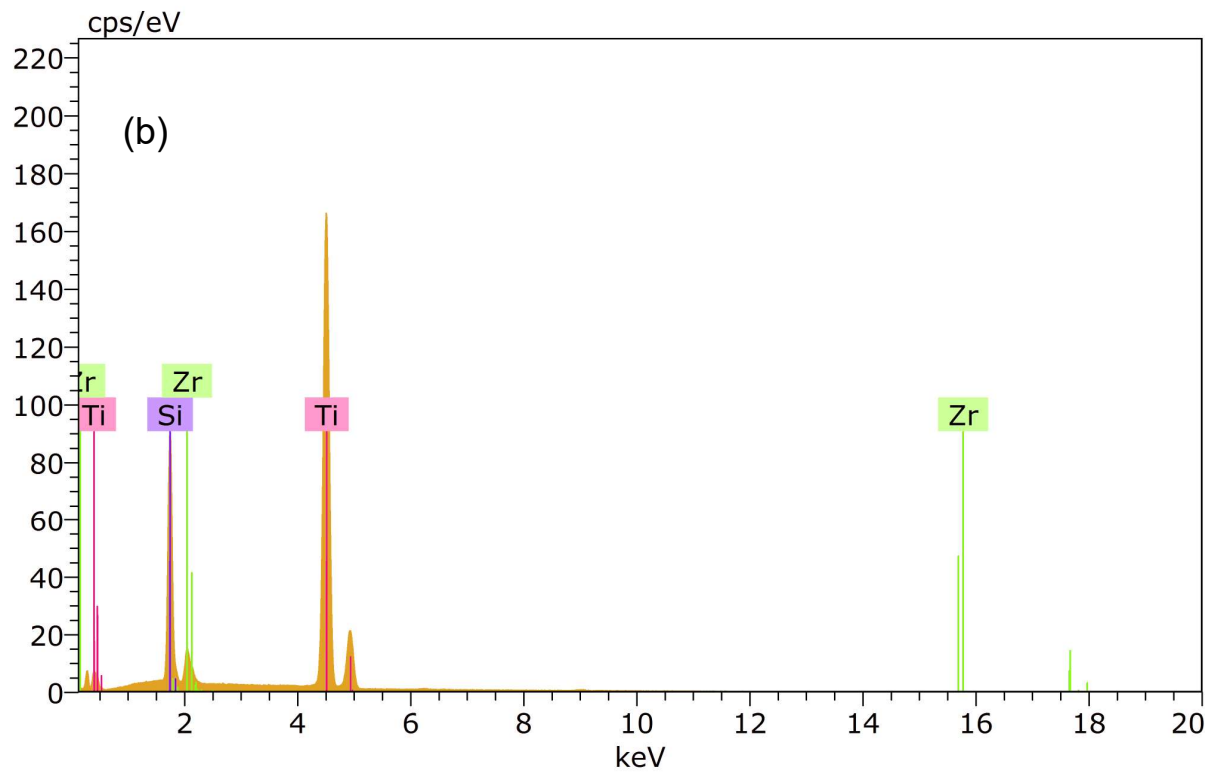
WARCHOMICKA, F.; STOCKINGER, M.; DEGISCHER, H.P.. Quantitative analysis of the microstructure of near  $\beta$  titanium alloy during compression tests. *Journal Of Materials Processing Technology*, **Kapfenberg**, v. 177, n. 1-3, p. 473-477, jul. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.022>. Acesso em: 20 ago. 2020

WILLIAMS, D. F. Biomaterials and biocompatibility: an introduction. **Fundamental aspects of biocompatibility**, [s.l.], v. 1, p. 2-3, 1981.

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

## APÊNDICES

APÊNDICE A - Espectros típicos obtidos em análises de EDS das fases: (a) Ti-  $\alpha$  e (b)  $Ti_6Si_2B$ Figura 27 - Espectros típicos obtidos em análises de EDS das fases: (a) Ti-  $\alpha$  e (b)  $Ti_6Si_2B$ 



Fonte: Elaboração própria

**APÊNDICE B - Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B analisadas neste trabalho**

Tabela 13 - Microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B analisadas neste trabalho

<b>Composição (%at.) Medidas</b>	<b>Ti- 2Si- 1B</b>	<b>Ti-6Si- 3B</b>	<b>Ti- 10Si-5B</b>	<b>Ti-2Zr- 2Si-1B</b>	<b>Ti-2Zr- 6Si-3B</b>	<b>Ti-2Zr- 10Si-5B</b>
<b>1*</b>	220,7	288,2	365,1	214,1	261,2	468,9
<b>2*</b>	252,7	264,7	340,6	251,1	237,7	316,2
<b>3*</b>	272,8	276,5	359,4	250,3	299,6	422,6
<b>4*</b>	211,5	252,7	317,3	244,7	279,4	313,9
<b>5*</b>	222,5	262,0	331,7	257,7	254,4	435,4
<b>6*</b>	284,2	271,9	287,2	269,1	328,1	333,0
<b>7*</b>	234,8	274,7	395,5	276,5	267,3	343,2
<b>8*</b>	221,3	302,8	372,3	279,4	300,6	356,6
<b>9*</b>	219,3	234,8	392,3	225,5	287,2	376,8
<b>10*</b>	210,9	285,2	433,5	258,6	277,5	309,4
<b>11*</b>	237,0	280,3	334,2	246,2	247,8	353,9
<b>12*</b>	223,4	253,5	343,2	247,0	310,5	316,6
<b>13*</b>	256,0	293,3	373,8	243,9	277,5	372,3
<b>14*</b>	237,7	303,9	336,8	242,3	278,4	386,0
<b>15*</b>	250,3	296,4	341,9	241,6	268,2	356,6
<b>Média (<math>\bar{X}</math>) *</b>	237,0	276,1	355,0	249,9	278,4	364,1
<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)*</b>	17,5	15,7	27,6	12,5	18,1	37,0

