

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

RAFAEL DA SILVA BERNARDO

Produção, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de ligas Ti-Si-B com adição de Zr para o desenvolvimento de implantes ortopédicos

Poços de Caldas/MG

2020

RAFAEL DA SILVA BERNARDO

Produção, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de ligas Ti-Si-B com adição de Zr para o desenvolvimento de implantes ortopédicos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

Poços de Caldas/MG

2020

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

Bernardo, Rafael da Silva.
B523p Produção, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de ligas Ti-Si-B com adição de Zr para o desenvolvimento de implantes ortopédicos / Rafael da Silva Bernardo. – Poços de Caldas/MG, 2020.
77 f. –

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

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

CDD – 620.11

Produção, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas de ligas Ti-Si-B com adição de Zr para o desenvolvimento de implantes ortopédicos

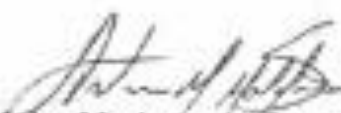
A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

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

Aprovado em 14 de fevereiro de 2020.



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



Prof. Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia
Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ



Prof. Dr. Renato Chaves Souza
Instituto Federal de São Paulo – IFSP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus.

À minha esposa e ao meu filho, que me deram forças para trilhar e seguir firme, em busca dos meus objetivos.

À minha mãe e irmã, que sempre estiveram ao meu lado, e me ensinaram através das lições da vida o que realmente é importante.

Ao orientador, Professor Doutor Alfeu Saraiva Ramos por toda a ajuda e orientação durante esta jornada.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade de cursar a pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, cercado por pessoas competentes e pelos recursos fornecidos.

Ao Prof. Gilbert Silva da Universidade Federal de Itajubá, pela realização das etapas de moagem, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Marcello Filgueira da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), pela realização da etapa de Spark plasma Sintering (SPS).

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

À FAPEMIG, FAPESP E CNPq pelo aporte educacional e financeiro.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

(José de Alencar)

RESUMO

Componentes ortopédicos articulares devem apresentar altos valores de dureza, resistência à compressão, resistência ao desgaste, além de boas características de biocompatibilidade. As ligas de titânio convencionais são baseadas em soluções sólidas substitucionais. Implantes da liga 85Ti-10Si-5B com microestruturas de Ti+Ti₆Si₂B e produzida por fusão a arco e subsequente tratamento térmico indicaram superiores características de biocompatibilidade e de integração óssea do que o titânio comercialmente puro. As resistências à oxidação e à corrosão de ligas Ti+Ti₅Si₃ são melhoradas com a adição de zircônio. Nesse contexto, o presente trabalho visou avaliar o efeito da composição química na microestrutura e rota de processamento nas propriedades mecânicas de compressão de ligas com potencial para aplicações em próteses ortopédicas articulares. Assim, as ligas 95Ti-2Si-1B, 89Ti-6Si-3B, 83Ti-10Si-5B, 93Ti-2Si-1B, 87Ti-6Si-3B e 81Ti-10Si-5B contendo adição de Zr (2 e 4 %at.) respectivamente foram produzidas por moagem de alta energia e subsequente *spark plasma sintering*. Para minimizar a ocorrência de soldagem a frio excessiva durante a moagem, adicionou-se 5%-massa de parafina vegetal. As misturas de pós foram processadas em moinho de bolas planetário por 180 min, usando esferas de aço endurecido, 300 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 10:1. Seguindo, os pós-moídos de Ti-Zr-Si-B foram consolidados por SPS, utilizando uma matriz de grafite, 1200°C e pressão de 20 MPa por 15 min. Os materiais moídos e os produtos sinterizados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria dispersiva de energia, ensaios de compressão e ensaios de microdureza Vickers. Independente da mistura de pós moída, foram identificados picos intensos de Ti-alfa além de outros minoritários de Si e de parafina vegetal, indicando que uma homogeneização em nível atômico não foi atingida após moagem por 180 min. Ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas e avaliadas nesse estudo apresentaram matriz metálica (Ti- α) e precipitados intermetálicos (silicetos e TiB), sendo que o Ti₆Si₂B foi formado na microestruturas de todas as ligas 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. As ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas apresentaram valores de tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência à compressão e deformação normal total de 980-1165 MPa, 194,9 – 249,1 GPa, 1241-1523 MPa e 0,11-0,18 mm/mm, respectivamente. Também, notou-se uma tendência de aumento da resistência

mecânica com o aumento da quantidade de Si e B na liga, devido a maior quantidade de precipitados intermetálicos. Seguindo a mesma tendência, as ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas apresentaram valores de microdureza Vickers de 338 HV (95Ti-2Zr-2Si-1B) até 436 HV (81Ti-4Zr-10Si-5B).

Palavras-chave: Biomateriais. Implantes ortopédicos. Ligas de titânio. Moagem de alta energia. Sinterização a plasma pulsante.

ABSTRACT

Joint orthopedic components should present high hardness values, compressive strength, wear resistance, and good biocompatibility characteristics. Conventional titanium alloys are based on substitutional solid solutions. 85Ti-10Si-5B alloy implants with Ti+Ti₆Si₂B microstructures and produced by arc melting and subsequent heat treatment indicated superior characteristics of biocompatibility and bone integration than pure titanium. Oxidation and corrosion resistances of Ti+Ti₅Si₃ alloys are improved with the zirconium addition. In this context, the present study aimed to evaluate the effect of chemical composition and processing route on microstructure and their compression mechanical properties of potentially alloys for applications in joint orthopedic components. Thus, the 95Ti-2Si-1B, 89Ti-6Si-3B, 83Ti-10Si-5B, 93Ti-2Si-1B, 87Ti-6Si-3B e 81Ti-10Si-5B (%-at.) alloys containing the addition of Zr (2 and 4 %-at.) were produced by high energy milling and subsequent spark plasma sintering. To minimize the occurrence of excessive cold welding during milling, 5%-weight vegetable paraffine was added. The elemental powder were processed in planetary ball mill for 180 min, using hardened steel balls, 300 rpm and a 10:1 ball-to-powder mass ratio. Following, the Ti-Si-Zr-B were consolidated by SPS, using a graphite matrix, 1200 °C and pressure of 20 MPa for 15 min. As-milled materials and sintered products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dispersive energy spectrometry, compression tests and Vickers microhard tests. Regardless of the mixture of as-milled powders, intense α -Ti peaks were identified in addition to other minorities of Si and vegetable paraffine, indicating that an atomic level homogenization was not achieved after milling for 180 min. Sintered Ti-Zr-Si-B alloys evaluated in this study presented metallic matrix (α -Ti) and intermetallic precipitates (silicides and TiB). The Ti₆Si₂B was formed in microstructures of 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. alloys. The sintered Ti-Zr-Si-B alloys presented values of yield stress, elastic modulus, ultimate compression stress and total normal deformation of 980-1165 MPa, 194,9 – 249,1 GPa, 1241-1523 MPa and 0.11-0.18 mm/mm, respectively. Also, there was a trend of increased mechanical resistance with the increased Si and B amounts in the nominal alloy, due to the greater amounts of intermetallic precipitates in microstructures. Similarly, the sintered Ti-Zr-Si-B alloys presented the Vickers microhardness values from 338 HV (95Ti-2Zr-2Si-1B) to 436 HV (81Ti-4Zr-10Si-5B).

Keywords: Biomaterials. Orthopedic implants. Titanium alloys. High energy milling. Spark plasma sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do equipamento/configuração do SPS.....	31
Figura 2 – Processo de moagem de alta energia sem a utilização da parafina - 60 minutos.....	32
Figura 3 – Processo de moagem de alta energia com a utilização de 5% peso parafina.....	33
Figura 4 – Valores típicos do modulo de elasticidade para as ligas desenvolvidas para uso em implantes ortopédicos.....	34
Figura 5 – Metodologia experimental utilizada nesse trabalho	37
Figura 6 – Moinho de bolas planetário	39
Figura 7 – Micrografias de MEV dos pós 95Ti-2Zr-2Si-1B.....	42
Figura 8 – Micrografias de MEV dos pós 89Ti-2Zr-6Si-3B.....	42
Figura 9 – Micrografias de MEV dos pós 83Ti-2Zr-10Si-5B.....	43
Figura 10 – Micrografias de MEV dos pós 93Ti-4Zr-2Si-1B.....	44
Figura 11 – Micrografias de MEV dos pós 87Ti-4Zr-6Si-3B.....	44
Figura 12 – Micrografias de MEV dos pós 81Ti-4Zr-10Si-5B.....	45
Figura 13 – Resultados do ensaio de granulometria para as ligas do presente estudo.....	46
Figura 14 – Espectros de difração de raios X das misturas de pós 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B moídas por 180 min	47
Figura 15 – Espectros de difração de raios X das misturas de pós 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B, 81Ti-4Zr-10Si-5B moídas por 180 min	48
Figura 16 – Detalhes do pico principal de Ti- α nas misturas de pós Ti-Zr-Si-B moídas por 180 min	49
Figura 17 – Parâmetro de rede do Ti- α em função do teor de Si nas misturas de pós de Ti-Zr-Si-B contendo 2%at. Zr.....	50
Figura 18 – Parâmetros de rede do Ti- α em função do teor de Si nas misturas de pós de Ti-Zr-Si-B contendo 4%at. Zr	51
Figura 19 – Micrografia MEV da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B após os processos de moagem de alta energia e SPS.....	52
Figura 20 – Micrografia MEV da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B após os processos de moagem de alta energia e SPS.....	54

Figura 21 – Micrografia obtida por MEV da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B após os processos de moagem de alta energia e SPS.....	56
Figura 22 – Micrografia obtida por MEV da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B após o processo de moagem de alta energia e sinterização por SPS.....	57
Figura 23 – Micrografia MEV da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B após o processo de moagem de alta energia e sinterização por SPS	58
Figura 24 – Micrografia MEV da liga 87Ti-4Zr-6Si-3B após moagem de alta energia e subsequente SPS.....	59
Figura 25 – Espectros de difração de raios X das ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B após sinterização por plasma pulsante (SPS).....	61
Figura 26 - Espectros de difração de raios X das ligas 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B após o processo de sinterização a plasma pulsante (SPS)	62
Figura 27 - Curva obtidas do ensaio de compressão da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B.....	65
Figura 28 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B	65
Figura 29 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B ..	66
Figura 30 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B	66
Figura 31 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 87Ti-4Zr-6Si-3B	67
Figura 32 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B ..	67
Figura 33 – Detalhe típico do corpo de prova da liga Ti-Si-Zr-B rompido após a realização do ensaio de compressão e utilizado para análises de superfície da fratura.....	68
Figura 34 - Micrografias de MEV mostrando a superfície de fratura das ligas Ti-Zr-Si-B contendo 2 %-at. Zr	69
Figura 35 – Micrografias de MEV mostrando a superfície de fratura das ligas Ti-Zr-Si-B contendo 4 %-at. Zr	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de compressão do Ti.	36
Tabela 2 – Composição química das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas nesse estudo, dadas em %at.....	38
Tabela 3: Resultados das análises de distribuição de tamanho de partículas dos pós moídos das ligas 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.....	45
Tabela 4 – Parâmetros de rede do Ti- α nas misturas de pós Ti-Zr-Si-B contendo 2 e 4 %at. Zr e moídas por 180 min.....	50
Tabela 5 – Resultados das microanálises de EDS da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B, após os processos de moagem de alta energia e SPS.....	53
Tabela 6 – Resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B após os processos de moagem de alta energia e SPS.	55
Tabela 7 – Resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B após os processos de moagem de alta energia e SPS.	56
Tabela 8 – Resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B após moagem de alta energia e subsequente SPS.....	57
Tabela 9 – Resultados de microanálise por EDS da liga da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B após moagem de alta energia e subsequente SPS.....	58
Tabela 10 – Resultados de microanálise por EDS da liga da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B após moagem de alta energia e subsequente SPS.....	59
Tabela 11 – Propriedades mecânicas de compressão à temperatura ambiente das ligas 83Ti-2Zr-10Si-5B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 81Ti-4Zr-10Si-5B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 93Ti-4Zr-2Si-1B após o processo de moagem de alta energia e sinterização por SPS.....	63
Tabela 12 – Valores médios e desvios padrões das medidas de microdureza Vickers obtidos para as ligas sinterizadas de 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B.	71
Tabela 13 – Valores médios e desvio padrão das medidas de microdureza Vickers obtidos para as ligas sinterizadas de 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B.	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP	Agente Controlador de Processo
α	Alfa
β	Beta
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
DRX	Difração de Raios X
HC	Hexagonal Compacto
MA	<i>Mechanical Alloying</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia ótica
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
V	Vanádio
Nb	Nióbio
Ta	Tântalo
Zr	Zircônio
Mo	Molibdênio
a.C	Antes de Cristo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 BIOMATERIAIS	19
3.2 LIGAS DE TITÂNIO PARA ORTOPEDIA	21
3.3 METALURGIA DO PÓ	23
3.3.1 Moagem de alta energia	25
3.3.2 Sinterização e Suas Técnicas	29
3.3.3 Agente Controlador de Processo – ACP	31
3.4 MÓDULO DE ELASTICIDADE, DUREZA E DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE BIOMATERIAIS	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE PÓS	37
4.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PÓS DE Ti-Zr-Si-B	38
4.3 SINTERIZAÇÃO POR <i>SPARK PLASMA</i>	39
4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	40
4.4.1 Distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser	40
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.4.3 Difratomia de Raios X	40
4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	41
4.5.1 Ensaio de Compressão	41
4.5.2 Microdureza Vickers	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS MISTURAS DOS PÓS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	42
5.2 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTICULAS DOS PÓS MOIDOS	45
5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS MISTURAS DOS PÓS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS LIGAS Ti-Si-Zr-B SINTERIZADAS.....	51
5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS LIGAS Ti-Zr-Si-B SINTERIZADAS	60
5.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR ENSAIO DE COMPRESSÃO DAS LIGAS Ti-Zr-Si-B SINTERIZADAS	63
5.6.1 Análise da superfície da fratura.....	68
5.7 CARACTERIZAÇÃO MECANICA POR MICRODUREZA VICKERS DAS LIGAS Ti-Si-Zr-B SINTERIZADAS	71
6 CONCLUSÕES	73
7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Doenças como osteoartrose, osteoporose, displasia do quadril, fraturas e sequelas de fraturas têm gerado impactos negativos na qualidade de vidas das pessoas. Somado a estes fatores, 90% das pessoas com idade acima dos 40 anos podem possuir algum tipo de doença articular devido ao desgaste das articulações e também da carga excessiva à qual as mesmas foram submetidas (KHORASANI *et al.*, 2015). Devido a isto, a medicina regenerativa tem obtido grande desenvolvimento nos últimos anos com o auxílio dos biomateriais (SILVA, 2017).

Os biomateriais são materiais compostos por substâncias puras ou combinações delas, que substituem de forma parcial ou total algum órgão, tecido ou função do corpo. Eles se diferem de outros materiais por apresentarem uma combinação de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas adequadas para a sua utilização no corpo humano, de forma que o implante atue em harmonia com o sistema vivo e aumente a qualidade de vida do paciente (SILVA, 2017).

As pesquisas indicam que a demanda por cirurgias de quadril e de joelho irão sofrer um acréscimo de 174% (57.200 operações) e 673% (3,48 milhões de operações) respectivamente, até o final de 2030 (KHORASANI *et al.*, 2015). Devido a estes fatores mencionados, as pesquisas relacionadas com biomateriais se tornam importantes para o desenvolvimento desses implantes ortopédicos permanentes com superior durabilidade, sem a necessidade de cirurgia de revisão e/ou substituição (YANG *et al.*, 2016).

As ligas de cromo-cobalto inicialmente foram utilizadas em biomateriais em aplicações de próteses ortopédicas para joelho, ombro e quadril. Estas ligas são não magnéticas e altamente resistentes ao desgaste, calor e à corrosão. Porém, foi verificado que íons metálicos têm sido liberados a partir destas ligas, o que está relacionado com toxicidade sistêmica. Nesse contexto, as ligas de titânio passaram a ser utilizadas nos anos de 1990 devido à baixa massa específica e excelente resistência à corrosão desses materiais (KHORASANI *et al.*, 2015).

Dentre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V foi inicialmente utilizada nas indústrias aeroespacial e aeronáutica para a fabricação de componentes de turbinas a gás, para posterior utilização como a principal de liga de titânio em dispositivos biomédicos implantáveis. Porém, estudos têm mostrado que o vanádio é tóxico e que

existe uma correlação entre a liberação íon de Al e doenças degenerativas como o mal de Alzheimer (YANG *et al.*, 2016).

Novas ligas de titânio contendo a adição de nióbio (Nb), tântalo (Ta,) zircônio (Zr) e/ou molibdênio (Mo) com superiores características de biocompatibilidade e de corrosão em meio corpóreo têm sido desenvolvidas (MENG *et al.*, 2019). No entanto, essas novas ligas de titânio são baseadas em soluções sólidas substitucionais, enquanto que as ligas de cobalto são formadas por matriz metálica e precipitados intermetálicos (PONOMAREV *et al.*, 2019).

Estudos recentes em ligas de titânio têm mostrado que o Si e o B têm sido considerados para aplicações em implantes médicos e dentários (MENG *et al.*, 2019). Além disso, tais estudos têm também indicado que o boro apresenta características antibactericida (KACZMAREK *et al.*, 2016; MENG *et al.*, 2019; PONOMAREV *et al.*, 2019).

Dentro deste contexto, as ligas Ti-Si-B contendo matriz metálica e precipitados de Ti_6Si_2B podem ser produzidas, dependendo da composição química e da rota de processamento adotado enquanto que a adição de Zr pode aumentar a resistência à oxidação desses materiais (MENG *et al.*, 2019; PONOMAREV *et al.*, 2019). Além disso, a liga Ti-10Si-5B produzida por fusão a arco e subsequente tratamento térmico apresentou boas características de integração óssea e de biocompatibilidade superiores ao do titânio (RAMOS *et al.*, 2014).

Em recente trabalho (BERTOLI *et al.*, 2018), as ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%at.) foram produzidas pela mesma rota de processamento e apresentaram microestruturas formadas por matriz metálica e precipitados de Ti_3Si , com tensão de escoamento, limite de resistência à compressão e modulo de elasticidade entre 717-1261 MPa, 1230-1700 MPa e 222-282 GPa, respectivamente.

Dessa forma, o presente estudo visa avaliar o efeito da composição química e da rota de processamento na microestrutura e nas propriedades mecânicas de compressão das ligas Ti-2Zr-2Si-1B, Ti-2Zr-6Si-3B, Ti-2Zr-10Si-5B, Ti-4Zr-2Si-1B, Ti-4Zr-6Si-3B e Ti-4Zr-10Si-5B (%at.) produzidas por moagem de alta energia e subsequente consolidação por *spark plasma sintering*.

Este estudo visa a produção, a caracterização microestrutural com o auxílio de técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva; e avaliação das propriedades mecânicas de compressão e microdureza das ligas Ti-2r-2Si-1B, Ti-2Zr-6Si-3B, Ti-2r-10Si-5B, Ti-4Zr-2Si-1B, Ti-

4Zr-6Si-3B e Ti-4Zr-10Si-5B, as quais são potencialmente atrativas para o desenvolvimento de componentes ortopédicos articulares.

Dessa forma, esse estudo visa contribuir com o desenvolvimento de novas ligas de titânio para uso como componente articular de próteses articulares.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo visa contribuir com o desenvolvimento de novas ligas de titânio para uso como componente articular de próteses articulares.

Assim, o desenvolvimento deste trabalho envolverá as seguintes etapas:

- Preparar os pós de ligas Ti-Zr-Si-B por moagem de alta energia, variando-se a quantidade de zircônio (2 e 4 %-at.) e utilizando-se parafina vegetal como agente controlador de processo.
- Consolidar os pós-móidos de Ti-Zr-Si-B por Spark Plasma Sintering.
- Caracterizar microestrutural dos pós-móidos e dos produtos sinterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva.
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos produtos sinterizados por microdureza Vickers e ensaios de compressão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir da realização dessas etapas, objetiva-se verificar o efeito das adições da parafina vegetal e do zircônio:

- nas transformações de fases ocorridas durante a moagem de alta energia de misturas de pós de Ti-Zr-Si-B, assim como durante o processo de sinterização desses materiais; e
- nas propriedades mecânicas dos produtos sinterizados de Ti-Zr-Si-B

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMATERIAIS

Biomateriais podem ser definidos como substâncias ou combinações de substâncias que não sejam provenientes de drogas ou fármacos, e que podem ser utilizados de forma temporária ou permanente para repor de forma parcial ou total qualquer tecido, órgão ou função que o corpo apresente. De forma adicional, os biomateriais podem ser de origem natural ou sintética (PARK; LAKES, 1979; SILVA, 2017).

Os biomateriais precisam atender a função estrutural e apresentar comportamento biológico próximo ao do órgão que está sendo substituído (SILVA, 2017). Neste sentido, ele deve atender aos requisitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade, desempenhando suas funções em resposta ao sistema vivo e, desta forma, evitar reações adversas (HENCH, 1998).

