

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – DOUTORADO

Eduardo Serafim Silva

EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DA
CARGA DE COMPACTAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS TI-SI-B PRODUZIDAS
POR METALURGIA DO PÓ

Itajubá

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – DOUTORADO

Eduardo Serafim Silva

EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DA
CARGA DE COMPACTAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS TI-SI-B PRODUZIDAS
POR METALURGIA DO PÓ

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito para o título de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – UNIFEI/UNIFAL

Área de concentração: Materiais Metálicos

Orientador: Prof. Dra. Daniela Sachs

Coorientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva

Itajubá

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – DOUTORADO

Eduardo Serafim Silva

EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DA
CARGA DE COMPACTAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS TI-SI-B PRODUZIDAS
POR METALURGIA DO PÓ

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Daniela Sachs – UNIFEI

Prof. Dr. Alfeu Saraiva - UNIFAL

Prof. Dra. Mirian De Lourdes Noronha Motta Melo - UNIFEI

Dra. Maria Auxiliadora de Barros Martins – UNIFEI

Dra. Larissa Mayra Silva Ribeiro – CTI (RENATO ARCHER)

Dra. Patrícia Capellato – UNESP (ILHA SOLTEIRA)

Itajubá

2024

DEDICATÓRIA

A Deus, pela saúde, força, fé e perseverança nesta longa caminhada.

À minha esposa Leticia Simionato que tanto amo, pelo amor e carinho, apoio e paciência, além do incentivo incondicional em todos os momentos.

Ao meu pai Genésio Silva (in memoriam), à minha mãe Edilene e meu padrasto Adriano, bem como a toda família, pelo exemplo, pelas palavras, carinho, pelo companheirismo e, por fim, pelo incentivo para a contínua busca do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, e devo todas as minhas conquistas, a Deus, pela saúde e oportunidade de buscar sabedoria em toda minha vida.

A professora e orientadora Dra. Daniela Sachs que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual e pelo auxílio durante a orientação.

Ao professor e coorientador Dr. Alfeu Saraiva Ramos, que mesmo de longe, muito contribuiu para o estudo deste trabalho.

À Universidade Federal de Itajubá que, junto à CAPES, possibilitou os recursos financeiros e os equipamentos.

Agradeço também aos técnicos do Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da UNIFEI: Claudemiro Luz Teodoro, Jonas Mendes e Marcos Cirilo dos Santos, pelos recursos disponibilizados, bem como os imprescindíveis conhecimentos que facilitaram os ensaios laboratoriais.

Por fim, a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

Simone de Beauvoir

EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DA CARGA DE COMPACTAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS TI-SI-B PRODUZIDAS POR METALURGIA DO PÓ

RESUMO

As ligas de titânio apresentam ampla aplicação tecnológica em razão de sua elevada resistência mecânica específica, baixa densidade e excelente resistência à corrosão, características que as tornam particularmente atrativas para setores como o aeroespacial, biomédico, químico e energético. A possibilidade de modificação controlada dessas propriedades por meio da adição de elementos de liga amplia significativamente seu campo de aplicação. Entre os elementos de liga mais investigados, o silício (Si) e o boro (B) exercem influência relevante sobre a microestrutura e o comportamento mecânico do titânio, contribuindo para o aumento da dureza, da resistência ao desgaste, da estabilidade térmica e para o refinamento de grão. A combinação desses elementos resulta em ligas do sistema Ti-Si-B com microestruturas mais homogêneas e desempenho superior em ambientes severos. Nesse contexto, esta tese teve como objetivo estudar a influência do tempo de moagem de alta energia e da carga de compactação sobre a microestrutura, densificação, porosidade e propriedades mecânicas das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B obtidas por metalurgia do pó. As ligas foram produzidas a partir de pós elementares de titânio, silício e boro, processados por moagem de alta energia em moinho planetário, com rotação de 200 rpm, razão massa/bola de 1:20 e tempos de moagem de 4 e 8 horas, visando a homogeneização da mistura. Após a moagem, os pós foram compactados sob diferentes cargas e submetidos à sinterização a 1250 °C por 4 horas, condição definida com base em análises térmicas diferenciais e termogravimétricas, que indicaram a ocorrência das principais transformações microestruturais nessa faixa de temperatura. A caracterização dos materiais foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia, difração de raios X, análises granulométricas, ensaios de densidade e porosidade pelo método de Arquimedes, microdureza Vickers, nanoindentação para determinação do módulo de elasticidade e ensaios de molhabilidade. Os resultados mostraram que, após 4 horas de moagem de alta energia, ambas as ligas apresentaram distribuição de tamanho de partículas predominantemente unimodal, com maior concentração em torno de 50 µm, indicando que a mistura mecânica foi o mecanismo dominante nessa etapa do processamento. Para a liga Ti-6Si-3B, o maior teor de elementos secundários favoreceu uma distribuição granulométrica mais estreita, evidenciando maior eficiência da moagem. O aumento do tempo de moagem para 8 horas resultou em tendência à aglomeração das partículas e maior dispersão dos tamanhos, comportamento atribuído à elevada fração de titânio dúctil associada à alta energia empregada, favorecendo a soldagem a frio. As análises de difração de raios X após a moagem indicaram predominância da fase α -Ti, com deslocamento e alargamento dos picos à medida que aumentaram o teor de Si e B e o tempo de moagem, evidenciando a introdução de tensões na rede cristalina e a eficácia da mistura mecânica. Após a compactação e sinterização, as densidades das ligas variaram entre aproximadamente 3,37 e 3,94 g/cm³, enquanto a porosidade aparente situou-se entre 11 e 24%, valores típicos de materiais à base de titânio obtidos por metalurgia do pó. Verificou-se que maiores tempos de moagem e maiores cargas de compactação promoveram redução da porosidade e aumento da densidade, em função do melhor empacotamento das partículas e da redução do volume de vazios. As análises de difração de raios X das amostras sinterizadas revelaram a formação de fases intermetálicas como Ti₆Si₂B e TiB, além da matriz de titânio sólido-solução, sendo a fase TiB mais pronunciada na liga Ti-6Si-3B devido ao maior teor de boro. Os ensaios de microdureza indicaram valores médios entre aproximadamente 400 e 720 HV, com aumento significativo da

dureza para a liga Ti-6Si-3B, refletindo a maior fração de fases duras presentes. Os resultados de nanoindentação mostraram módulos de elasticidade compatíveis com ligas Ti-Si-B reportadas na literatura, com dispersão associada à heterogeneidade microestrutural e à porosidade residual inerente ao processo de metalurgia do pó. Os ensaios de molhabilidade indicaram comportamento hidrofílico para todas as composições analisadas. De forma geral, os resultados demonstram que as ligas Ti-Si-B de baixo teor, produzidas por moagem de alta energia e metalurgia do pó, apresentam microestruturas homogêneas e propriedades mecânicas adequadas para aplicações em ambientes severos, destacando a importância do controle criterioso dos parâmetros de processamento na obtenção de materiais com desempenho otimizado.

Palavras-chave: Ligas de Titânio; Moagem de Alta Energia; Metalurgia do Pó; Microestrutura.

EFFECT OF HIGH-ENERGY MILLING TIME AND COMPACTION LOAD ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti-Si-B ALLOYS PRODUCED BY POWDER METALLURGY

ABSTRACT

Titanium alloys are widely used in advanced technological applications due to their high specific mechanical strength, low density, and excellent corrosion resistance, making them particularly attractive for the aerospace, biomedical, chemical, and energy sectors. The controlled addition of alloying elements allows tailoring of their properties and significantly expands their range of applications. In this context, silicon (Si) and boron (B) stand out for their pronounced influence on the microstructure and mechanical behavior of titanium, promoting increased hardness, wear resistance, thermal stability, and grain refinement. The combined addition of these elements results in Ti-Si-B alloys with more homogeneous microstructures and superior performance under severe service conditions. The objective of this doctoral research was to investigate the influence of high-energy milling time and compaction load on the microstructure, densification, porosity, and mechanical properties of Ti-2Si-1B and Ti-6Si-3B alloys produced by powder metallurgy. The alloys were synthesized from elemental titanium, silicon, and boron powders processed by high-energy milling in a planetary mill at a rotational speed of 200 rpm, using a ball-to-powder mass ratio of 1:20 and milling times of 4 and 8 hours to promote homogeneous mixing. After milling, the powders were compacted under different loads and sintered at 1250 °C for 4 hours, a condition established based on differential thermal and thermogravimetric analyses, which indicated the occurrence of the main microstructural transformations within this temperature range. Material characterization was performed using scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, particle size analysis, density and porosity measurements by the Archimedes method, Vickers microhardness testing, nanoindentation for elastic modulus determination, and wettability tests. The results showed that after 4 hours of high-energy milling, both alloys exhibited a predominantly unimodal particle size distribution, with a higher concentration around 50 μm , indicating that mechanical mixing was the dominant mechanism during this processing stage. For the Ti-6Si-3B alloy, the higher content of secondary elements led to a narrower particle size distribution, demonstrating increased milling efficiency. Increasing the milling time to 8 hours resulted in a tendency toward particle agglomeration and broader size distributions, attributed to the high fraction of ductile titanium combined with the high energy input, which favored cold welding. X-ray diffraction analyses revealed the predominance of the α -Ti phase after milling and the formation of intermetallic phases such as $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ and TiB after sintering, with TiB being more pronounced in the Ti-6Si-3B alloy. The sintered densities ranged from approximately 3.37 to 3.94 g/cm³, with apparent porosity between 11% and 24%. Mechanical testing indicated microhardness values between 400 and 720 HV and elastic moduli consistent with values reported in the literature. Overall, the results demonstrate that low-alloy Ti-Si-B systems produced by high-energy milling and powder metallurgy exhibit homogeneous microstructures and mechanical properties suitable for applications in severe environments, highlighting the importance of careful control of processing parameters.

Keywords: Titanium Alloys; High-Energy Milling; Powder Metallurgy; Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de biomateriais ortopédicos em ligas de Titânio: (a) pino para fixação de fratura, (b) haste femoral, (c) prótese total de joelho, (d) placa ortopédica

Figura 2. Micrografias típicas das fases presentes em ligas Ti-Si-B (por fusão)

Figura 3. Fluxograma esquemático

Figura 4. Etapas do processo de sinterização do Ti-Si-B

Figura 5. Ilustração esquemática das análises de porosidade superficial por MO

Figura 6. Nanoindentador - Anton Paar – Hit 300 – UNIFEI

Figura 7. Micrografia (MEV) dos pós de Titânio puro conforme recebido. Aumento de 200x

Figura 8. Imagens de MEV. (a) Aumento de 1000x; (b) aumento de 2000x

Figura 9. Variação do tamanho de partículas (ti puro)

Figura 10. Boro e Silício, no estado inicial, antes da moagem

Figura 11. Difratoograma de raios X do Titânio puro, conforme recebido

Figura 12. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-2Si-1B após 4h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição

Figura 13. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-6Si-3B após 4h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição

Figura 14. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-2Si-1B após 8h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição

Figura 15. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-6Si-3B após 8h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição

Figura 16. EDS das ligas (a) Ti-2Si-1B e (b) Ti-6Si-3B, após MAE

Figura 17. DRX do Titânio e das composições em pó de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após MAE

Figura 18. a) Ti-2Si-1B (4h de MAE); b) Ti-6Si-3B (4h de MAE); c) Ti-2Si-1B (8h de MAE); d) Ti-6Si-3B (8h de MAE); e) Ti (puro)

Figura 19. Ti-puro, Ti-2Si-1B, Ti-6Si-3B e a influência do tempo de MAE

Figura 20. Análise Térmica (DTA/TG) do Ti-Si-B em pó, após MAE.

Figura 21. Caracterização dos poros superficiais representados pelas áreas pintadas em vermelho. Análises de MO com aumento de 50x. a) Ti-2Si-1B [4h-1.0t]; b) Ti-2Si-1B [4h-1.5t] c) Ti-2Si-1B [4h-2.0t]; d) Ti-6Si-3B [4h-1.0t] e) Ti-6Si-3B [4h-1.5t]; f) Ti-6Si-3B [4h-

2.0t]; g) Ti-2Si-1B [8h-1.0t] h) Ti-2Si-1B [8h-1.5t] i) Ti-2Si-1B [8h-2.0t] j) Ti-6Si-3B [8h-1.0t]; k) Ti-6Si-3B [8h-1.5t]; l) Ti-6Si-3B [8h-2.0t]

Figura 22. DRX das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B após (a) 4 horas de MAE e (b) 8 horas de MAE, compactações de distintas (1.0t, 1.5t e 2.0t) e posterior sinterização (1250 C°/4h)

Figura 23. Valor médio da medida de microdureza para Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B

Figura 24. Microdurezas das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, que foram processadas durante (a) 4 horas de MAE e (b) 8 horas de MAE, com as respectivas compactações

Figura 25. Micrografia por MEV das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, derivadas do processo MP, com 4h de MAE e Sinterização em 1250°C durante 4h. a) Ti-2Si-1B_1.0t; b) Ti-2Si-1B_1.5t; c) Ti-2Si-1B_2.0t; d) Ti-6Si-3B_1.0t; e) Ti-6Si-3B_1.5t; f) Ti-6Si-3B_2.0t. Aumentos de 2000x

Figura 26. Micrografia por MEV das ligas de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, derivadas do processo MP, com 8h de MAE e Sinterização em 1250°C durante 4h. a) Ti-2Si-1B_1.0t; b) Ti-2Si-1B_1.5t; c) Ti-2Si-1B_2.0t; d) Ti-6Si-3B_1.0t; e) Ti-6Si-3B_1.5t; f) Ti-6Si-3B_2.0t. Aumentos de 2000x

Figura 27. EDS das ligas (a) Ti-6Si-3B e (b) Ti-2Si-1B, após MAE.

Figura 28. Fotografias das gotas sêssies nas ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B

Figura 29. Gráfico dos valores médios dos Módulos de Elasticidade (GPa) aferidos nas ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B referente às 12 condições distintas em estudo

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de Ti, Si e B (% atômica) medidos por WDS nas fases da liga Ti-Si-B

Tabela 2: Teores de Si (% atômica) medidos via EDS das fases presentes na liga Ti-Si-B

Tabela 3: Características dos materiais conforme recebido

Tabela 4: Rendimento das duas misturas de Ti-Si-B após MAE de 4 e 8 horas

Tabela 5: Distâncias interplanares calculadas (ti-puro) em relação a Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B após MAE

Tabela 6: Densidade a verde do Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B

Tabela 7: Densidade e Porosidade por Arquimedes das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B

Tabela 8: Porosidade Superficial e Tamanho Médio de Poros

Tabela 9: Referente aos ângulos de contato entre superfície e gota (molhabilidade)

Tabela 10: Módulo de Elasticidade (EIT) obtido por nanoindentação (método de Oliver-Pharr)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	3
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
3.1	O elemento Titânio	4
3.2	Titânio e suas ligas.....	5
3.3	Aplicações das ligas de Titânio na área da saúde	6
3.4	Microestrutura e Tratamentos Térmicos das ligas de Titânio	8
3.4.1	As tradicionais ligas de Titânio	8
3.4.2	Ligas TiSi	100
3.4.3	Ligas TiB	11
3.4.4	Ligas Ti-Si-B	11
3.5	Porosidade típica do Titânio e sua influência na biocompatibilidade	16
3.6	A Molhabilidade	16
3.7	Ensaio de Nanoindentação (Módulo de Elasticidade).....	17
3.8	Propriedades Mecânicas de ligas Ti-Si-B via fusão convencional	18
3.9	O Titânio por metalurgia do pó (MP)	19
3.9.1	Metalurgia do Pó.....	19
3.9.2	O processo	19
3.9.3	Caracterização do pó	200
3.9.4	Liga/Mistura Mecânica (Mechanical Alloying – MA)	21
3.9.4.1	Processos baseados em moinhos de alta energia	20
3.9.4.2	Matéria-prima.....	21
3.9.4.3	Moinho de Alta Energia	22
3.9.4.4	Etapas do processo de moagem.....	24
3.9.4.5	Moagem baseada em pós Ti-Si-B	26

3.10 Prensagem	26
3.11 Sinterização	27
3.11.1 Definição	27
3.11.2 Energia de Ativação	28
3.11.3 A redução da Energia Livre	28
3.11.4 Difusão: Lei de Fick	29
3.11.4.1 Difusão em estado estacionário	29
3.11.4.2 Difusão em estado não estacionário	29
3.11.5 Sinterização com fase sólida (SFS)	29
3.12 Estudo de casos	30
3.12.1 Compactações aplicadas as ligas de Titânio	30
4 METODOLOGIA	31
4.1 Fluxograma	31
4.2 Materiais	32
4.3 Caracterização dos pós recebidos (MEV/DRX)	32
4.4 Pesagem	33
4.5 Moagem de Alta Energia - MAE	33
4.6 Analisando possíveis transformações em MAE:	34
4.7 Análise de DTA/TG	34
4.8 Prensagem (Prensa Uniaxial)	34
4.9 Sinterização	35
4.10 Caracterização das ligas (Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B)	36
4.10.1 Análises de microscopia (MO/MEV)	36
4.10.2 Difração de Raios X (DRX) nos CPs	37
4.10.3 Densidade (por Arquimedes)	37
4.10.4 Porosidade (por Arquimedes)	38
4.10.5 Cálculo da porosidade por análise de MO	38
4.10.6 Ensaio de Microdureza	39

4.10.7	Molhabilidade	39
4.10.8	Módulo de Elasticidade	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Análise de MEV dos pós de Titânio puro, conforme recebido:.....	41
5.2	Boro e Silício, conforme recebido	42
5.3	Análise de DRX do Titânio puro.....	43
5.4	Caracterização das composições em pó de Ti-Si-B após MAE	44
5.5	Análises de MEV, EDS e Ensaio de Granulometria com as composições de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após MAE	44
5.6	Análise de DRX das composições de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após MAE.....	49
5.7	DTA/TG.....	52
5.8	Densidade a verde (calculada).....	53
5.9	Densidade/Porosidade (Arquimedes)	53
5.10	Porosidade superficial e tamanho de poro (por análise de MO).....	55
5.11	Análise de DRX das amostras de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após compactação e sinterização.....	57
5.12	Microdureza.....	60
5.13	MEV/EDS.....	62
5.14	Ensaio de Molhabilidade.....	67
5.15	Módulo de Elasticidade.....	70
6	CONCLUSÃO	73
7	TRABALHOS FUTUROS	74

8 APÊNDICE.....	75
9 ANEXO	78
10 BIBLIOGRAFIA	79

1 INTRODUÇÃO

As ligas de Titânio são amplamente utilizadas na indústria moderna devido à sua elevada resistência mecânica, baixo peso e excelente resistência à corrosão. Elas são aplicadas na indústria aeroespacial, em estruturas de aeronaves e motores, na área biomédica, em implantes e próteses, na indústria química e petroquímica, em reatores e trocadores de calor, além dos setores naval, automotivo e de defesa. O Titânio é escolhido porque combina alta durabilidade com leveza, suporta ambientes agressivos, altas temperaturas e esforços mecânicos, e apresenta biocompatibilidade com o corpo humano. Essas características permitem maior eficiência, segurança, vida útil prolongada dos componentes e redução de custos de manutenção em aplicações críticas, especialmente em projetos que exigem confiabilidade estrutural e desempenho superior contínuo em longo prazo (KACSÓ, A.-B.; MATEKOVITS; PETER, 2026)(KACSÓ, A. B.; PETER, 2025).

A sílica e o bório apresentam propriedades fundamentais quando incorporados às ligas metálicas. A sílica contribui para o aumento da dureza, da resistência ao desgaste e da estabilidade térmica, além de favorecer a formação de fases intermetálicas estáveis. O bório, por sua vez, atua como refinador de grão, melhorando a resistência mecânica, a tenacidade e o comportamento em altas temperaturas. Quando adicionados ao Titânio, sílica e bório promovem microestruturas mais homogêneas, maior resistência à oxidação e melhor desempenho mecânico. Essas ligas são utilizadas em aplicações avançadas que exigem elevada durabilidade, estabilidade química e excelente desempenho estrutural sob condições severas de temperatura, esforço mecânico e ambientes agressivos (FERNANDES *et al.*, 2012; SZYMCZAK *et al.*, 2025).

As ligas Titânio-silício-boro podem ser obtidas por diferentes rotas de processamento, escolhidas conforme a composição desejada e o controle microestrutural requerido. Entre as principais rotas estão a metalurgia do pó, com mistura de pós elementares ou pré-ligados seguida de compactação e sinterização, a fusão por arco elétrico ou indução sob atmosfera controlada, e a liga mecânica por moagem de alta energia. Processos avançados, como sinterização por plasma (SPS), também são utilizados para melhorar densificação e homogeneidade. Tratamentos térmicos posteriores permitem ajustar fases, refinar grãos e otimizar propriedades mecânicas e térmicas. Diversos estudos demonstram que as ligas Ti-Si-B podem ser produzidas por múltiplas rotas de processamento, incluindo fusão por arco,

metalurgia do pó e liga mecânica por moagem de alta energia. A escolha da rota influencia diretamente a formação de fases, a homogeneidade microestrutural e o refinamento de grãos. Processos de consolidação, como sinterização convencional ou por plasma (SPS), são empregados para aumentar a densificação. Tratamentos térmicos posteriores permitem o ajuste fino das propriedades mecânicas e térmicas (CANDIOTO *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2025; FIORIN *et al.*, 2020; MONISHA *et al.*, 2022).

Com foco em sustentabilidade a manufatura aditiva tem se mostrado uma rota viável para a produção de ligas ternárias contendo metal, silício e boro, conforme demonstrado em estudos com ligas do sistema Mo–Si–B processadas por laser powder bed fusion. Esses trabalhos evidenciam que é possível obter componentes densos, com microestrutura controlada e geometrias complexas, além de redução significativa de desperdício de material. Os resultados indicam que sistemas metal–Si–B apresentam boa processabilidade por técnicas de fabricação aditiva, reforçando o potencial de aplicação dessas tecnologias também para ligas Ti–Si–B, especialmente em contextos que demandam sustentabilidade, eficiência produtiva e reciclagem de pós metálicos (FICHTNER *et al.*, 2021).

Entretanto, a moagem de alta energia se apresenta como a mais indicada rota de processamento para ligas Titânio –sílica–boro, pois promove mistura homogênea, refinamento extremo de grãos e elevada reatividade sólida. Esse processo facilita a formação controlada de fases nas composições Ti–2Si–1B e Ti–6Si–3B, assegurando propriedades mecânicas superiores e microestrutura uniforme (FERNANDES *et al.*, 2007)(SANTOS *et al.*, 2025).