Fonte: Elaboração própria

\* Valores de dureza em HV

**APÊNDICE C - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente**

Tabela 14 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente

(continua)

Composição (%at.)	Corpo de prova	Tensão Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Compressão (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Coefficiente de dilatação transversal (mm)	Deformação Total (%)	Resiliência (MJ/m <sup>3</sup> )	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )
<b>97Ti-2Si-1B</b>	<b>CP1</b>	617,10	1853,63	936,49	0,42	36,80	13,41	508,66
	<b>CP2</b>	607,50	1736,98	884,98	0,36	36,00	12,73	453,26
	<b>CP3</b>	537,50	1621,67	739,12	0,43	36,25	8,97	441,45
	<b>Média (<math>\bar{X}</math>)</b>	<b>587,37</b>	<b>1737,43</b>	<b>853,53</b>	<b>0,40</b>	<b>36,35</b>	<b>11,70</b>	<b>480,96</b>
	<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)</b>	<b>33,24</b>	<b>77,47</b>	<b>76,27</b>	<b>0,03</b>	<b>0,30</b>	<b>1,82</b>	<b>27,70</b>
<b>91Ti-6Si-3B</b>	<b>CP1</b>	605,00	1433,29	572,70	0,36	30,86	11,46	346,88
	<b>CP2</b>	527,50	1249,10	570,36	0,33	29,71	10,79	303,30
	<b>CP3</b>	593,00	1476,76	819,67	0,34	31,03	9,69	349,82
	<b>Média (<math>\bar{X}</math>)</b>	<b>575,17</b>	<b>1386,38</b>	<b>654,24</b>	<b>0,34</b>	<b>30,53</b>	<b>10,65</b>	<b>333,34</b>
	<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)</b>	<b>31,78</b>	<b>91,52</b>	<b>110,29</b>	<b>0,01</b>	<b>0,55</b>	<b>0,64</b>	<b>20,02</b>
<b>85Ti-10Si-5B</b>	<b>CP1</b>	752,50	1312,67	645,34	0,21	17,88	14,74	157,03
	<b>CP2</b>	755,00	1365,31	787,80	0,22	18,77	12,70	177,09
	<b>CP3</b>	785,00	1443,63	759,81	0,24	21,53	13,43	209,18
	<b>Média (<math>\bar{X}</math>)</b>	<b>764,17</b>	<b>1373,87</b>	<b>730,99</b>	<b>0,22</b>	<b>19,40</b>	<b>13,62</b>	<b>181,10</b>
	<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)</b>	<b>11,30</b>	<b>32,91</b>	<b>19,03</b>	<b>0,01</b>	<b>1,09</b>	<b>0,37</b>	<b>13,37</b>

Tabela 15 - Propriedades mecânica de compressão das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente

(Conclusão)

Composição (%at.)	Corpo de prova	Tensão Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Compressão (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Coefficiente de dilatação transversal (mm)	Deformação Total (%)	Resiliência (MJ/m <sup>3</sup> )	Tenacidade (MJ/m <sup>2</sup> )
95Ti-2Zr-2Si-1B	CP1	637,50	1518,45	772,25	0,34	35,10	10,19	401,40
	CP2	634,00	1585,28	824,91	0,37	36,25	9,83	403,45
	CP3	630,00	1678,57	654,23	0,38	37,52	9,52	441,83
	Média ( $\bar{X}$ )	<b>633,83</b>	<b>1594,10</b>	<b>750,46</b>	<b>0,36</b>	<b>36,29</b>	<b>9,85</b>	<b>415,56</b>
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	<b>2,56</b>	<b>56,31</b>	<b>64,16</b>	<b>0,01</b>	<b>0,82</b>	<b>0,23</b>	<b>17,51</b>
89Ti-2Zr-6Si-3B	CP1	663,00	1407,20	645,25	0,31	29,47	10,31	298,69
	CP2	665,00	1566,93	779,82	0,35	33,07	9,59	367,92
	CP3	660,00	1304,90	658,25	0,29	25,17	10,04	233,22
	Média ( $\bar{X}$ )	<b>662,67</b>	<b>1426,34</b>	<b>694,44</b>	<b>0,31</b>	<b>29,24</b>	<b>9,98</b>	<b>299,94</b>
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	<b>1,78</b>	<b>93,72</b>	<b>56,92</b>	<b>0,02</b>	<b>2,71</b>	<b>0,26</b>	<b>45,32</b>
83Ti-2Zr-10Si-5B	CP1	730,00	1290,47	512,72	0,23	21,85	11,64	151,84
	CP2	732,00	1407,95	815,90	0,23	21,65	11,42	218,75
	CP3	705,00	1318,89	608,85	0,22	20,74	11,09	193,98
	Média ( $\bar{X}$ )	<b>722,33</b>	<b>1339,10</b>	<b>645,82</b>	<b>0,23</b>	<b>21,41</b>	<b>11,38</b>	<b>188,19</b>
	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	<b>11,56</b>	<b>45,90</b>	<b>113,39</b>	<b>0,01</b>	<b>0,45</b>	<b>0,20</b>	<b>24,23</b>

Fonte: Elaboração própria