A utilização dos biomateriais remonta à antiguidade. Exemplos como sutura de linho e ouro no antigo Egito (2000 a.C), dentes artificiais produzidos com conchas pela civilização dos maias (600 a.C), ferro usado pelos franceses (200 a.C) e de ouro e madeira pelos romanos, marcam a 1^o geração dos biomateriais.

Nesta geração, os biomateriais eram desenvolvidos por conhecimentos empíricos, onde não existia nenhum tipo de conhecimento científico empregado. Com relação a 2^o geração dos biomateriais, estes foram desenvolvidos de forma mais sistêmica a partir de materiais comuns, com um maior conhecimento em engenharia. Como exemplo, podem ser citadas as ligas de titânio para a aplicação ortopédica.

Por fim, a 3^o geração tem trabalhado com materiais que possam participar no processo de recuperação em nível celular. Basicamente, os biomateriais inicialmente buscavam materiais bioinertes, seguidos por materiais bioativos e, por último, materiais para regeneração de tecidos funcionais (HENCH, 1998).

De acordo com as características de compatibilidade entre os tecidos adjacentes (implante e ósseo), os biomateriais podem ser classificados em 4 grupos (RESENDE, 2014; VIEIRA, 2013):

- Bioativos: Apresentam a osseointegração, isto é, a formação de ligações químicas entre o dispositivo e o tecido ósseo, sem a formação de invólucro fibroso.

- Bioinertes: Não apresentam reações químicas entre o tecido e o implante, com a formação de involucro fibroso mínimo que o isolam do organismo e uma fina camada de proteínas intercelulares na interface implante-osso.
- Bioabsorvíveis: São degenerados após um determinado tempo de contato com o meio corpóreo, sendo utilizados em implantes temporários.
- Biotoleráveis: Implantes que são separados do osso por uma camada de tecido mole ao longo da interface.

Os biomateriais sintéticos podem ter origem através dos materiais: polímeros, cerâmicos, metálicos e compósitos. No caso de biomateriais poliméricos, podem ser citados o polietileno de ultra alto peso molecular e os biodegradáveis (poli ácido lático e poli ácido glicólico) que são utilizados em implantes permanentes como componentes de próteses articulares (quadril e joelho) e em implantes temporários (suturas e sistemas de transporte de droga), onde este, após o tempo necessário, o material é degradado no interior do corpo (SILVA, 2017).

Com relação aos biomateriais cerâmicos, estes estão limitados a utilização para o preenchimento de defeitos ósseos e na parte superficial de próteses metálicas devido aos seus baixos valores de resistência mecânica sob esforços de tração. Por outro lado, estes materiais podem apresentar boas características de biocompatibilidade e de resistência à corrosão. Como principal exemplo, pode ser mencionada a hidroxiapatita de cálcio sintética que, após sucessivos estudos se tornou o material bioativo mais utilizado para atuar no recobrimento de próteses ortopédicas (SILVA, 2017).

Por fim, os materiais metálicos têm sido amplamente utilizados como biomateriais devido ao bom desempenho mecânico dos mesmos. Fios, parafusos, placas de fixação, implantes dentários e próteses para substituição de articulações são as principais aplicações dos biomateriais metálicos (SILVA, 2017).

Assim, os materiais candidatos para atuarem como biomateriais deve atender aos seguintes requisitos (SILVA, 2017):

- Biocompatibilidade: Não gerar reações alérgicas, tóxicas, carcinogênicas e inflamatórias.
- Estabilidade química: Exceto no caso de biomateriais reabsorvíveis, devem resistir à degradação em meio corpóreo, apresentando estabilidade química e resistência à corrosão.

- Módulo de elasticidade: Exceto no caso dos componentes ortopédicos articulares, essa propriedade do biomaterial deve ser o mais próximo dos tecidos ósseos relacionados, de forma a contribuir para a integração entre o implante e o tecido ósseo e minimizar as ocorrências de afrouxamentos e solturas de implantes ortopédicos e dentários, o que está relacionado com a ocorrência de mecanismos de reabsorção óssea.

3.2 LIGAS DE TITÂNIO PARA ORTOPEDIA

O titânio, na sua forma impura, foi descoberto em 1790 e, na sua forma pura, somente em 1900. Somente após a segunda metade do século 20 o titânio passou a ser utilizado em alta proporção. Este elemento possui seu ponto de fusão em torno de 1660°C. Porém, as ligas de titânio comerciais apresentam temperaturas de trabalho inferiores a 538°C (DONACHIE J; MATTHEW J, 2000).

Apresenta transformação alotrópica; ou seja, exibe estrutura cristalina hexagonal compacta em temperaturas inferiores a 882°C e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado em temperaturas superiores a 882°C (DONACHIE J; MATTHEW J, 2000).

Em função da microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas como: α (estrutura cristalina hexagonal compacta - HC), $\alpha + \beta$ e β (Estrutura cristalina cúbica - CCC).

O titânio comercialmente puro apresenta estrutura α , que juntamente com outras ligas de titânio do tipo α produzem biomateriais metálicos com boa resistência à corrosão. Por outro lado, tais materiais podem ter suas propriedades mecânicas modificadas a partir de tratamentos térmicos.

As ligas de titânio do tipo β podem ser produzidas a partir da adição de elementos químicos como, por exemplo, o V, Nb, Ta, Mo, Zr e Sn. Nessas ligas, as propriedades mecânicas podem ser modificadas a partir de tratamentos térmicos. Com o aumento da quantidade de elementos estabilizadores da fase β , ligas de titânio com estruturas metaestáveis ou estáveis podem ser produzidas (DONACHIE J; MATTHEW J, 2000).

Estudos recentes têm evidenciado que as ligas de titânio com estruturas do tipo β possuem menores valores de módulo de elasticidade, importante para aplicações

que requerem boas características de integração óssea (DONACHIE J; MATTHEW J, 2000).

Inicialmente, o titânio puro foi muito utilizado para a aplicação de biomateriais nos campos da ortopedia e implantes dentários devido ao seu bom valor de biocompatibilidade quando comparado com aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr-Mo. Porém, o seu baixo valor de resistência mecânica limitou sua ampla utilização em componentes sujeitos a carregamento (SILVA *et al.*, 2006). Diante disso, a liga Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$) foi então utilizada.

Porém, esta liga apresenta a liberação de íons de vanádio e alumínio que estão relacionados com doenças carcinogênicas e degenerativas como, por exemplo, o mal de Alzheimer, além de apresentar elevado valor do módulo de elasticidade, limitando sua característica de integração óssea (RAMOS *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2006;).

As novas ligas de titânio contendo elementos estabilizadores da fase β , tais como o Nb, Ta, Mo, Zr e Sn apresentam biocompatibilidade e resistência à corrosão superiores aos do titânio comercialmente puro e à liga Ti-6Al-4V (JARFOS; BUTLER, 2014; RAMOS *et al.*, 2004).

No entanto, essas novas ligas apresentam resistência ao desgaste limitada para aplicações em componentes ortopédicos articulares, quando comparado com as ligas Co-Cr-Mo com microestruturas de matriz metálica e precipitados intermetálicos (JARFOS; BUTLER, 2014; RAMOS *et al.*, 2004).

As ligas Ti-Si-B com microestruturas formadas por Ti (matriz) e precipitados de Ti_6Si_2B podem surgir como uma boa opção para aplicação em próteses ortopédicas articulares sujeitas ao desgaste. Além dos maiores valores de dureza desses materiais, estudos têm indicado que a liga Ti-10Si-5B apresenta boas características de biocompatibilidade e de integração óssea superiores ao do titânio comercialmente puro, além de menores coeficientes de atrito do que o mesmo (JARFOS; BUTLER, 2014; RAMOS *et al.*, 2004).

Com microestruturas similares do tipo matriz metálica e precipitados intermetálicos, as ligas Ti-Si-Zr produzidas por metalurgia do pó tem sido também considerada para implantes ortopédicos (MORO; AURAS, 2007). Em ligas Ti-Zr-Si-B produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico, a resistência à oxidação foi aumentada com o aumento de Ti_6Si_2B na liga trabalho (BERTOLI *et al.*, 2018).

Dependendo do projeto, das propriedades mecânicas requeridas e das características intrínsecas do biomaterial a ser adotado para a fabricação do implante ortopédico, as ligas de titânio podem ser produzidas por técnicas convencionais de fusão a arco e de metalurgia do pó (BERTOLI *et al.*, 2018).

No caso de componentes ortopédicos articulares com dureza elevada e baseados em microestruturas do tipo matriz metálica e precipitados intermetálicos, a usinabilidade a partir de lingotes produzidos por técnicas de fusão a arco (ou outras que envolvem aquecimento por indução), se tornam limitadas.

3.3 METALURGIA DO PÓ

Em 1829, a platina maleável se tornou um material desafiador de ser processado por fundição, uma vez que possui um ponto de fusão em torno de 1770°C. Assim, sua preparação por técnicas de metalurgia do pó teve seu início no século XX. Porém, somente após o final da segunda guerra mundial a técnica passou a ser mais utilizada com o objetivo de atender projetos da indústria automobilística, que estava em uma forte tendência de crescimento (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

A possibilidade de produzir peças com formatos complexos e em uma grande quantidade, além da possibilidade de produção de materiais com alto ponto de fusão somado com o fator econômico, tornou esta rota de processamento atrativa quando comparado com as técnicas da metalurgia convencional (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

A metalurgia do pó é um processo que visa aumentar a força de atração entre átomos e moléculas que constituem um corpo, propiciando assim a obtenção de materiais com resistência mecânica adequada. Neste processo, podem ser processados produtos finais provenientes de materiais metálicos ou não metálicos. O processo convencional de metalurgia do pó se baseia em etapas de compactação e/ou conformação, seguido pelo aumento da temperatura até obter o produto final desejado (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

A rota de processamento da metalurgia do pó inclui como as principais vantagens:

- Do ponto de vista financeiro, é uma técnica muito atrativa pois no decorrer do seu processo as perdas de material são mínimas. Desta forma, é

possível a produção de ligas com esta técnica a um custo inferior a demais técnicas de processamento da metalurgia convencional.

- O controle rigoroso da composição química da peça final.
- Tolerância dimensional muito próxima ao valor final desejado. Isto é interessante também com relação ao ponto de vista financeiro, pois pode-se obter peças no formato desejado ou próximo e assim possibilita a redução de operações subsequentes de conformação após a sinterização.
- Possibilidade de bom acabamento da superfície do produto final.
- Possibilita a produção de materiais com alto valor agregado.

Para obter-se o pó metálico, existem diferentes tipos de processos. O que vai definir sua escolha são as propriedades do material final que se deseja obter, bem como as características e o formato dos pós precursores (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

No método *cold-stream* ocorre a fragmentação dos pós, inicialmente com granulometria grosseira, em partículas menores devido as colisões das partículas com as paredes de uma câmara a vácuo. Esta fragmentação acontece devido a fragilidade dos pós durante processamento em baixas temperaturas (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

No caso de técnicas de atomização, o metal é inicialmente fundido numa câmara e depois é aspergido por um bocal e as gotas fundidas são prontamente resfriadas/solidificadas com o auxílio de ar, água ou gás, formando-se assim as partículas de pós, cujos tamanhos são posteriormente classificados por peneiramento (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

Métodos de redução química podem ser adotados para a preparação de pós precursores, nos quais a redução de compostos metálicos acontece com o uso de agentes redutores que podem estar no estado sólido ou gasoso. Geralmente, os agentes redutores que são utilizados neste processo são o carbono e o hidrogênio. No caso do método de eletrolise, uma massa é recolhida dos tanques onde tal processo aconteceu (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

O uso de técnicas de moagem de alta energia pode contribuir para a produção de partículas de pós metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos com dimensões nanométricas, enquanto a homogeneização química e microestrutural em nível atômico pode ser atingida a partir de materiais multicomponentes. A partir dessas

técnicas, as partículas de pós são submetidas a repetitivos processos de soldagem, fratura e re-soldagem (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

Assim, materiais com diferentes microestruturas e propriedades mecânicas podem ser produzidos em função da rota de processamento adotada (SURYANARAYANA, 1998). Ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B têm sido produzidas com êxito por diferentes técnicas de caracterização, dentre as quais se destacam a moagem de alta energia, sinterização convencional, prensagem a quente e *spark plasma sintering* (MENG et al., 2019; PONOMAREV et al., 2018).

3.3.1 Moagem de alta energia

Normalmente realizado a seco, o processo de moagem de alta energia consiste na produção de materiais com superior homogeneidade química e microestrutural, a partir de mistura de pós elementares ou materiais pré-ligados. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida em 1966 para a produção de superligas à base de Ni e de Fe para a aplicação em componentes de turbinas a gás (SCHWARZER, 2018).

O processo de moagem de alta energia inicia com a pesagem dos pós precursores na proporção adequada, em um vaso de moagem contendo o meio moedor (normalmente, esferas), em um moinho de alta energia (SCHWARZER, 2018).

No caso de moagem de pós de composição química única (substâncias puras, metais, etc.), *mechanical milling*, o tempo de processamento adequado está relacionado com a faixa de tamanhos de partículas que se pretende produzir (SCHWARZER, 2018).

No caso de processamento de pós com diferentes composições químicas, denominado como *mechanical alloying*, acontece a transferência de massa e o tempo ideal é aquele em que a composição da partícula representa a composição química dos pós precursores (SCHWARZER, 2018).

Em ambos os casos, a energia é introduzida aos materiais precursores a partir da ocorrência de mecanismos de impacto e de cisalhamento. Tal homogeneização química e estrutural das partículas de pós em nível atômico ocorre devido aos constantes mecanismos de soldagem a frio e fraturas durante seu processamento. Tais mecanismos são favorecidos durante o processamento de partículas dúcteis e frágeis, respectivamente (SCHWARZER, 2018).

Todavia, a ocorrência de endurecimento por solução, endurecimento por deformação e endurecimento por precipitação podem contribuir para acentuar a ocorrência de mecanismos de fratura durante o processamento dos pós por moagem de alta energia (SCHWARZER, 2018).

É importante ressaltar que a eficiência do processo de moagem de alta energia para a redução dos tamanhos das partículas pode ser menor do que 1%, dependendo das características dos pós de partida. Grande parte da energia gerada no processo é perdida na forma de calor, enquanto uma quantidade relativa de energia é utilizada para facilitar a ocorrência de mecanismos de deformação plástica dos pós. Contudo, nanoestruturas de grãos e/ou precipitados podem ainda estar presentes (SCHWARZER, 2018).

Dessa forma, o controle sobre diferentes fatores se torna importante para o processo de moagem de alta energia, dentre os quais se destacam as matérias-primas, o tipo de moinho e os parâmetros de moagem (SCHWARZER, 2018).

Com relação a matéria prima, podem ser utilizados pós com tamanhos de partículas que variam de 1-200 μm , não sendo uma variável crítica para o processo de moagem.

Porém, os mesmos devem ser menores do que as esferas de moagem. Isto se deve ao fato que em tamanhos das partículas dos pós (principalmente com características frágeis) são prontamente reduzidos nos tempos iniciais de moagem.

Assim, diferentes mecanismos de *mechanical alloying* acontecem em função das características dos pós de partida:

- (i) Em componentes do tipo dúctil-dúctil, existe a tendência do aumento dos tamanhos das partículas mediante a ocorrência acentuada de mecanismos de soldagem a frio durante a moagem, tendo formação de lamelas nas microestruturas das partículas de pós (SCHWARZER, 2018).
- (ii) Em componentes do tipo dúctil-frágil, ocorre a pronta fragmentação das partículas frágeis que ficam incrustadas na superfície das partículas dúcteis, podendo acentuar a ocorrência de mecanismos de fratura durante a moagem (SCHWARZER, 2018).
- (iii) Em componentes do tipo frágil-frágil, as partículas do componente de menor dureza ficam incrustadas na superfície das partículas mais duras mediante a ocorrência de mecanismos e fratura (SCHWARZER, 2018).

Dentre os tipos de moinho laboratoriais utilizados para operações de moagem de alta energia, se destacam o SPEX, moinhos de bolas planetário e moinho de atrito. O moinho SPEX possui um vaso com pequena dimensão (máximo de 80 ml) que apresenta um movimento de alta amplitude de deslocamento e frequência de ciclos, propiciando uma alta energia de impacto.

No caso de moinhos do tipo planetário onde os eixos estão posicionados em um suporte que possui um acionamento que é responsável por fazer eles girarem em torno dos próprios eixos e de forma contrária ao recipiente, os mecanismos de impacto prevalecem. Em um moinho de atrito, um vaso cilíndrico contendo um número significativo de esferas de moagem e hastas verticais impulsoras são usados para intensificar os mecanismos de atrito (SCHWARZER, 2018).

A moagem de alta energia é um processo que apresenta certa complexidade e envolve a combinação de variáveis que são responsáveis pela introdução de energia nas partículas, o que é fundamental para obter um produto com a microestrutura desejada. É de extrema importância que todas as variáveis sejam combinadas entre si e não tratadas de forma independente (SCHWARZER, 2018).

As seguintes variáveis apresentam correlação direta com a introdução de energia para a mistura de pós durante a moagem (SCHWARZER, 2018).

- Vaso de moagem: A seleção desse parâmetro é importante para evitar a contaminação, o que pode modificar a microestrutura e as propriedades mecânicas do material processado. Quanto maior seu tamanho, maior energia poderá ser introduzida a partir de mecanismos de impacto. Materiais mais comuns são aço com alta dureza, aço inoxidável, nitreto de silício e carbeto de tungstênio.

- Velocidade de moagem: Quanto maior a velocidade do processo de moagem, maior é a quantidade de energia que será introduzida nas partículas. Entretanto, existe uma velocidade crítica a partir da qual as forças centrífugas se tornam significativas e as esferas acompanham a rotação do vaso sem qualquer eficiência de moagem. O aumento da velocidade aumenta a temperatura local, o que contribui para a ocorrência de mecanismos de difusão atômica e a síntese de compostos, enquanto que o uso de baixas velocidades pode contribuir para a obtenção de pós com estruturas metaestáveis (soluções sólidas supersaturadas e/ou amorfos). Dependendo da mistura de pós que está sendo processada e da microestrutura desejada, o controle da velocidade de moagem se torna necessário.

- Tempo de moagem: No caso de operações de *mechanical milling*, é aquele necessário para a obtenção de partículas com distribuição de tamanhos desejada. No caso de *mechanical alloying*, se considera tempo ideal aquele necessário para dissolução elementar em nível atômico ou aquele para o qual os mecanismos de soldagem e de fratura se equivalem. Deve-se evitar tempos excedentes para minimizar possível contaminação dos pós processados.

- Esferas de moagem: Quanto maiores forem seus tamanhos e sua massa específica, maior será a introdução de energia ao sistema. Além disso, a escolha do material das esferas é importante para evitar contaminação durante a moagem. Assim, sempre que possível, utiliza-se como material de esferas similares à mistura de pós processada, dentre os quais se destacam aço com alta dureza, aço inoxidável, nitreto de silício, carbeto de tungstênio, titânio, etc).

- Relação de massas esferas/pós: Quanto maior for a relação, maior será a energia introduzida ao sistema de moagem, pois cada partícula estará sujeita a uma maior frequência de colisões e cisalhamento entre esferas.

- Volume preenchido do vaso: Quanto maior o volume disponível no interior do vaso, maior será a distância disponível e a velocidade atingida pelas esferas até seu impacto com as partículas de pós e, conseqüentemente, maior será a energia a ser introduzida no processo de moagem. Ao contrário, a eficiência da moagem é reduzida para vasos de moagem com volumes ocupados superiores a metade de sua capacidade total.

- Agente Controlador de Processo – ACP: são substâncias (líquida, sólida ou gasosa) que são adicionadas com os pós precursores para minimizar as tensões superficiais visando reduzir a soldagem a frio excessiva e a conseqüente aderência das partículas dúcteis sobre as superfícies das esferas e do vaso de moagem. Dependendo dos materiais de partida, seu uso pode contaminar o material sinterizado e modificar sua microestrutura. Os mais comuns são o ácido esteárico, ácido oxálico, ácido bórico, bórax, alumina, hexano, metanol, etanol, polietileno glicol, dodecano e etil-acetato. Sua utilização é normalmente entre 1 a 5% em peso da carga total dos pós, os quais são fontes de carbono e oxigênio, podendo formar fases indesejáveis de carbeto e óxidos, no produto final sinterizado (YAF; MA, 2015)

- Temperatura de moagem: O uso de moagem em altas temperaturas (acima da temperatura ambiente) pode contribuir para a ocorrência de mecanismos de difusão

atômica e de reações químicas. No entanto, pode também contribuir para favorecer a decomposição de soluções sólidas supersaturadas. Se isto acontecer, a quantidade de energia que será introduzida nas partículas irá diminuir.

Estudos recentes evidenciaram que a utilização de 5 % de parafina vegetal como agente controlador de processo tem contribuído para o processamento de pós de titânio por 150 min, sem ocorrência de uma aderência excessiva (YAF; MA, 2015).

3.3.2 Sinterização e Suas Técnicas

O processo de sinterização consiste na aplicação de pressão e temperatura em misturas de pós previamente compactadas, para formar um corpo monolítico. Nessa etapa, a energia de superfície dos pós pode contribuir para unir as partículas e consolidar o material, reduzindo assim a energia do sistema (YAMANOGLU *et al.*, 2016).