Deste modo, o presente trabalho propõe a obtenção de duas ligas Ti–Si–B por meio da Moagem de Alta Energia, como alternativa à rota convencional de fusão, com o objetivo de realizar a caracterização física e mecânica do material e investigar o controle de porosidade a partir da variação das cargas aplicadas. As composições Ti–2Si–1B e Ti–6Si–3B, quando processadas por MAE, serão analisadas quanto à dureza, ao módulo de elasticidade, às propriedades hidrofílicas, relacionadas à capacidade de absorção de água, e a outros parâmetros associados à distribuição, ao tamanho e à fração de poros presentes no material.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar de forma sistemática a influência do tempo de moagem de alta energia e da carga de compactação sobre a microestrutura, a densificação, a porosidade e as propriedades mecânicas de ligas Ti–Si–B de baixo teor, especificamente nas composições Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, produzidas por metalurgia do pó, visando estabelecer correlações entre os parâmetros de processamento e o desempenho final do material.

Objetivos Específicos

1. Produzir as ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B por meio de moagem de alta energia, variando o tempo de moagem (4 h e 8 h), e posterior compactação e sinterização, utilizando parâmetros controlados de processamento.
2. Avaliar o efeito do tempo de moagem de alta energia sobre a homogeneização dos pós, a morfologia das partículas e a distribuição granulométrica das ligas estudadas.
3. Investigar a influência da carga de compactação na densidade a verde, na densificação após sinterização e na porosidade aparente e superficial dos corpos de prova.
4. Caracterizar a microestrutura das ligas sinterizadas, identificando as fases cristalinas presentes e avaliando a formação de fases intermetálicas, como TiB e Ti₆Si₂B, em função dos parâmetros de processamento.
5. Correlacionar os parâmetros de moagem e compactação com as transformações microestruturais observadas após a sinterização, por meio de técnicas de microscopia e difração de raios X.
6. Determinar as propriedades mecânicas das ligas, incluindo microdureza e módulo de elasticidade, analisando a influência da composição química, do tempo de moagem e da porosidade residual.
7. Avaliar o comportamento de molhabilidade das ligas Ti–Si–B sinterizadas, relacionando-o com a microestrutura, a porosidade superficial e os parâmetros de compactação.
8. Identificar condições de processamento mais adequadas para a obtenção de ligas Ti–Si–B com microestruturas homogêneas, menor porosidade e propriedades mecânicas compatíveis com aplicações em ambientes severos.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 O elemento Titânio

O Titânio é comumente empregado junto a elementos como: ferro, alumínio, molibdênio e vanádio, pois estes auxiliam no aumento da resistência mecânica das ligas Ti.. Casos comuns são vistos na indústria aeroespacial (LIU *et al.*, 2026).

As propriedades físicas/químicas do Titânio são similares às do zircônio, propriedades inerentes com relação à localização destes elementos na Tabela Periódica - mesmo número de valência e grupo da Tabela. Isso faz com que ligas contendo Titânio sejam comparadas às de zircônio, principalmente em ligas ortopédicas (KACSÓ, A. B.; PETER, 2025)

As propriedades do Titânio com maior relevância são:

- ❖ Resistência à corrosão (equivalente à da platina)
- ❖ Maior relação densidade/força, dentre os elementos químicos.
- ❖ Elevado ponto de fusão (1668°C).
- ❖ Baixa condutividade térmica.
- ❖ Alta resistência a ataques químicos.
- ❖ Oferece ductilidade na ausência de oxigênio.

Ao optar pelo Titânio e suas ligas, objetiva-se características de boa resistência mecânica, semelhante ao que se vê nas ligas tão conhecidas de ferro. A vantagem de se trabalhar com ligas de Titânio está no fato de que estas são aproximadamente 45% mais leve (densidade de aproximadamente 4,54 g/cm³) que aquelas convencionais baseadas em ferro - cuja densidade é de 7,87g/cm³ (KOLAWOLE *et al.*, 2020).

Com relação as propriedades químicas do Titânio, o mesmo é muito reativo, sendo – em muitos momentos – prejudicial para alguns processos. Esse metal interage facilmente com gases atmosféricos nitrogênio e oxigênio, por exemplo, permitindo a dissolução destes no metal líquido ou sólido em temperaturas logo acima de 400°C, tendo por consequência a perda de ductilidade desse metal (DENG *et al.*, 2020).

3.2 Titânio e suas ligas

Existem em torno de cinquenta ligas de Titânio conhecidas atualmente, mas apenas algumas estão disponíveis no mercado. A ASTM, por exemplo, reconhece trinta e uma ligas comercialmente puras e as classifica na escala de 1 a 4, dependendo da diferença de resistência à tensão e o nível de oxigênio contido nelas. Quanto maior o nível, maior a resistência (menos dúctil) e maior a concentração de oxigênio destas ligas (KACSÓ, A. B.; PETER, 2025; MUKHIL AZHAGAN *et al.*, 2019).

Cada liga é avaliada segundo suas aplicações específicas, seja pela sua ductilidade, força, dureza, resistividade elétrica, fluência, resistência à corrosão para determinadas condições e as combinações entre estas propriedades. Ligas de Titânio são muito conhecidas por atender aos padrões militares, sendo assim possuem nomenclaturas e especificações (normas) de cada país determinando seu uso nos diversos setores da indústria aeroespacial, militar, médico-militar e demais usos industriais. Outros projetos incluem também as ligas de Titânio trabalháveis em altas temperaturas para aplicações aeroespaciais (CAHN *et al.*, 2008).

Em termos de fabricação, caso seja necessário a utilização da soldagem em ligas de Titânio, a solda deve ser realizada em *atmosfera inerte* (argônio ou hélio), pois certamente haverá contaminação atmosférica (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio) caso essa condição não seja respeitada. Uma outra contaminação conhecida para este tipo de solda pode ocorrer através do nióbio (caso este esteja presente), uma vez que pode haver perda de ductilidade diminuindo a integridade da junta, levando a falha do material por fratura frágil (PEREIRA, 2015).

Com relação ao Titânio comercialmente puro (chapas, lâminas) os processos devem ser realizados cuidadosamente levando em consideração que o produto puro possui memória de forma, ou seja, este produto pode lembrar sua forma original de modo que, após ser deformado, pode retornar ao formato anterior ao sofrer aquecimento (SZYMCZAK *et al.*, 2025).

Por fim, o Titânio e suas ligas oxidam imediatamente após a exposição no ar, reagindo com o oxigênio puro na temperatura de 610 °C produzindo o dióxido de Titânio. Na temperatura de 1200 °C o Titânio também apresenta uma grande oxidação em meio ao ar atmosférico (LI, X. *et al.*, 2025).

No entanto, se o Titânio entra em contato com um ambiente úmido de ar/água e, dependendo das condições, ele reage lentamente, através de um processo chamado “passivação” e a superfície dos óxidos gerados protege mais o volume da oxidação. Quando há esta reação, este tem uma camada de proteção de 1 a 2 nm, mas sua

camada aumenta lentamente, podendo chegar até a 25 nm, durante quatro anos. Por isso, diz que o Titânio é muito resistente a corrosão em água do mar e em soluções aquosas de cloretos, em temperatura ambiente. A maior parte das ligas é resistente a uma grande variedade de meios oxidantes como HNO_3 e agentes redutores como HCl e H_2SO_4 diluídos (ZHANG *et al.*, 2013).

Por fim, o Titânio apresenta vantagens também para o uso clínico, uma vez que o mesmo possui baixa condutividade elétrica - por apresentar uma camada de óxido natural - isolando/impedindo possíveis toxidades ao organismo (CAHN *et al.*, 2008).

3.3 Aplicações das ligas de Titânio na área da saúde

Existem diversos tipos de produtos disponíveis, no mercado, para implantes ortopédicos, tais como: pinos, parafusos, hastes, próteses e/ou placas de fixação (como podem ser vistos na Figura 1). Geralmente, os metais são os materiais mais utilizados para tais fins, seja para estabilizar uma fratura óssea ou mesmo substituir o tecido duro (FITA *et al.*, 2025; GEETHA *et al.*, 2009).

Figura 1. Exemplos de biomateriais ortopédicos em ligas de Titânio: (a) pino para fixação de fratura, (b) haste femoral, (c) prótese total de joelho, (d) placa ortopédica



Fonte: Geetha, 2009.

No entanto, os biomateriais ortopédicos podem surgir das quatro classes de materiais, a saber: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos, de acordo com as propriedades exigidas para uma dada aplicação.

Polímeros geralmente apresentam baixa resistência mecânica e boa elasticidade associadas à baixa densidade; sendo ainda, fáceis de processar. Em geral, são aplicados na

produção de tendões artificiais e mais recentemente como parafusos absorvíveis embora muito recentemente uma nova tendência observada seja o seu uso como parafuso absorvível em fratura óssea de pequena extensão.

Com relação aos metais, o aço inoxidável, as ligas Co-Cr-Mo, o Ti-6Al-4V e demais ligas de Titânio, por suportarem grandes níveis de tensões, são muito utilizados na fixação ortopédica. Em contrapartida, alguns destes são altamente corrosivos em meio fisiológico e/ou apresentam elevado módulo de elasticidade – que podem levar ao fenômeno conhecido como: “stress-shielding” ou remodelação/redução da densidade óssea. Estudos mostram que esse fenômeno leva a redução da densidade do osso, uma vez que o implante diminui o esforço necessário sobre este mesmo osso, desestimulando a remodelação contínua necessária para manter a massa óssea (GEETHA *et al.*, 2009; KACSÓ, A. B.; PETER, 2025).

Um recurso que tem sido utilizado para minimizar o “stress” causado pelos implantes é a produção das ligas de Titânio com alta porosidade, através da técnica de metalurgia do pó. Dessa forma, além de se ter uma maior biocompatibilidade – devido aos poros – e boa relação resistência reduzir-se-á o módulo de elasticidade (**E**) dessas ligas - um dos maiores obstáculos aos implantes.

O Titânio poroso, por exemplo, além da boa compatibilidade com tecidos vizinhos (aumentando a vida útil do material) é muito utilizado na fixação de ossos. Isso porque, a superfície porosa do metal contribui para a formação de uma ligação estrutural e funcional entre o osso e o implante (BRINEMARK *et al.*, 1999).

Verificou-se, recentemente, que a liga Ti-10Si-5B apresenta biocompatibilidade e integração óssea superiores às aquelas apresentadas pelo Titânio puro (FIORIN *et al.*, 2020).

Por outro lado, deve-se ter atenção em relação às camadas de óxido, que aumentam a resistência à corrosão da superfície. Essas camadas de passivação, em algumas circunstâncias, podem produzir condições favoráveis à corrosão acelerada e à falha por trinca em consequência dessa corrosão (LI, Y.; ZHOU; HE, 2023).

Já em relação às ligas Ti-Si-B, deve-se ressaltar que o composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ apresenta coeficientes de expansão térmica próximos aos do Titânio puro, o que minimiza a tensão interna residual decorrente da variação da temperatura em microestruturas com Ti+ $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$. Além disso, a adição do boro aumenta a resistência à oxidação quando comparado com as ligas binárias. Contudo, não foram encontradas na literatura, até o momento, muitas informações sobre as propriedades físicas e mecânicas das ligas Ti-Si-B (COSTA, 2022).

No caso de implantes ortopédicos, vários estudos envolvendo ligas de Titânio baseadas em soluções sólidas substitucionais e com superiores características de biocompatibilidade do que a liga Ti-6Al-4V têm sido realizados. Entretanto, alguns materiais apresentam uma resistência ao desgaste limitada se comparados com ligas Co-Cr-Mo, que são constituídas por microestruturas do tipo metal-intermetálico e, nesse contexto, as ligas Ti-Si-B apresentam melhor potencial para tais aplicações (VENKATESH; PILCHAK, 2024).

O comportamento ideal para ligas destinadas a próteses é determinado pelo maior limite de resistência à tração/compressão e menor módulo de elasticidade, a fim de que possa suportar os impactos aos quais o osso é submetido. Dentre essas propriedades citadas, a biocompatibilidade é a mais complexa de ser tratada de forma experimental.

Por fim, deve-se mencionar que a porosidade dos implantes tem relação direta com a biocompatibilidade desses materiais implantados. A estabilidade interfacial entre o tecido ósseo e a prótese pode ser melhorada com uma quantidade favorável de poros contidos no implante. Em acréscimo, os poros proporcionam o abastecimento sanguíneo sobre a superfície do implante, favorecendo o crescimento de células osteoblastos (células que sintetizam componentes orgânicos da matriz óssea) melhorando a biocompatibilidade.

É por esses e outros fatores, que a técnica da metalurgia do pó (MP) favorece o desenvolvimento das ligas de Titânio com o atrativo de um baixo custo, alta produtividade e propriedades favoráveis, ao uso clínico, a longo prazo, controlando assim, a porosidade, a oxidação, entre outros aspectos, melhorando a osseointegração dos implantes e se apresentando como um processo alternativo muito eficiente (FITA *et al.*, 2025; GEETHA *et al.*, 2009).

3.4 Microestrutura e Tratamentos Térmicos das ligas de Titânio

3.4.1 As tradicionais ligas de Titânio

As ligas de Titânio são classificadas em ligas α , ligas $\alpha+\beta$ e ligas β . Semelhantemente ao aço, o Titânio também é alotrópico, pois apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), fase α , quando é aquecido até cerca 880/882°C e, depois, se transforma em cúbica de corpo centrado (CCC), constituindo o que conhecemos como fase β .

No que diz respeito a fase α , esta representa o Titânio “puro” e não possui dureza aumentada através de tratamento térmico, mas pode ter propriedades mecânicas melhoradas através de elementos (Al, Sn, Ni e Cu) estabilizadores de tal fase. O grau de pureza dessas ligas é determinado pela quantidade de oxigênio, nitrogênio e ferro contidos na mesma e essas ligas

comumente apresentam de 5-10% de fase beta na temperatura ambiente. Ligas alfa apresentam boa resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, boa tenacidade à fratura, além de serem resistentes à corrosão (ZHOU *et al.*, 2005).

Em relação a fase β , quando não é submetida a tratamento térmico, geralmente apresenta boa ductilidade e maleabilidade. Como já foi dito, essa fase é comum em altas temperaturas, todavia existem elementos que a estabilizam em temperatura ambiente através do resfriamento rápido, são eles, por exemplo: vanádio, molibdênio e tântalo. Essas ligas são de fácil processamento e apresentam módulos de elasticidade mais baixos, além da possibilidade de serem endurecidas por precipitação.

Uma liga bastante conhecida industrialmente é a Ti-6Al-4V, que consegue estabilizar cerca de 50% de cada fase (alfa e beta) em temperatura ambiente, proporcionando grande versatilidade e boas propriedades para o Titânio, uma vez que se acopla propriedades de ambas as fases. Essas ligas são conhecidas como ligas α - β .

A adição de elementos de ligas ao Titânio, em geral, altera a temperatura de transformação alotrópica. Além disso, alguns elementos podem ser classificados como α estabilizadores, β estabilizadores ou neutros. Enquanto os elementos α estabilizadores (Al, Ga, B, C, O e N) aumentam a temperatura de transformação alotrópica preferenciando a estabilização da fase α , os elementos β -estabilizadores (Nb, V, Ta e Fe) diminuem tal temperatura. Outros elementos como Zr e Sn, por não causarem efeito na temperatura alotrópica, são considerados neutras.

Ainda que fases do tipo β , das ligas de Titânio, não sejam favoráveis para baixas temperaturas, alguns processos podem conduzir a condições metaestáveis objetivando-se obter propriedades melhoradas. Nesse contexto, faz-se necessário processos como o de envelhecimento e precipitação de fases metaestáveis para que se obtenha maior resistência mecânica (GEETHA *et al.*, 2009).

A obtenção de uma elevada resistência mecânica associada ao módulo de elasticidade relativamente baixo e compatível com o sistema ósseo pode ser obtido através de otimização dos parâmetros térmicos e obtenção da quantidade ideal das fases isotérmicas.

Em relação às fases metaestáveis das ligas de Titânio, temos: α' (alfa linha), α'' (alfa duas linhas) e ω (ômega).

- A *fase ω* é constituída por uma estrutura hexagonal e é formada tanto através do recozimento a partir do campo β (em temperaturas intermediárias, denominando-se *ω -isotérmica*) como também por têmpera, em altas temperaturas, denominando-se *ω -atérmica*.
- As *fases α'* (martensita hexagonal) bem como a *fase α''* (martensita ortorrômbica) surgem através do tratamento térmico de têmpera e se diferenciam de acordo com a quantidade de estabilizadores betagênicos que a liga de Titânio possui (FERNANDES SANTOS *et al.*, 2016)

Ainda que as ligas do tipo beta sejam auspiciosas ao mercado de biomateriais sua comercialização é bastante reduzida, em consequência do alto custo e do insuficiente acervo de dados literários (FERNANDES SANTOS *et al.*, 2016).

3.4.2 Ligas TiSi

Tendo em vista a importância dos diagramas de fases para ligas metálicas e a fim de se compreender possíveis transformações alotrópicas existentes (em determinada temperatura e concentração). No diagrama de fase Ti-Si, as seguintes fases são relatadas: Ti- α (HC), Ti- β (CCC), Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂, Si (cúbico) e líquido.

Uma fase intermediária muito explorada neste diagrama é aquela determinada pelo composto intermetálico Ti₅Si₃, que possui considerável rigidez, excelente resistência à fluência e aplicações estruturais em alta temperatura, devido ao seu alto ponto de fusão e baixa densidade (4,32 g/cm³). Pode apresentar ainda uma certa resistência à oxidação (FICHTNER *et al.*, 2021).

A primeira fase a ser formada é TiSi₂, que - após ser submetida a uma série conversões - (TiSi, Ti₅Si₄) dá origem à fase composta por Ti₅Si₃, composto Ti₅Si₃ pode ser formado na matriz após a prensagem a quente junto ao composto de TiSi₂. Essa estrutura possui propriedades mecânicas e de desgaste aprimoradas. Além disso, o dissilicida de Titânio TiSi₂ possui amplas aplicações em microeletrônica por conter grande conteúdo de silício, resistividade elétrica notavelmente baixa e considerável estabilidade em alta temperatura, além de boa resistência à corrosão.

Deve-se lembrar que o aumento do teor de Si pode contribuir para o aumento da resistência à oxidação em alta temperatura.

Em resumo, sabe-se - por exemplo - que a adição controlada de silício pode diminuir a rugosidade da superfície do material, além de proporcionar um aumento de dureza e resistência elétrica deste mesmo.

3.4.3 Ligas TiB

Os compostos TiB e TiB₂ das ligas de Titânio -boro são muito duros e resistentes a choques térmicos, além de possuírem elevado ponto de fusão, boa estabilidade química e condutibilidade elétrica. O composto cristalino TiB₂ pode aumentar - em tamanho - através do próprio recozimento a vácuo, consequentemente elevando a dureza do material.

Deve-se lembrar, que grandes precipitados (primários) TiB₂ podem agir como barreira para a difusão e a obtenção de uma estrutura de equilíbrio, além de possível ocorrência da evaporação preferencial (PEREIRA, 2015).

No entanto, sabe-se que o boro pode interagir com substâncias biológicas (açúcares, polissacarídeos, adenosina 5, fosfato, ácido dehidroascórbico, piridoxina, ribofloxa e nucleotídeos de piridina) agindo como sintetizador de lignina e favorecendo a estabilidade da parede celular, o que desperta a atenção para o uso em próteses.

Em acréscimo, alguns estudos (baseados em marcadores bioquímicos) demonstraram que o boro participa do metabolismo mineral e energético corpóreo, sendo este elemento muito importante para a manutenção óssea (FIORIN *et al.*, 2020).

3.4.4 Ligas Ti-Si-B

Na década de 2000, Alfeu et al., 2020 publicaram uma série artigos explorando a liga ternária Ti-Si-B, na região delimitada de 100%Ti-30%Si-30%B. Os resultados apresentaram a existência de quatro campos primários, na região em estudo: Ti_{ss} (Ti solução sólida), TiB, Ti₅Si₃ e Ti₅Si₂B conforme exposto nas Tabelas 1e 2 (FIORIN *et al.*, 2020).

Os resultados indicaram a existência de uma fase primária ternária, com composição próxima a Ti₅Si₂B. As seguintes reações invariantes foram propostas [10]:

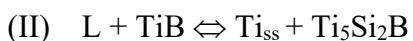
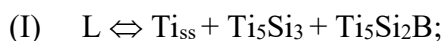


Tabela 1. Teores de Ti, Si e B (% atômica) medidos por WDS nas fases da liga Ti-Si-B

Liga N ^o	Fase	Ti	B	Si
1	Ti *	97,49 – 97,45	0,55 – 0,47	1,96 – 2,08
	TiB	44,45 – 47,82	54,94 – 51,43	0,61 – 0,75
	Ti ₅ Si ₂ B	75,77 – 70,12	9,21 – 10,20	15,02 – 19,68
8	Ti	96,40 – 96,12	0,36 – 0,30	3,24 – 3,58
	Ti ₅ Si ₂ B	67,77 – 67,59	12,51 – 12,47	19,72 – 19,95
	Ti ₅ Si ₃ *	67,50 – 67,99	0,10 – 0,01	32,40 – 32,00
12	Ti	96,74 – 96,28	0,82 - 0,78	2,44 – 2,94
	Ti ₅ Si ₂ B	66,86 – 66,29	12,49 – 12,10	20,65 – 21,61
	TiB	47,84 – 47,65	52,12 – 52,33	0,04 – 0,01
	Ti ₅ Si ₃ *	64,78 – 64,54	0,04 – 0,03	35,18 – 35,43
14	Ti	95,53 – 96,35	0,25 – 0,18	4,22 – 3,47
	Ti ₅ Si ₂ B *	64,47 – 66,03	12,92 – 11,57	22,61 – 22,40
26	Ti	94,79 – 96,64	0,77 – 0,52	4,44 – 2,84
	TiB	47,38 – 47,92	52,52 – 51,95	0,10 – 0,13
	Ti ₅ Si ₂ B	65,27 – 65,05	13,13 – 12,95	21,60 – 22,00
	Ti ₅ Si ₃	63,10 – 64,40	0,05 – 0,06	36,85 – 35,90
	TiB ₂ *	32,80 – 33,00	67,07 – 66,85	0,13 – 0,15

**Precipitação Primária*

Fonte: Fiorin et al., 2020.