A sinterização pode ocorrer em fase sólida, para temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material. Na sinterização em fase líquida, ocorre a fusão de algum componente, o que acelera a ocorrência de mecanismos de difusão e a consolidação do material. A sinterização por fase a vapor, que não possui valor comercial e acontece devido à presença de uma fase vapor (YAMANOGLU *et al.*, 2016).

Todo processo de sinterização é composto por três etapas: aquecimento, patamar e resfriamento. Durante o aquecimento e em baixas temperaturas ocorre a decomposição e a volatilização de lubrificantes. Em temperaturas mais elevadas, ocorre a formação de pescoço entre as partículas de pós, aumentando-se a difusão atômica e contribuindo para a redução da quantidade de poros no produto sinterizado (YAMANOGLU *et al.*, 2016).

Algumas técnicas de sinterização consistem em aplicar separadamente, pressão e temperatura, para a obtenção de materiais compactados e consolidados, respectivamente, dentre as quais podem ser citadas a sinterização convencional e a prensagem isostática a frio. Em outras técnicas como prensagem a quente, prensagem isostática a quente e *spark plasma sintering*, a pressão e a temperatura são aplicadas simultaneamente, para a obtenção de materiais consolidados,

O processo de sinterização por prensagem a quente acontece mediante aplicação de pressão uniaxial. Este processo permite a obtenção de peças finais com

altos valores de densidade e de propriedades mecânicas (YAMANOGLU; GULSOY; OLEVSKY; GULSOY, 2016). Em um recente estudo, as ligas de Ti-xZr-10Si-5B (x = 2 e 5 at.%) e Ti-xZr-20Si-10B (x = 5, 7, 10, 15 e 20 at.%), produzidas por moagem de alta energia seguido de prensagem a quente, apresentaram microestruturas densas e homogêneas. Dependendo da composição química, foi identificada a formação da fase Ti_6Si_2B ou Ti_5Si_3 ou Ti_3Si dissolvendo zircônio (BERTOLI *et al.*, 2018).

A técnica de sinterização a plasma pulsante denominada *Spark Plasma Sintering* – SPS possibilita uma rota de processamento de baixo custo, quando comparado com a rota de processamento por prensagem a quente e prensagem isostática a quente, além de possibilitar a produção de componentes com alta densidade.

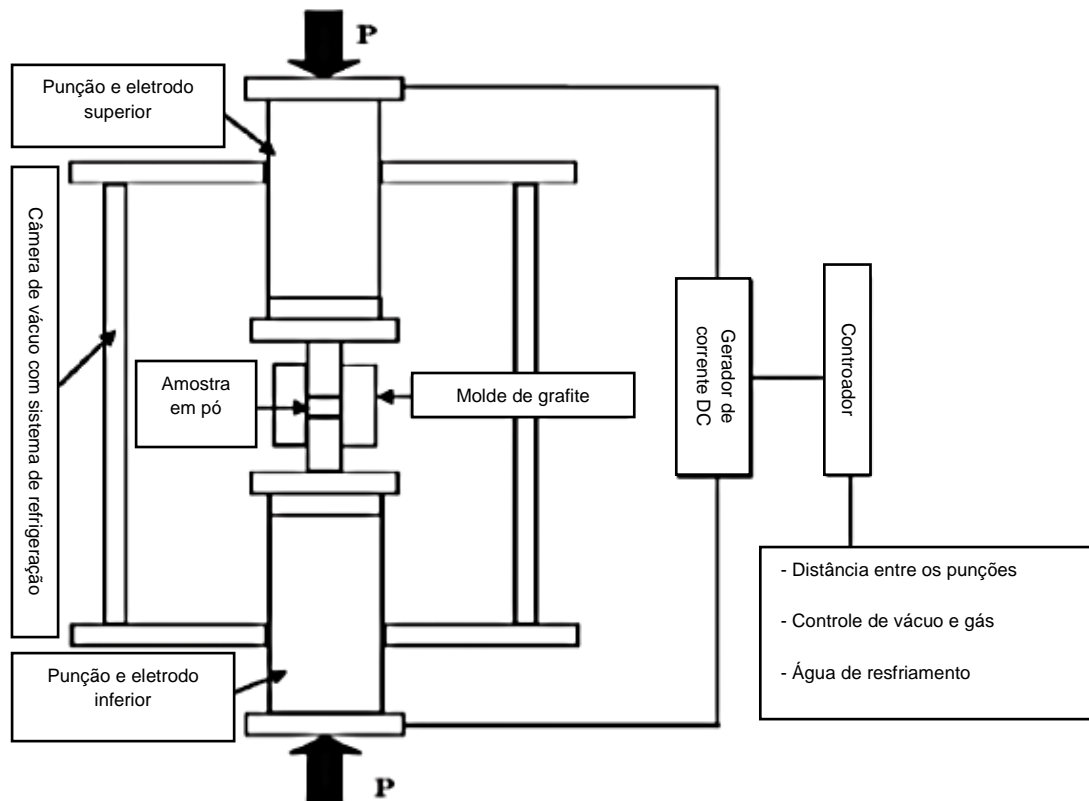
São amplamente utilizadas para o processamento de materiais cerâmicos, metálicos e compósitos. Em processos SPS, utiliza-se taxas de aquecimento elevadas por tempos curtos de permanência na temperatura do patamar, possibilitando uma maior produtividade quando comparado com essas técnicas (TABRIZI *et al.*, 2015).

Durante o processo de SPS, uma alta corrente contínua (DC) e uma pressão uniaxial é aplicada no corpo de prova que normalmente está alojado no interior de um molde de grafite. Em consequência, ocorre o aquecimento do corpo de prova através do fenômeno denominado efeito joule. A corrente elétrica, responsável por formar o campo elétrico, acelera o processo de difusão devido ao maior valor de velocidade iônica.

Desta forma, a densificação pode ser alcançada possibilitando o controle do crescimento de grãos. Para isto, pode-se reduzir a temperatura e os tempos de sinterização (TABRIZI *et al.*, 2015).

A Figura 1 mostra os detalhes de um equipamento de SPS. Todo o processo de sinterização é regulado pela temperatura, que é monitorada através de um sensor que está localizado no interior do molde (BANERJEE *et al.*, 2007).

Figura 1 – Esquema do equipamento/configuração do SPS



Fonte: TROMBINI et al., (2007, p. 65).

Outras vantagens do uso de SPS em comparação com as técnicas de prensagem quente e prensagem isostática a quente estão relacionadas com possibilidade de obtenção de microestruturas mais finas, o que pode melhorar as propriedades mecânicas dos produtos sinterizados, conforme foi identificado em estudo que envolveu consolidação por SPS (1000°C) de pós de Ti-6Al-4V contendo boro (BANERJEE *et al.*, 2007). Nesse estudo, SPS e prensagem a quente produziram amostras com 97% da densidade teórica.

3.3.3 Agente Controlador de Processo – ACP

Um agente controlador de processo – ACP se faz necessário durante o processo de moagem de alta energia, pois neste, existe uma forte tendência à soldagem, a aderência na superfície dos meios utilizados para a moagem e também a formação de aglomerados. Este agente, apresenta a função de reduzir as tensões

superficiais entre as partículas dos pós, atuando como um lubrificante durante o processo de moagem (YAF; MA, 2015).

A utilização dos ACPs tem que ser feita com cautela pois normalmente, é utilizado um percentual de 1 a 5% em peso da carga total dos pós, e como estes são fontes de carbono e oxigênio, pode-se ter problemas como possíveis contaminações além da formação de fases indesejáveis na liga, devido a presença de carbetos e óxidos (YAF; MA, 2015).

Estudos evidenciaram que a utilização da parafina vegetal como agente controlador de processo, é mais indicada para biomateriais, pois apresentam menores probabilidades de trazer contaminações ao implante. Também foi possível verificar neste estudo, que a não utilização da parafina, durante o processo de moagem de 60 minutos, resultou em um pó produzido que praticamente estava soldado nas esferas de moagem, conforme apresentado na Figura 2 (YAF; MA, 2015).

Enquanto que com 5 % peso de parafina, foi possível realizar o processo de moagem por um período de tempo maior devido à redução de soldagem a frio no processo (120 a 150 minutos) e obter uma redução no tamanho das partículas de pó, conforme mostrado na Figura 3 (YAF; MA, 2015).

Figura 2 – Processo de moagem de alta energia sem a utilização da parafina - 60 minutos



Fonte: YAF, (2015, p. 224).

Figura 3 – Processo de moagem de alta energia com a utilização de 5% peso parafina



Fonte: YAF, (2015, p.224).

Legenda: a) 120 minutos
b) 150 minutos

3.4 MÓDULO DE ELASTICIDADE, DUREZA E DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO DE BIOMATERIAIS

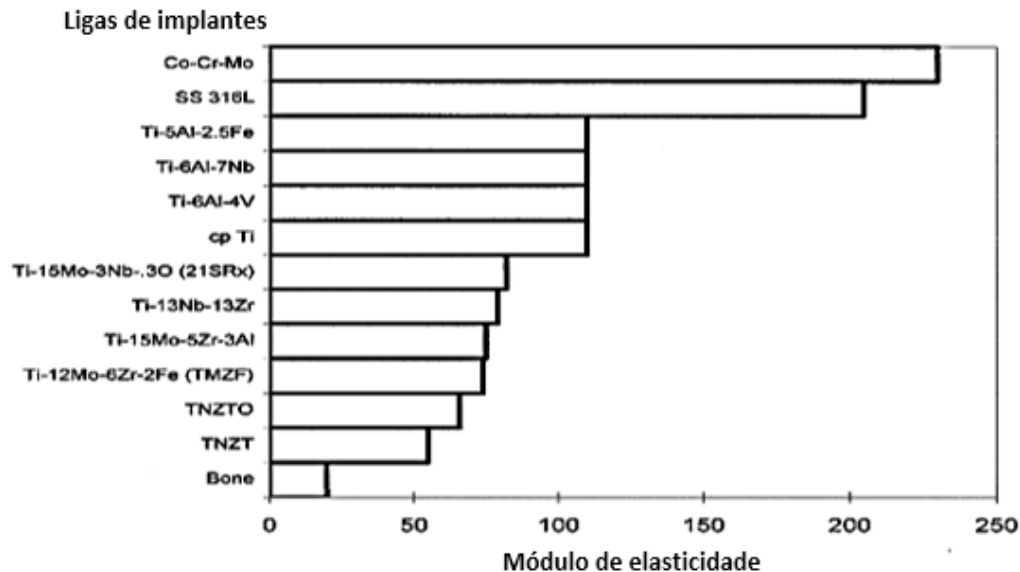
Dentre as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade mede a resistência do material em sofrer deformação elástica, a qual é extremamente importante no caso de implantes que necessitam de integração óssea e em locais sujeitos a carregamento severos (KHORASANI, *et al.*, 2015).

Nos dias atuais, a liga de titânio mais utilizada em implantes ortopédicos é a Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$) que apresenta um módulo de elasticidade de ~ 110 GPa, além da sua biocompatibilidade limitada. Este problema é crítico e pode levar a rejeição e/ou reabsorção óssea e conseqüente necessidade de cirurgia de revisão e/ou substituição do implante.

Diante disso, vários estudos vêm sendo conduzidos visando o desenvolvimento de novas ligas de titânio com módulo de elasticidade próximo dos ossos, dentre as quais se destacam as ligas do tipo β de Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo e Ti-12Mo-6Zr-2Fe apresentam módulos de elasticidade de ~ 80 GPa, enquanto que as ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr apresentam um módulo ainda menor, ~ 60 GPa (YANG *et al.*, 2016).

A Figura 4 apresenta valores típicos do módulo de elasticidade das principais ligas de titânio desenvolvidas para aplicação como biomateriais, comparando-as com o osso (KHORASANI *et al*, 2015).

Figura 4 – Valores típicos do modulo de elasticidade para as ligas desenvolvidas para uso em implantes ortopédicos



Fonte: Adaptado de KHORASANI *et al.*, (2015, p.600).

Para aplicações em componentes articulares, os biomateriais precisam apresentar significativa dureza para suportar a resistência ao desgaste, as tensões de compressão e aos efeitos corrosivos do corpo humano (KHORASANI *et al.*, 2015).

Com relação às ligas de titânio que atualmente são utilizadas para a fabricação dos implantes ortopédicos, as ligas ternárias $\alpha+\beta$ apresentam maior dureza que as ligas binárias β (KHORASANI *et al.*, 2015).

A liga Ti-6Al-4V apresenta dureza Vickers de 0,30-0,39 GPa, podendo este valor ser melhorado através de tratamentos à laser na superfície do material. A liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresenta dureza de 375 HV (YANG *et al.*, 2013).

Foi realizado um estudo in vivo onde 48 implantes de ligas de titânio em coelhos foram analisados. Nas ligas Ti-5Al-2.5Fe e Ti-6Al-4V os valores de dureza e tenacidade a fratura não foram alterados antes e após 11 meses da aplicação dos implantes nos coelhos, devido a não alteração da microestrutura dos materiais.

Já em ligas do sistema binário Ti-Ta, verificou-se que a microdureza Vickers diminui na medida que a quantidade de Ta é aumentada. De forma similar, verificou-se que os valores de microdureza inicialmente diminuíram e depois aumentaram na medida que a quantidade de Ta é aumentada nas ligas Ti-20Nb-xTa (KHORASANI, 2015).

Em recente estudo, ligas amorfas (*bulk metallic glass* - BMG) têm sido utilizadas em algumas aplicações biomédicas devido as suas excelentes propriedades mecânicas de resistência ao desgaste e dureza.

As ligas de Fe-BMG possuem dureza Vickers elevada (8-11 GPa) quando se compara com as ligas ASTM F2229SS e Co-Cr que possuem os valores de dureza 0,42-0,51 GPa e 0,47 GPa, respectivamente. Também foram analisadas as ligas de Ti-BMG e Zr-BMG que apresentaram valores de dureza de 4-5 GPa e 55-59 HRC, respectivamente. Importante salientar, que a adição de Zr nas ligas de titânio, resulta em um aumento na dureza de até 2,5 vezes.

O que ainda limita a ampla utilização destas ligas amorfas, além dos baixos valores de ductilidade, é sua propriedade magnética que é indesejável durante os diagnósticos através de ressonância magnética. Biocerâmicas de ZrO₂ (1300 HV) e Al₂O₃ (2000-2300 HV) apresentam altos valores de dureza; porém, a grande limitação destes materiais para a utilização em implantes ortopédicos é a sua fragilidade, que pode ser explicada devido à natureza dos óxidos (MARCON, 2019).

Em recente estudo, a liga 66Ti-13Nb-8Cu-6,8Ni-6,2Al (%-massa) produzida por SPS apresentou estrutura de grãos equiaxiais e exibiu propriedades mecânicas de compressão atrativas.

Para a produção da liga, somente o tempo de moagem foi alterado e como consequência, obteve-se as mesmas fases β -Ti e (Cu,Ni)-Ti₂, porém, exibindo diferentes quantidades de fases, morfologias e distribuições. As ligas que foram moídas por menos de 30 h exibiram uma estrutura típica bimodal com regiões de grãos equiaxiais de titânio e precipitados de (Cu,Ni)-Ti₂, cercados por uma estrutura denominada "Widmanstätten", com morfologia no formato de um arranjo entrelaçado típico do titânio.

Por outro lado, as ligas que foram moídas por mais de 30 h exibiram a estrutura predominante com grãos equiaxiais de titânio e precipitados de (Cu,Ni)-Ti₂. É observado na Tabela 1, em que com o aumento da estrutura de grãos equiaxiais ou a redução no volume da fração da estrutura "widmanstätten", as ligas apresentaram

valores similares de tensão de escoamento de compressão com aumento da tensão de compressão máxima, enquanto que os valores de módulo de elasticidade ficaram entre 41 e 65 GPa (YANG *et al.*, 2013).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de compressão do Ti

Amostra	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_{max} (MPa)	ϵ_f (%)	V (vol%)	a_0 (Å)
Ti (A) ^a	112	1170	1.2	2031	24.6	89	3.228
Ti (B) ^a	107	1195	1.3	2043	30.5	-	-
Ti (C) ^b	65	1446	2.4	2415	31.8	58	3.254
S ₀	41	1430	3.5	1591	5.0	73.3	3.248
S ₁₀	47	1380	2.9	1885	13.0	68.6	3.251
S ₂₀	56	1400	2.5	2003	13.9	65.4	3.252
S ₃₀	62	1438	2.3	2050	15.6	61.6	3.256
S ₄₀	63	1450	2.3	2150	19.1	60.5	3.264
S ₅₀	65	1450	2.2	2350	28.5	60.1	3.265

Fonte: YANG *et al.*, (2013, p. 400).

Legenda: a) Composto na fase β Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} preparado por solidificação; Ti

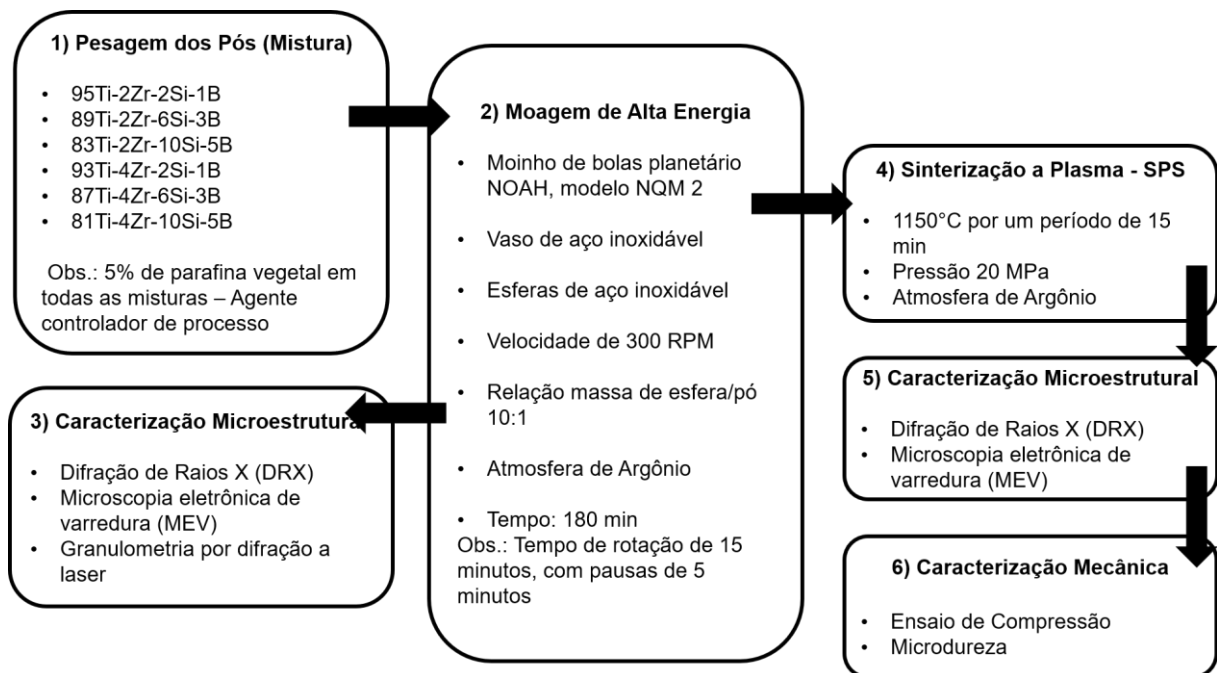
b) Composto na fase β Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} consolidado por SPS e S₀₋₅₀ = Tempos do processo

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho as ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B, 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-B (%at.) foram preparadas por moagem de alta energia e subsequente *spark plasma sintering* (SPS).

O diagrama de bloco apresentado na Figura 5 mostra a metodologia utilizada neste trabalho. As caracterizações microestruturais foram realizadas através de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), granulometria por difração a laser, espectrometria por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Posteriormente, foram realizadas análises de compressão e medidas de microdureza Vickers.

Figura 5 – Metodologia experimental utilizada nesse trabalho



Fonte: Do autor.

4.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE PÓS

As misturas de pós de 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 (%at.) foram preparadas a partir

dos pós elementares: Ti (esférico, 99,9%massa), Zr (irregular, mín 94,5%massa com até 5%-massa Hf), Si (irregular, 99,999%massa) e B (angular, 99,5%massa).

Para minimizar a tendência de aderência excessiva das partículas dúcteis sobre as superfícies das esferas e do vaso de moagem, foram adicionados 5%-peso de parafina vegetal sobre a massa total da mistura de pós. Essa etapa foi realizada em equipamento disponível no LABMAT-ICT-UNIFAL. A Tabela 2 apresenta a composição química (%at.) das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas nesse estudo.

Tabela 2 – Composição química nominal das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas nesse estudo, dadas em %at

Amostra	Composição (%at)
1	95Ti-2Zr-2Si-1B
2	89Ti-2Zr-6Si-3B
3	83Ti-2Zr-10Si-5B
4	93Ti-4Zr-2Si-1B
5	87Ti-4Zr-6Si-3B
6	81Ti-4Zr-10Si-5B

Fonte: Do autor.