Estudos posteriores mostraram que o sistema de fases baseado em Ti-Si-B, através de amostras fundidas que sofreram tratamento térmico, apresentou uma nova fase ternária próximo de 1250°C com composição Ti₆Si₂B₀₄). A seção isotérmica do sistema Ti-Si-B, para tal temperatura indicou a presença dos seguintes campos bifásicos e trifásicos (FERNANDES *et al.*, 2007):

- i) Ti + Ti₆Si₂B;
- ii) Ti₆Si₂B + Ti₅Si₃
- iii) Ti + Ti₆Si₂B + Ti₅Si₃
- iv) Ti + Ti₆Si₂B + TiB

Tabela 2. Teores de Si (% atômica) medidos via EDS das fases presentes na liga Ti-Si-B

Liga N ^o	Fase	Si	Liga N ^o	Fase	Si
1	Ti *	3,8 – 4,0	14	Ti	1,5 – 2,2
	TiB	0,4 – 0,8		Ti ₅ Si ₂ B*	21,4 – 22,1
	Ti ₅ Si ₂ B	23,8 – 24,0	15	Ti	1,7 – 2,0
2	Ti	---		Ti ₅ Si ₂ B*	21,8 – 23,2
	TiB*	---	16	Ti	1,2 – 1,5
3	Ti*	1,9 – 2,4		Ti ₅ Si ₂ B*	2,8 – 3,1
	Ti ₅ Si ₂ B	19,3 – 20,2	17	Ti	1,6 – 1,8
4	Ti*	2,4 – 3,0		Ti ₅ Si ₂ B*	23,8 – 26,4
5	Ti*	2,2 – 2,8	18	Ti	2,0 – 2,2
	Ti*	2,2 – 2,8		Ti ₅ Si ₂ B*	19,6 – 20,1
6	Ti*	3,3 – 3,7	19	Ti	2,4 – 2,7
	Ti*	3,3 – 3,7		Ti ₅ Si ₂ B*	23,0 – 23,7
7	Ti	2,4 – 2,7	20	Ti	3,1 – 3,8
	Ti ₅ Si ₃ *	35,0 – 35,4		TiB*	0,3 – 0,5
8	Ti	4,6 – 5,0	21	Ti	4,4 – 5,3
	Ti ₅ Si ₃ *	33,5 – 33,7		TiB*	0,1 – 0,2
9	Ti	2,6 – 2,9		Ti ₅ Si ₂ B	1,7 – 2,3
	Ti ₅ Si ₂ B	24,7 – 25,3	22	Ti	3,6 – 4,5
	Ti ₅ Si ₃ *	35,2 – 35,7		TiB*	0,1 – 0,3
	Ti ₅ Si ₃ *	35,2 – 35,7		Ti ₅ Si ₂ B	22,5 – 23,6
10	Ti	3,0 – 3,2	23	Ti ₅ Si ₃	34,4 – 34,7
	Ti ₅ Si ₂ B	21,7 – 22,3		Ti	1,6 – 2,0
	Ti ₅ Si ₃ *	34,0 – 34,2		TiB*	0,2 – 0,4
11	Ti	1,4 – 2,1	24	Ti ₅ Si ₂ B	22,8 – 23,4
	TiB	0,1 – 0,3		Ti	2,4 – 2,8
	Ti ₅ Si ₂ B	19,8 – 20,0		TiB*	0,2 – 0,3
12	Ti	1,5 – 2,4	25	Ti ₅ Si ₂ B	20,5 – 21,2
	TiB*	0,4 – 0,5		Ti	1,2 – 1,7
	Ti ₅ Si ₂ B	25,5 – 26,4		TiB*	0,1 – 0,3
	Ti ₅ Si ₃	35,1 – 36,1	26	Ti ₅ Si ₂ B	19,0 – 19,7
13	Ti	4,9 – 6,0		Ti	1,5 – 3,7
	TiB	0,2 – 0,4		TiB	0,3 – 0,4
	Ti ₅ Si ₂ B	20,2 – 20,8		TiB ₂ *	0,3 – 0,5
	Ti ₅ Si ₃ *	32,5 – 33,2		Ti ₅ Si ₂ B	25,9 – 26,1
	Ti ₅ Si ₃ *	32,5 – 33,2		Ti ₅ Si ₃	33,3 – 36,4

*Precipitação Primária

Fonte: Fiorin et al., 2020.

Algumas ligas Ti-Si-B, no estado bruto de solidificação e tratadas termicamente, apresentam microestruturas lamelares eutéticas. No caso das ligas Ti-Si-B solidificadas e tratadas por processo térmico, a presença de grãos equiaxiais e da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ – junto a outros fatores – podem provocar a redução da taxa de amolecimento e o aumento da resistência mecânica compressiva em altas temperaturas. Por outro lado, o composto ternário $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ pode ser formado por moagem de alta energia através de transformações do estado sólido (supersaturado) de pós de Ti-Si-B mecanicamente ligados por estruturas metaestáveis.

Sendo assim, a escolha de materiais que possuem baixos coeficientes de atrito ou a modificação da superfície de materiais (a exemplo de implantações iônicas em ligas Ti-Si-B) para o mesmo objetivo, podem aumentar a resistência ao desgaste de ligas de Titânio sujeitas a fricção sob carregamento em um meio consideravelmente corrosivo. Nesse contexto, a liga Ti-22,5Si-7,5B constituída pelas fases Ti+ $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ +TiB apresenta menores coeficientes de fricção do que a liga Ti-6Al-4V e ligas Ti+ Ti_5Si_3 . Alguns estudos ainda complementam que o aumento da quantidade de $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ eleva a resistência à oxidação desses materiais devido ao filme óxido protetor de dióxido de Titânio (TiO_2).

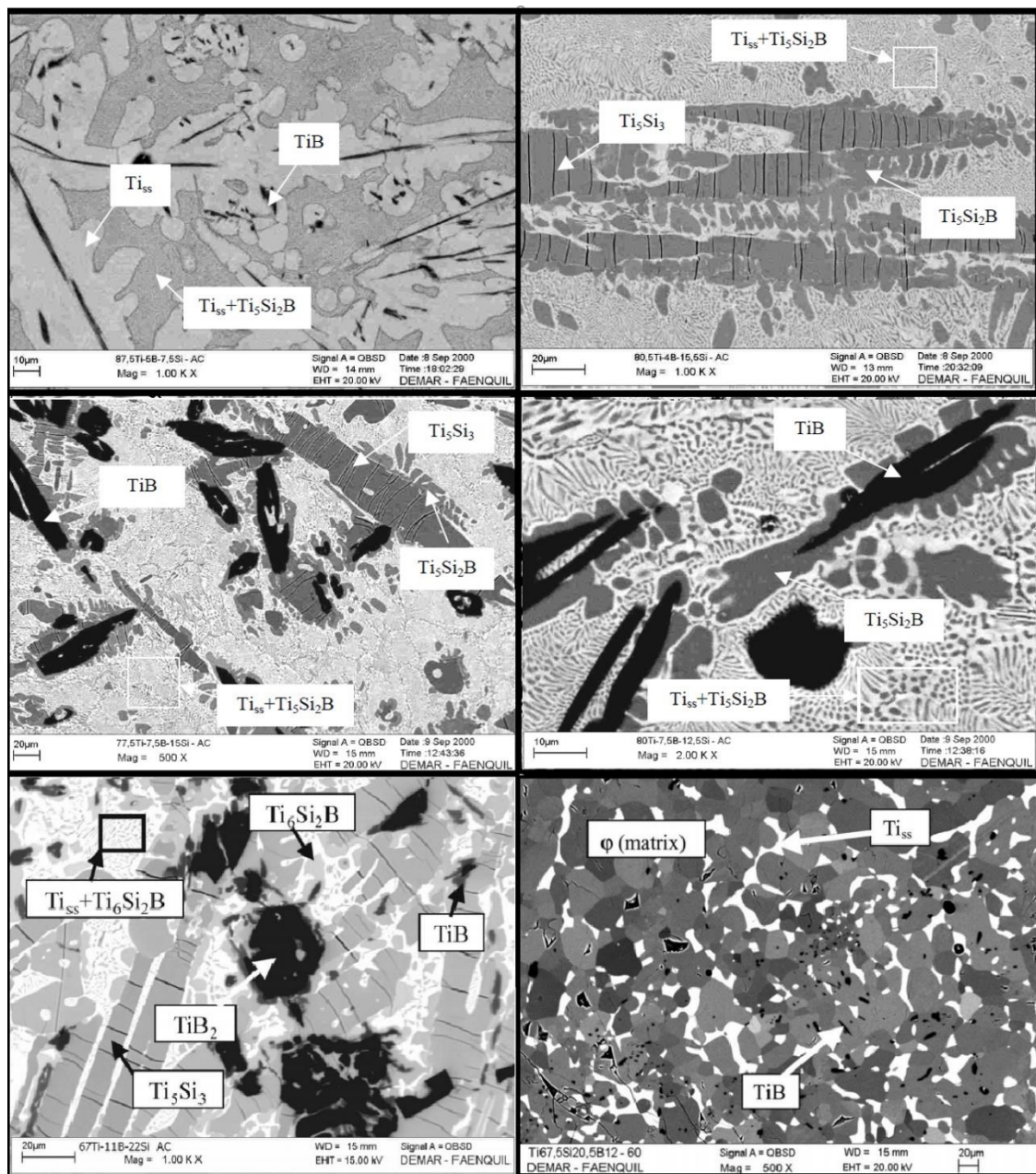
No que diz respeito ao módulo de elasticidade de ligas com mais fases, existe uma relação com a estrutura cristalina e a distância entre os átomos da rede. As características mecânicas, geralmente, são consequências das frações volumétricas dessas fases que as compõem. Com o objetivo de se alterar alguns parâmetros, deve-se adicionar elementos que estabilizam determinada fase e/ou realizar tratamentos termomecânicos subsequentes.

Por outro lado, propriedades mecânicas tais como: *resistência à tração e dureza*, são mais influenciadas pelo tamanho de grão e morfologia das fases constituintes. Uma das técnicas a fim de se obter as propriedades ideais para aplicações médicas é através do encruamento (resultado da deformação plástica a frio), além de um possível tratamento térmico - a exemplo do envelhecimento (DE ALMEIDA *et al.*, 2015).

É importante observar que ligas com alto teor de B (boro) podem, geralmente, ser trabalhadas em altas temperaturas. Alguns trabalhos demonstraram que para ligas Ti-Si-B produzidas através do processo de metalurgia do pó (moagem de alta energia), acompanhadas de tratamento térmico subsequente em torno de 1100°C durante 4h, houve o aparecimento da fase composta por $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ (semelhante ao que se observa, na Figura 2, pelo processo de fusão), muito desejada por suas características peculiares (FERNANDES *et al.*, 2007, 2012)

Uma técnica muito utilizada, em metalurgia do pó, para quebrar a condição do estado estacionário e minimizar a aderência excessiva de partículas dúctil das ligas de Titânio durante a colisão das esferas, é a utilização da operação reversa no moinho de alta energia a cada hora decorrida (KULKARNI *et al.*, 2015).

Figura 2. Micrografias típicas das fases presentes em ligas Ti-Si-B (por fusão)



Fonte: Alfeu et al., 2005.

Em acréscimo, no que diz respeito à anisotropia cristalográfica, o composto $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ apresenta menor anisotropia do que o composto Ti_5Si_3 , o que diminui as tensões internas (geradas nas interfaces do grão) resultantes do processamento térmico deste material. Portanto, para diversas aplicações - inclusive estruturais - as ligas de Ti-Si-B baseadas em $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ são mais atraentes que aquelas baseadas em Ti_5Si_3 (FIORIN *et al.*, 2020).

3.5 Porosidade típica do Titânio e sua influência na biocompatibilidade

Implantes com superfícies porosas e/ou quimicamente alteradas são alvo de pesquisas intensas. Isso porque, as características da superfície óssea (topografia, composição química, condições da interface osso-implante, presença de espaços, além da carga imposta) influenciam na fixação/compatibilidade biológica. Dentre esses fatores, os implantes com superfícies porosas têm sido mais intensamente pesquisados devido aos bons resultados de integração óssea (FITA *et al.*, 2025).

3.6 A Molhabilidade

Molhabilidade é o ensaio que analisa a capacidade de um líquido molhar a superfície de um material mediante a ação de forças de coesão e adesão. Observa-se o comportamento de uma gota líquida quando em contato com a superfície de um material. Este fenômeno é caracterizado pelo ângulo de contato. A molhabilidade aponta para o aspecto hidrofílico ou hidrofóbico de uma composição e pode ser utilizada como um dos aspectos da biocompatibilidade.

O ângulo de contato θ é definido pelas tensões interfaciais líquido/vapor (γ_{lv}), sólido/líquido (γ_{sl}), e sólido/vapor (γ_{sv}), estabelecendo o equilíbrio das forças que atuam sobre a gota (ângulo de contato de Young) (DUTA *et al.*, 2015).

A interface onde sólido, líquido e vapor coexistentes é referida como a "linha de contato trifásico" (contato tríplice). Quando o líquido se espalha na superfície, pode-se observar que o ângulo θ é agudo. Por outro lado, um grande ângulo de contato é observado quando se forma uma gota esférica sobre a superfície.

Assim, ângulos de contato inferiores a 90° indicam que o molhamento da superfície é favorável e o fluido irá se espalhar sobre uma grande área da superfície. Esse material, portanto,

é denominado hidrofílico. Por outro lado, ângulos superiores a 90° geralmente indicam que o molhamento da superfície não é favorável, de modo que as tensões no fluido irão minimizar o seu contato com a superfície formando uma gota compacta de líquido, sem muita interação com a superfície do material no qual ela foi depositada. Essa superfície é, portanto, considerada hidrofóbica (DUTA *et al.*, 2015; JIANG; SOO-GUN; SLATTERY, 1979; MIN *et al.*, 2017).

3.7 Ensaio de Nanoindentação (Módulo de Elasticidade)

A nanoindentação constitui uma técnica avançada de caracterização mecânica aplicada em escalas micro e nanométrica, amplamente utilizada para investigar propriedades mecânicas locais de materiais, como dureza e módulo de elasticidade. O ensaio baseia-se na aplicação de cargas cuidadosamente controladas por meio de um penetrador de geometria bem definida, com destaque para o penetrador do tipo Berkovich, permitindo a análise de volumes extremamente pequenos de material. Essa característica diferencia a nanoindentação dos ensaios macroscópicos tradicionais, tornando-a especialmente adequada para o estudo de materiais heterogêneos, sistemas revestidos, filmes finos e regiões específicas da microestrutura, nas quais variações locais de propriedades são relevantes.

Ao longo do ensaio de nanoindentação, é obtida de forma contínua a curva que relaciona a carga aplicada ao deslocamento do penetrador ($P-h$), registrada durante as etapas de carregamento e descarregamento. A interpretação dessa curva permite compreender a resposta mecânica do material submetido à deformação, distinguindo-se os comportamentos elástico e plástico. Em particular, a determinação do módulo de elasticidade está associada à análise do trecho inicial da curva de descarregamento, uma vez que esse segmento reflete predominantemente a recuperação elástica do material após a remoção da carga aplicada (MAIER-KIENER; KORTE-KERZEL, 2025).

O método mais amplamente utilizado para a determinação do módulo de elasticidade por nanoindentação a inclinação da curva de descarregamento é relacionada à rigidez de contato do sistema penetrador-material. A partir dessa rigidez, calcula-se o módulo de elasticidade reduzido (E_r), que leva em consideração tanto as propriedades elásticas do material ensaiado quanto as do penetrador. O módulo de elasticidade do material é então obtido a partir da relação entre o módulo reduzido, o módulo elástico e o coeficiente de Poisson do penetrador, bem como o coeficiente de Poisson do material analisado (MAIER-KIENER; KORTE-KERZEL, 2025).

Uma das principais vantagens da nanoindentação na determinação do módulo de elasticidade é a possibilidade de avaliar variações locais associadas à presença de diferentes fases, precipitados ou gradientes microestruturais. Em materiais multifásicos e heterogêneos, a técnica permite correlacionar diretamente microestrutura e propriedades elásticas locais, algo que não é acessível por métodos macroscópicos convencionais. Essa técnica é o padrão utilizado em nanoindentação para extrair elasticidade e dureza a partir da curva *carga vs deslocamento*. A rigidez do material (S) é obtida a partir da inclinação inicial da curva de descarga.

A partir da rigidez de contato obtida na etapa de descarregamento, calcula-se inicialmente o módulo reduzido (E_r), que representa a resposta elástica combinada do sistema indentador–amostra. Em seguida, o módulo de elasticidade real da amostra (E) é determinado levando-se em consideração os módulos de elasticidade e as razões de Poisson tanto do material ensaiado quanto do indentador. Em termos simples, após algumas manipulações matemáticas, a equação mais utilizada é:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Onde E_r é o módulo reduzido obtido pela análise da curva de descarregamento, E e ν correspondem, respectivamente, ao módulo de elasticidade e à razão de Poisson da amostra, enquanto E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador. No entanto, para penetradores de diamante do tipo Berkovich, valores típicos de $E_i \approx 1140\text{GPa}$ e $\nu_i \approx 0,07$ são usualmente adotados.

Entretanto, deve-se ressaltar que o módulo de elasticidade obtido por nanoindentação pode ser influenciado por fatores como profundidade de indentação, rugosidade superficial, efeitos de tamanho, acúmulo de deformação plástica, anisotropia cristalográfica e heterogeneidade microestrutural. Dessa forma, a realização de múltiplas indentações, a análise estatística adequada dos resultados e a seleção criteriosa da faixa de profundidade são fundamentais para garantir a confiabilidade e a representatividade dos valores obtidos (JIANG; SOO-GUN; SLATTERY, 1979; LIU *et al.*, 2026)

3.8 Propriedades Mecânicas de ligas Ti-Si-B via fusão convencional

Alguns trabalhos recentes demonstraram que ligas de Ti-Si-B possuem características mecânicas interessantes para possíveis utilizações como biomateriais.

As ligas 97Ti-2Si-1B, 91Ti-6Si-3B com adição de zircônia (95Ti-2Zr-2Si-1B e 89Ti-2Zr-6Si-3B) também pelo processo de fusão, os valores de dureza das ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente a 1200°C/4h, apresentaram aumento proporcional à quantidade de Si e B com variação de 237-364 HV. Os valores da tensão de escoamento e da resiliência foram aumentados com o aumento da quantidade de Si e B e a adição de 2%-at. Zr não apresentou modificações de valor. Ao contrário, do observado para as demais propriedades mecânicas, o limite de resistência à compressão e a tenacidade foram reduzidos com o aumento da quantidade de Si e B na composição química da liga. Os valores aferidos para o limite de escoamento foram: 587,37 MPa (97Ti-2Si-1B) e 575,17 MPa (91Ti-6Si-3B) (VERMA, 2020)(SANTOS *et al.*, 2025)

De acordo com Santos et al., 2025 a liga 97Ti-2Si-1B, obtida por fusão a arco apresentou módulo de elasticidade transversal na faixa de 94,8-111,2 GPa. Já os valores de microdureza Vickers foram de $260,8 \pm 9,9$ HV, enquanto que a tensão de escoamento, o limite de resistência à tração, o alongamento e a redução em área variaram de 628-713 MPa, 717-902 MPa, 7,1-11,1 % e 3,9-10,8 %, respectivamente (DE ALMEIDA *et al.*, 2014).

Esses resultados são baseados somente em ligas obtidas por processo de fusão, não sendo mencionado nenhum caso por metalurgia do pó (FERNANDES *et al.*, 2007)

3.9 O Titânio por metalurgia do pó (MP)

3.9.1 Metalurgia do Pó

Metalurgia do Pó (MP) consiste, essencialmente, na moagem ou mistura mecânica dos materiais (principalmente de metais) na forma de pós, seguida da compactação em matrizes e posterior processo térmico com temperatura pouco abaixo da fusão do material, conjunto/liga. As partículas são unidas em uma peça única forte, similar ao que seria obtido por fusão.

Os aspectos relevantes concernentes à obtenção do pó são:

- O tamanho médio das partículas do pó;
- A morfologia;
- A composição química das referidas partículas;

- As microestruturas obtidas;

3.9.2 *O processo*

Na Metalurgia do Pó, a obtenção do material em forma de pó é o ponto de partida para os demais estágios do processo, quais sejam:

- MISTURA de pós;
- COMPACTAÇÃO: Compressão da mistura resultante, com o emprego de matrizes;
- SINTERIZAÇÃO: Aquecimento do compactado resultante, de modo a produzir ligações entre as partículas e conferir resistência mecânica ao compactado;

As principais vantagens desse processo são:

- Eliminação da sucata, usinagem ou material desperdiçado;
- Baixo custo da unidade em produções em massa;
- Controle exato da composição;

Por outro lado, as desvantagens podem ser:

- Alto custo das matrizes e materiais;
- Limitações no projeto ou de materiais a serem utilizados;

3.9.3 *Caracterização do pó*

- Para a caracterização completa de um pó, é necessário a determinação precisa dos parâmetros associados ao mesmo. Sendo assim, deve-se controlar as seguintes características deste pó:
- *Tamanho/distribuição de partícula:*
- *Forma da partícula:*
- Porosidade da partícula
- *Estrutura da partícula:*
- *Superfície específica:*
- *Densidade aparente:*
- *Densidade verde*
- *Velocidade de escoamento (escoabilidade)*
- *Compressibilidade*
- *Composição química e pureza*
- *Piroforicidade*

3.9.4 Liga/Mistura Mecânica (*Mechanical Alloying – MA*)

3.9.4.1 Processos baseados em moinhos de alta energia

A Liga Mecânica ou Mistura Mecânica (MECHANICAL ALLOYING - MA) é uma técnica que produz materiais homogêneos a partir de misturas de pó elementares combinados em moinho de alta energia.

Quando dois ou mais pós, de metais puros, são moídos juntos para produzir uma solução sólida (em equilíbrio ou supersaturada) ou uma fase intermetálica/amorfa, o processo é referido como MA, isso porque, a transferência de material está envolvida. No entanto, se um metal puro ou um intermetálico for processado apenas para reduzir o tamanho da partícula (ou grão) e aumentar sua área de superfície, isso será referido como MM (MECHANICAL MILLING), uma vez que a transferência de material não está envolvida.

O processo MA, escolhido para o presente trabalho, se dá integralmente no estado sólido e, portanto, não há funcionalidade das limitações impostas pelos diagramas de fases. A vantagem de reações no estado sólido é a não necessidade de solventes nos processos, em contrapartida, a baixa reatividade – do ponto de vista cinético – deve ser compensada pelo uso de tensões mecânicas impostas em moinhos de alta energia. Esse procedimento é conhecido por “ativação mecânica” (FERNANDES *et al.*, 2012)

Na cominuição das partículas (que resulta em alterações de propriedades físico-químicas do material sólido, devido à ativação mecânica) a estrutura do material fica comumente desordenada, podendo-se estabelecer defeitos e/ou outras formas metaestáveis. Por outro lado, na maioria dos casos, moinhos convencionais de baixa energia não são apropriados. Assim, faz-se necessária a utilização de moinhos de alta energia, tais como: moinhos de esferas planetários, moinhos vibratórios e moinhos de agitação.

Podemos dizer que os componentes importantes que definem esses processos mencionados são:

- Matéria-prima;
- Moinho;
- Variáveis do processo;

3.9.4.2 *Matéria-prima*

Os pós (com alto grau de pureza) disponíveis no mercado como matéria-prima para o processo de metalurgia do pó, possuem partículas de 1 a 200 μm . Todavia, este tamanho de partícula não precisa ser muito crítico, desde que seja menor que o tamanho das esferas/bolas utilizadas no processo de moagem. Isso porque, estas partículas diminuirão exponencialmente com o tempo, atingindo valores pequenos (em escala micrométrica) após alguns minutos de moagem.

Atualmente, não é necessário se ter um pó de metal dúctil para o processo de moagem. Então, misturas em pó dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil são moídas para produzir novas ligas. Lembrando ainda, que misturas de partículas de pós-sólidos e líquidos também são moídas, nos dias atuais.

Os pós obtidos por processos MA ou MM são caracterizados pelo seu tamanho, forma, constituição, área de superfície, fase e aspectos microestruturais. Além disso, observa-se o comportamento de transformação dos pós mecanicamente ligados, no recozimento ou outros tratamentos. A medição do tamanho de cristalito e a deformação da estrutura nos pós mecanicamente ligados são muito importantes, uma vez que as características de constituição e de transformação de fase parecem ser criticamente dependentes destes.

3.9.4.3 *Moinho de Alta Energia*

Alguns termos são utilizados na literatura para designar o tratamento de partículas em pó em moinho de bolas (ou esferas) de alta energia. O grande interesse pelos moinhos de alta energia (MAE) se dá pela alta densidade de energia que o mesmo oferece, podendo ser até 10 vezes maior do que aquelas encontradas em processos convencionais.

A capacidade de operação contínua e os inúmeros parâmetros operacionais, tais como: dimensão da esfera, velocidade circunferencial, estado úmido/seco, secagem do moinho, bem como a influência processual sobre o próprio material a ser trabalhado, são fatores que tornam o processo MAE bem controlável e de alto valor agregado. Lembrando ainda, que esse processo permite a síntese de algumas ligas que não são possíveis por qualquer outra técnica.

Na cominuição das partículas através dos diversos tipos de moinhos, utiliza-se forças de tração, compressão, cisalhamento e de impacto. Um exemplo, dos modernos moinhos planetários. Deve-se escolher o equipamento mais adequado de acordo com o material a ser

moído, baseando-se principalmente na dureza deste material para evitar desgastes do equipamento. O processo de moagem por meio do moinho planetário ocorre através do choque mecânico entre os corpos moedores (esferas) e as partículas. A grande energia de pulverização, bem como o reduzido tempo operacional – durante a moagem – são resultados das forças centrífugas muito alta. Além dos processos de mistura e redução do tamanho de partícula, este moinho também atende a todas as exigências técnicas para a moagem coloidal e fornece energia suficiente para os processos de preparação mecânica das ligas. O custo do moinho planetário é significativamente menor (se comparado a alguns processos como a moagem a jato) além da perda de material ser mínima. Acrescenta-se ainda, que a homogeneização das partículas é excelente por MAE, pois a elevada área superficial dessas provoca maior interação em um tempo muito curto (MUKHIL AZHAGAN *et al.*, 2019).

Os parâmetros mais relevantes para a moagem de alta energia são: *tipos de moinho; rotação do moinho; tempo de moagem; relação massa/esferas; atmosfera de moagem e agentes controladores de processo (ACP)*. A porcentagem de carbetos acrescentada (para tempos de moagem acima de 10h), também pode apresentar elevada importância, dependendo da liga a ser processada (SANTOS *et al.*, 2025).

- Velocidade de Moagem: A energia aplicada ao processo é tanto maior, quanto maior for o módulo da velocidade rotacional. Sendo assim, a energia cinética processual aumenta de acordo com a velocidade, facilitando a difusibilidade e homogeneidade da liga. A energia só é considerada nula quando o choque entre as esferas é elástico. No entanto, deve-se lembrar que existe um valor crítico de velocidade, acima do qual, as esferas começam a centrifugar nas paredes do jarro, exercendo pouca interferência na cominuição
- Tempo de moagem: É o tempo em que se determina, normalmente, o estado de estabilidade entre fratura e soldagem a frio das partículas dos pós. Todavia, deve-se atentar ao fato de que há possibilidade de contaminação e surgimento de fases indesejáveis, ao processo, para tempos muito longos
- Razão massa/esfera: Também conhecida como “razão de carga”, é um parâmetro muito importante para definir a granulometria desejada ao material moído. Isso porque, tanto o tamanho das partículas resultantes, quanto o tempo necessário à moagem, são dependentes da energia interna oferecida pela quantidade de

colisões entre esfera/partícula e essas colisões são definidas por essa razão de carga

- Atmosfera de moagem: A contaminação por nitrogênio, que é o elemento mais comum na atmosfera, produz nitretos. Em relação ao oxigênio – pela alta concentração intersticial – sua contaminação pode gerar crescimento de grão e esse efeito é denominado “arrastamento do soluto”. Assim, por consenso, a moagem de alta energia (MAE) é realizada em recipientes preenchidos com gases inertes, tais como: argônio e hélio; ou ainda com a utilização do sistema a vácuo
- Outros fatores: O tipo de moinho exerce influência no processo devido a sua capacidade de rotação e energia oferecida; já o uso de ACPs (muitas vezes para evitar aglomeração) é muito restrito ao tipo de liga que será processada; por fim, no que diz respeito à contaminação, a responsabilidade maior está sobre a atmosfera e os elementos nitrogênio e oxigênio, mas a interação com as paredes do jarro, a exemplo de contaminação pelo elemento ferro (que se desprega e interage no processo com a utilização de jarros inoxidáveis) também não pode ser desprezada.

3.9.4.4 Etapas do processo de moagem

Durante a moagem, as partículas de pó são repetidamente achatadas em alta energia, fraturadas e soldadas a frio. Sempre que duas esferas de aço se colidem, certa quantidade de pó fica presa entre elas. Os principais atributos da liga mecânica (MA) podem ser resumidos assim (FERNANDES *et al.*, 2012):

- Produção de uma dispersão fina de partículas de segunda fase;
- Extensão dos limites de solubilidade dos sólidos;
- Refino do tamanho de grãos (nanômetros);
- Síntese de novas fases cristalinas e semicristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas;
- Estado de desordem de intermetálicos;
- Possibilidade ligar elementos que são difíceis de serem ligados;
- Indução de reações químicas em baixas temperaturas;
- Processo escalonável;

Existem alguns estágios, detalhados, da moagem que merecem destaque, quais sejam:

- a)** Em princípio, o material sofre endurecimento e fratura de acordo com a força do impacto que o deforma plasticamente, gerando novas superfícies que poderão produzir partículas maiores por soldagem a frio. Isso porque, as partículas do início do processo de moagem são, na maioria das vezes, dúcteis e a interação se dá por partículas dúctil-dúctil ou até mesmo dúctil-frágil.
- b)** Em seguida, dá-se início aos variados tamanhos de partículas e, algumas destas, chegam a ser três vezes maior que aquelas iniciais. A estrutura dessas partículas se dá em camadas pelo fato de serem compostas por muitas combinações dos componentes de partida.
- c)** Desde então, o mecanismo da fratura predomina sobre a soldagem a frio, uma vez que as forças de aglomeração diminuem, dando início ao trabalho de endurecimento e fratura por meio da falha por fadiga e/ou por fragmentação dos flocos frágeis. A estrutura das partículas continua em processo de refino, mas o tamanho destas continua constante e, por consequência, há uma diminuição no espaçamento entre camadas aumentando o número das partículas.
- d)** Por fim, as partículas menores são capazes de suportar a deformação sem se fraturar. É nessa fase que se atinge a dureza máxima de acordo com a acumulação da energia de deformação e a boa distribuição entre os elementos pré-misturados. A distribuição do tamanho de partículas é estreita, isto porque, as partículas com tamanhos acima da média, são reduzidas à média; ao passo que partículas menores do que as de tamanho médio tendem a crescer através de aglomeração de partículas pequenas.

No entanto, observa-se que a eficiência na redução do tamanho das partículas é muito baixa, cerca de 0,1% num moinho convencional. A eficiência pode aumentar em processos de moagem de alta energia (MAE), mas continua sendo inferior a 1%. A maior parte da energia restante é perdida na forma de calor e uma pequena quantidade desta é utilizada na deformação elástica e plástica das partículas de pó.

É importante destacar, que os tempos específicos necessários ao desenvolvimento estrutural de qualquer sistema de moagem seriam influenciados tanto pelo tamanho inicial da partícula, quanto pelas características físicas dos pós, além dos parâmetros e características de funcionamento do equipamento de moagem. Mas, na maioria das vezes – no que diz respeito às partículas – a taxa de refinamento da estrutura interna (tamanho de partícula, tamanho de cristalito, espaçamento lamelar) demonstra-se ser logarítmica com tempo de processamento e, portanto, o tamanho das partículas iniciais, é relativamente pouco importante.

Em acréscimo, fases amorfas são, geralmente, inferidas por raio-x. No entanto, estes padrões de difração apresentam apenas uma imagem média dos picos, não sendo possível distinguir entre os materiais que são: verdadeiramente amorfos; extremamente de grãos finos e possuidores de cristais muito pequenos incorporados em uma matriz amorfa.

Sendo assim, o tamanho e a forma das partículas do pó podem ser caracterizados também por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para substâncias com pós de variados tamanhos, ou por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) para pós ultrafinos, a fim de se obter uma maior precisão.

3.9.4.5 Moagem baseada em pós Ti-Si-B

Dependendo do moinho utilizado, os compostos metálicos podem ser formados – durante o processo de mistura/moagem – através de reações que se auto propagam depois de serem mecanicamente ativadas. Em processos como este, normalmente se verifica a presença de pontos quentes que se inflamam pela colisão das esferas com os elementos em estudo (Ti-Si-B), principalmente pela presença de Boro (MONISHA *et al.*, 2022).

3.10 Prensagem

Em metalurgia do pó, a “Prensagem” é a etapa da compactação dos pós. É realizada com o intuito de atribuir ao pó o formato desejado conferindo resistência mecânica ao compactado. As técnicas de compactação mais utilizadas são aquelas em que se projeta diversas aplicações de forças (geralmente mecânicas) sobre os pós. Dentre estas aplicações, podemos citar:

- Prensagem em matriz de aço;
- Prensagem isostática;
- Forjamento;
- Extrusão;
- Laminação;
- Compactação dinâmica;
- Moldagem por injeção;

Por outro lado, as técnicas que não se baseiam nesses tipos aplicados de força, tem-se:

- Colagem
- Gravimetria
- Vibratório

Com relação aos instrumentos utilizados, existem dois tipos usuais de matrizes para compactação dos pós: matrizes uniaxiais e matrizes isostáticas. Embora a prensagem isostática ofereça maior uniformidade na compactação, demonstrando resultados com melhor distribuição na densidade do compacto, a técnica mais utilizada baseia-se na prensagem em matrizes uniaxiais, devido à simplicidade destas (FERNANDES *et al.*, 2007).

Recomenda-se pressão inicial de compactação na faixa de 234 a 276 MPa para peças mais finas e as altas pressões para peças de maior massa. No entanto, pressões de compactação muito altas impedirão o escape de gases (como vapor d'água) no centro do compacto, prejudicando a sinterização adequada da matriz. O processo de compactação é dividido em quatro estágios:

Estágio 1 – Compactação inicial com escorregamento e rearranjos das partículas, sem que haja deformações plásticas ou fraturas.

Estágio 2 – Dá-se início a deformações localizadas, gerando consequentes fraturas de partículas através dos pontos de contato.

Estágio 3 – Presença de deformações elásticas, devido às maiores pressões exercidas no processo de compactação.

Estágio 4 – Etapa em que se ejeta o compacto da matriz. Neste estágio as dimensões do compacto podem aumentar em torno de 5%, pois as deformações elásticas se recuperam, permanecendo somente o que foi deformado plasticamente.

Existem algumas variações na distribuição de densidade no compacto que podem ser minimizadas através de alguns procedimentos, tais como:

- Lubrificação para reduzir os atritos;
- Aplicação de cargas maiores de compactação (com algumas ressalvas);
- Utilização de matrizes com dupla ação dos pistões (melhorando a simetria de forças aplicadas);
- Uso de pré-compactação (FERNANDES *et al.*, 2012);

3.11 Sinterização

3.11.1 Definição

Em Metalurgia do Pó, a “Sinterização” é um processo térmico que submete pós-compactados (com preparação cristalina ou não) a temperaturas ligeiramente inferiores àquelas

necessárias à fusão do material. Este processo provoca alterações microscópicas na estrutura do elemento base da liga/compósito. Isso ocorre, principalmente, devido aos "mecanismos de transporte" atuantes em processos que envolvem temperaturas. Sua finalidade é obter uma peça sólida coerente.

3.11.2 Energia de Ativação

Em uma determinada quantidade de energia fornecida ao material, os íons saltam de uma posição para outra na rede cristalina. A energia fornecida determina a ruptura de barreira (energética) que é contrária à ativação. Por este motivo a energia fornecida é chamada de "Energia de Ativação".

Quando se fornece energia térmica ao material através da temperatura, há um acréscimo no número de íons móveis (lacunas ou vacâncias) que podem vencer a barreira potencial. Em consequência, há um aumento exponencial de diversas reações, no estado sólido, gerando produtos de modo mais acelerado.

Portanto, a temperatura é considerada o parâmetro que determina, controla e nivela a velocidade das transformações físicas do estado sólido. Enquanto que o nível energético da barreira que se opõe, ou sua magnitude, define a energia de ativação necessária às transformações.

Os principais fatores que afetam a Energia de Ativação são:

- Pureza;
- Estequiometria;
- Estrutura do material;
- Valências dos íons;
- As dimensões durante a difusão.

3.11.3 A redução da Energia Livre

A “redução da energia livre de superfície do sistema” é considerada um dos parâmetros mais relevantes do processo de sinterização. Isso porque, todo o sistema tem a propensão de atingir um estado de menor energia livre, junto à redução das interfaces das micropartículas sólidas compactadas. Essas ocorrências se processam nas superfícies de contato entre os constituintes. Assim, as partículas de menores dimensões se convertem em outras maiores, porém proporcionalmente em menor número (FERNANDES *et al.*, 2012).

3.11.4 Difusão: Lei de Fick

Foi no ano de 1855 que Adolf Eugen Fick propôs um modelo matemático que resume o comportamento difusional da matéria, modelo este, que ficou conhecido como a “Lei de Fick”. Esta lei impõe uma relação da taxa de fluxo de matéria em uma unidade de área com o gradiente de sua concentração normal a esta área. Com relação aos transportes de massa nos três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso), as fórmulas desenvolvidas por Fick auxiliam muito.

3.11.4.1 Difusão em estado estacionário

Em processos de difusão em *estado estacionário*, considera-se “ ρ ” a densidade de partículas difundentes, “ J ” o fluxo de partículas que atravessa uma unidade de área perpendicular (ou normal) à direção de fluxo em uma unidade de tempo e, “ D ” o coeficiente de difusão ou difusividade (esta grandeza representa grande parte dos fenômenos de difusão), a lei

3.11.4.2 Difusão em estado não estacionário

Quando consideramos a maioria das situações práticas que envolvem a difusão, percebemos que elas se processam através do estado não estacionário, ou em condições transientes, ou seja, para um determinado ponto do sólido, tanto o fluxo difusional quanto o gradiente de concentração variam com o tempo. Sendo assim, há um acúmulo ou esgotamento líquido do constituinte que se encontra em difusão.

3.11.5 Sinterização com fase sólida (SFS)

Durante o processo de sinterização, podem ocorrer diversas reações com gradientes térmicos/temporais consideravelmente lentos, influenciando partículas que estão, intimamente, em contato físico. Assim, as áreas de contato entre partículas e suas respectivas dimensões determinam a natureza das reações.

O processo de sinterização é fundamentado na difusão e essa difusibilidade determina os tipos e velocidades das reações. A capacidade e a velocidade das reações são dependentes das taxas de transportes dos produtos destas reações e de suas interações.

Sabe-se também, que o movimento dos íons está intimamente ligado ao movimento de vacâncias (lacunas), pois os íons costumam se difundir através do cristal durante as reações químicas. Estes íons são conhecidos como: “íons móveis”. Existem alguns parâmetros importantes, do processo de sinterização, que não devem ser desprezados para que não haja prejuízo às propriedades finais do material. Assim sendo, deve-se ter atenção com a temperatura

empregada, pois dependendo do caso, faz-se necessária a utilização de atmosfera inerte (vácuo/argônio) visando minimizar qualquer possibilidade de contaminação ou oxidação do compactado verde, o que pode comprometer todo o experimento. Outro fator eminente ao processo de sinterização é o tempo de tratamento. Deve-se lembrar que a sinterização de ligas de Ti-Si-B não é tão simples de se realizar (estudos de casos - item 3.12). Todavia, para minimizar a contaminação atmosférica e a ignição espontânea, principalmente devido ao boro, os pós de Ti-Si-B moídos, geralmente, são manipulados em vácuo ou atmosfera de argônio junto a um sistema de porta-luvas. Lembrando que densificação em vácuo é um pouco maior que aquela realizada sob atmosfera de argônio. Os finos de Titânio puro (pós com 100 mesh), geralmente são sinterizados em temperaturas em torno de 1000 °C em tempos de até que variam de 1h até 16h, sendo os casos mais comuns de 4h. Com adição de elementos de liga faz-se necessário a utilização de temperaturas mais elevadas, na faixa de 1200°C e 1700°C, para permitir a completa interdifusão e características desejadas, dependendo da composição. De acordo com as grandes velocidades de difusão na região da fase β , a sinterização das ligas de Titânio é, geralmente, realizada acima de 880°C, cuja microestrutura resultante (após resfriamento lento) é constituída de beta transformada (FERNANDES *et al.*, 2007, 2012; FIORIN *et al.*, 2020).

3.12 Estudo de casos

As ligas de Ti-Si-B baseadas em Ti_6Si_2B apresentam melhores características estruturais para utilização em biomateriais entre outros usos. Suas microestruturas semelhantes podem ser produzidas de acordo com a seção isotérmica na faixa de 1200°C do sistema Ti-Si-B.

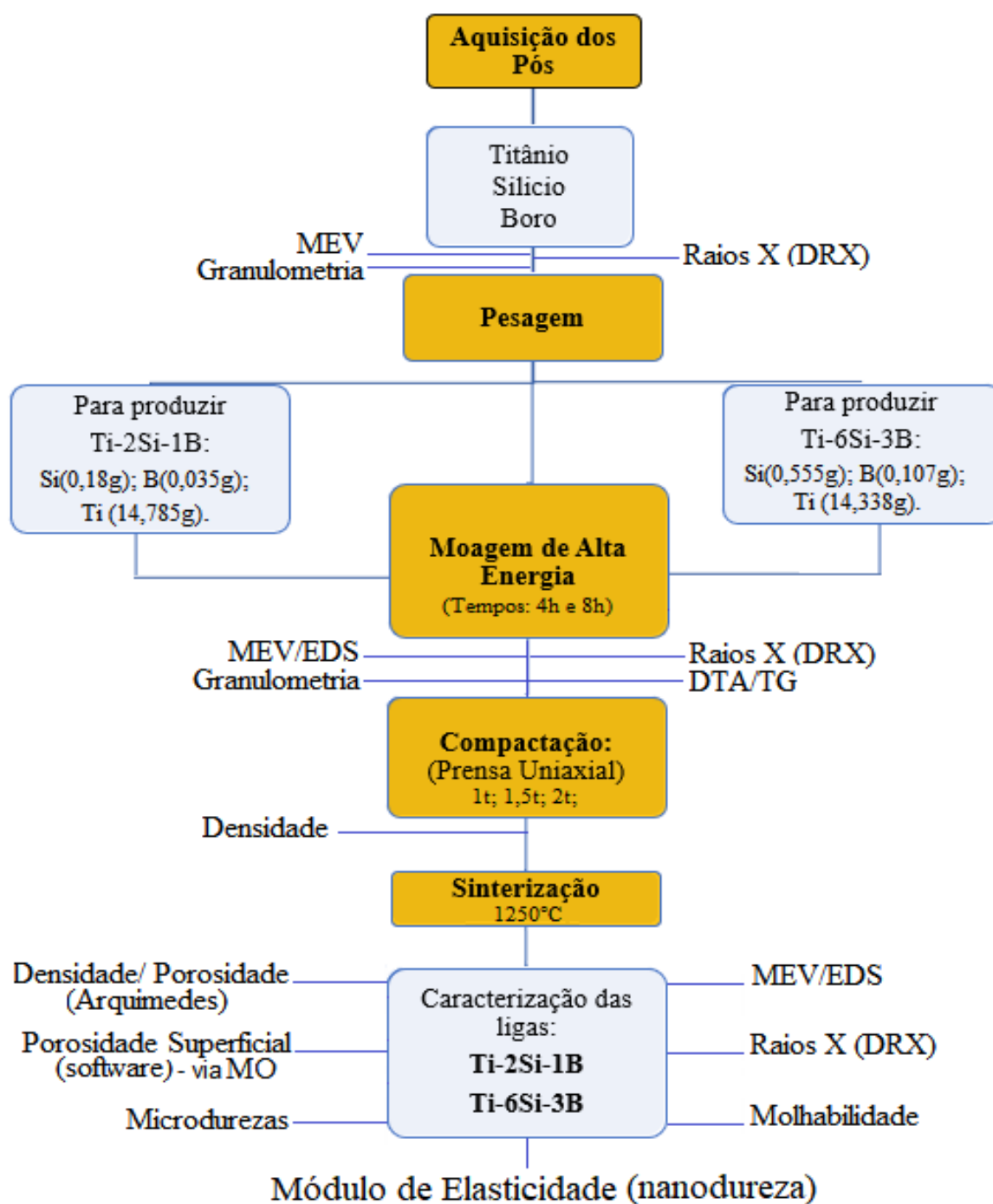
3.12.1 Sinterização aplicadas a ligas de Titânio

De acordo com alguns estudos da liga com Ti-Si-B notou-se que tempos prolongados de Moagem de Alta Energia - MAE, seja 80, 100 ou até mesmo 200 horas, não são suficientes para a realização do processo “Mechanical Alloying - MA”. Ou seja, o processo completo de MA não acontece apenas através da Moagem de Alta Energia (MAE). Trabalhos demonstraram que - mesmo após 200h de moagem em ligas de Ti-Si-B - o processo MA finalizou-se somente através da energia fornecida na sinterização, que é subsequente à MAE. Sendo assim, para este trabalho, a MAE será utilizada através de parâmetros que forneçam muita energia na moagem necessitando de tempos menores de processo, 4h e 8h, os quais são, portanto, suficientes para a mistura mecânica das ligas em estudo (FERNANDES *et al.*, 2012; FIORIN *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

4.1 Fluxograma

Figura 3. Fluxograma da metodologia empregada



Fonte: Autor.