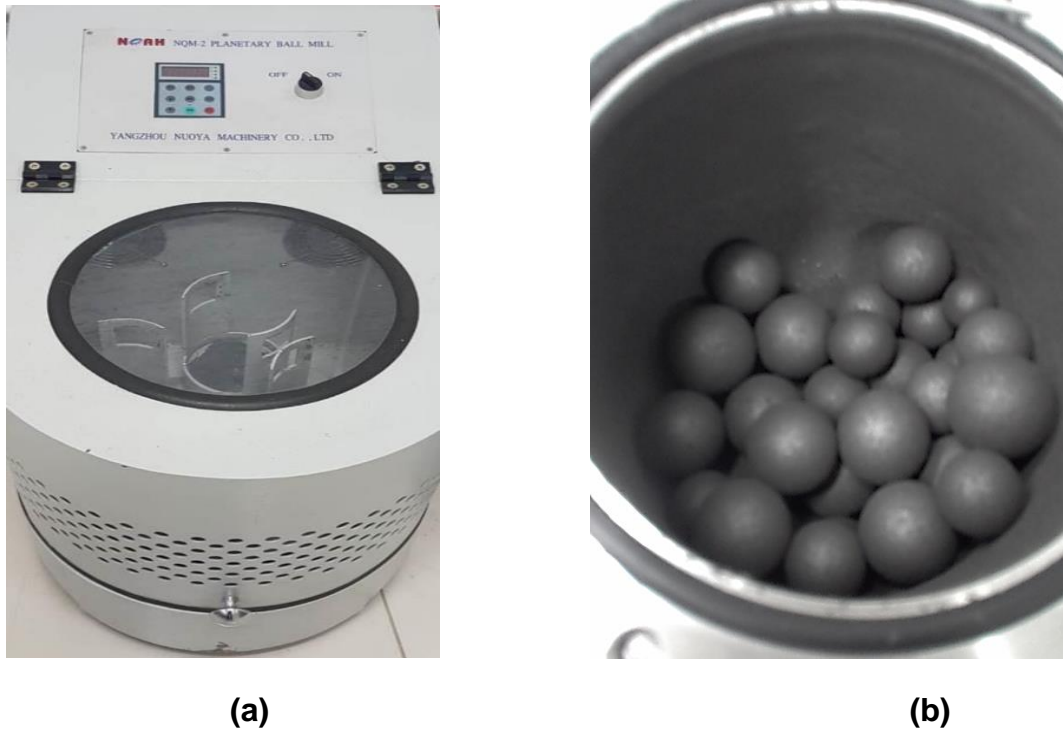
4.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PÓS DE Ti-Zr-Si-B

As misturas de pós de Ti-Zr-Si-B foram processadas em um moinho de bolas planetário marca NOAH modelo NQM 2. Os experimentos de moagem foram realizados sob uma atmosfera de argônio, utilizando vasos e esferas de aço inoxidável, com uma velocidade de 300 RPM e uma relação de massas esferas-pós de 10:1, conforme apresentado na Figura 6. Durante a moagem os jarros foram dispostos em um disco de suporte giratório que possui um mecanismo de acionamento especial que faz com que eles girem em torno de seus próprios eixos. Com estes movimentos as esferas produzem efeitos de fricção nas paredes do vaso juntamente com as forças de impacto promovem a moagem do material.

Todas as misturas de pós foram processadas por 180 minutos, utilizando 5 min de pausa para cada 15 min de moagem. Esse procedimento foi adotado para minimizar o aumento da temperatura durante a moagem, para evitar a ocorrência de

mecanismos de recuperação/recristalização dinâmica e tornar o mais efetivo possível o endurecimento por deformação das partículas de pós de Ti-Zr-Si-B.

Figura 6 – Moinho de bolas planetário



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Moinho de bolas planetário

(b) Esferas de aço no interior do vaso

4.3 SINTERIZAÇÃO POR *SPARK PLASMA*

Após a moagem das misturas de pós de Ti-Zr-Si-B moídos por 180 min, os produtos foram consolidados por SPS sob vácuo à 1150 °C por 15 min em uma matriz de grafite. Dessa forma, foram produzidos 3 corpos de prova cilíndrico com 5 mm de diâmetro e cerca de 10 mm de comprimento.

Este experimento foi realizado no equipamento da marca “Dr. *Sinter* LAB Jr.”, modelo SPS 211 LX, na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.4.1 Distribuição de tamanhos de partículas por difração a laser

A técnica de granulometria por difração a laser foi utilizada com o objetivo de analisar a distribuição dos tamanhos das partículas. O equipamento utilizado foi da marca Microtac, modelo S 3500 disponibilizado no laboratório de caracterização estrutural UNIFEI – Itajubá.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a avaliação de possíveis transformações de fases durante o processo de moagem de alta energia (tempo de 180 minutos), os pós Ti-Zr-Si-B foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. A etapa de microscopia eletrônica de varredura – MEV foi realizada no equipamento marca Carls Zeiss, modelo EVO MA 15, instalado no laboratório de caracterização da UNIFEI – Itajubá.

E para possibilitar a visualização da microestrutura das ligas após o processo de sinterização por MEV, as amostras foram embutidas a quente, lixadas (com lixas de SiC de 80, 220, 320, 400, 600 e 2000 mesh) e polidas inicialmente com alumina 1μ e $0,5\mu$, seguido de um processo final de polimento utilizando uma suspensão de sílica coloidal. Esta etapa foi realizada no laboratório de preparação de amostras do LABMAT-ICT-UNIFAL, campus Poços de Caldas.

4.4.3 Difractometria de Raios X

Os experimentos de difratometria de raios X foram realizados tanto nos pós como nas amostras sinterizadas em equipamento modelo X'Expert PRO da Panalytical, localizado na UNIFEI – Itajubá, utilizando-se os seguintes parâmetros: radiação de Cu-K α , tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, faixa angular (2θ) de 20° a 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem por passo de 3s. Para a indexação das fases presentes e outras informações cristalográficas, foram utilizadas as fichas JCPDS e o programa de computador *Powdercell*.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.5.1 Ensaio de Compressão

Para a realização dos ensaios de compressão das amostras produzidas por SPS, foi utilizado como base a norma ASTM E-9. O equipamento utilizado foi da marca Instron, com atuador axial e placas para a realização do ensaio de compressão da *Dynacell*, modelo 8801. Foi adotada a velocidade de 0,5 mm/min e a célula de carga de 100 kN. O equipamento utilizado está instalado no laboratório de ensaios destrutivos e não destrutivos na UNIFEI-MG *campus* Itajubá. Para a realização deste ensaio, foram realizadas 3 medidas e adotado o valor médio, bem como o desvio padrão das propriedades mecânicas de compressão.

4.5.2 Microdureza Vickers

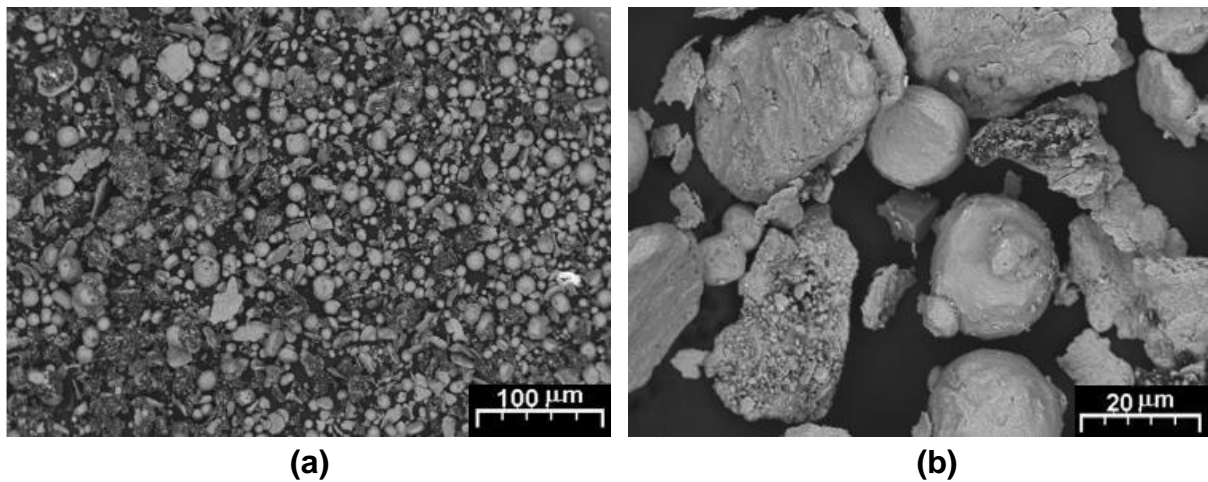
As medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas com base na norma ASTM E 384 em um microdurômetro da marca Buehler, modelo Micromet 3, com carga de 0,1 Kgf, durante 15 segundos, instalado no Laboratório de tratamentos térmicos, da USP, *campus* São Carlos. Foram realizadas dez medidas de microdureza Vickers (HV) para cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS MISTURAS DOS PÓS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias de MEV das misturas de pós de 95Ti-2Zr-2Si-1B , 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B moídas por 180 min, estão apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9.

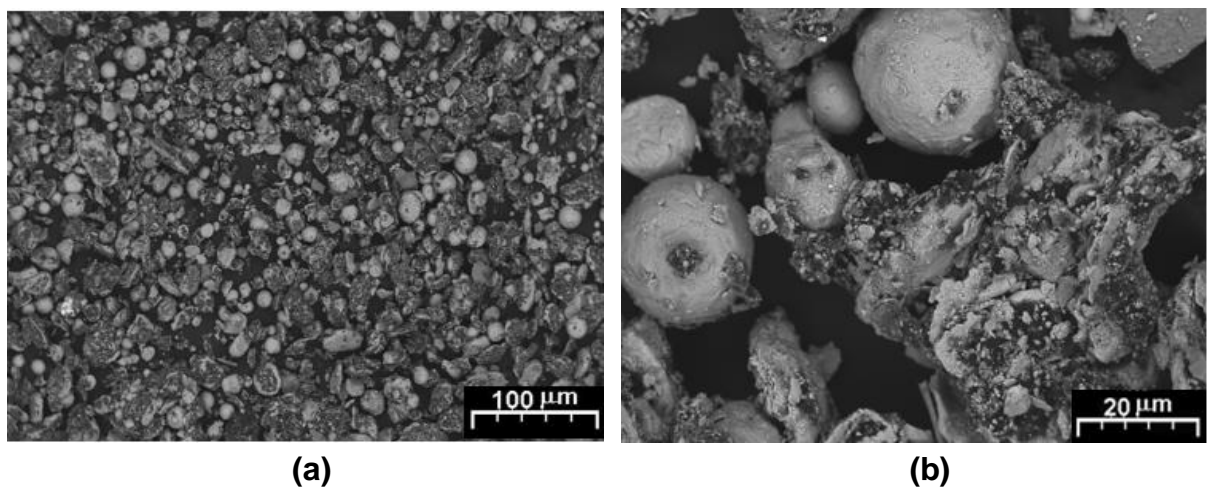
Figura 7 – Micrografias de MEV dos pós 95Ti-2Zr-2Si-1B



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Visão geral
(b) Em detalhes

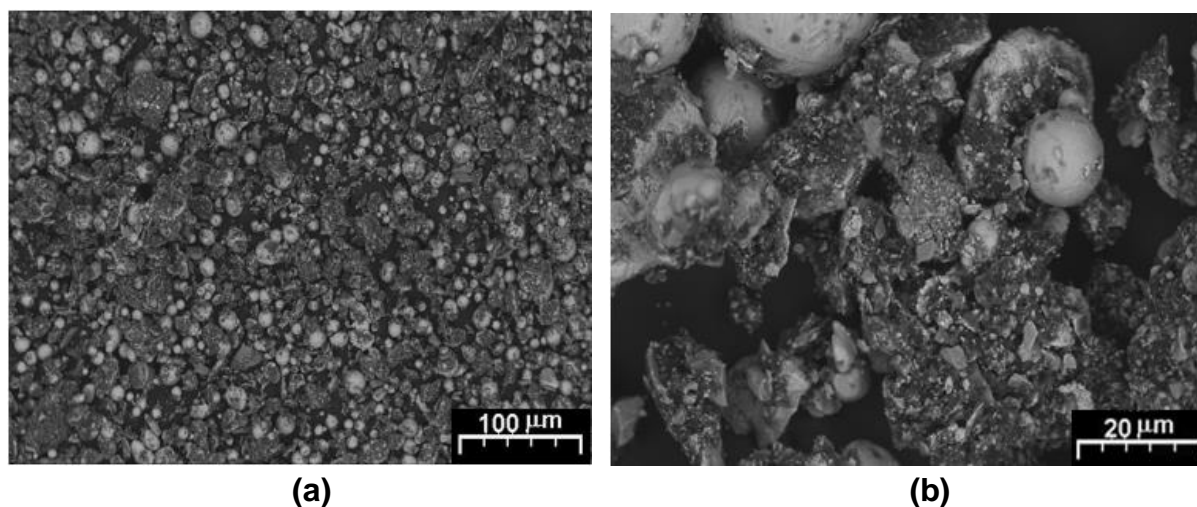
Figura 8 – Micrografias de MEV dos pós 89Ti-2Zr-6Si-3B



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Visão geral
(b) Em detalhes

Figura 9 – Micrografias de MEV dos pós 83Ti-2Zr-10Si-5B

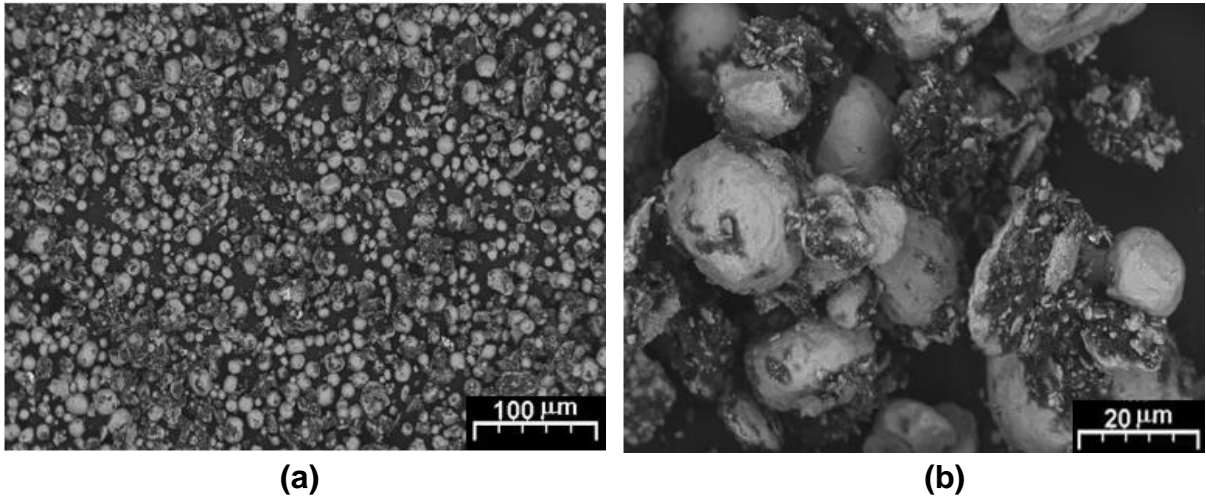


Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Visão geral
(b) Em detalhes

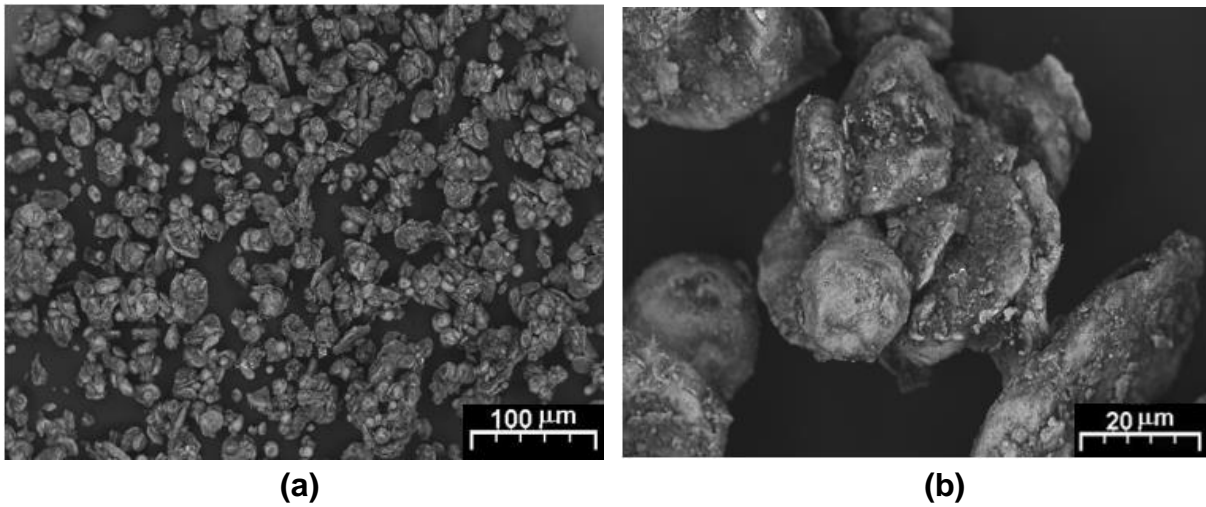
De acordo com as micrografias de MEV mostradas nas figuras 7, 8 e 9 estão sendo representadas as micrografias das misturas dos pós 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B, respectivamente, onde foi possível ainda observar a presença de partículas esféricas de titânio, o que pode estar relacionado com a redução da energia superficial a partir da adição da parafina vegetal. Entretanto, pode ainda ser notada que a presença de partículas dúcteis achatadas, além de outras partículas irregulares e frágeis uniformemente distribuídas. Como esperado, maiores quantidades de partículas frágeis foram identificadas em misturas de pós mais ricas em Si e B. Além disso, pode ser notado que tais partículas ficaram incrustadas na superfície das esferas dúcteis de Ti, enquanto que a formação de aglomerados foram também evidenciados em pós de Ti-Zr-Si-B moídos por 180 min. Estes resultados, foram semelhantes aos mostrados por Cal (2018).

Nas Figuras 10, 11 e 12, são apresentadas as micrografias de MEV dos pós 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B. Analisando estas figuras, nota-se que a morfologia apresentada nas micrografias é semelhante aquela das Figuras 7, 8 e 9, onde foi possível observar a presença de partículas esféricas de titânio, que pode estar correlacionado com a adição da parafina vegetal utilizada para o processo de moagem de alta energia.

Figura 10 – Micrografias de MEV dos pós 93Ti-4Zr-2Si-1B 

Fonte: Do autor.

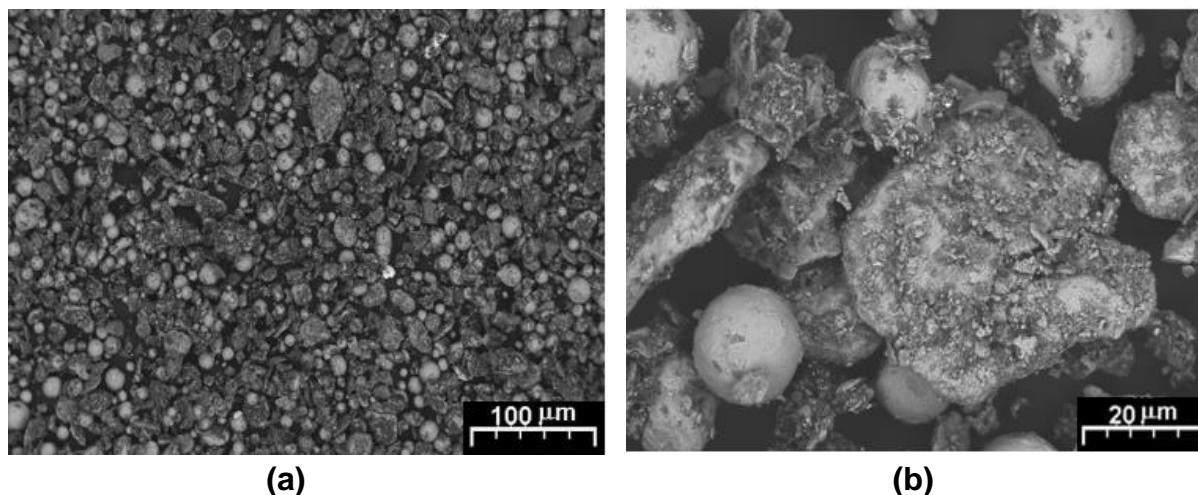
Legenda: (a) Visão geral
(b) Em detalhes

Figura 11 – Micrografias de MEV dos pós 87Ti-4Zr-6Si-3B 

Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Visão geral
(b) Em detalhes

Figura 12 – Micrografias de MEV dos pós 81Ti-4Zr-10Si-5B



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Visão geral
(b) Em detalhes

5.2 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTICULAS DOS PÓS MOIDOS

Com relação aos resultados obtidos na análise de distribuição do tamanho das partículas dos pós moídos das ligas 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, os mesmos são mostrados na tabela 3.