4.2 Materiais

Os materiais utilizados para esse trabalho (Tabela 10) são considerados de alta pureza, na forma de pós, a fim de se obter duas ligas baseadas em Ti-Si-B, quais sejam: Ti-2Si-1B, Ti-6Si-3B %at. Esses pós de Titânio, bem como as partículas de silício e boro, foram adquiridos no mercado nacional e submetidos à moagem de alta energia.

Tabela 3. Características dos materiais conforme recebido

Elemento	Pureza (% peso)	Formato	Tamanho	Fabricante
Titânio	99,500	angular	<150 μm	Sigma-Aldrich
Silício	99,999	esférico	Partículas de tamanho médio de 6 mm.	Alfa Aesar
Boro	99,500	irregular	Partículas de tamanho médio de 20mm.	Alfa Aesar

Fonte: Autor.

4.3 Caracterização dos pós recebidos (MEV/DRX)

Em princípio, caracterizou-se os pós de Titânio puro por MEV e Raios X (DRX) conforme recebido, com o objetivo de se analisar as características morfológicas dos mesmos e a distribuição do tamanho de partículas pelo modo ES do MEV. O silício e o boro não foram caracterizados por MEV, nesse início, uma vez que suas partículas eram muito grandes, conforme recebido. No entanto, suas características foram expostas no item 5.2. Essas análises iniciais serviram para averiguar o estado real do material conforme especificação.

Para isso, utilizou-se o MEV Carl Zeiss Evo® MA15 com detectores de elétron secundário (SE) e retro espalhado (ERE). Já a análise de Raios X (DRX), foi realizada através do instrumento Panalytical X'pert Pro, com radiação Cu-K α e um filtro de Ni. As condições adotadas para os experimentos de DRX foram: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de difração (2θ) variando de 10 a 80 °, passagem angular de 0,05° e tempo de contagem por etapa de 1s.

4.4 Pesagem

Primeiramente fez-se necessário quebrar o boro em pedaços menores a fim de que se tivesse maior precisão na pesagem da mistura. Utilizou-se um pilão de aço para a trituração. Após a quebra do boro, em partículas menores, todo o pó foi submetido à separação magnética – para retirar qualquer possível contaminação de metal do pilão – e isso foi realizado através de movimentos manuais repetitivos com um ímã por baixo de uma folha de papel fina com o pó sobre a superfície deste papel.

Em seguida, pesou-se as quantidades de boro, silício e Titânio necessárias para a produção das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B % at. Ao transformar a porcentagem atômica em porcentagem em peso, obteve-se:

- Ti-2Si-1B (Si = 1,20%p; B = 0,23%p; Ti = 98,57%p);
- Ti-6Si-3B (Si = 3,70%p; B = 0,71%p; Ti = 95,59%p);

Assim, utilizando 15g de mistura para o processo MA, obteve-se:

- Ti-2Si-1B (Si = 0,18g; B = 0,035g; Ti = 14,785g);
- Ti-6Si-3B (Si = 0,555g; B = 0,107g; Ti = 14,338g);

Todas as aferições de massa foram feitas em uma mesma balança analítica do LMM-UNIFEI (Shimadzu; modelo: AUY220; capacidade 10-220mg leitura 0,1 mg).

4.5 Moagem de Alta Energia - MAE

O processo MAE foi realizado em um moinho de alta energia, NOAH, modelo NQM (Yangzhou Nuaya Machinery Co., LTD), com a utilização da atmosfera de argônio. Foram necessárias 15g de material (Ti, Si, B) em cada jarro para a devida moagem. Jarros auxiliares compostos de aço inoxidável (300 mL) foram utilizados neste moinho. As esferas utilizadas para o processo são de aço endurecido, na proporção de peso 1:20 (300g de esferas com tamanhos variados) para que a moagem pudesse ser mais homogênea.

O processo foi realizado com velocidade de rotação de 200 rpm, duração de 4h e 8h, programado para reversão de movimento a cada hora e intervalos de 15 min de parada a fim de se evitar soldagem a frio, sem a necessidade de se utilizar ACPs (agentes controladores de processos). Esses parâmetros empregaram alta energia mecânica nas ligas tratadas (Ti-2Si-1B

e Ti-6Si-3B % at.) e a grande quantidade de componente dúctil (acima 95% em peso de Titânio) também sugeriram tempos curtos de moagem.

Após MAE, foi necessária a pesagem dos pós – resultantes do processo – para analisar seus rendimentos e possíveis perdas por soldagem a frio.

4.6 Analisando possíveis transformações em MAE:

Para melhor compreender as possíveis transformações de fase durante a moagem de alta energia, bem como analisar a morfologia após o processo MAE, além de comparar com o material em pó recebido, submeteu-se os pós (já processados no moinho de alta energia) aos ensaios de MEV, DRX e granulometria. Os parâmetros de MEV e DRX são os mesmos descritos no item 4.3. Cálculos posteriores foram realizados utilizando o software “High Score” para o refinamento e parâmetros de rede, bem como o FWHM (largura a meia altura do pico principal do Ti-alfa e das demais ligas, expressa em radianos 2θ , onde θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-x) foram comparados, com o objetivo de analisar a mistura mecânica por MAE.

4.7 Análise de DTA/TG

As análises térmicas (DTA/TG) dos pós já submetidos à MAE foram necessárias para compreender a temperatura de reação das misturas e, principalmente, auxiliar na posterior escolha da temperatura de sinterização. O aquecimento se processou, na taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até 1250°C , permanecendo nessa temperatura durante 1h. O cadinho utilizado foi o de cerâmica (Al_2O_3) e atmosfera inerte (argônio).

4.8 Prensagem (Prensa Uniaxial)

Para os diversos ensaios/análises aos quais este trabalho foi sujeito, tais como: análises de micrografias, DRX, densidade/porosidade, ensaio de microdureza e nanodureza (módulo de elasticidade), construiu-se CPs cilíndricos cujas massas eram constituídas de 1 g, diâmetros de 8 mm e altura de aproximadamente 4,5 mm, de acordo com a matriz de compactação disponível na UNIFEI e as características do pó compactado. Assim, procedeu-se:

- Separou-se 1g do pó de Ti-Si-B processado por MAE;
- Acrescentou-se ao pó 0,03g (1%) de Estearato de Zinco (aglomerante orgânico);

- Misturou-se tudo de forma homogênea;

A mistura foi levada à prensa hidráulica uniaxial (SCHULZ; capacidade: 15t; LMM-UNIFEI). A matriz utilizada para a compactação e moldagem desses pós era cilíndrica, de aço temperado inox (VC131), com abertura para 8 mm de diâmetro.

Para cada liga (Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B), que foi anteriormente submetida a dois tempos diferentes de moagens (4h e 8h), foram impostas, também, 3 diferentes cargas de compactação 1t; 1,5t e 3t (200 MPa; 300 MPa e 400 MPa, respectivamente) totalizando 12 casos diferentes. Para cada caso, utilizou-se pelo menos 2 CPs iguais, totalizando 24 amostras construídas. A variação de carga foi imposta com o intuito de controlar a porosidade do material e os dois tempos de moagem foram necessários para averiguar a melhor condição para as características físicas/mecânicas posteriores.

4.9 Sinterização

A sinterização de ligas de Titânio precisou ser conduzida em atmosfera controlada, conforme visto no item 3.12.5. Então, para a realização da sinterização dos CPs, utilizou-se o forno Nabertherm MODELO 04/17, atmosfera de argônio, com capacidade de até 1750°C, disponível no LMM-UNIFEI (parâmetros baseados em estudos recentes – item 3.12.3).

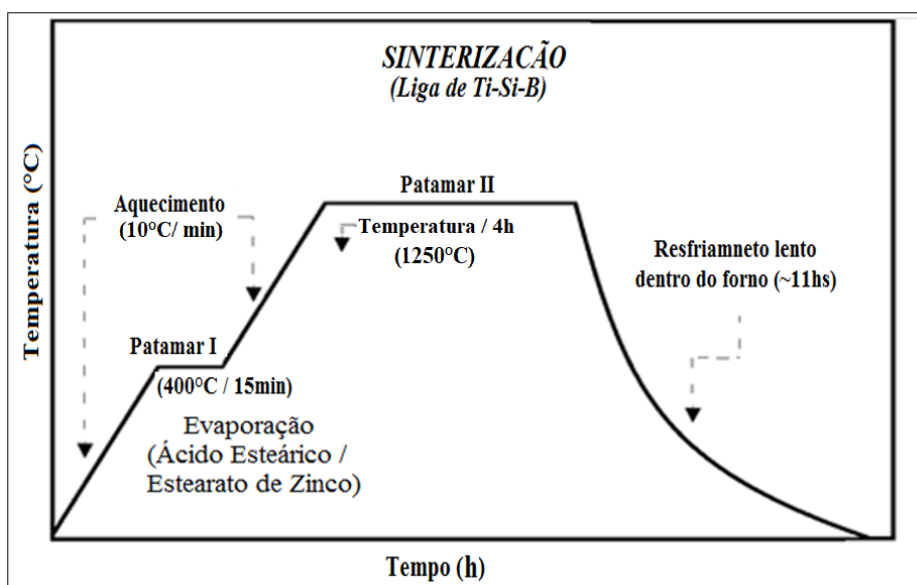
A temperatura de sinterização utilizada foi de 1250°C em um tempo de 4 horas. Esses parâmetros de sinterização escolhidos foram baseados nas análises de DTA/TG do material e nos estudos de caso (item 3.12.3). Em cada processo, seguiu-se as seguintes etapas:

- Introdução dos CPs ao forno Nabertherm (atmosfera de argônio);
- Aquecimento do conjunto na taxa de 10°C/min até 400°C (PATAMAR I);
- Permanência do conjunto no PATAMAR I durante 15 min (evaporação do aglomerante – Estearato de Zinco);
- Aumento da temperatura até 1250°C (mesma taxa de 10°C/min);
- Permanência na temperatura escolhida durante 4 horas (PATAMAR II);
- Resfriamento controlado dentro do forno.

A taxa de resfriamento dos CPs, no interior do forno se deu de forma decrescente, com início em 10°C/min até alcançar aproximadamente 1°C/min. Este comportamento é comum devido a perda decrescente de calor pelo conjunto e pode levar mais de 11 horas até o completo resfriamento (fração mássica do forno e CPs). Essas etapas de sinterização dos CPs

compactados foram ilustradas na Figura 4 que simplificam – de forma esquemática – todo esse processo descrito.

Figura 4: Etapas do processo de sinterização do Ti-Si-B



Fonte: Autor.

4.10 Caracterização das ligas (Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B)

4.10.1 Análises de microscopia (MO/MEV)

A caracterização microestrutural das composições em estudo Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B foi realizada através dos CPs já sinterizados. Estes CPs foram submetidos ao embutimento com resina baquelite, lixamento (800, 1000, 1200 mesh), polimento (alumina - 1µm) e posterior ataque químico (durante 3 s) utilizando uma solução composta de 10% de HF, 5% de HNO₃ e 85% de H₂O destilada. Esta solução foi também utilizada por MATHIA, R. B, (2015).

Esses CPs foram submetidos às análises de Microscopia Ótica – MO, utilizando o microscópio ótico *Carl Zeiss JENA*VERT para micrografias e análises porosidade, enfatizando aspectos morfológicos e dimensionais dos poros na superfície (analisador de imagens: “*Image Analyzer PRO-PLUS*”).

A fim capturar imagens da microestrutura com maior precisão, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), cujo modelo é o EVO MA15.

4.10.2 Difração de Raios X (DRX) nos CPs

Os parâmetros utilizados para as análises de DRX dos CPs sinterizados, foram os mesmos mencionados no item 4.3.

4.10.3 Densidade (por Arquimedes)

Primeiramente, deve-se mencionar que a densidade a verde de cada condição foi calculada através das medidas aferidas logo após a compactação do material (paquímetro universal analógico “Digimess”; capacidade 150 mm e precisão de 0,05 mm).

Para se determinar a densidade dos CPs, constituídos pelas ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após o processo de sinterização, selecionou-se dois CPs de cada um dos doze conjuntos diferentes.

Utilizando o Princípio de Arquimedes, foi aferida a densidade aparente do material.

Primeiramente, os 3 CPs, para cada caso, foram imersos em água destilada por 24 horas, para garantir que a água preenchesse todos os possíveis vazios/poros de cada CP. Após este período, tomou-se as medidas, de acordo com a NBR 6220: 2011.

As massas seca, úmida e imersa dos CPs foram aferidas através da mesma balança de precisão, citada no item 4.4. Por meio desses valores¹, foi possível calcular a densidade aparente, definida pela Equação 4:

$$\rho_a = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \rho_{H2O} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (4)$$

Onde:

ρ_a : densidade aparente;

ρ_{H2O} : densidade da água (g/cm³) na temperatura ambiente no momento da aferição;

m_s : massa seca do CP (g);

m_u : massa úmida do CP (g);

m_i : massa do CP (g) imerso em água;

¹Lembrando, que a razão entre as massas seca/úmida ($1 - m_s/m_u$) pode determinar também a absorção de água na matriz.

4.10.4 Porosidade (por Arquimedes)

Para os diferentes conjuntos de CPs, sinterizados em 1250°C, fez-se também os cálculos de porosidade aparente, visando determinar o volume total de poros abertos (em porcentagem) com relação ao volume total do CP, segundo o método de Arquimedes. Obteve-se então o cálculo de fração volumétrica da porosidade do material. Assim, a Porosidade Aparente (ϵ_a) foi dada pela Equação 5:

$$\epsilon_a = \left[1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_t} \right) \right] \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

Onde:

ρ_a : densidade aparente (g/cm³);

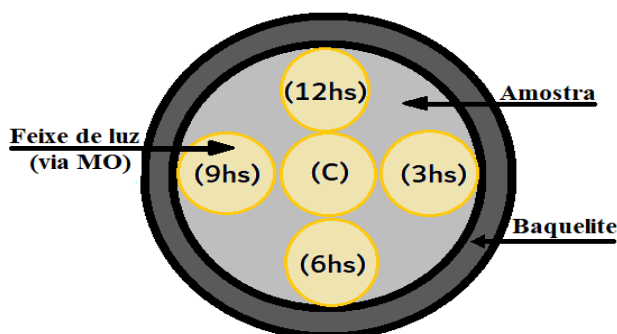
ρ_t : densidade teórica do material (4,45 g/cm³).

4.10.5 Cálculo da porosidade por análise de MO

A Porosidade superficial foi determinada por software analisador de imagens “*Image Analyzer PRO-PLUS*”, que compõe o MO. Com o objetivo de verificar as características dos poros nas superfícies das amostras e também comparar os resultados com aqueles obtidos por Arquimedes, foram tomadas cinco imagens de cada amostra (com aumento de 50x) abrangendo a circunferência destas da seguinte forma (analogia de relógio): uma superior (12h), outra inferior (6h), duas laterais (3h e 9h) e uma central (C), conforme o desenho esquemático da Figura 16.

Para os resultados, obteve-se uma média dos valores captados em cada região, representando assim, o valor resultante de cada amostra. Como foram tomadas 2 amostras para cada caso particular, calculou-se a média das médias de porosidade, determinando assim a média da *Porosidade Superficial* em cada caso.

Figura 5. Ilustração esquemática das análises de porosidade superficial por MO



Fonte: Autor.

4.10.6 Ensaio de Microdureza

As amostras de 1g, antes destinadas às análises de microscopia, também foram submetidas ao ensaio de microdureza. Aferiu-se 10 medidas distribuídas em cada conjunto de CPs. A carga utilizada foi de 200g (1,96N) durante 15 s. As aferições se deram através de um microdurômetro (HV) da marca “Beijing TIME High Technology Ltda”, modelo TH712, também disponível no LMM_UNIFEI.

4.10.7 Molhabilidade

Para o Ensaio de Molhabilidade foram disponibilizados 12 CPs que representaram as 12 condições diferentes a serem analisadas.

Três CPs são provenientes de três condições de compactação (1t, 1,5t e 2t) para a liga de Ti-2Si-1B submetida à MAE de 4 horas. Outros três CPs, também foram distintos por essas três cargas de compactação, agora para a liga Ti-6Si-3B submetida à MAE de 4 horas.

De maneira semelhante, tomou-se outros três CPs provenientes das três condições de compactação (1t, 1,5t e 2t) para a liga Ti-2Si-1B, agora submetida à MAE de 8 horas. Por fim, os últimos três CPs representaram as três condições de compactação para a liga Ti-6Si-3B provenientes da MAE de 8 horas.

O ensaio se deu com a aferição dos ângulos de contato θ que se formaram entre a gota sésil depositada e a superfície polida da amostra. Para cada CP depositou-se 3 gotas (uma na extremidade direita, outra na extremidade esquerda e outra no centro). Para cada gota o software contabilizou 6 medidas distintas até a completa estabilização. Assim, foram aferidas 18 medidas em cada condição. O equipamento utilizado para este ensaio foi um *goniômetro* da marca “Krüss” modelo FM40Mk2 “EasyDrop” pertencente ao laboratório de central analítica (LCA) da Unifei.

4.10.8 Módulo de Elasticidade

A caracterização mecânica das ligas do sistema Ti–Si–B foi realizada por meio de ensaios de nanoindentação, técnica adequada para a avaliação de propriedades mecânicas locais em escala micro e nanométrica. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento de nanoindentação “Anton Paar Hit 300” da UNIFEI e as condições adotadas podem ser observadas através da Figura 6.

Figura 6. Nanoindentador - Anton Paar – Hit 300 – UNIFEI

- Penetrador **Berkovich (diamante)**
- Método **Oliver–Pharr**
- **20 indentações** por condição
- Carga máxima de **100 mN**
- Dados completos de **EIT, Er, HVIT, h_{max} , S**



Fonte: Autor.

Durante os ensaios, a carga aplicada foi aumentada de forma progressiva até um valor máximo previamente definido, seguida por uma etapa de descarregamento controlado, permitindo a obtenção da curva característica de carga em função da profundidade de penetração. A partir dessa curva, foram registradas a profundidade máxima atingida e a profundidade residual após a descarga, parâmetros essenciais para a análise mecânica do material.

O módulo de elasticidade foi determinado com base na porção inicial da curva de descarregamento, conforme o método proposto por Oliver e Pharr. Nesse procedimento, a rigidez de contato é obtida a partir da *inclinação da curva de descarregamento* no ponto de máxima carga, sendo utilizada para o cálculo do módulo elástico reduzido e, posteriormente, do módulo de elasticidade do material, considerando-se os parâmetros elásticos do indentador e a razão de Poisson estimada para as ligas Ti–Si–B, conforme descrito no item 3.7.

Através desse método, montou-se as curvas típicas de carga versus profundidade de penetração e os resultados obtidos foram plotados em gráficos que expressam os valores de módulo de elasticidade das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B.

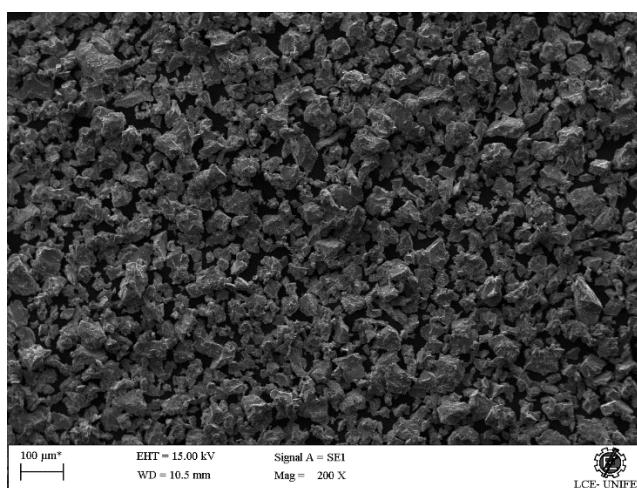
A aplicação do método de Oliver–Pharr, amplamente consolidado na literatura, assegura a confiabilidade dos valores de módulo de elasticidade obtidos, permitindo sua correlação direta com os resultados de microestrutura, porosidade e fases cristalinas identificadas no material estudado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de MEV dos pós de Titânio puro, conforme recebido:

Segundo as análises de MEV realizadas nos pós de Titânio puro, conforme recebido, percebeu-se que as partículas destes pós apresentaram formatos angulares, de acordo com a especificação. Isso pode ser visto nas micrografias das Figuras 7 e 8.

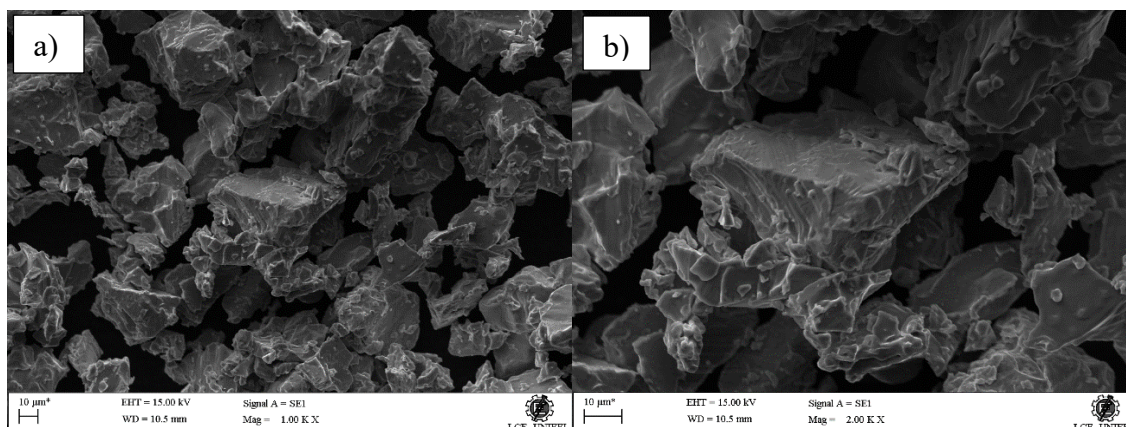
Figura 7: Micrografia (MEV) dos pós de Titânio puro conforme recebido. Aumento de 200x



Fonte: Autor.

Percebeu-se, pelas micrografias das Figuras 7 e 8, que as partículas possuem tamanhos variados e morfologicamente não são alongadas, possuindo formatos irregulares com ângulos variados. Já a variação do tamanho dessas partículas foi contabilizada e apresentada na Figura 9.

Figura 8: Imagens de MEV. (a) Aumento de 1000x; (b) aumento de 2000x

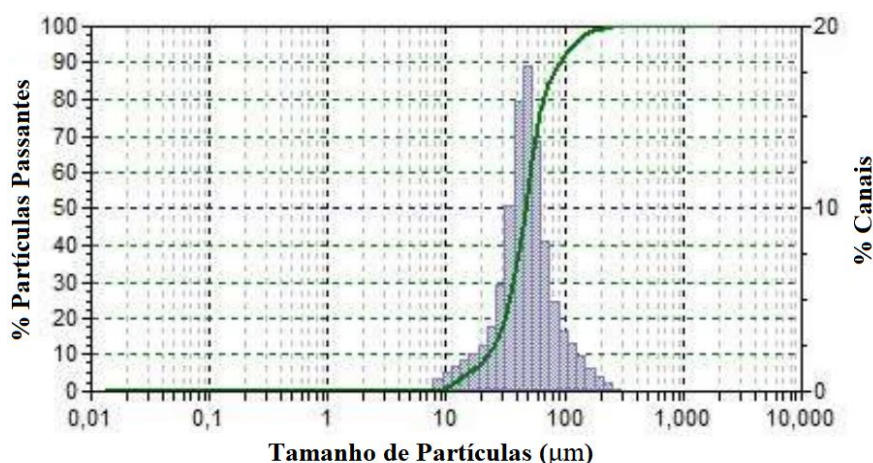


Fonte: Autor.

Através Figura 9, foi possível visualizar uma única região de tendência central de distribuição de partículas, onde as dimensões variaram de 10 μm até cerca de 200 μm .

Apesar da maior concentração dessas partículas possuírem tamanhos próximos de 50 μm , a faixa de distribuição total de tamanhos de partículas do Titânio puro divergiu-se um pouco de suas especificações ao ultrapassar, ainda que minimamente, a faixa de 150 μm , conforme catalogado pela Sigma-Aldrich.

Figura 9: Variação do tamanho de partículas (Ti puro)



Fonte: Autor.

5.2 Boro e Silício, conforme recebido

A Figura 10 mostra os materiais de boro e silício em seus estados antes da moagem. O boro, constituído de partículas maiores foi triturado em pilão (conforme procedimento do item 4.4). Já o silício, em seu estado como recebido, estava em formato arredondado, de acordo com sua especificação.

Figura 10. Boro e Silício, no estado inicial, antes da moagem

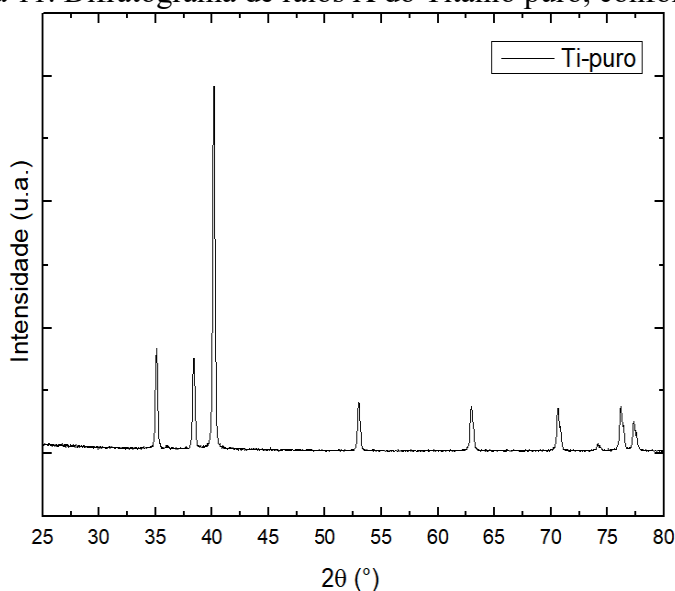


Fonte: Autor.

5.3 Análise de DRX do Titânio puro

A Figura 11 apresenta o resultado de DRX do Titânio puro, conforme recebido, demonstrando picos característicos deste metal. Como as ligas desejadas possuem mais de 95% de Titânio, esses picos também puderam servir de consulta para as modificações após MAE.

Figura 11. Difratoograma de raios X do Titânio puro, conforme recebido



Fonte: Autor.

A análise do difratograma de raios-X da amostra de Titânio puro mostra um padrão cristalino bem definido, compatível com o esperado para a fase α do Ti, que apresenta estrutura hexagonal compacta (HCP). Os picos de difração observados no intervalo aproximado de 35° a 80° em 2θ podem ser associados às reflexões características dos planos cristalográficos do α -Ti, tais como (100), (002), (101), (102), (110) e (103), em concordância com dados reportados para Titânio comercialmente puro na literatura especializada (cf. Sánchez-López et al., 2023). Observa-se que o pico de maior intensidade, localizado em torno de 40° em 2θ , corresponde à reflexão (101), frequentemente descrita como a mais intensa dessa fase, o que sugere uma boa ordenação cristalina da amostra. Além disso, não foram identificados picos adicionais relevantes no padrão experimental, indicando que, dentro da resolução do equipamento e dos limites de detecção do método de DRX, não há evidências de fases secundárias oxidadas ou de contaminantes cristalinos, em conformidade com o padrão de referência para Titânio comercialmente puro.

5.4 Caracterização das composições em pó de Ti-Si-B após MAE

- **Rendimento (porcentagem % de perda)**

Com a pesagem dos pós retirados dos jarros após moagem de 4h e 8h, verificou-se maior perda quando se elevou o tempo de moagem para 8h. Isso porque, já se percebeu possíveis frações de pós incrustadas nas esferas. Como pode ser visto na Tabela 4, o menor rendimento foi do Ti-2Si-1B com moagem de 8h, provavelmente porque, além dessa mistura possuir maior quantidade de componente dúctil (Titânio) – o que favorece a aderência – ela também foi submetida ao maior tempo de moagem.

Tabela 4. Rendimento das duas misturas de Ti-Si-B após MAE de 4 e 8 horas

<i>Mistura</i>	<i>Pós retirados do jarro</i>	<i>rendimento</i>
Ti-2Si-1B (4h)	14,44g	96,27%
Ti-6Si-3B (4h)	14,39g	95,93%
Ti-2Si-1B (8h)	13,49g	89,93%
Ti-6Si-3B (8h)	14,01g	93,40%

Fonte: Autor.

É importante mencionar, que os pós de Ti-Si-B começaram a demonstrar um possível início de processo de soldagem a frio para um tempo maior de 8h de MAE, de acordo com os parâmetros pré-estabelecidos. Essa aglomeração foi confirmada através das análises de granulometria e MEV (item 5.5).

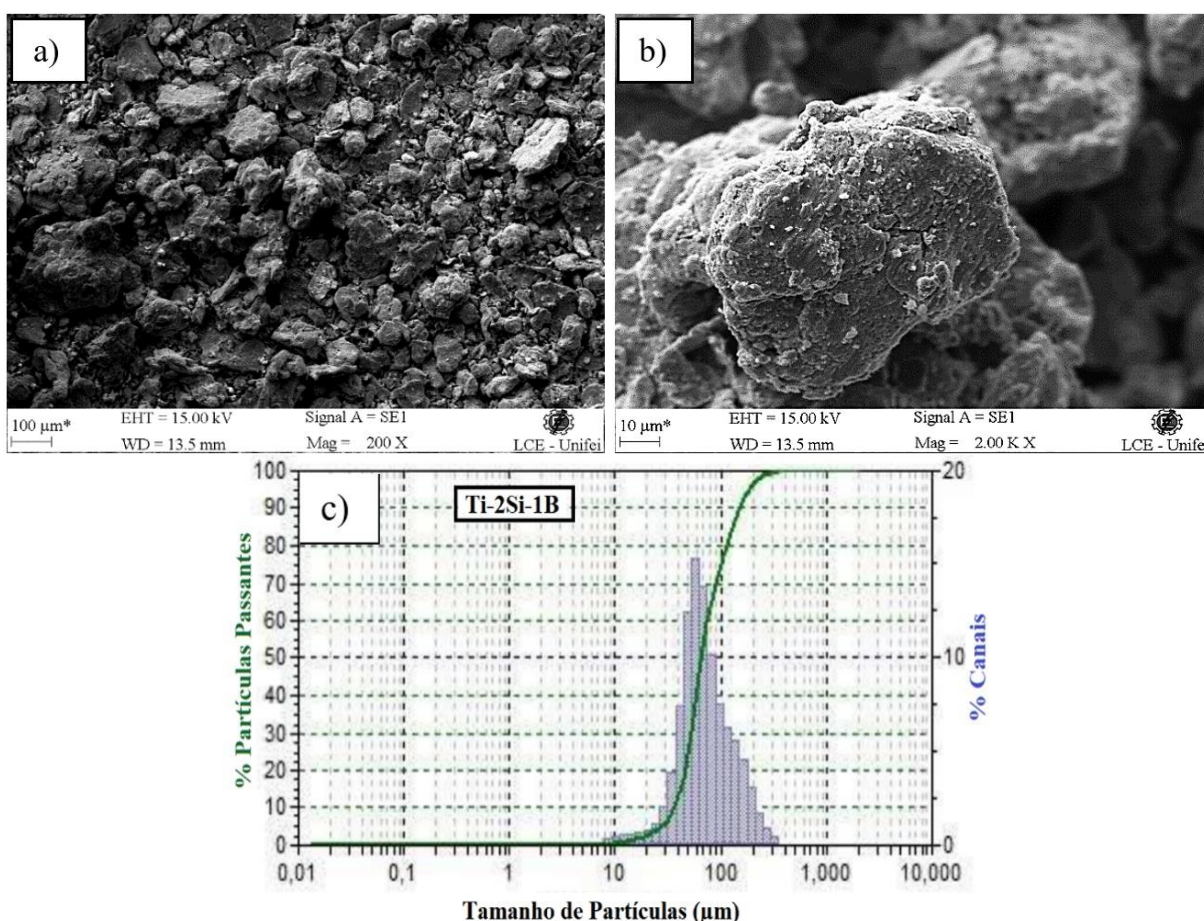
5.5 Análises de MEV, EDS e Ensaio de Granulometria com as composições de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após MAE

As Figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam as análises de MEV/ES, bem como os respectivos resultados de ensaios granulométricos, dos pós de Ti-Si-B submetidos à MAE.

Em 4 horas de MAE, foi possível visualizar uma única região de tendência central da distribuição do tamanho de partículas, para a liga Ti-2Si-1B (Figura 23), semelhante ao resultado do Ti-puro (Figura 20).

No entanto, suas dimensões variam de 10 μm até cerca de 300 μm , embora a maior concentração dessas partículas pudesse ainda possuir tamanhos próximos de 50 μm , demonstrando que a mistura dos componentes foi dominante em relação à cominuição dos mesmos. A semelhança com o Ti-puro, possivelmente, está relacionada ao fato dessa liga ainda possuir acima de 98%p de Ti. Isso converge com a MEV desta condição, de modo a confirmar uma certa homogeneidade de partículas com formatos, não mais angulares, porém arredondados.

Figura 12. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-2Si-1B após 4h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição



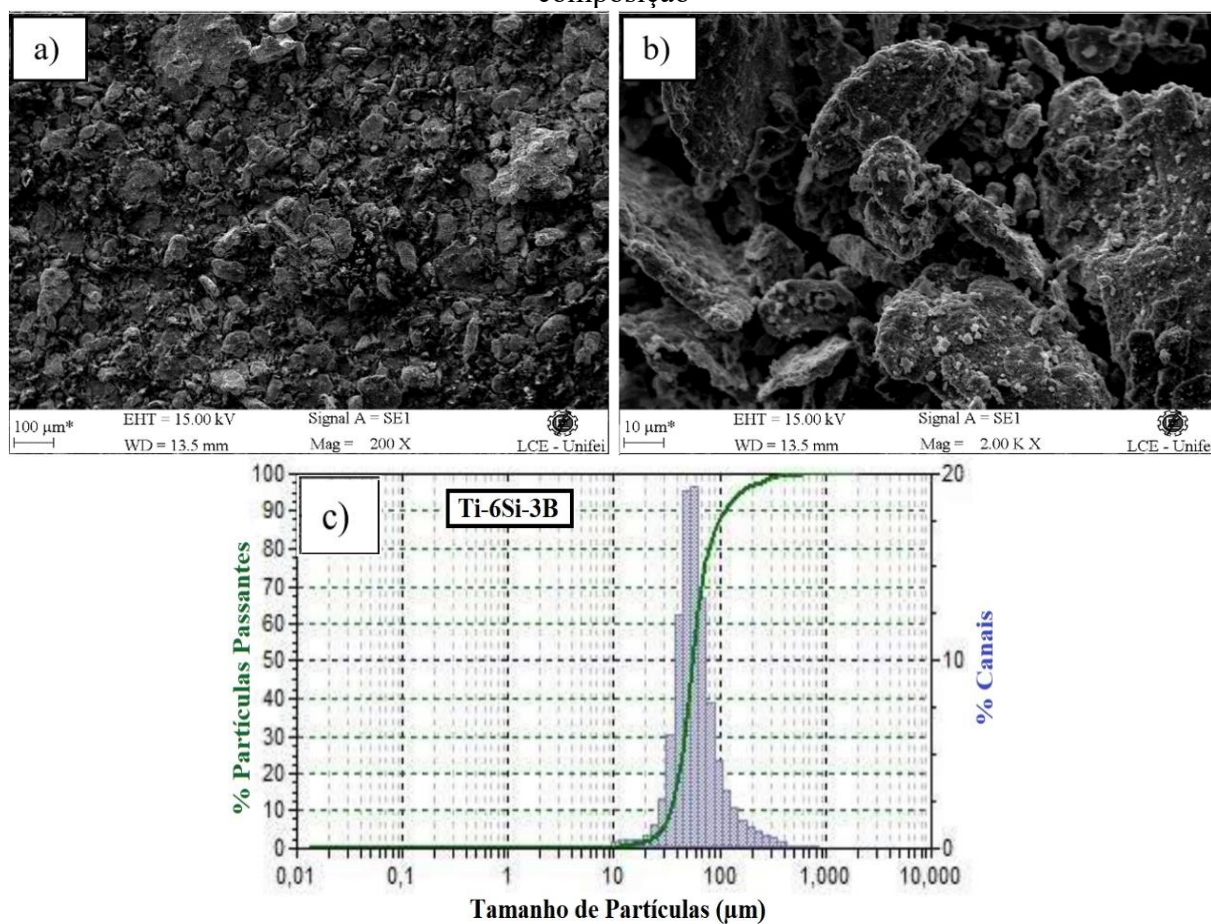
Fonte: Autor.

Para a liga Ti-6Si-3B, submetida às mesmas condições de 4 horas de MAE, também foi possível visualizar uma região de tendência central da distribuição do tamanho de partículas (Figura 13c), com variação de 10 a 400 μm .

No entanto, percebe-se uma maior eficiência neste processo, uma vez que se identifica uma enorme concentração do tamanho de partículas na faixa unimodal entre 50 e 60 μm .

O MEV para esta condição – Figura 13a, Figura 13b – apresenta essas partículas com formatos de placas conjuntas com dimensões, aparentemente, semelhantes.

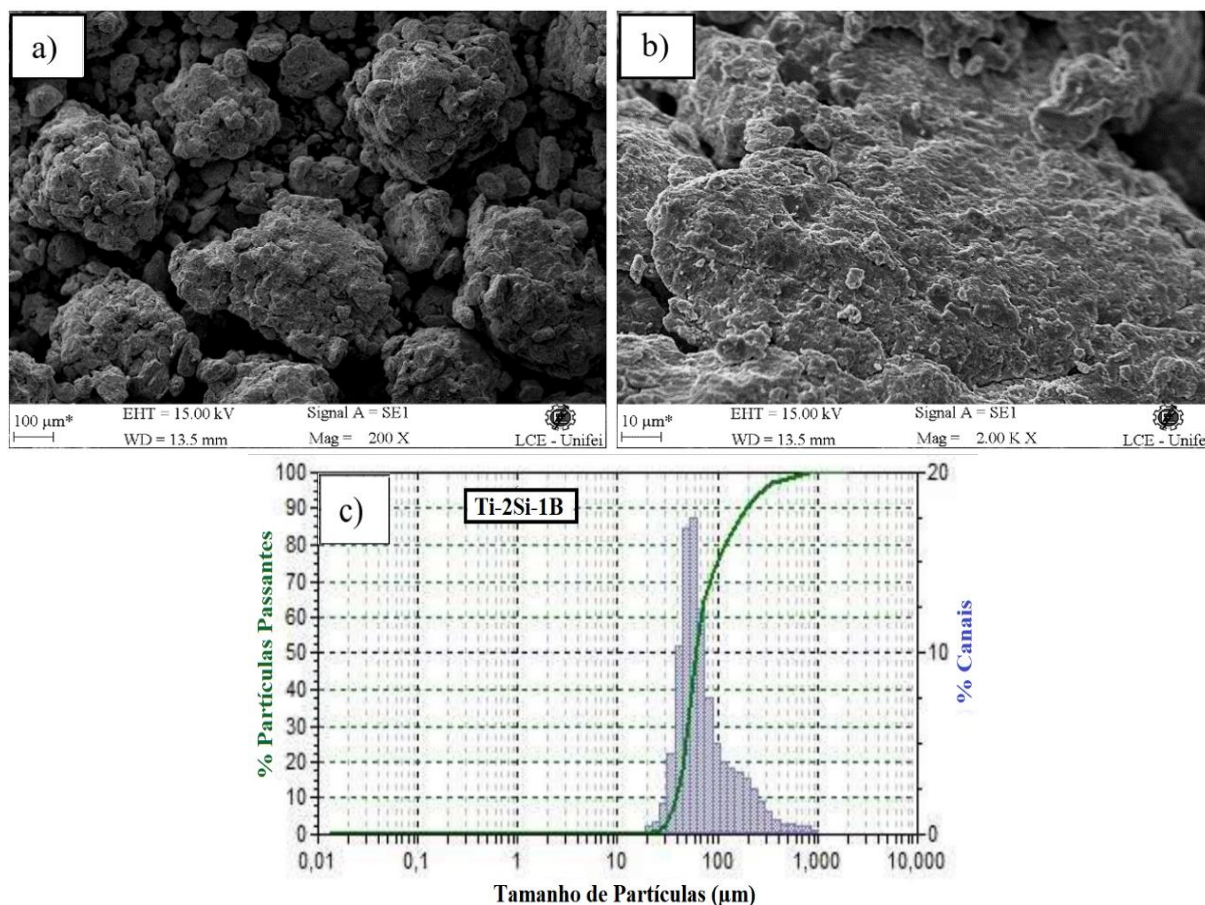
Figura 13. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-6Si-3B após 4h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição



Fonte: Autor.

Após 8h de MAE, a região central de distribuição do tamanho de partículas da composição Ti-2Si-1B já apresenta um leve deslocamento para a direita do gráfico, demonstrando sinais de aglomeração com grande dispersão dos tamanhos de partículas nessa distribuição. Tamanhos estes, que chegam a 1 mm e podem ser visualizados na Figura 14c. O MEV, para essa mesma condição, apresentado através das Figuras 14a e 14b, converge-se para os mesmos resultados de aglomerações que, provavelmente, foram facilitadas pela grande quantidade de componente dúctil dessa liga, somada à alta energia empregada na moagem por um período mais longo de MAE.

Figura 14. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-2Si-1B após 8h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c) tem-se a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição



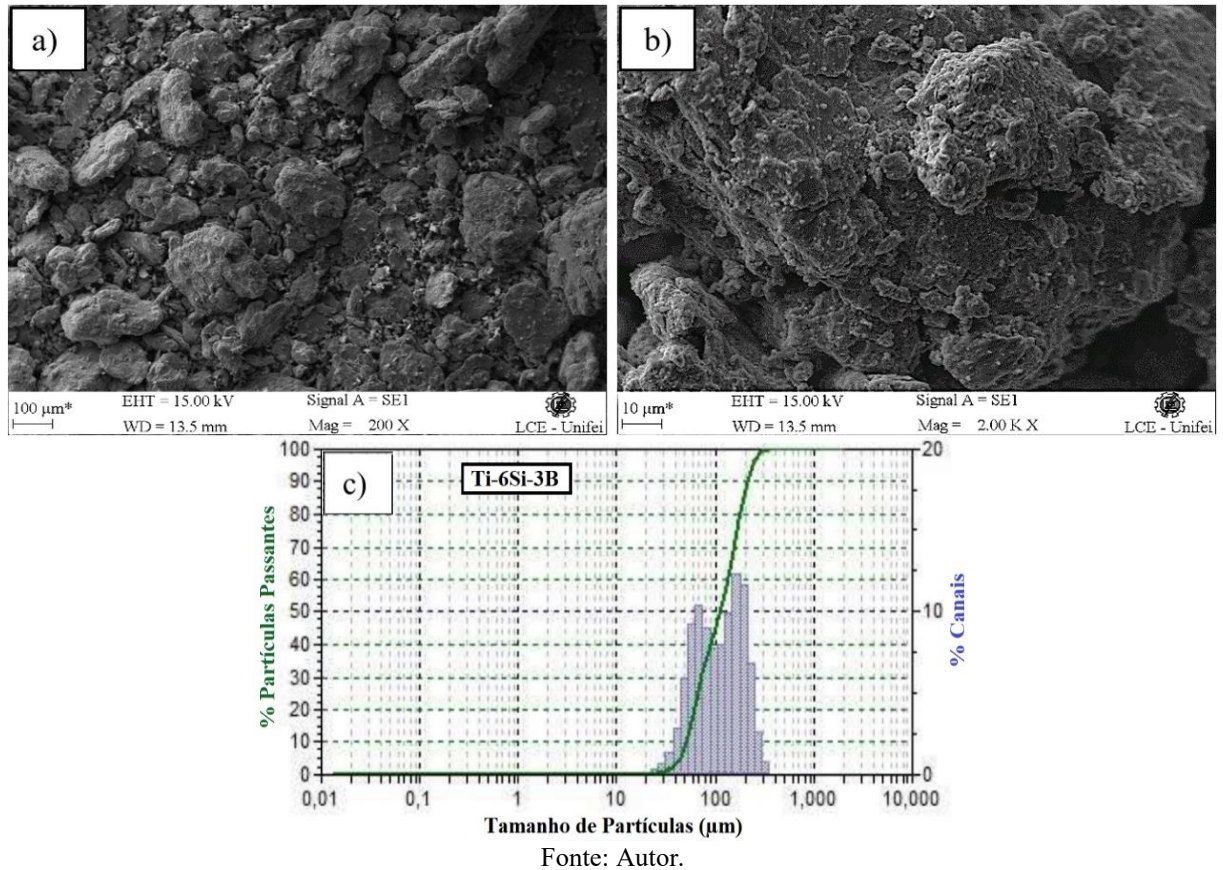
Fonte: Autor.