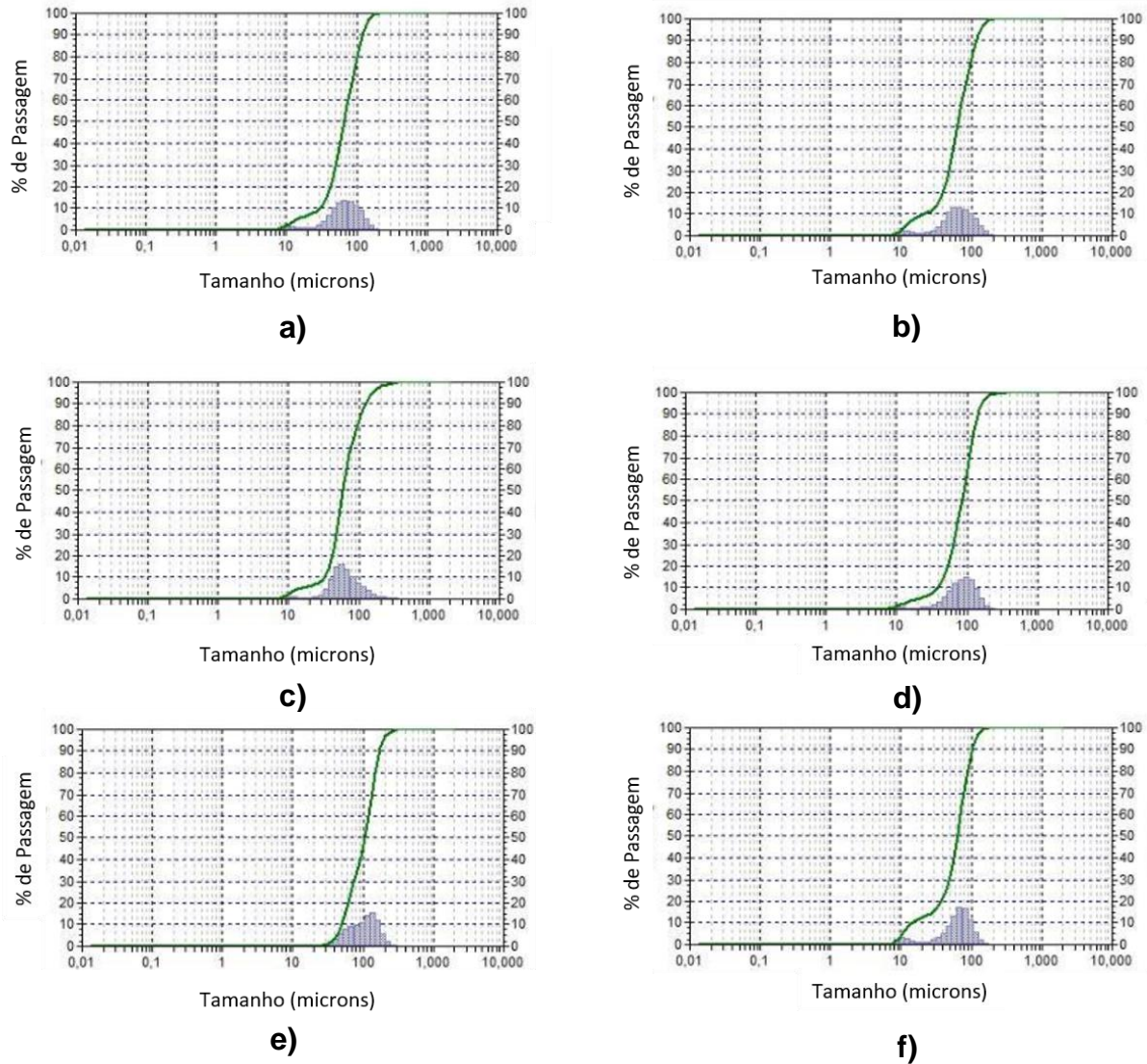
Tabela 3: Resultados das análises de distribuição de tamanho de partículas dos pós moídos das ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B, 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B

Liga	Diâmetro Médio (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
83Ti-2Zr-10Si-5B	68,69 \pm 34,62	13,79	63,35	104,40
89Ti-2Zr-6Si-3B	66,60 \pm 39,84	24,54	64,24	117,20
95Ti-2Zr-2Si-1B	61,38 \pm 31,21	37,55	84,43	142,30
81Ti-4Zr-10Si-5B	86,00 \pm 34,66	28,96	59,85	120,30
87Ti-4Zr-6Si-3B	104,90 \pm 31,86	32,61	66,77	122,90
93Ti-4Zr-2Si-1B	68,05 \pm 49,79	49,95	104,90	172,10

Fonte: Do autor.

Nas ligas com maiores concentrações de Si e B, foi possível observar uma diminuição no tamanho das partículas relacionadas com D10, D50 e D90. Foi possível também verificar o aumento do diâmetro médio das ligas com maior concentração de zircônio. A figura 13, evidencia as curvas dos pós moídos das ligas de titânio do presente trabalho, as quais indicaram um comportamento modal.

Figura 13: Resultados do ensaio de granulometria para as ligas do presente estudo



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) 81Ti-4Zr-10Si-5B

(b) 83Ti-2Zr-10Si-5B

(c) 87Ti-4Zr-6Si-3B

(d) 89Ti-2Zr-6Si-3B

(e) 93Ti-4Zr-2Si-1B

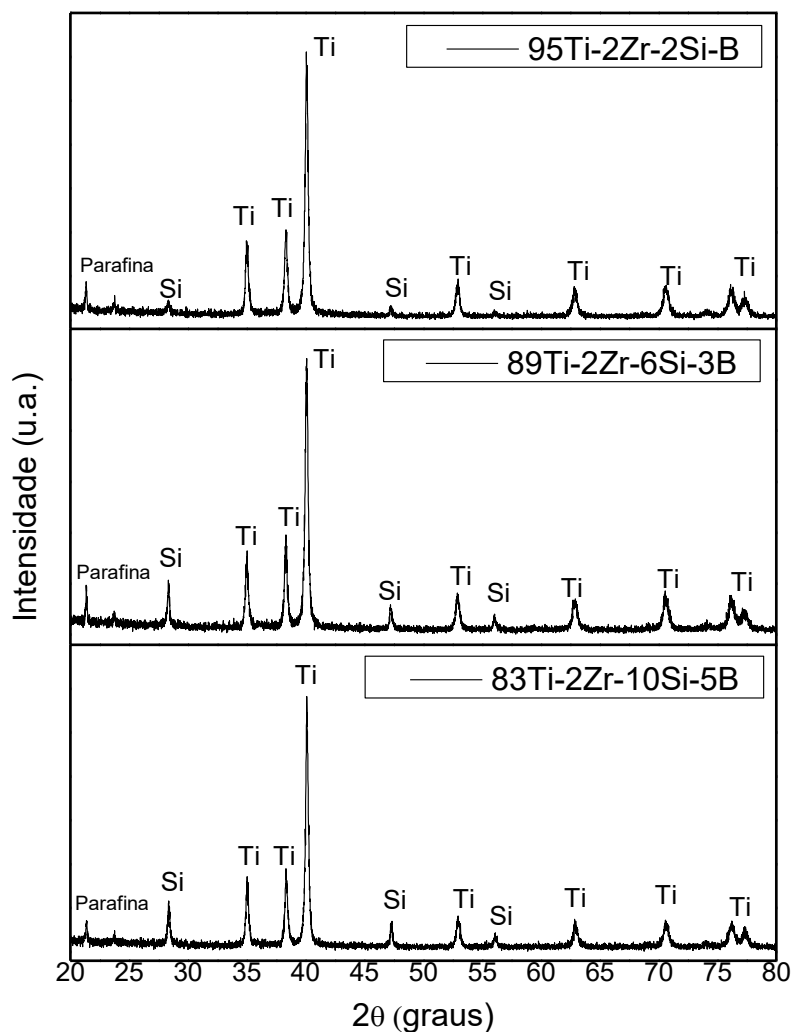
(f) .95Ti-2Zr-2Si-1B

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS MISTURAS DOS PÓS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os espectros de difração de raios X (DRX) das misturas dos pós 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B, são mostrados na Figura 14.

Analisando a Figura 14, é possível observar picos majoritários de titânio- α , além de outros minoritários de silício e parafina vegetal. De forma adicional, já como esperado, a intensidade relativa dos picos de silício aumentou para as ligas contendo 6 e 10 %at. Si.

Figura 14 – Espectros de difração de raios X das misturas de pós 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B moídas por 180 min



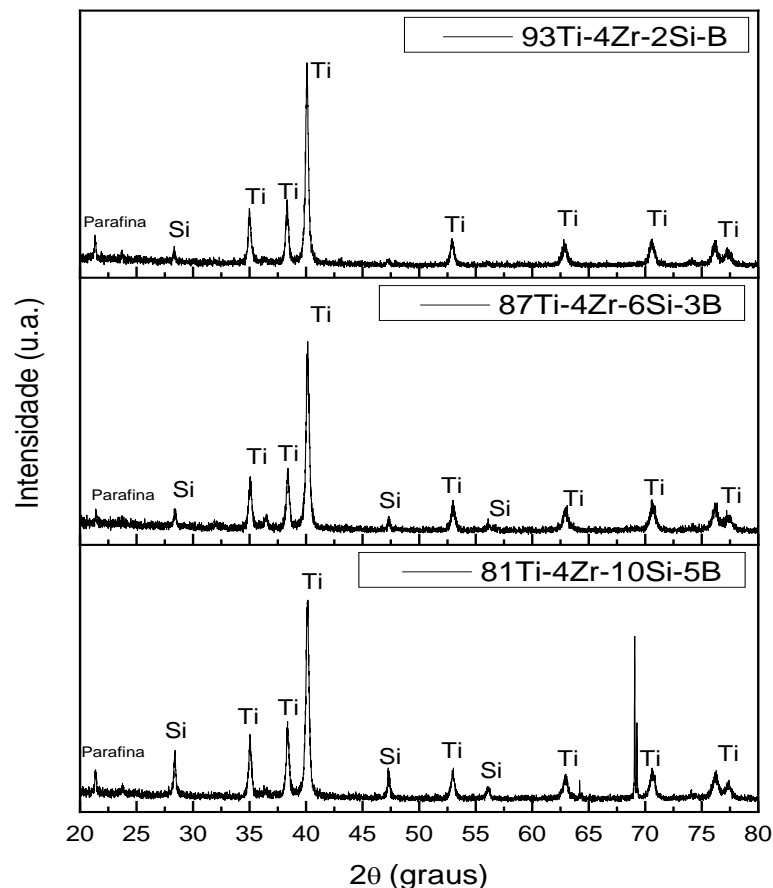
Fonte: Do autor.

A Figura 15 mostra os espectros de difração de raios X (DRX) das misturas dos pós 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B, respectivamente.

Foi possível analisar um comportamento similar durante o processo de moagem de alta energia pois somente picos majoritários de titânio- α , além de outros minoritários de silício e parafina vegetal foram identificados nos espectros de difração de raios X.

Da mesma forma, a intensidade relativa dos picos de silício aumentou para as ligas contendo 6 e 10 %at. Si. Além disso, os picos de titânio apresentaram menores intensidades relativas com o aumento da quantidade de Zr na mistura de pós, o que pode estar relacionado com a maior distorção em sua estrutura cristalina.

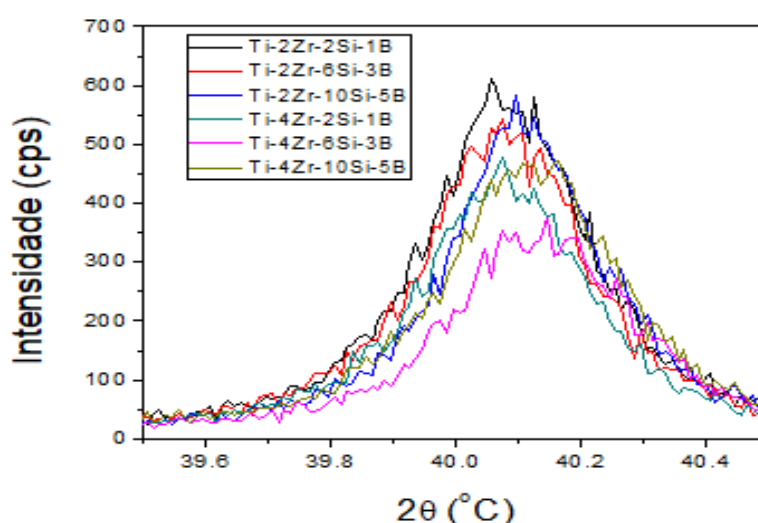
Figura 15 – Espectros de difração de raios X das misturas de pós 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B, 81Ti-4Zr-10Si-5B moídas por 180 min



Fonte: Do autor.

Detalhes dos picos principais do Ti- α em misturas de pós de Ti-Zr-Si-B moídas por 180 min são mostrados na Figura 16. Apesar da presença de picos de Si, os resultados indicaram que ocorreu uma tendência de diminuição da intensidade do pico de Ti- α , o qual ficou deslocamento para a direção de maiores ângulos de difração. Este fato foi mais acentuado para misturas de pós com maiores quantidades de Si (e B) e Zr na composição da mistura de pós, sugerindo que soluções sólidas supersaturadas foram parcialmente formadas.

Figura 16 – Detalhes do pico principal de Ti- α nas misturas de pós Ti-Zr-Si-B moídas por 180 min



Fonte: Do autor

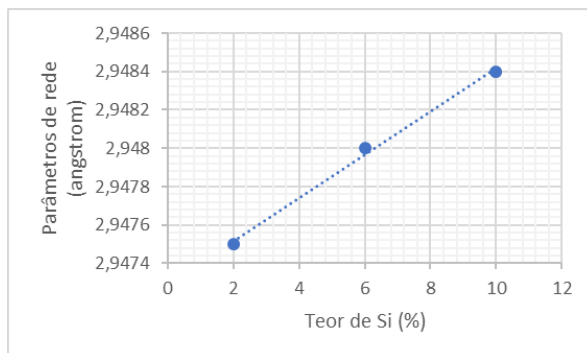
O Ti- α apresenta os parâmetros de rede a e c de 2,95 Å e 4,686 Å, respectivamente, com volume de célula unitária de 35,317 Å³. A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros de rede do Ti- α nas misturas de pós de Ti-Zr-Si-B contendo 2 e 4 %at. Zr e moídas por 180 min, os quais estão ilustrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Os resultados indicaram que os parâmetros de rede foram aumentados com o aumento da quantidade de Si (e B) e de Zr na mistura de pós de Ti-Zr-Si-B, o que está relacionado com a formação de soluções sólidas supersaturadas.

Tabela 4 – Parâmetros de rede do Ti- α nas misturas de pós Ti-Zr-Si-B contendo 2 e 4 %at. Zr e moídas por 180 min

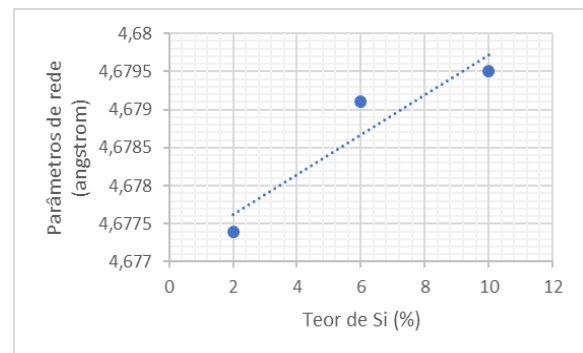
Liga	Parâmetro de Rede, a (Å)	Parâmetro de Rede, c (Å)	Volume de Célula Unitária (Å ³)
95Ti-2Zr-2Si-1B	2.9475	4.6774	35,204
89Ti-2Zr-6Si-3B	2.9480	4.6791	35,213
83Ti-2Zr-10Si-5B	2.9484	4.6795	35,229
93Ti-4Zr-2Si-1B	2.9489	4.6795	35,241
87Ti-4Zr-6Si-3B	2.9497	4.6817	35,277
81Ti-4Zr-10Si-5B	2.9472	4.6767	35,180

Fonte: Do autor.

Figura 17 – Parâmetro de rede do Ti- α em função do teor de Si nas misturas de pós de Ti-Zr-Si-B contendo 2%at. Zr



(a)



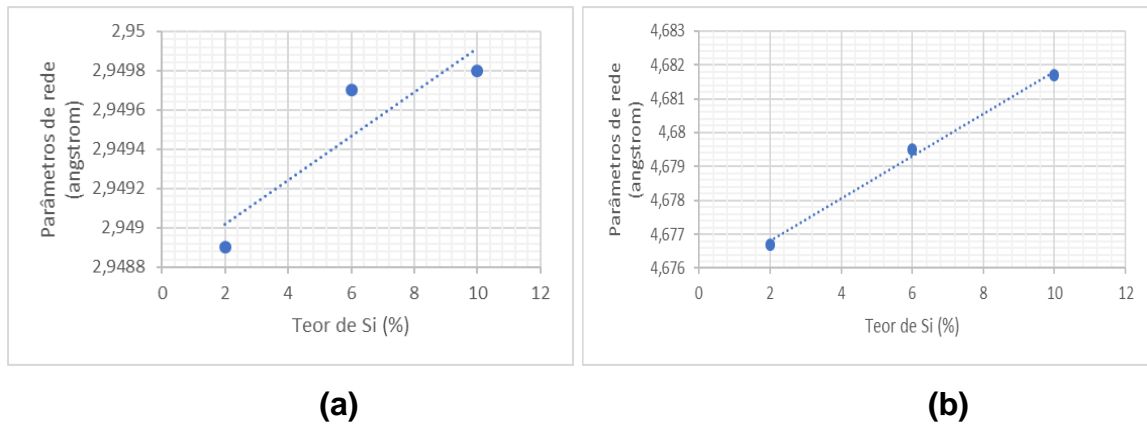
(b)

Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Parâmetro de rede "a"

(b) Parâmetro de rede "c"

Figura 18 – Parâmetros de rede do Ti- α em função do teor de Si nas misturas de pós de Ti-Zr-Si-B contendo 4%at. Zr



Fonte: Do autor.

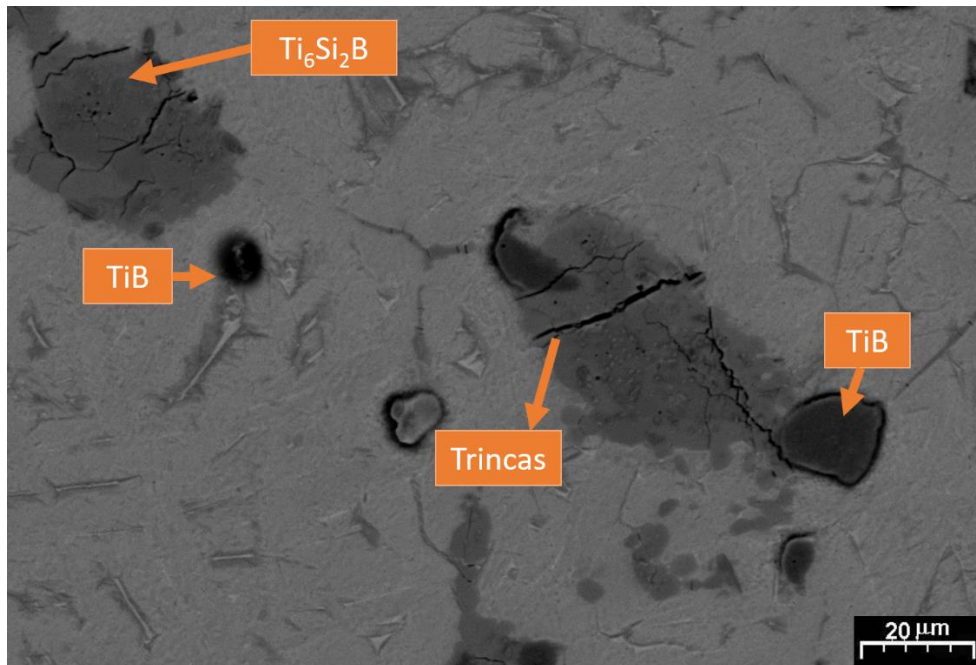
Legenda: (a) Parâmetro de rede "a"

(b) Parâmetro de rede "c"

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS LIGAS Ti-Si-Zr-B SINTERIZADAS

Um ponto importante que vale a pena ser ressaltado nesta parte do trabalho, é que não foi possível detectar o boro no EDS e nas micrografias de MEV devido ao seu baixo valor de energia. A Figura 19 mostra a micrografia obtida por MEV da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B onde foi possível identificar a matriz de titânio e a presença das fases TiB e Ti_6Si_2B .

Figura 19 – Micrografia MEV da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B após os processos de moagem de alta energia e SPS



Fonte: Do autor.

A Tabela 5 apresenta os resultados de microanálise por EDS da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B. Observando a Tabela 5, foi possível notar a presença das fases TiB e Ti_6Si_2B , com teores de Si inferiores a 2,6 e 25% at., respectivamente.

Tendo em vista que o Ti- α e o TiB dissolvem pequenas quantidades de silício, a diferenciação dessas fases é feita com base no contraste das diferentes regiões; ou seja, o Ti- α e o TiB devem apresentar colorações mais claras e mais escuras, respectivamente, em imagens de MEV obtidas usando o detector de elétrons retroespalhados.

Além disso, o Ti- α e o Ti_6Si_2B apresentaram teores de zircônio de 0,03 e 0,1 % at., respectivamente, possuindo altos valores de Ti com um teor de 97% at., e Ti_6Si_2B , possuindo concentrações de Ti e Si com teores de 75 e 25% at., respectivamente.

De forma complementar os silicetos e boretos são responsáveis pela dissolução dos elementos B e Si em quantidades pequenas, respectivamente. Outro ponto que foi possível verificar entre as regiões de siliceto e boreto é a formação da fase ternária.

Tabela 5 – Resultados das microanálises de EDS da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B, após os processos de moagem de alta energia e SPS

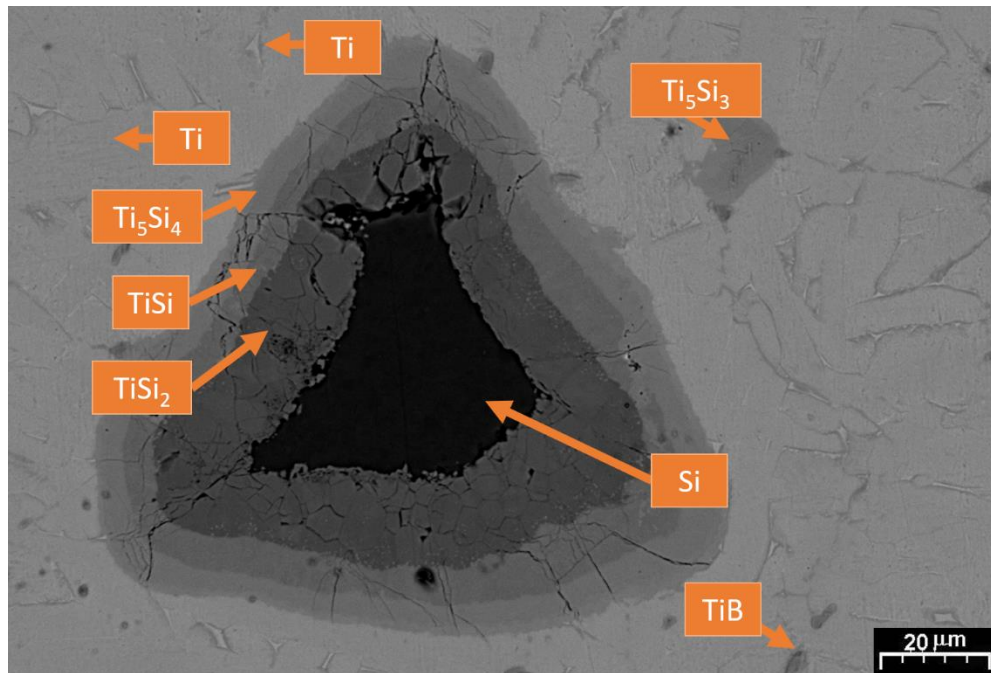
Fase	Composição (%at.)		
	Ti	Si	Zr
Ti₆Si₂B	74.96	24.94	0.10
TiB	97.41	2.55	0.03

Fonte: Do autor.

A Figura 20, mostra a micrografia obtida por MEV da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B onde foi possível identificar a presença de regiões ricas em Si, estas regiões ricas em Si estão relacionadas com os parâmetros utilizados no processo de moagem de alta energia, como a quantidade excessiva de parafina vegetal com teor de 5% sobre a quantidade total de pós e o tempo total do processo que foi de 180 minutos.

O objetivo da parafina foi para que ocorresse a redução da aderência excessiva das partículas dúcteis sobre as superfícies das esferas e do vaso. No entanto, pode-se notar que como resultado a parafina vegetal reduziu a energia dos mecanismos provenientes de cisalhamento que é necessária para propiciar a ocorrência de mecanismos de fratura de partículas frágeis.

Figura 20 – Micrografia MEV da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B após os processos de moagem de alta energia e SPS



Fonte: Do autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B produzida por moagem de alta energia e SPS. Foi possível evidenciar a formação das fases: Si dissolvendo 0,06 %-at. Ti, TiSi₂ com teores de Zr e Si de 0,01 e 64,55% at. respectivamente; TiSi contendo 0,02 %at. Zr e 47,78% at. Si; Ti₅Si₄ com 42,21% at. Si. De forma complementar, as regiões de Ti- α indicaram teores de 2,5 %-at. Si e 0,02 %at. Zr.

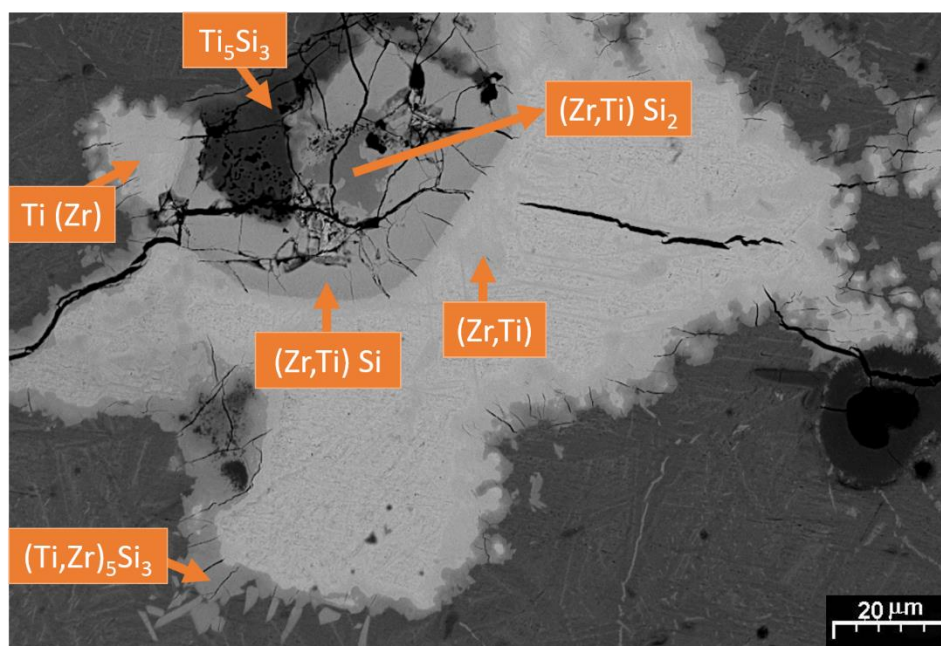
Tabela 6 – Resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B após os processos de moagem de alta energia e SPS

Fase	Composição (%at.)		
	Ti	Si	Zr
Ti	98.28	1.70	0.02
Ti	97.52	2.47	0.01
Ti ₅ Si ₄	57.79	42.21	0.00
TiSi	52.20	47.78	0.02
TiSi ₂	35.45	64.55	0.01
Si	0.06	99.94	0.00

Fonte: Do autor.

A Figura 21 mostra a imagem de MEV da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B produzida por moagem de alta energia e subsequente SPS, onde foi possível identificar também a presença de regiões ricas em Si. Nessas regiões, foi possível evidenciar a formação das seguintes fases: (Ti,Zr)Si₂ com concentrações de Si e Zr de 66,97 e 31,71% at., respectivamente; (Ti,Zr)Si com teores de Si e Zr de 50,61 e 48,77% at. respectivamente; e (Ti,Zr)₅Si₃ com valores de Ti, Si e Zr de 31,67, 30,33 e 38,00% at. respectivamente. De forma complementar, soluções sólidas de Ti(Zr) foram formadas com teores de Si inferiores a 0,29 %at., conforme os resultados da Tabela 7.

Figura 21 – Micrografia obtida por MEV da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B após os processos de moagem de alta energia e SPS



Fonte: Do autor.

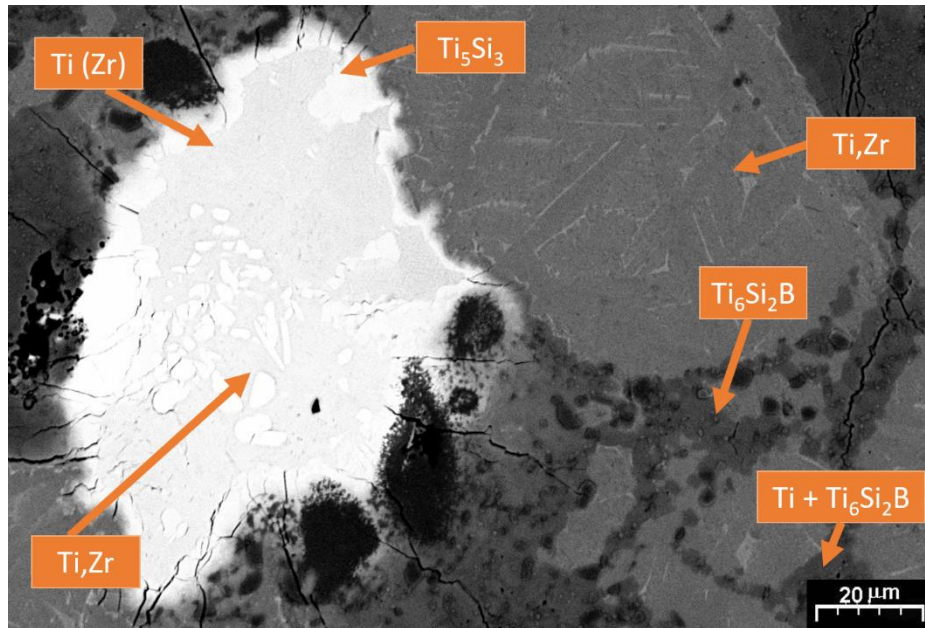
Tabela 7 – Resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B após os processos de moagem de alta energia e SPS

Fase	Composição (%at.)		
	Ti	Si	Zr
Ti₅Si₃	61.35	37.40	1.25
Ti (Zr)	27.97	0.19	71.84
(Zr,Ti)Si₂	1.32	66.97	31.71
(Zr,Ti)Si	0.62	50.61	48.77
(Zr,Ti)	22.88	0.29	76.83
(Ti,Zr)₅Si₃	31.67	30.33	38.00

Fonte: Do autor.

A Figura 22 apresenta a micrografia obtida por MEV da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B. A microestrutura da liga indicou a presença de regiões ricas em Zr, formada por quatro fases: Solução sólida de Zr-Ti, Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B. A fase Ti₅Si₃ e Ti₆Si₂B foram responsáveis pela dissolução de valores de Zr de 32,47 e 1,04 %-at. respectivamente, conforme está mostrado na Tabela 8.

Figura 22 – Micrografia obtida por MEV da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B após o processo de moagem de alta energia e sinterização por SPS



Fonte: Do autor.

Tabela 8 – Resultados obtidos da microanálise por EDS da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B após moagem de alta energia e subsequente SPS

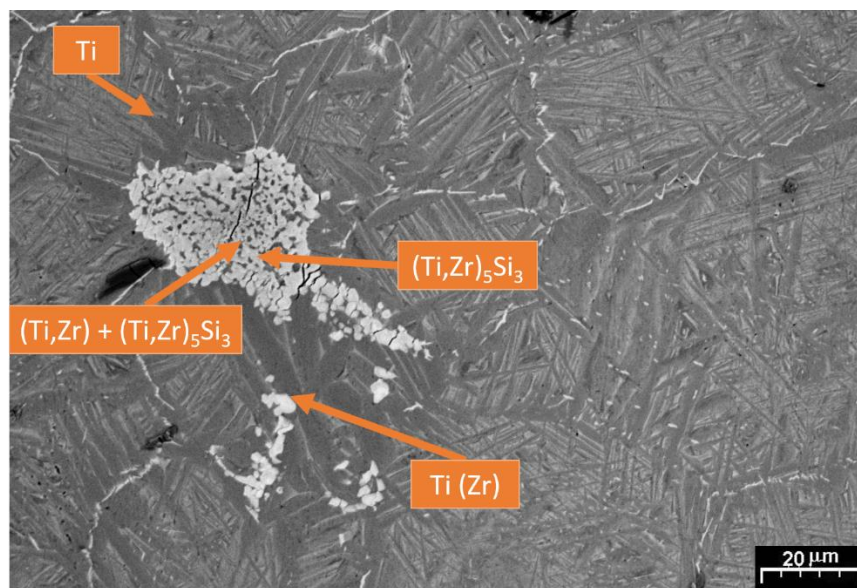
Fase	Composição (%at.)		
	Ti	Si	Zr
Ti₅Si₃	36,95	30,57	32,47
Ti(Zr)	63,43	0,10	36,47
Ti,Zr	5,77	0,45	93,78
Ti,Zr	96,13	3,05	0,83
Ti₆Si₂B	75,87	23,10	1,04

Fonte: Do autor.

A Figura 23 mostra a micrografia obtida por MEV da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B. De forma análoga ao observado para a liga 81Ti-4Zr-10Si-5B, foram também encontradas algumas regiões ricas em zircônio, devido principalmente ao curto tempo adotado para a etapa de moagem, em função da quantidade excessiva de parafina vegetal adotada como agente controlador de processo.

Todavia, o tempo curto adotado para SPS não permitiu a ocorrência de mecanismos de difusão atômica necessária para a obtenção de microestruturas de equilíbrio. Nestas regiões a fase Ti_5Si_3 (ou Ti_3Si) foi formada preferencialmente quando o teor de Zr foi inferior a 20 %-at. Este mesmo comportamento, foi observado em um estudo anterior envolvendo ligas de Ti-xZr-20Si-10B produzidas por prensagem a quente (Ramos et al., 2009).

Figura 23 – Micrografia MEV da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B após o processo de moagem de alta energia e sinterização por SPS



Fonte: Do autor.

Tabela 9 – Resultados de microanálise por EDS da liga da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B após moagem de alta energia e subsequente SPS

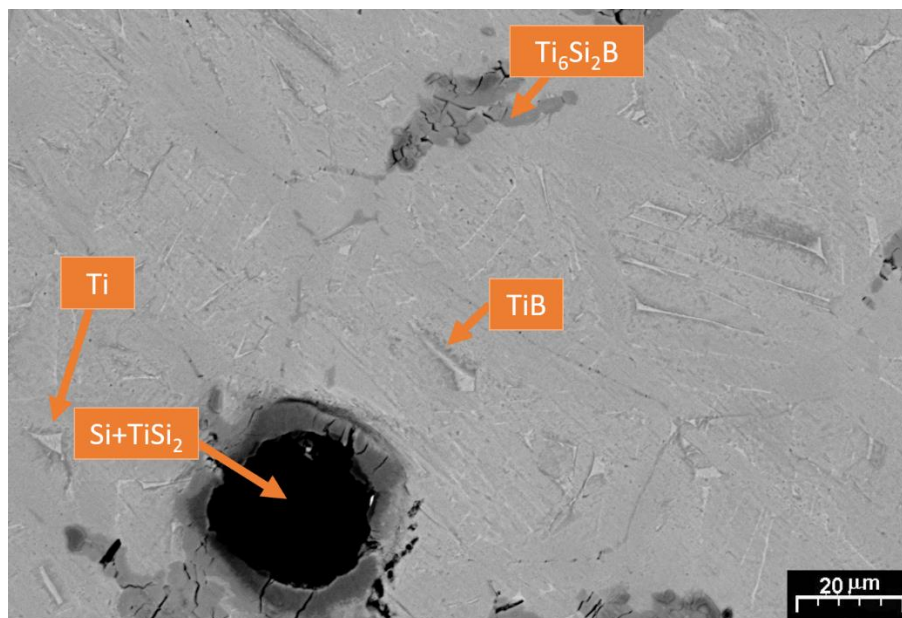
Fase	Composição (%at.)		
	Ti	Si	Zr
Ti	95.14	0.24	4.62
(Ti,Zr)+(Ti,Zr) ₅ Si ₃	71.02	15.07	13.91
(Ti,Zr) ₅ Si ₃	48.88	28.44	22.67
Ti (Zr)	81.01	8.77	10.22

Fonte: Do autor.

A micrografia de MEV da liga 87Ti-4Zr-6Si-3B esta apresentada na Figura 24. A microestrutura da liga indicou a existência de regiões ricas em Si, envolvida por TiSi_2 .

Como já comentado, os parâmetros adotados para as etapas de moagem de alta energia e subsequente SPS não contribuíram para a ocorrência da difusão atômica necessária para obter-se microestruturas de equilíbrio. Apesar disso, foi também notada a formação de TiB (regiões mais escuras) e $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$. Em ambas as fases, os teores de zircônio foram inferiores a 1 %at. conforme mostrado na Tabela 9.

Figura 24 – Micrografia MEV da liga 87Ti-4Zr-6Si-3B após moagem de alta energia e subsequente SPS



Fonte: Do autor.

Tabela 10 – Resultados de microanálise por EDS da liga da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B após moagem de alta energia e subsequente SPS

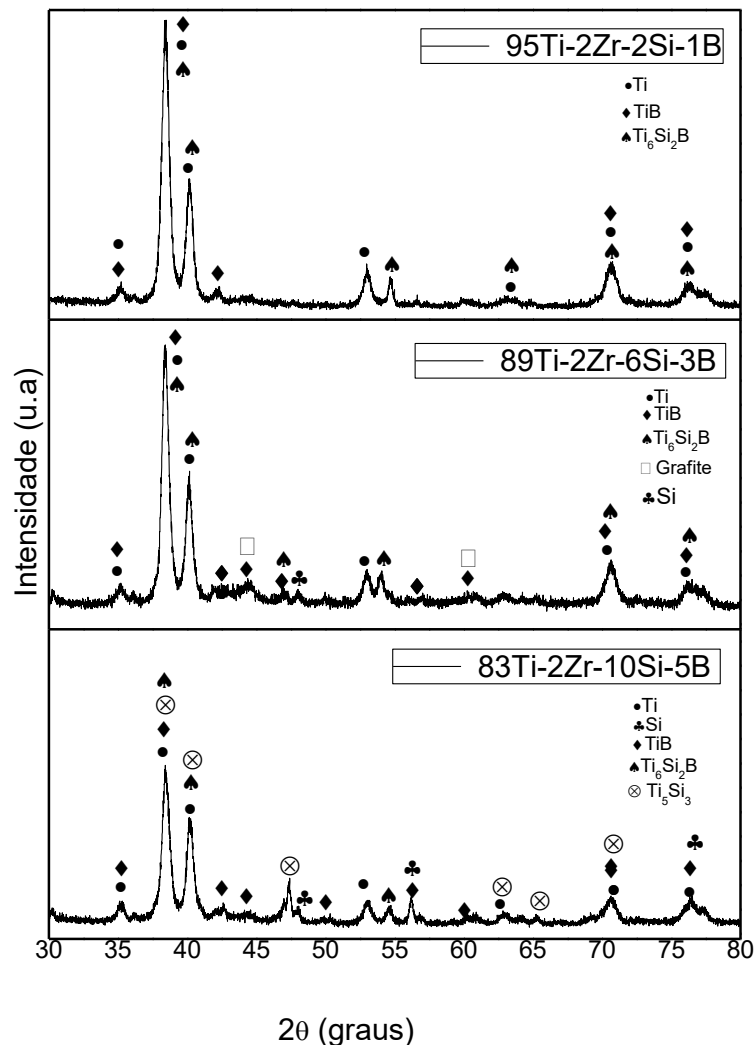
Fase	Composição (%at.)		
	Ti	Si	Zr
TiB	98.38	1.08	0.54
Ti₆Si₂B	77.80	21.23	0.98
Si+TiSi₂	17.21	73.70	9.09
Ti	95.37	3.73	0.90

Fonte: Do autor.

5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS LIGAS Ti-Zr-Si-B SINTERIZADAS

A Figura 25 apresenta os espectros de difração de raios X das ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B produzidas por sinterização a plasma pulsante (SPS). Os resultados indicaram a presença de picos das fases Ti, TiB e Ti_6Si_2B para a liga 95Ti-2Zr-2Si-1B. A liga 89Ti-2Zr-6Si-3B mostra também picos de Ti, TiB e Ti_6Si_2B com menores intensidades relativas além do pico de Si. Ainda foi possível verificar a presença de um pico com baixa intensidade relativa de grafite, que está relacionado principalmente com a decomposição da parafina vegetal durante o processo de sinterização por SPS. No caso da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B, notou-se o aparecimento de picos da fase Ti_5Si_3 , corroborando as micrografias obtidas por MEV das Figuras 19, 20 e 21. A fase Ti_6Si_2B esteve presente no principal pico de todas as ligas, com os maiores valores de intensidade relativa. Foi possível também verificar o deslocamento do pico 55° da fase Ti_6Si_2B devido a dissolução do elemento Zr. Contudo, outras fases identificadas nas micrografias de MEV não foram detectadas por difratometria de raios X, devido sua limitação de detecção em torno de 1-3 %-vol.