O MEV para essas condições pode ser visto nas Figuras 15a e 15b, retratando bem as partículas arredondadas de tamanhos variados e não tão homogêneos quanto àqueles apresentados na Figura 15, quando essa mesma liga foi submetida a um tempo menor (4 horas) de MAE.

Ainda que a variabilidade na distribuição do tamanho de partículas seja menor, limitada pela faixa entre 20 e 300 μm, essas condições revelam um o comportamento bimodal para o Ti-6Si-3B processado com 8h de MAE. Verificou-se duas regiões distintas de grande concentração de tamanho de partículas, quais sejam: faixa entre 60-70 μm e 150-200 μm.

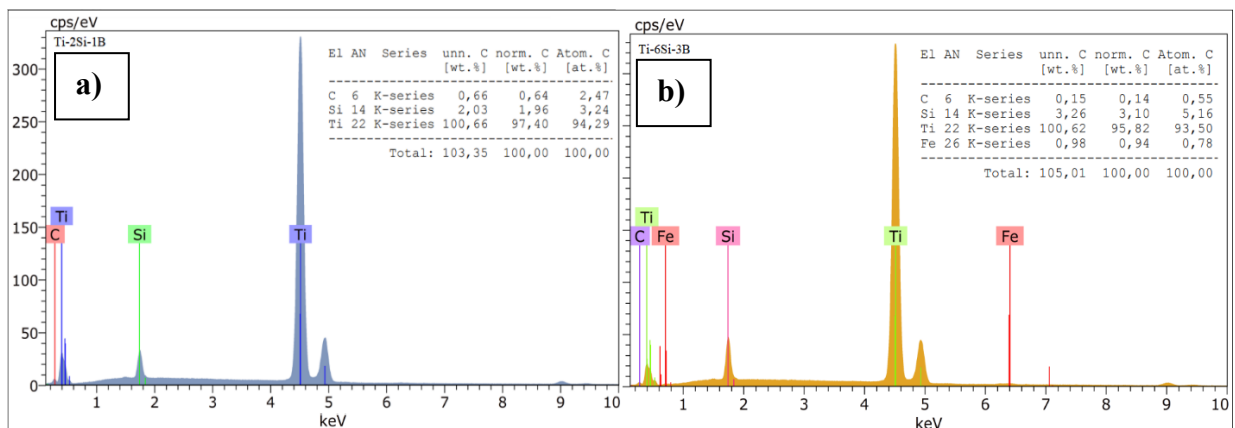
Percebeu-se então, que para tempos iguais ou maiores a 8h de MAE nessas ligas, os resultados demonstram uma tendência para a aglomeração e heterogeneidade de partículas (Figura 15).

Figura 15. Micrografia de MEV/ES dos pós de Ti-6Si-3B após 8h de MAE. Aumentos de (a)200x (b)2000x. Em (c), a distribuição do tamanho de partículas dessa mesma composição



A Figura 16 apresenta o EDS das composições Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, respectivamente. Os resultados indicam uma mistura mecânica satisfatória, uma vez que a proporção de elementos químicos está próxima da composição esperada em cada liga. O Boro (ou mesmo o carbono), por vezes indexados, não devem ser considerados, devido aos erros inerentes aos elementos de baixo número atômico. Uma contaminação de aproximadamente 1% de ferro foi detectada, muito provavelmente devido ao jarro de aço inoxidável utilizado na moagem.

Figura 16. EDS das ligas (a) Ti-2Si-1B e (b) Ti-6Si-3B, após MAE



Fonte: Autor.

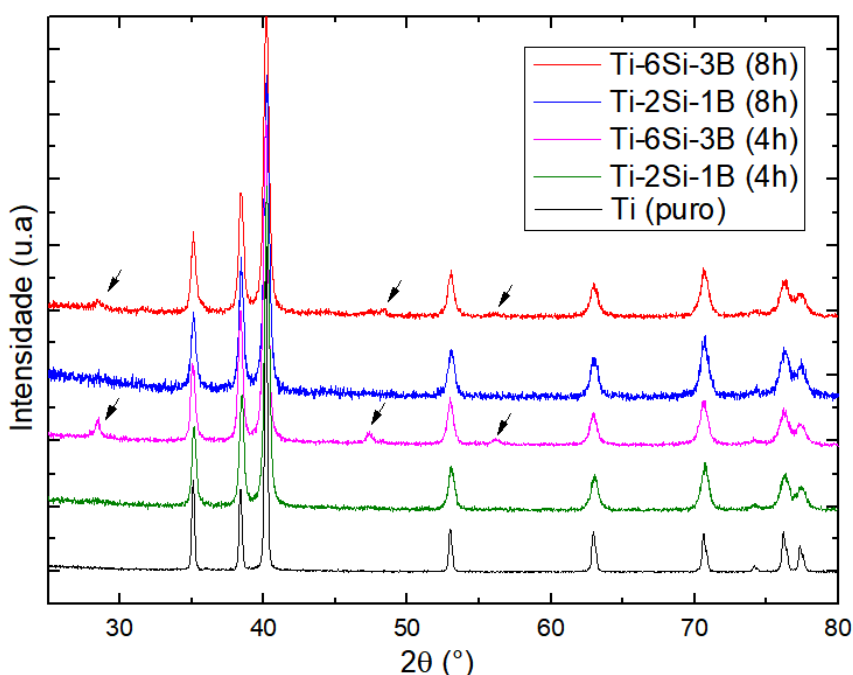
5.6 Análise de DRX das composições de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após MAE

A Figura 17 apresenta as curvas de DRX, após moagem, das composições em questão.

Se compararmos as amostras de Ti-2Si-1B submetidas à 4h e 8h de MAE, respectivamente, não se percebe picos aparentes de silício, uma vez que há uma quantidade muito reduzida desse elemento na composição nominal das ligas.

Por outro lado, a indexação do silício já foi perceptível nas amostras de Ti-6Si-3B, demonstrando uma diminuição e alargamento dos picos na mesma proporção em que se aumenta o tempo de moagem de 4 para 8 horas.

Figura 17. DRX do Titânio e das composições em pó de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após MAE



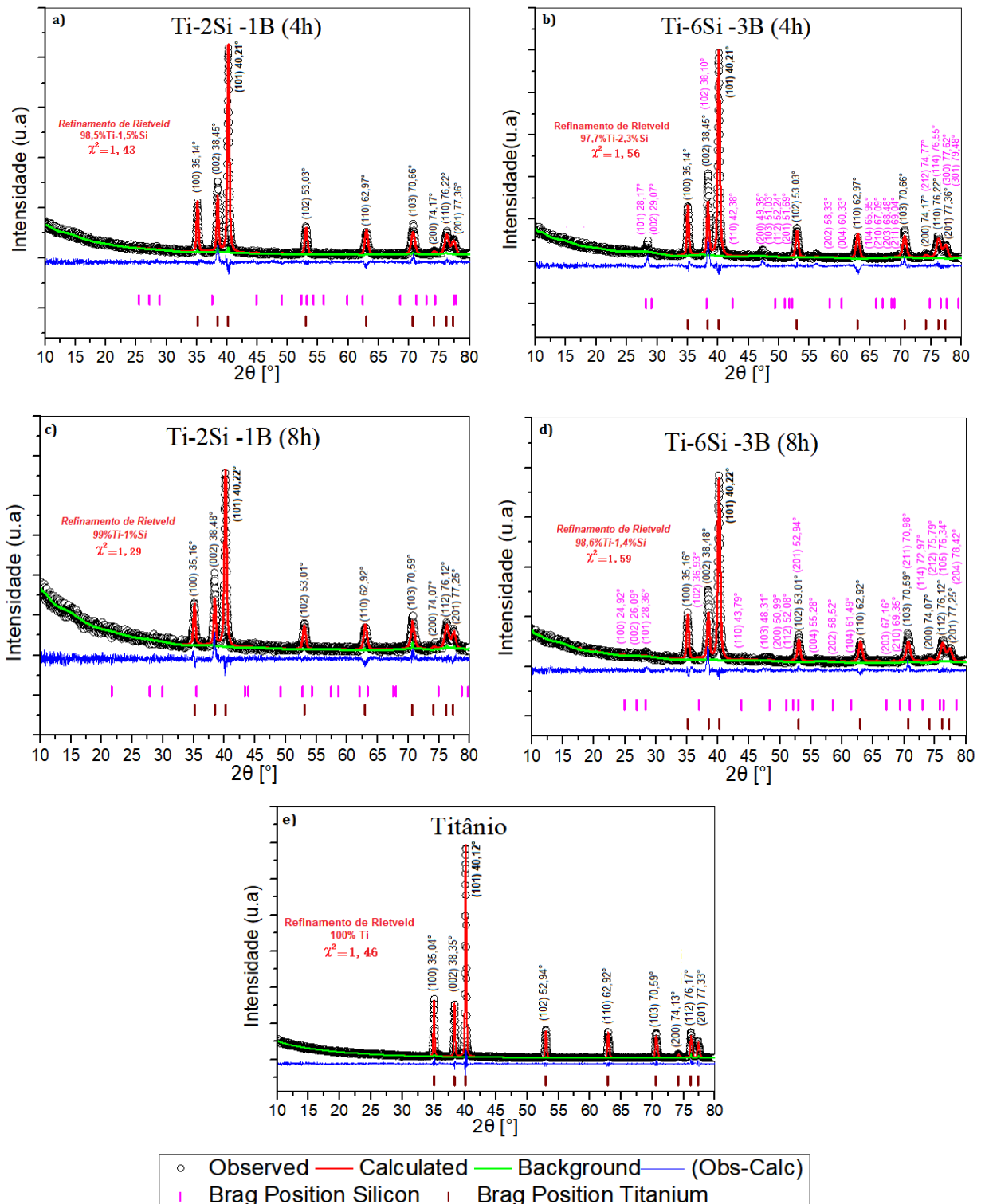
Fonte: Autor.

Com o maior tempo de moagem, acredita-se que as partículas frágeis de silício (Si) possam ter sido fragmentadas, reduzindo o tamanho das mesmas. Todavia, as partículas de Si tendem a ficar incrustadas em partículas dúcteis de Titânio (Ti) e, dependendo dos parâmetros de moagem, o Si pode ficar dissolvido na estrutura cristalina do Ti-alfa. Para confirmar essa ocorrência, realizou-se o *Refinamento de Rietveld*.

Através da Figura 18, observa-se o refinamento mencionado. O software “High Score” só pôde calcular as composições das ligas de maneira aproximada, uma vez que o boro foi excluído destes cálculos, devido às limitações do DRX na detecção de elementos de baixo peso atômico.

No entanto, a posição do pico principal (2θ) do Ti-alfa foi identificada e seu valor foi de $40,12^\circ$. Além disso, os parâmetros de rede, bem como as posições dos picos de silício em relação aos seus respectivos índices de Bragg podem ser vistos na Figura 18.

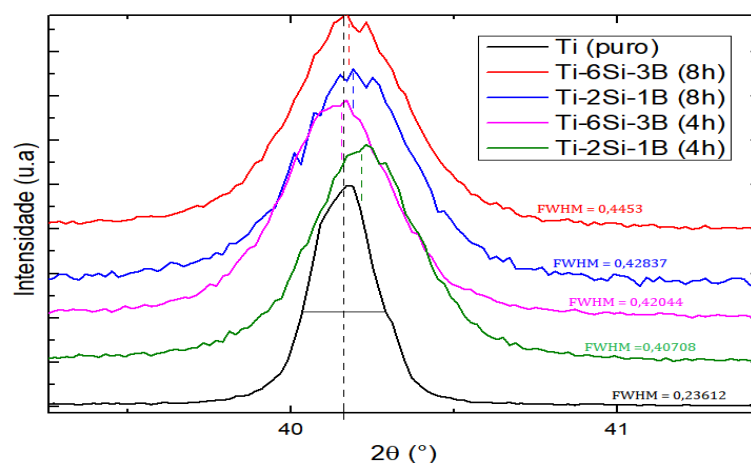
Figura 18. a) Ti-2Si-1B (4h de MAE); b) Ti-6Si-3B (4h de MAE); c) Ti-2Si-1B (8h de MAE); d) Ti-6Si-3B (8h de MAE); e) Ti (puro)



Fonte: Autor.

A Figura 19 apresenta a comparação entre os picos principais das composições em questão e do Titânio puro. Os dados sugerem que ocorreu a mistura mecânica dos elementos Ti, Si e B, através da MAE e isso pode ter causado uma tensão na rede cristalina. Por consequência, houve um aumento na distância interplanar, levando os picos do difratograma a se deslocarem levemente para a direita, como prevê a Lei de Bragg. Verificou-se também, comparando os dados de FWHM (largura a meia altura do pico principal) que os picos se alargaram com o aumento da quantidade de Si e B, além do aumento do tempo de MAE.

Figura 19. Ti-puro, Ti-2Si-1B, Ti-6Si-3B e a influência do tempo de MAE



Fonte: Autor.

O aumento das distâncias interplanares (d), causado pelas distorções na rede cristalina do Titânio proporcionalmente ao acréscimo dos elementos Si e B, pode ser verificado através da Tabela 5, demonstrando que a mistura mecânica foi perfeitamente realizada.

Tabela 5. Distâncias interplanares calculadas (ti-puro) em relação a Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B após MAE

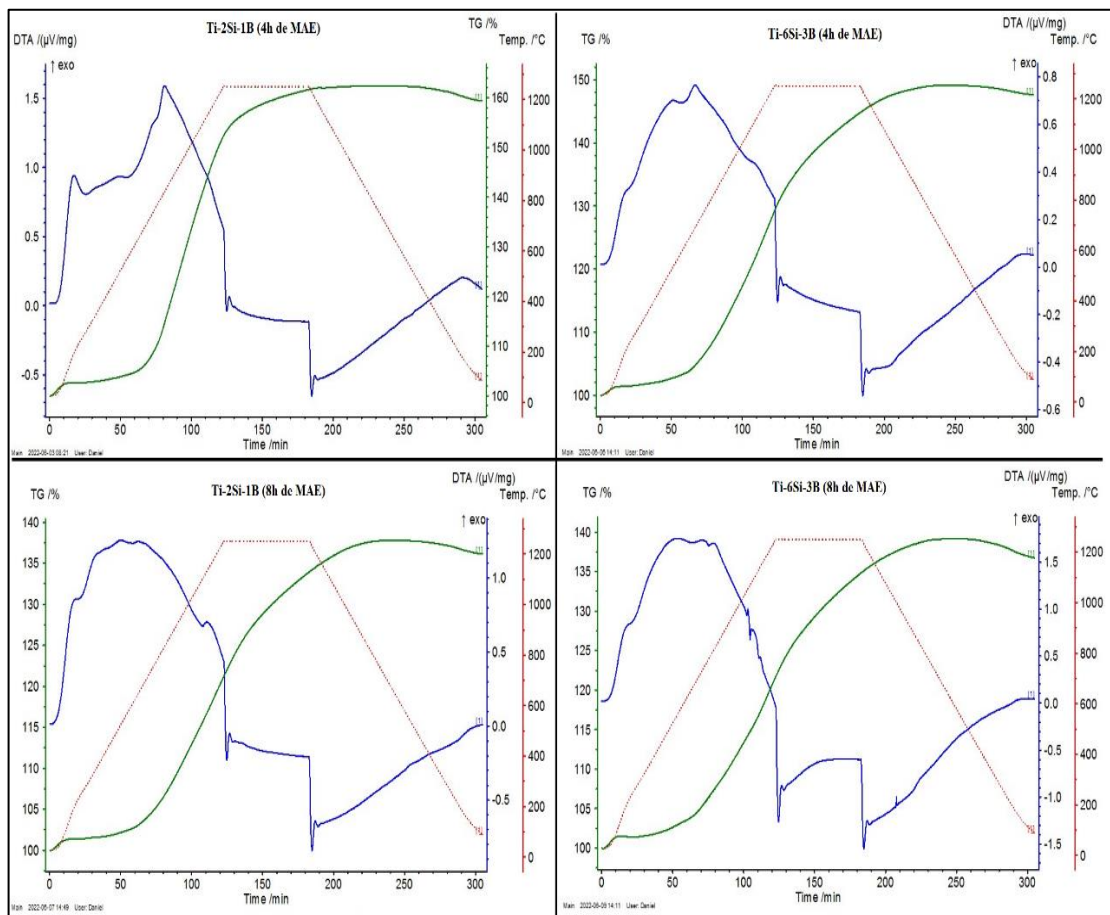
(h k l) Titânio	Ti-puro		Ti-2Si-1B (4h)		Ti-2Si-1B (8h)		Ti-6Si-3B (4h)		Ti-6Si-3B (8h)	
	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)
100	2,554	35,0	2,557	35,1	2,563	35,2	2,549	35,0	2,563	35,2
002	2,342	38,4	2,344	38,5	2,349	38,5	2,337	38,3	2,349	38,5
101	2,243	40,1	2,245	40,2	2,250	40,2	2,238	40,1	2,250	40,2
102	1,726	52,9	1,728	53,0	1,732	53,0	1,723	52,9	1,732	53,0
110	1,475	62,9	1,477	63,0	1,480	62,9	1,472	62,9	1,480	62,9
103	1,332	70,6	1,333	70,7	1,336	70,6	1,329	70,6	1,336	70,6
200	1,277	74,1	1,279	74,2	1,282	74,1	1,275	74,1	1,282	74,1
110	1,248	76,2	1,249	76,2	1,252	76,1	1,245	76,2	1,252	76,1
201	1,232	77,3	1,234	77,4	1,237	77,3	1,230	77,3	1,237	77,3

Fonte: Autor.

5.7 DTA/TG

Após realizar as análises de DTA/TG do material em pó (pós-moagem – Figura 20), percebeu-se que a *curva de TG* (verde) indica a possível formação de *óxidos de Titânio*, *boretos* ou mesmo *silicetos*, com início em temperaturas próximas de 200°C e ganho de massa linear até sua completa estabilização em torno de 1200°C, indicando uma grande resistência à oxidação a partir desse ponto. O *pico exotérmico de DTA* que se inicia pouco acima de 800°C atingindo seu máximo em 1200°C (1h20min), evidencia a formação desses possíveis óxidos. Então, para garantir as transformações microestruturais com a completa formação das ligas de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, foi necessária a manutenção da temperatura de sinterização em torno de 1250 °C, o que é acima do pico máximo de transformação mencionado (1200 °C) durante um período de tempo de, pelo menos, 4 horas. Esses parâmetros se assemelham a alguns estudos recentes indexados no item 3.12.3 (estudos de casos).

Figura 20. Análise Térmica (DTA/TG) do Ti-Si-B em pó, após MAE



Fonte: Autor.

5.8 Densidade a verde (calculada)

A densidade a verde (densidade calculada: $\rho = m/v$) foi aferida antes dos CPs serem submetidos ao processo de sinterização (Tabela 13) e pôde-se observar que os valores obtidos foram ligeiramente menores que os valores das densidades determinadas pelo método de Arquimedes, o que já era previsto. Isso porque, as densidades calculadas somente através das dimensões dos CPs consideram os volumes maiores do que realmente são (uma vez que é necessário descontar os volumes internos tidos como vazios - e essa aproximação pode ser feita pelo método de Arquimedes).

Tabela 6. Densidade a verde do Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B

DENSIDADE À VERDE (CALCULADA)			
Liga	Carga (t)	Densidade MÉDIA (g/cm ³) - 4h	Densidade MÉDIA (g/cm ³) - 8h
Ti-2Si-1B	1	2,97 ± 0,09	2,87 ± 0,02
	1,5	3,20 ± 0,02	3,06 ± 0,03
	2	3,29 ± 0,01	3,14 ± 0,05
Ti-6Si-3B	1	2,98 ± 0,04	2,89 ± 0,01
	1,5	3,05 ± 0,05	3,04 ± 0,02
	2	3,09 ± 0,05	3,12 ± 0,07

Fonte: Autor.

5.9 Densidade/Porosidade (Arquimedes)

A Tabela 14 apresenta a densidade/porosidade, após sinterização, do material em estudo aferida pelo método de Arquimedes, bem como as possíveis absorções de água.

O material apresentou resultados que variam de 2 a 10% de absorção de água, independente da liga.

A porosidade aparente das ligas variou de 11 a 24%. Os resultados de densidade estiveram na faixa de 3,37 a 3,94 g/cm³. A menor densidade foi identificada na liga Ti-2Si-1B que havia sido submetida ao menor grau de compactação.

Aproximadamente 4 g/cm³ foi a densidade (por Arquimedes) dos CPs de Ti-6Si-3B submetidos ao tempo de 8h de MAE e compactados em 2t (400 MPa).

Esses valores estão em boa concordância com a literatura, uma vez que estudos clássicos sobre ligas do sistema Ti–Si–B indicam que composições como Ti-7.5Si-22.5B, por exemplo, quando processadas por rotas de metalurgia do pó com elevada eficiência de densificação, podem apresentar densidades experimentais da ordem de $\sim 4,38 \text{ g/cm}^3$.