Figura 25 – Espectros de difração de raios X das ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B após sinterização por plasma pulsante (SPS)

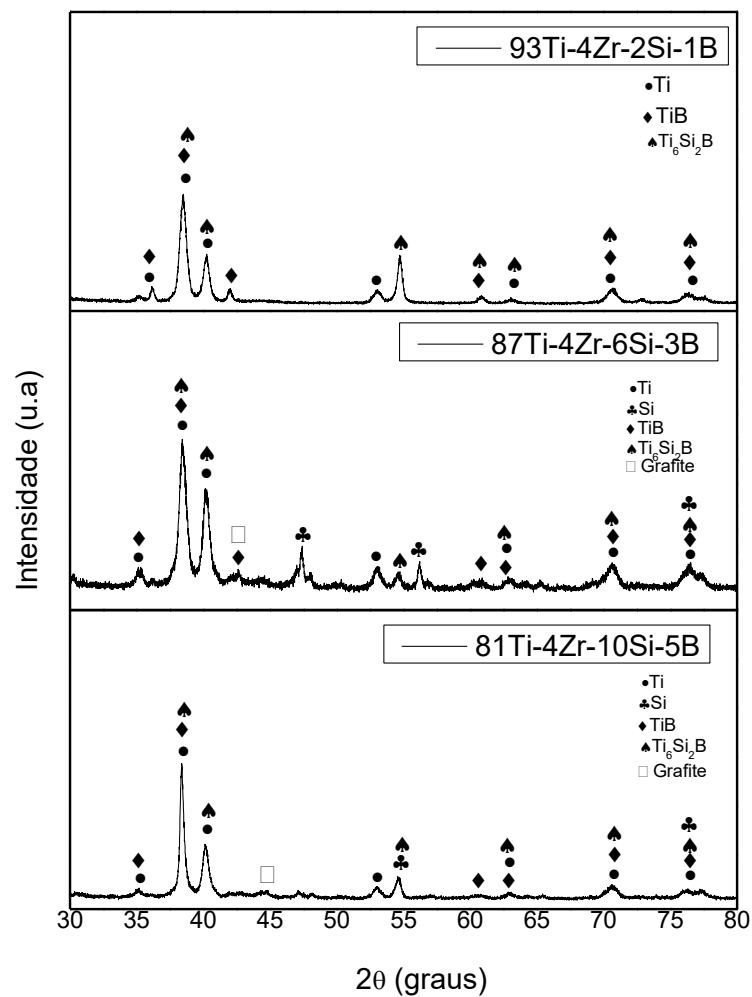


Fonte: Do autor.

Os espectros de difração de raios X das ligas 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B após a sinterização por plasma pulsante (SPS) são apresentados na Figura 26. Observando a Figura 26, nota-se que para a liga 93Ti-4Zr-2Si-B há presença da fase Ti, TiB e Ti_6Si_2B . Na liga 87Ti-4Zr-6Si-3B foi possível identificar as fases Ti, Si, TiB, Ti_6Si_2B . Ainda foi possível verificar a presença de um pico com baixa intensidade relativa de grafite, que está relacionado principalmente com a decomposição da parafina vegetal durante o processo de sinterização por SPS. Já na 81Ti-4Zr-10Si-5B foi possível observar um comportamento semelhante ao da liga

87Ti-4Zr-6Si-3B. O curto tempo do processo de moagem de alta energia e de SPS contribuíram para a formação de fases ricas em Si e B, além da camada superficial de grafite, que foi observado em alguns picos. A fase Ti_6Si_2B esteve presente no principal pico de todas as ligas, com os maiores valores de intensidade relativa. Foi possível também verificar o deslocamento do pico 55° da fase Ti_6Si_2B devido a dissolução do elemento Zr. Contudo, outras fases identificadas nas micrografias de MEV não foram detectadas por difratometria de raios X, devido sua limitação de detecção em torno de 1-3 %-vol.

Figura 26 - Espectros de difração de raios X das ligas 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B após o processo de sinterização a plasma pulsante (SPS)



Fonte: Do autor.

5.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA POR ENSAIO DE COMPRESSÃO DAS LIGAS Ti-Zr-Si-B SINTERIZADAS

Os valores da tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência à compressão e deformação normal das ligas 95Ti-2Zr-2Si-B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B, 93Ti-4Zr-2Si-B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B, obtidos a partir de ensaios de compressão à temperatura ambiente, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades mecânicas de compressão à temperatura ambiente das ligas 83Ti-2Zr-10Si-5B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 95Ti-2Zr-2Si-B, 81Ti-4Zr-10Si-5B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 93Ti-4Zr-2Si-B após o processo de moagem de alta energia e sinterização por SPS

Liga	Tensão de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Limite de Resistência a Compressão (MPa)	Deformação Normal (mm/mm)
83Ti-2Zr-10Si-5B	1110,00 ± 45,09	247,0 ± 7,22	1241,74 ± 99,16	0,11 ± 0,01
89Ti-2Zr-6Si-3B	980,00 ± 75,06	209,6 ± 2,22	1383,24 ± 55,74	0,17 ± 0,01
95Ti-2Zr-2Si-1B	1040,00 ± 55,08	200,5 ± 2,17	1523,59 ± 54,50	0,18 ± 0,01
81Ti-4Zr-10Si-5B	1160,00 ± 20,00	237,8 ± 1,55	1250,68 ± 56,05	0,11 ± 0,01
87Ti-4Zr-6Si-3B	1165,00 ± 30,55	249,1 ± 4,26	1312,45 ± 72,74	0,11 ± 0,01
93Ti-4Zr-2Si-1B	1014,00 ± 54,15	194,9 ± 1,72	1389,68 ± 87,54	0,18 ± 0,01

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados, pode-se observar que os valores da tensão de escoamento das ligas foram aumentados com o aumento da quantidade de Si e B na composição nominal.

Os valores da tensão de escoamento de todas as ligas avaliadas neste trabalho foram ligeiramente superiores aos encontrados para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V que foram estudadas por Ozan *et al.* (2015) em que apresentaram respectivamente os valores de 836 e 875 MPa. Quando se compara a tensão de escoamento de 717 e 856 MPa das ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B produzidas por fusão a arco e subsequente tratamento térmico mencionadas por Marcon (2019), as ligas produzidas no presente estudo também apresentaram valores superiores provavelmente devido

ao fato de que microestruturas mais finas podem ser obtidas a partir das rotas de processamento por moagem de alta energia e *spark plasma sintering*. Por outro lado, as ligas contendo menores teores de zircônio produzidas no presente trabalho apresentaram valores ligeiramente inferiores ao encontrado para a liga Ti-6Zr-10Si-5B, que obteve o valor de 1261 MPa.

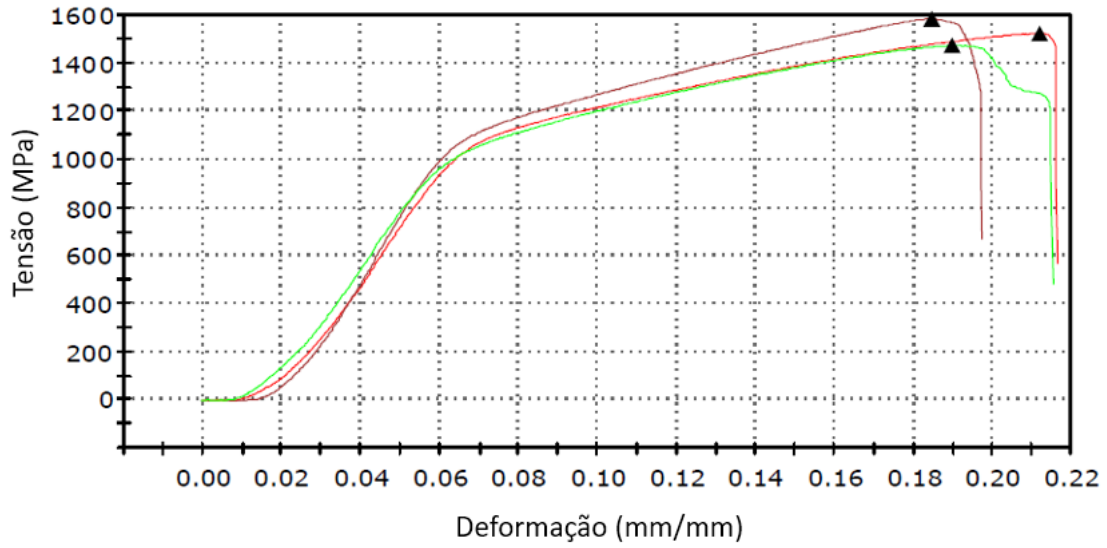
Com relação ao limite de resistência à compressão, as ligas 83Ti-2Zr-10Si-5B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 81Ti-4Zr-10Si-5B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 93Ti-4Zr-2Si-1B apresentaram os valores de 1241, 1383, 1523, 1250, 1312 e 1389 MPa, respectivamente. Quando comparada com as ligas Ti-6Zr-2Si-1B (1261 MPa), Ti-6Zr-6Si-3B (1381 MPa) e Ti-6Zr-10Si-5B (1790 MPa) (Marcon, 2019), as ligas produzidas no presente trabalho contendo menores quantidades de zircônio apresentaram valores ligeiramente inferiores. Complementando, a liga 66Ti-13Nb-8Cu-6,8Ni-6,2Al apresentou maiores valores de 1591-2415 MPa, o que também está relacionado com uma maior quantidade de fases intermetálicas formadas na sua microestrutura.

Com relação aos valores de deformação normal total, ao contrário do esperado, não houve como confirmar o fato de maiores valores de deformação para as amostras que apresentaram menores valores de resistência à compressão. As ligas 83Ti-2Zr-10Si-5B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 95Ti-2Zr-2Si-1B, 81Ti-4Zr-10Si-5B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 93Ti-4Zr-2Si-1B apresentaram os seguintes valores de deformação, respectivamente: 0,11; 0,17; 0,18; 0,11; 0,11 e 0,18 mm/mm. No entanto, notou-se uma tendência de que a deformação normal total foi reduzida com o aumento da quantidade de Si e B na composição nominal, o que está relacionado com a maior quantidade de fases intermetálicas na microestrutura dessas ligas. Ao contrário, não ficou evidente uma relação entre a quantidade de zircônio e a deformação normal total.

Os valores do módulo de elasticidade das ligas em estudo apresentaram valores de 194,9 GPa – 249,1 GPa, os quais ficaram ligeiramente inferiores aos apresentados pelas ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B de 222, 273 e 282 GPa, respectivamente.

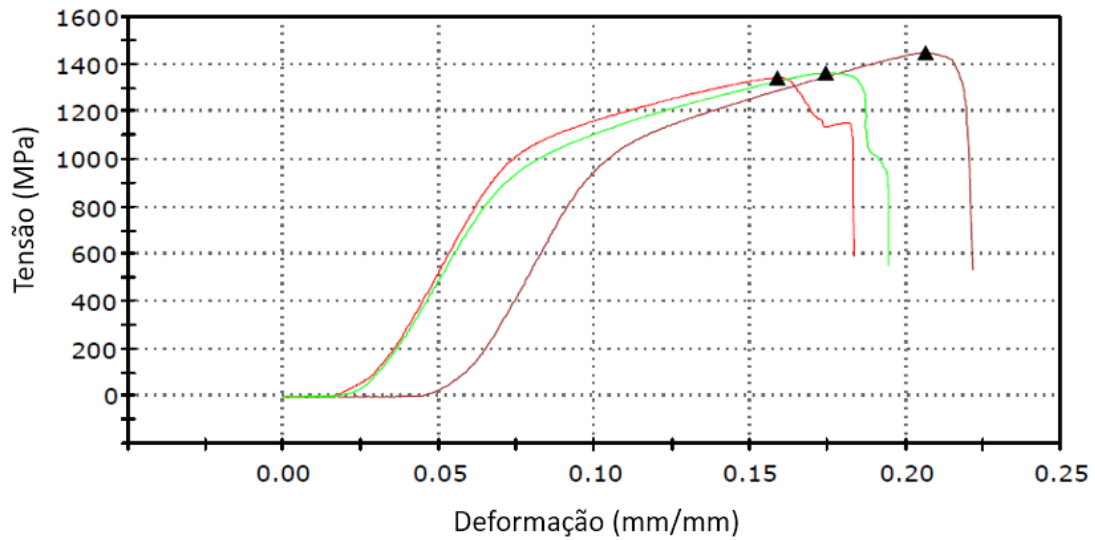
De forma adicional, as figuras 27 a 32 apresentam as curvas características tensão-deformação obtidas nos ensaios de compressão das ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B, 83Ti-2Zr-10Si-5B, 93Ti-4Zr-2Si-1B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B.

Figura 27 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 95Ti-2Zr-2Si-1B



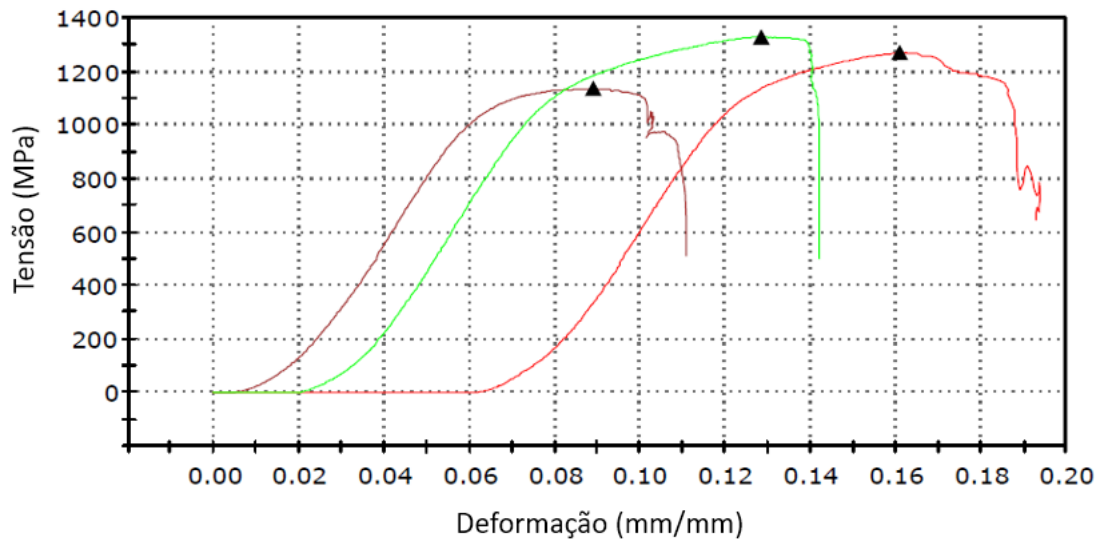
Fonte: Do autor.

Figura 28 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 89Ti-2Zr-6Si-3B



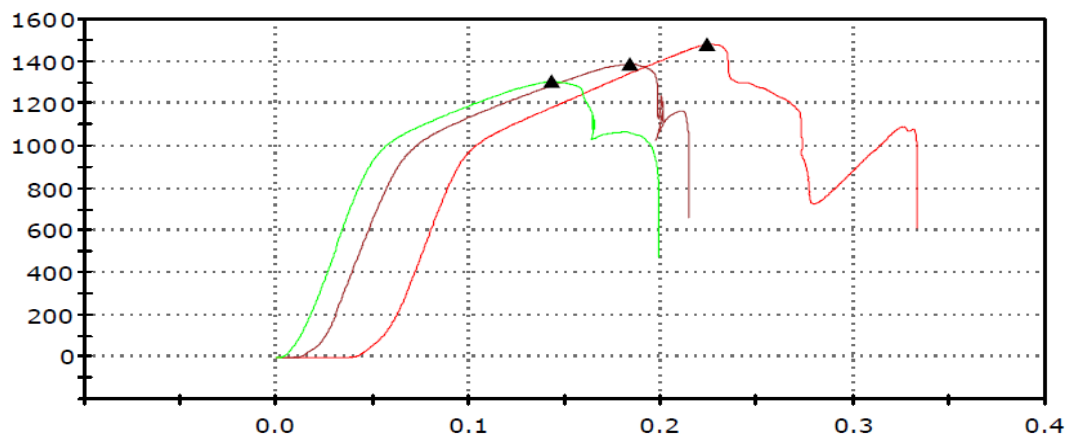
Fonte: Do autor.

Figura 29 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 83Ti-2Zr-10Si-5B



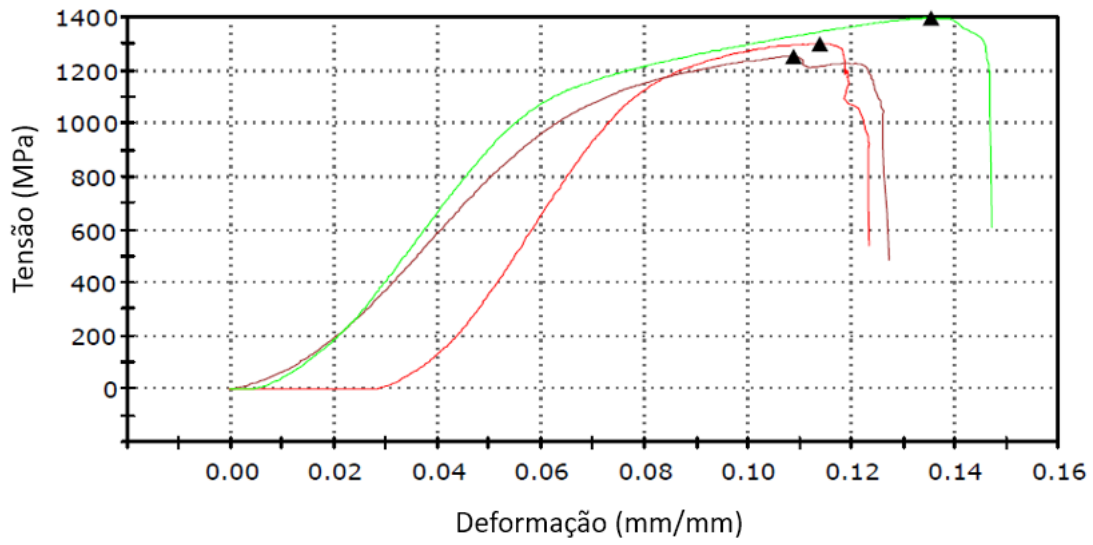
Fonte: Do autor.

Figura 30 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 93Ti-4Zr-2Si-1B



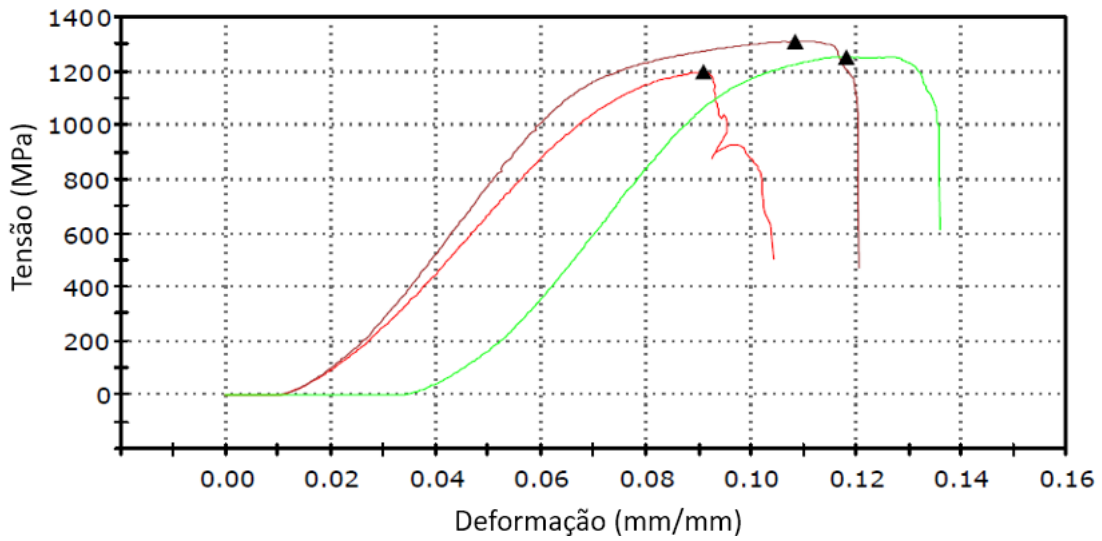
Fonte: Do autor.

Figura 31 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 87Ti-4Zr-6Si-3B



Fonte: Do autor.

Figura 32 - Curvas obtidas do ensaio de compressão da liga 81Ti-4Zr-10Si-5B



Fonte: Do autor.

5.6.1 Análise da superfície da fratura

Detalhe típico de pedaços obtidos dos corpos de prova das ligas sinterizadas de 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, rompidos nos ensaios de compressão, foram utilizados para análises por MEV de suas superfícies de fratura, está representado na figura com o objetivo de identificar o tipo de fratura, após o ensaio o corpo de prova obtido da Ti-Si-Zr-B está apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Detalhe típico do corpo de prova da liga Ti-Si-Zr-B rompido após a realização do ensaio de compressão e utilizado para análises de superfície da fratura

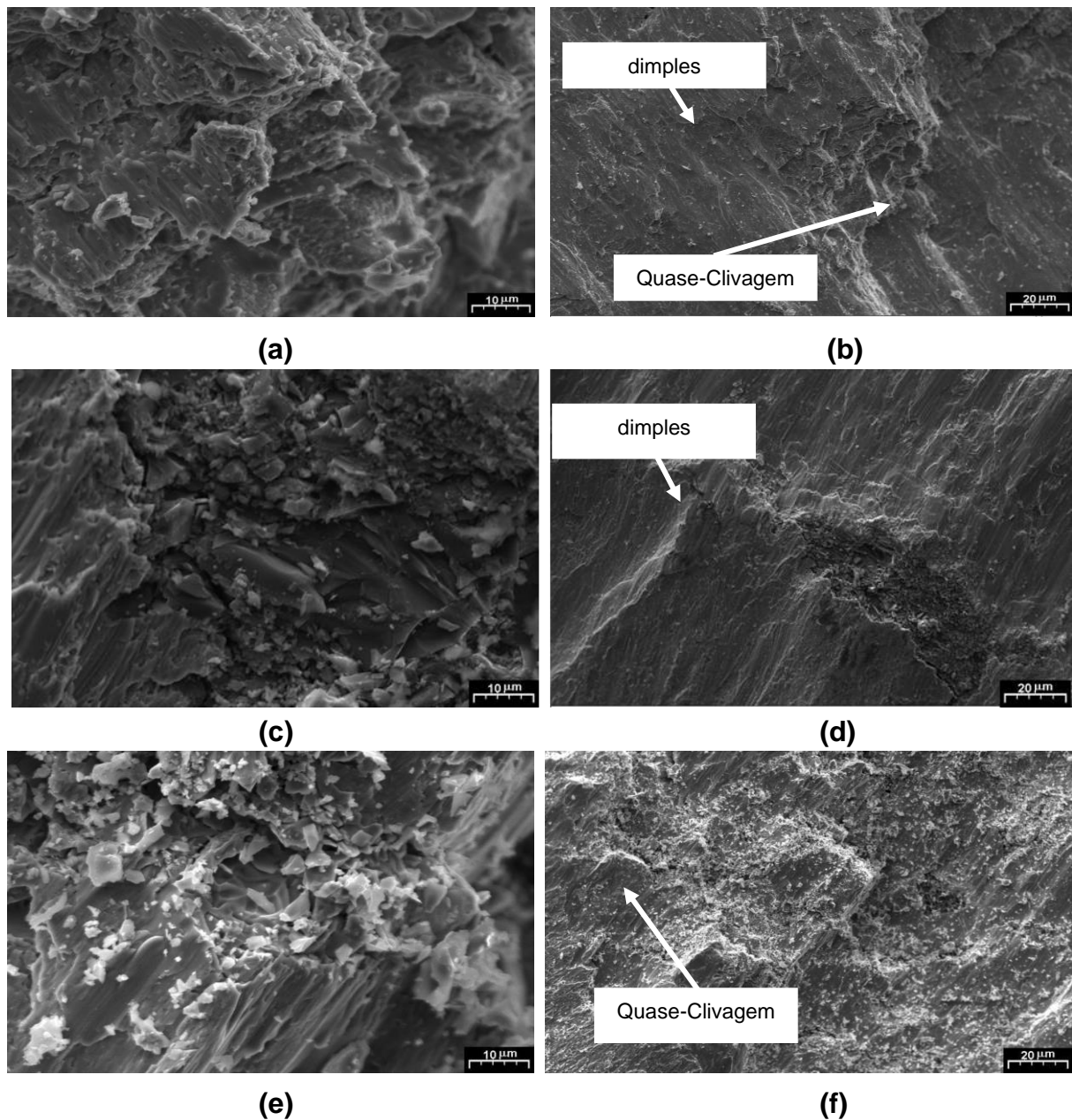


Fonte: Do autor.

As imagens de MEV das superfícies de fratura das ligas sinterizadas de Ti-Zr-Si-B estão apresentadas nas Figuras 34 e 35. Em todas as micrografias analisadas, foram identificadas fraturas mistas, contendo regiões com fratura dúctil e outras com fratura frágil, as quais foram caracterizadas por *dimples* e planos de quase-clivagem, as quais estão indicadas nas figuras. As regiões mais claras estão relacionadas com a ocorrência de mecanismos de deformação plástica. Além disso, as fraturas aconteceram para ângulos próximos a 45° em relação ao eixo de aplicação do carregamento, para os quais tensões de cisalhamento críticas são geradas, preferencialmente em planos e direções cristalográficas.

Nessas regiões, o processo de deformação plástica tende a acontecer mediante necessidade de menor energia, nas quais os mecanismos de fratura e de formação de trincas são preferencialmente iniciados (GODEFROID 2011).

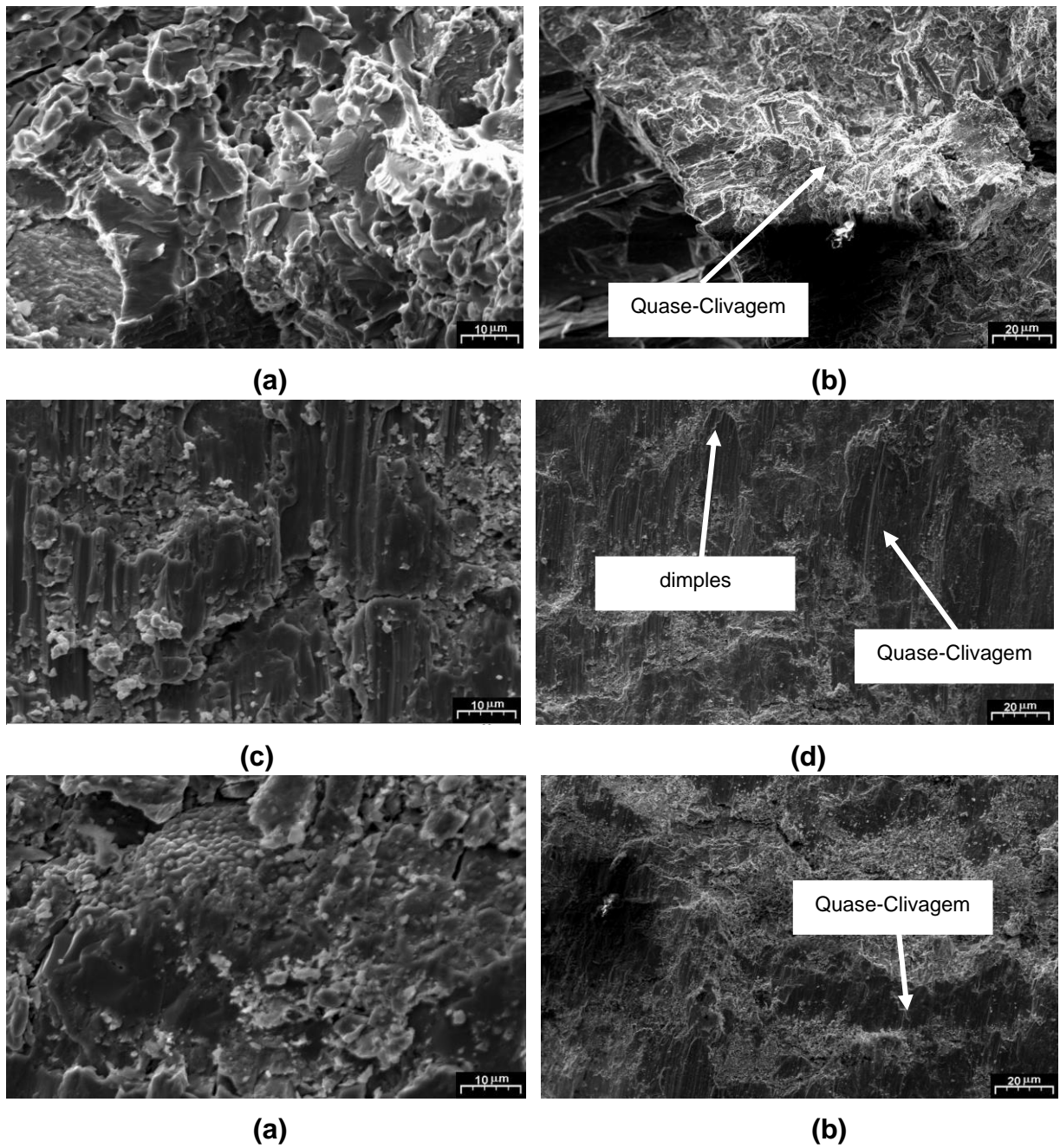
Figura 34 - Micrografias de MEV mostrando a superfície de fratura das ligas Ti-Zr-Si-B contendo 2 % at. Zr



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Liga 95Ti-2Zr-2Si-1B, visão Geral
 (b) Liga 95Ti-2Zr-2Si-1B, em detalhes
 (c) Liga 89Ti-2Zr-6Si-3B, visão Geral
 (d) Liga 89Ti-2Zr-6Si-3B, em detalhes
 (e) Liga 83Ti-2Zr-10Si-5B, visão Geral
 (f) Liga 83Ti-2Zr-10Si-5B, em detalhes

Figura 35 – Micrografias de MEV mostrando a superfície de fratura das ligas Ti-Zr-Si-B contendo 4 % at. Zr



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Liga 93Ti-4Zr-2Si-1B, visão Geral
 (b) Liga 93Ti-4Zr-2Si-1B, em detalhes
 (c) Liga 87Ti-4Zr-6Si-3B, visão Geral
 (d) Liga 87Ti-4Zr-6Si-3B, em detalhes
 (e) Liga 81Ti-4Zr-10Si-5B, visão Geral
 (f) Liga 81Ti-4Zr-10Si-5B, em detalhes

Observando a Figura 34 e 35, nota-se a presença de precipitados na microestrutura pode contribuir para aumentar a dificuldade para a continuidade do processo de deformação plástica, o que se tornou mais evidente nas amostras mais ricas em Si (e B), como já era esperado.

Conseqüentemente, foram notadas maiores quantidades de regiões dúcteis nas ligas contendo menores quantidades de Si e B, enquanto que regiões com características frágeis foram observadas para a liga contendo 10 %at. Si e 5 %at. B.

5.7 CARACTERIZAÇÃO MECANICA POR MICRODUREZA VICKERS DAS LIGAS Ti-Si-Zr-B SINTERIZADAS

A Tabela 12 apresenta os valores medios de microdureza Vickers e seus correspondentes desvios padrões para as ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B. Os resultados indicaram que as ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B apresentaram valores superiores de microdureza (entre 338 e 418 HV), quando comparado ao titânio puro que possui valor de 90 a 160 HV, segundo Liu *et al.* (2013). Isto se deve ao fato de que as ligas 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B apresentam uma matriz metálica e precipitados intermetálicos (silicetos, boreto e silicoboreto). De forma coerente, essa liga quaternária também apresentou maiores valores de resistência mecânica de compressão e exibiu menores valores de deformação normal total de compressão. Os resultados têm sugerido que essas discrepâncias podem estar relacionadas com a existência de uma microestrutura mais densa.

Tabela 12 – Valores médios e desvios padrões das medidas de microdureza Vickers obtidos para as ligas sinterizadas de 95Ti-2Zr-2Si-1B, 89Ti-2Zr-6Si-3B e 83Ti-2Zr-10Si-5B

Liga	Microdureza (HV)
	Valor Médio – Desvio Padrão
95Ti-2Zr-2Si-2B	338,3±8,96
89Ti-2Zr-6Si-3B	418,2±3,4
83Ti-2Zr-10Si-5B	377,2±6,8

Fonte: Do autor.

A Tabela 13 apresenta os valores médios de microdureza Vickers e seus correspondentes desvios padrões das ligas sinterizadas de 93Ti-4Zr-2Si-B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B. Para essas ligas, os valores de microdureza Vickers variaram de 372 a 436 HV. Exceto para a liga 87Ti-4Zr-6Si-3B, os valores aumentaram com o aumento da quantidade de Si e B na composição nominal da liga, que propicia a formação de maiores quantidades de fases intermetálicas e duras na microestrutura da liga. Quando comparado com as ligas quaternárias contendo 2 %-at. Zr, foi também notado que os valores de microdureza Vickers foram aumentados com o aumento da quantidade de zircônio na liga, de 4 %-at., o que está relacionado com a possibilidade de maior endurecimento por solução sólida de regiões de Ti- α . Além disso, os baixos valores de desvio padrão indicaram que o processo de moagem de alta energia e subsequente sinterização por *spark plasma sintering* produziu ligas com estruturas homogêneas, semelhante ao obtido por Pinto (2005) em que trabalhou com ligas de Ti-Mo-Si-B variando-se os teores dos elementos Mo, Si e B.

Tabela 13 – Valores médios e desvio padrão das medidas de microdureza Vickers obtidos para as ligas sinterizadas de 93Ti-4Zr-2Si-B, 87Ti-4Zr-6Si-3B e 81Ti-4Zr-10Si-5B

Liga	Microdureza (HV)
	Valor Médio – Desvio Padrão
93Ti-4Zr-2Si-B	391,4 ± 6,5
87Ti-4Zr-6Si-3B	372,9 ± 4,9
81Ti-4Zr-10Si-5B	436,1 ± 9,7

Fonte: Do autor.

6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho, foi possível obter as seguintes conclusões:

- O uso de 5%-massa de parafina vegetal sobre a quantidade total de pós elementares de Ti-Zr-Si-B contribuiu para a redução da eficiência do processo de moagem de alta energia; ou seja, os mecanismos de soldagem a frio foram controlados em detrimento à ocorrência de mecanismos de cisalhamento entre partículas, dificultando assim a dissolução elementar em nível atômico após moagem por 180 min.
- O processo SPS contribuiu para a obtenção de ligas Ti-Zr-Si-B densas.
- As amostras produzidas por SPS apresentaram uma camada externa de grafite, devido a decomposição da parafina vegetal ocorrida durante o ciclo de aquecimento. No entanto, não foi identificado traço de carbetos metálicos na microestrutura das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas.
- Como consequência do uso excessivo de parafina vegetal e dos parâmetros adotados nas etapas de moagem e SPS, pares de difusão elementares foram identificadas em regiões ricas em silício ou zircônio das ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas e, conseqüentemente, não foram obtidas microestruturas de equilíbrio.
- Ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas e avaliadas nesse estudo apresentaram matriz metálica (Ti- α) e precipitados intermetálicos (silicetos e TiB), sendo que o Ti_6Si_2B foi formado na microestruturas de todas as ligas 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.
- As ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas apresentaram valores de tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência à compressão e deformação normal total de 980-1165 MPa, 194,9 – 249,1 GPa, 1241-1523 MPa e 0,11-0,18 mm/mm, respectivamente. Também, notou-se uma tendência de aumento da resistência mecânica com o aumento da quantidade de Si e B na liga, devido a maior quantidade de precipitados intermetálicos.
- Seguindo a mesma tendência, as ligas Ti-Zr-Si-B sinterizadas apresentaram valores de microdureza Vickers de 338 HV (95Ti-2Zr-2Si-1B) até 436 HV (81Ti-4Zr-10Si-5B).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- a) Moagem de alta energia de ligas Ti-Zr-Si-B com menores quantidades de parafina vegetal, variando-se o tempo de moagem.
- b) Realizar tratamentos térmicos variando-se o ciclo térmico de pós de Ti-Zr-Si-B contendo adição de parafina vegetal, objetivando-se sua remoção.
- c) Variar os parâmetros de SPS visando-se obter microestruturas de equilíbrio, em consonância aos parâmetros adotados na etapa anterior de moagem de alta energia.
- d) Diante da camada externa de grafite formada nas ligas Ti-Zr-Si-B avaliadas neste trabalho, realizar estudos de corrosão e de biocompatibilidade desses materiais.

REFERÊNCIAS

BANERJEE, R. et al. Wear resistance of laser-deposited boride reinforced Ti-Nb-Zr-Ta alloy composites for orthopedic implants. **Materials Science & Engineering**. p. 414-420, April 2007.

BERTOLI, I. R. et al. Mechanical alloying and hot pressing of Ti-Zr-Si-B powder mixtures. **Metals**, v. 8 (2), p. 82, 2018.

CAL, Thamara Maria Lazanha. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ti-Zr E Ti-Ta-Zr PRODUZIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUBSEQUENTE TRATAMENTO TÉRMICO**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2018.

DONACHIE, J.; MATTHEW, J., **Titanium A technical guide**. v2, 2000.

HENCH, Larry L. Biomaterials: A forecast for the future. **Biomaterials**. v.19, p. 1419-1423, Agosto de 1998.

JARFOS, A.E.W.; BUTLER, D.L., Microstructure formation of porous sintered Ti–Si–Zr compacts with mechanically alloyed-activated Ti–Si and TiH₂ powders. **Journal of Alloys and compounds**, v. 594. p. 202-210, 2014.

KACZMAREK. M. et al. In vitro biocompatibility of titanium after plasma surface alloying with boron. **Materials Science and Engineering**, V.69, p. 1240-1247, 2016.

KHORASANI. A.M. et al. Titanium in Biomedical applications – Properties and fabrication: A review. **Journal of Biomaterials and Tissue Engineering**, v.5, p.593-619, 2015.

LIM. P.N. et al. Enhancing osteo conductivity and biocompatibility of silver-substituted apatite in vivo through silicon co-substitution. **Materials Letters**, v.212, p. 90-93, 2018.

MARCON, Hulisses Boneti. **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**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, 2019.

MENG. Q. et al. *Biocompatible* and biodegradable inorganic nanostructures for nanomedicine: *Silicon* and black phosphorus. **Nano today**, v.25, p. 135-155, 2019.

MORO, N.; AURAS, A. P., **Processos de fabricação – Metalurgia do pó e o futuro da indústria**. Centro federal de educação tecnologica de Santa Catarina. 2007.

OZAN. S. *et al.* Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. **Acta Biomaterialia**. v.20, p.176-187, 2015.

PARK, J.; LAKES, R.S., **Biomaterials – An Introduction**. v1, 1979.

PINTO, Gilberto Ribeiro Rigueti. **CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS A BASE DE TITÂNIO COM ADIÇÃO DE NB, ZR E PD, PARA FINALIDADES BIOMÉDICAS**. Dissertação (Mestrado no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPP/UFRJ, 2005.

PINTO. J.B.S. *et al.* Enxerto autógeno x biomateriais no tratamento de fraturas e deformações faciais – uma revisão de conceitos atuais. **Revista da Faculdade de Odontologia**. v.12, n.3, p.79-84, 2007.

PONOMAREV. V.A. *et al.* Microstructure, chemical and biological performance of boron-modified TiCaPCON films. **Applied Surface Science**, V. 465, p. 486-497, 2019.

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

RAMOS. A.S. *et al.* Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system. **Intermetallics**, V.12 (5) p. 487-491, 2004.

RAMOS. E.C.T *et al.* Effect of Composition and Milling Parameters on the Critical Ball Milling of Ti-Si-B Powders. **Journal of Alloys and Compounds** , v. 483, p. 190-194, 2009.

RESENDE, Celso Renato de Souza. **ESTUDO DE LIGAS BIOABSORVÍVEIS BASEADAS EM MG**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

SCHWARZER. **AVALIAÇÃO DE AGENTE CONTROLADOR DE PROCESSO NA MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE CAVACOS DE TITÂNIO**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais de Lorena, Universidade de São Paulo, 2018.

SILVA. A.S. *et al.* Preparation of Ti+Ti₆Si₂B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. **Intermetallics**, v.14, p.585-591, 2006.

SILVA, V., Aplicação de Biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo. **Revista Saúde e Meio Ambiente – RESMA**, Três Lagoas, v.5, n.2, p. 14-27, agosto\dezembro 2017.

SILVA, Viviane Viana. Aplicação de Biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo. **Revista Saúde e Meio Ambiente – RESMA**, Três Lagoas, V5, n.2, p. 14-27, agosto\dezembro 2017.

SOUZA. E.M.R. *et al.* Reconstrução orbitária com tela de titânio: relato de dois casos. **Rev. Cir. Traumatol. Buco-Maxilo-Fac.**, Camaragibe. v.9, n.1, p.75-82, 2009.

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

SURYANARAYANA, C., **Intermetallics 3**. p.153-160, 1995.

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

SURYANARAYANA, C., **Metals and Materials**. p. 195-209, 1996.

TABRIZI.S.G. *et al.* Microstructural aspects of in-situ TiB reinforced Ti-6Al-4V composite processed by spark plasma sintering. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25 (5), 1460-1467, 2015.

TROMBINI. V. *et al.* Spark Plasma Sintering of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites. **Cerâmica**, v.53, n.325,p.62-67, São Paulo, 2007.

VIEIRA, J. O., **RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO DE HA DOPADO COM AG SOBRE SUPERFÍCIE DE TI CP**. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

YAF. Y., MA Q., Spark plasma sintering and hot pressing of titanium and titanium alloys. **Titanium Powder Metallurgy**, p. 219-235, 2015.

YAMANOGLU. R. *et al.*, Production of porous Ti₅Al_{2,5}Fe alloy via pressure less spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 654-658, 2016.

YANG. C. *et al.* Equiaxed grained structure: A structure in titanium alloys with higher compressive mechanical properties. **Materials Science & Engineering**. p.397-405, 2013.

YANG, R; *et al.*, Biomedical titanium alloys and their additive manufacturing. **The Nonferrous Metals Society of China**. July 2016.