Os valores mencionados também se aproximam da densidade do Titânio puro ($\approx 4,51 \text{ g/cm}^3$), sendo ligeiramente inferiores em função da combinação entre a formação de fases intermetálicas contendo Si e B e a presença residual de porosidade, fatores que influenciam diretamente a densidade aparente do material.

Tabela 7. Densidade e Porosidade por Arquimedes das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B

DENSIDADE/POROSIDADE (POR ARQUIMEDES)					
Liga	Carga (t)	Densidade- (Arquimedes) g/cm^3	Absorção de água (%)	Porosidade Aparente (%)	Relação de densidade Medido/Teórico (%)
Ti-2Si-1B (4h)	1	$3,37 \pm 0,12$	7,67	24,29	75,71
	1,5	$3,71 \pm 0,05$	5,03	16,68	83,32
	2	$3,82 \pm 0,10$	3,40	14,21	85,79
Ti-6Si-3B (4h)	1	$3,81 \pm 0,19$	4,09	14,34	85,66
	1,5	$3,95 \pm 0,06$	2,87	11,25	88,75
	2	$3,73 \pm 0,12$	5,05	16,19	83,81
Ti-2Si-1B (8h)	1	$3,44 \pm 0,09$	10,20	22,80	77,20
	1,5	$3,65 \pm 0,05$	5,86	17,95	82,05
	2	$3,84 \pm 0,04$	4,71	13,65	86,35
Ti-6Si-3B (8h)	1	$3,70 \pm 0,02$	5,55	16,87	83,13
	1,5	$3,88 \pm 0,03$	4,16	12,74	87,26
	2	$3,94 \pm 0,08$	6,50	11,47	88,53

Fonte: Autor.

Observou-se na Tabela 7 que a porosidade aparente tende a diminuir, enquanto a densidade apresenta um leve aumento, com o aumento do tempo de moagem de alta energia (MAE) e da carga de compactação aplicada. Esse comportamento está associado, principalmente, à redução do volume de vazios no material, uma vez que menores níveis de porosidade favorecem o aumento da densidade aparente da liga. Os elementos químicos isolados Si e B, não demonstram uma relação direta com a densidade/porosidade a não ser pelas fases intermetálicas resultantes destes, a depender tipo de processamento escolhido.

Para baixos teores de elementos secundários, como Si e B, o efeito mais significativo está relacionado à melhoria do empacotamento das partículas e à formação de microestruturas mais homogêneas, quando consideradas condições equivalentes de tempo de moagem.

O aumento do tempo de MAE promove a redução do tamanho das partículas e uma distribuição mais uniforme dos constituintes, o que contribui para um empacotamento mais eficiente e para a ocupação de vazios antes da etapa de consolidação.

Por fim, a aplicação de maiores cargas de compactação mostrou-se inversamente proporcional ao volume de poros presente nas ligas, resultando em menores valores de porosidade com densidades mais elevadas, aproximando-se daquelas observadas em materiais obtidos por rotas convencionais de processamento.

5.10 Porosidade superficial e tamanho de poro (por análise de MO)

A Tabela 8 apresenta os resultados da porcentagem de poros localizados na superfície das amostras, bem como o tamanho médio desses poros, aferidos por software.

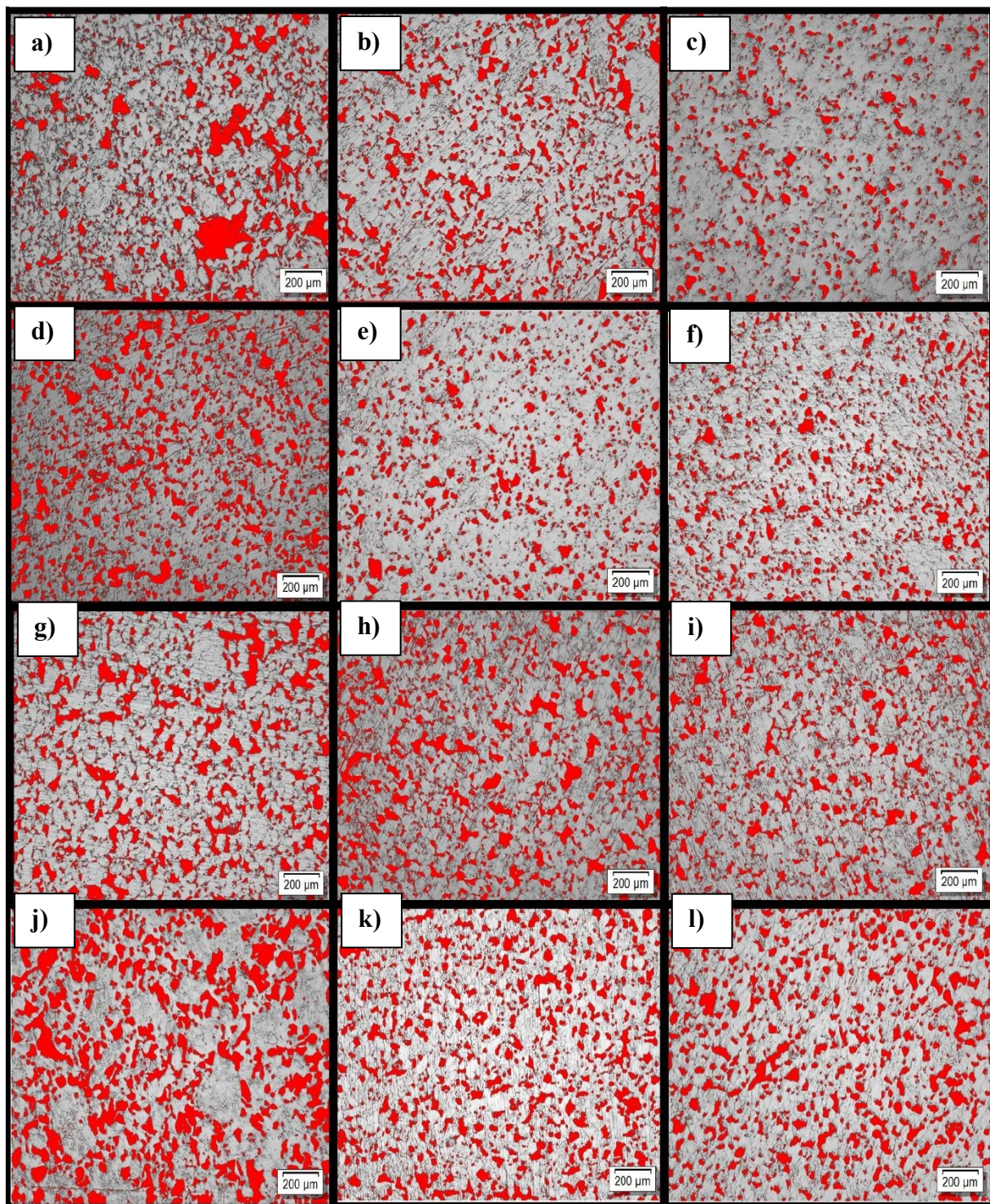
Já a Figura 21 caracteriza os poros superficiais dos CPs de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B para os diferentes parâmetros de compactação e tempo de MAE. Percebe-se que ao aumentar a carga de compactação de 1,0t (200 MPa) para 1,5t (300 MPa) e 2,0t (400 MPa) a porcentagem de poros diminui significativamente, sendo as ligas com menos teor de Si e B as mais afetadas pelas cargas de compactação, como esperado. A maior compactação gera menores tamanhos de poros, no entanto, o maior tempo de MAE gerou maiores tamanhos de poros resultantes, ainda que em menor quantidade, distribuídos pela superfície da matriz.

Tabela 8. Porosidade Superficial e Tamanho Médio de Poros

<i>MAE</i>	<i>CPs</i>	<i>Carga (t)</i>	<i>Porcentagem de poros</i>	<i>Tamanho médio de poros (μm)</i>
4 horas	Ti-2Si-1B	1	17%	121
		1,5	12%	81
		2	9%	52
	Ti-6Si-3B	1	20%	89
		1,5	12%	57
		2	11%	60
8 horas	Ti-2Si-1B	1	19%	134
		1,5	20%	131
		2	15%	78
	Ti-6Si-3B	1	30%	135
		1,5	19%	91
		2	21%	99

Fonte: Autor.

Figura 21. Caracterização dos poros superficiais representados pelas áreas pintadas em vermelho. Análises de MO com aumento de 50x. a) Ti-2Si-1B [4h-1.0t]; b) Ti-2Si-1B [4h-1.5t] c) Ti-2Si-1B [4h-2.0t]; d) Ti-6Si-3B [4h-1.0t] e) Ti-6Si-3B [4h-1.5t]; f) Ti-6Si-3B [4h-2.0t]; g) Ti-2Si-1B [8h-1.0t] h) Ti-2Si-1B [8h-1.5t] i) Ti-2Si-1B [8h-2.0t] j) Ti-6Si-3B [8h-1.0t]; k) Ti-6Si-3B [8h-1.5t]; l) Ti-6Si-3B [8h-2.0t]



Fonte: Autor.

O tamanho médio dos poros varia de 52 a 134 μm , sendo que menores poros foram encontrados, principalmente, em CPs processados com 300 MPa e 400 MPa de compactação. Esses valores convergem com a literatura, conforme Fernandes et al., 2012.

No que diz respeito a quantificação (%) da porosidade superficial do material em estudo, sua variação se dá de 9% a 30%, demonstrando congruência com os resultados via Arquimedes e uma irregularidade maior para ligas processadas com 8 horas de MAE.

No entanto, ambos resultados de porosidade (superficial por software e aparente por Arquimedes) são bem próximos. Isso nos leva a crer que existe, aproximadamente, uma variação média de 10 a 25% de poros nas mesmas condições dessas ligas produzidas por Metalurgia do Pó (MP). O destaque se dá para a menor quantidade de poros e melhor densificação a partir de 300 MPa em carga de compactação.

Em resumo, os valores de densidade relativa e porosidade observados são compatíveis com aqueles normalmente reportados para materiais à base de Titânio processados por metalurgia do pó convencional, nos quais densidades relativas entre 70% e 90% são frequentemente observadas, dependendo das condições de compactação e sinterização.(FIORIN *et al.*, 2020). Além disso, a adição de elementos como Si e B em matrizes de Titânio influencia significativamente a microestrutura e o comportamento de densificação, estando os efeitos observados mais associados à redução de porosidade e à formação de fases intermetálicas do que à simples densidade dos elementos constituintes, justamente conforme observado nesse trabalho.

Há escassez de estudos sistemáticos sobre a influência simultânea do tempo de moagem de alta energia e da carga de compactação na porosidade e densificação de ligas Ti-Si-B de baixo teor produzidas por metalurgia do pó, principalmente no que diz respeito às duas ligas (Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B) em questão.

5.11 Análise de DRX das amostras de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, após compactação e sinterização

A Figura 22 representa o DRX realizado nos CPs de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B após o processo completo por MP. Na Figura 33 (a), pode-se ver que há as seis curvas que representam essas ligas (Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B) processadas com 4 horas de MAE e submetidas às compressões de 200 MPa (1t), 300 MPa (1,5t) e 400 MPa (2t).

Por outro lado, a Figura 22 (b) representa outras seis curvas dessas mesmas ligas submetidas as mesmas variações de compressão, mas após um tempo de MAE de 8 horas.

Através das análises de DRX pôde-se observar a existência de picos que representam as possíveis fases $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, TiB , além do Ti_{ss} , fases que podem ser comprovadas através das análises posteriores de MEV.

Esses constituintes cristalinos são reportados na literatura para composições semelhantes obtidas por rotas de metalurgia do pó, conforme Fichtner et al., 2021 (FICHTNER *et al.*, 2021) (ANEXO I). Sua formação está associada a reações entre Ti, Si e B durante a consolidação térmica dos pós.

Apesar de muito semelhantes, as curvas relativas à liga Ti-6Si-3B possuem mais fases formadas do que àquelas representadas pela composição Ti-2Si-1B.

As diferentes compressões parecem não influenciar tanto da formação das fases e sim no processo de distribuição da porosidade. No entanto, a quantidade de Si e B e o tempo de MAE definem a existência ou não, principalmente da fase TiB .

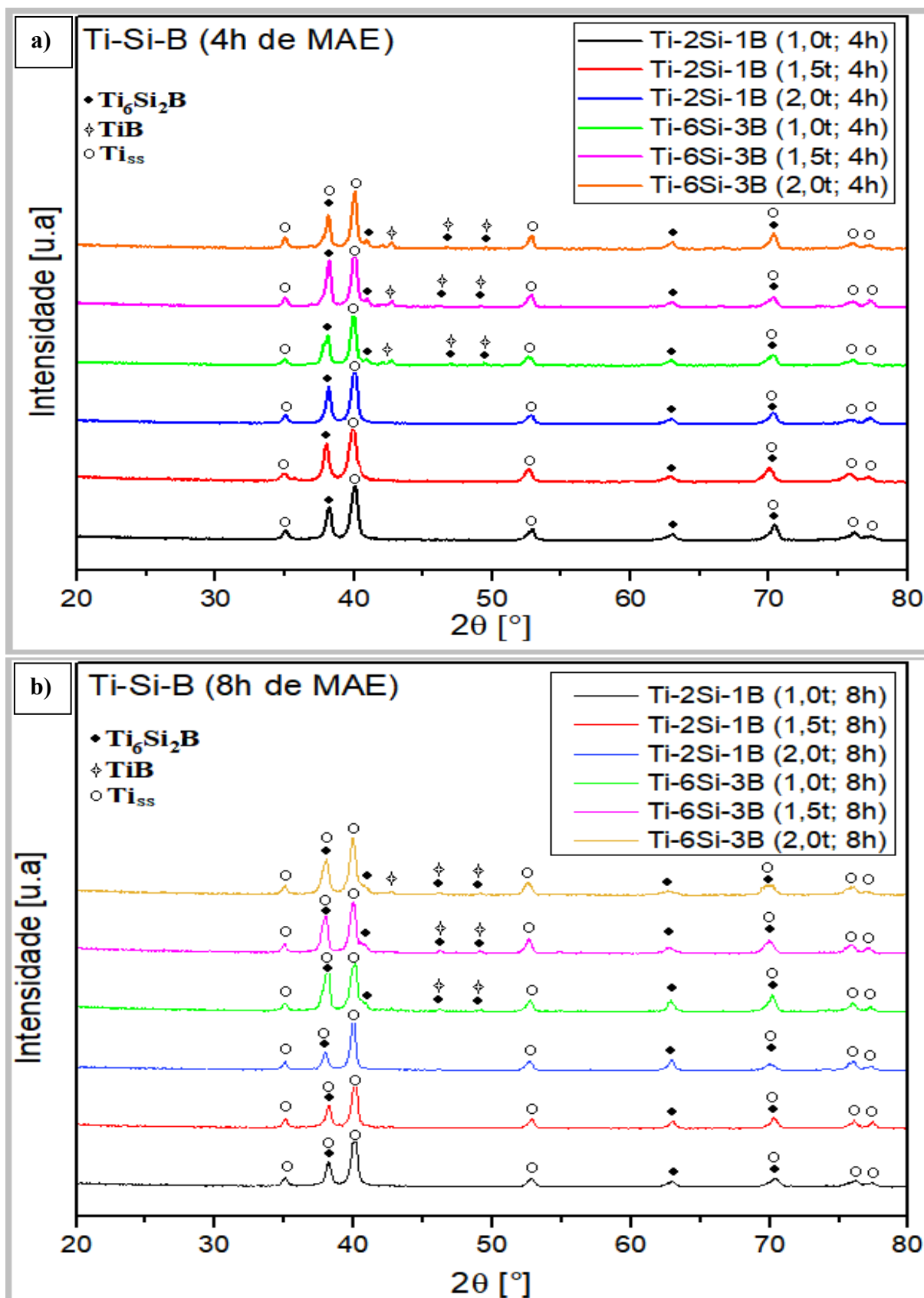
Percebeu-se que as ligas Ti-2Si-1B praticamente não apresentam fases TiB , independente do tempo de MAE, muito provavelmente pelo fato de possuírem uma quantidade muito pequena do elemento secundário boro.

O tempo de 8 horas de MAE provocou um alargamento nos picos e uma diminuição de suas intensidades, fazendo com que alguns desses picos já comesçassem a desaparecer, com relação às curvas das mesmas composições submetidas a apenas 4 horas de MAE.

No entanto, como já mencionado nos estudos de casos (item 3.12.3) e também visto nesse trabalho (durante a MAE de 8 horas), essas composições não podem ser submetidas a tempos maiores devido à grande quantidade de componente dúctil presente e ao alto grau de energia empregada durante o processo (consequente dos fatores pré-estabelecidos como massa/bola, velocidade de rotação, além das próprias composições das ligas), o que provocaria muita soldagem a frio durante a MAE, inviabilizando etapas posteriores.

Por fim, deve-se ressaltar que os parâmetros de 1250 °C/ 4h empregados no processo de sinterização forneceram energia suficientes para a formação de uma quantidade significativa da fase $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, fase esta, muito desejada para inúmeras aplicações, conforme já mencionado.

Figura 22. DRX das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B após (a) 4 horas de MAE e (b) 8 horas de MAE, compactações de distintas (1.0t, 1.5t e 2.0t) e posterior sinterização (1250 C°/4h)



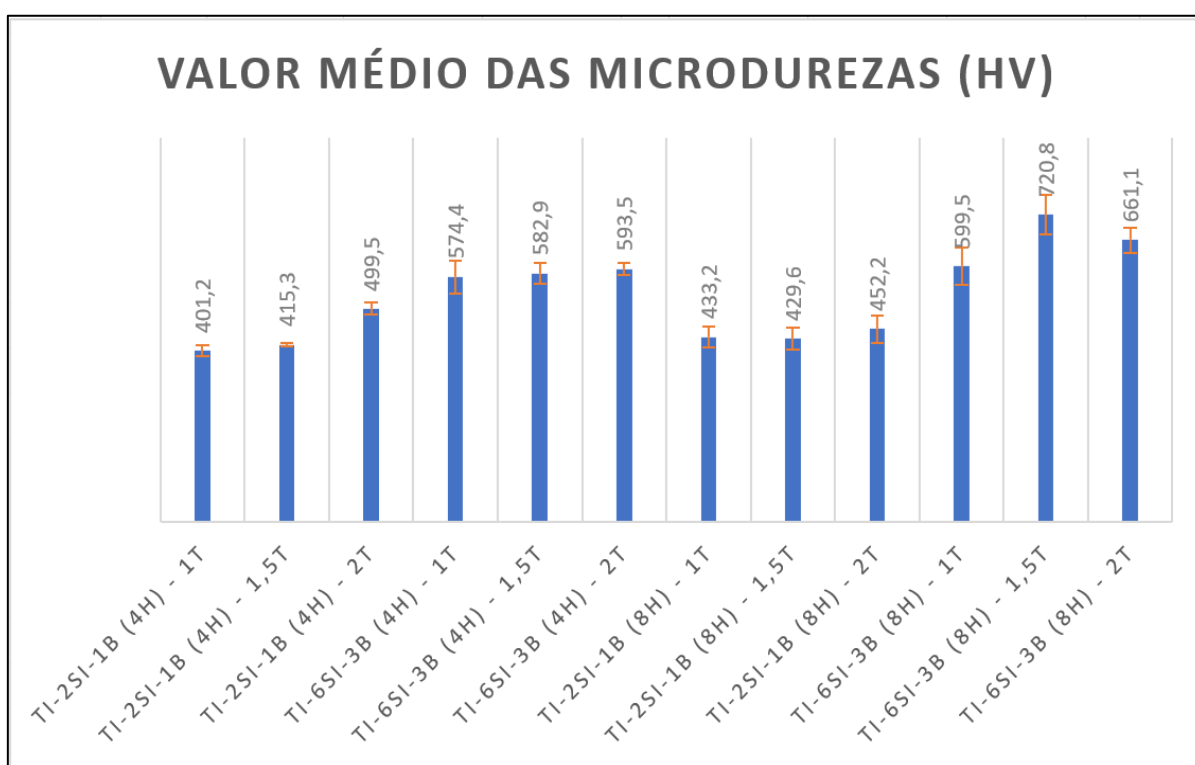
Fonte: Autor.

5.12 Microdureza

Os resultados de microdureza para as ligas de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B demonstraram uma variação média de 400 a 720 HV, conforme pode ser observado na Figura 34.

Percebe-se que o salto nos valores de dureza Ti-2Si-1B $\rightarrow$ Ti-6Si-3B é grande e consistente, indicando maior fração de fases duras presentes em Ti-6Si-3B (TiB, Ti₆Si₂B, silicetos) como previsto em literatura.

Figura 23. Valor médio das microdureza para Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B



Fonte: Autor.

Os resultados de microdureza obtidos para as ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B podem ser compreendidos à luz da microestrutura identificada por difração de raios X e dos níveis de porosidade associados ao processamento por metalurgia do pó. A análise do DRX indica a predominância da fase α -Ti, acompanhada pela presença de fases intermetálicas ricas em silício e boro, mesmo que em baixa fração volumétrica. A presença dessas fases, conhecidamente mais rígidas que a matriz de Titânio, exerce influência significativa nos valores de microdureza medidos, especialmente na liga Ti-6Si-3B, que apresentou valores médios consideravelmente superiores aos da liga Ti-2Si-1B.

Observa-se que o aumento do teor de Si e B resulta em um incremento consistente da microdureza, comportamento coerente com a maior probabilidade de formação de compostos como TiB e silicetos de Titânio, cuja elevada dureza contribui para o reforço da matriz. Tal efeito é intensificado pelo aumento do tempo de MAE, uma vez que se promove melhor dispersão dessas fases e maior densidade de defeitos cristalinos, fatores endurecedores.

A influência da porosidade sobre a microdureza não se mostrou linear, especialmente quando comparadas as diferentes cargas de compactação. Embora maiores pressões tendam a reduzir a porosidade global, os resultados indicam que a microdureza é fortemente dependente das condições locais da indentação.

Na figura 35, por exemplo, regiões com maior concentração de fases intermetálicas podem apresentar elevados valores de dureza mesmo em amostras com porosidade residual significativa, enquanto áreas próximas a poros tendem a apresentar maior dispersão nos valores medidos. Esse comportamento é característico de materiais obtidos por metalurgia do pó (MP) e explica as flutuações observadas entre medições sucessivas.

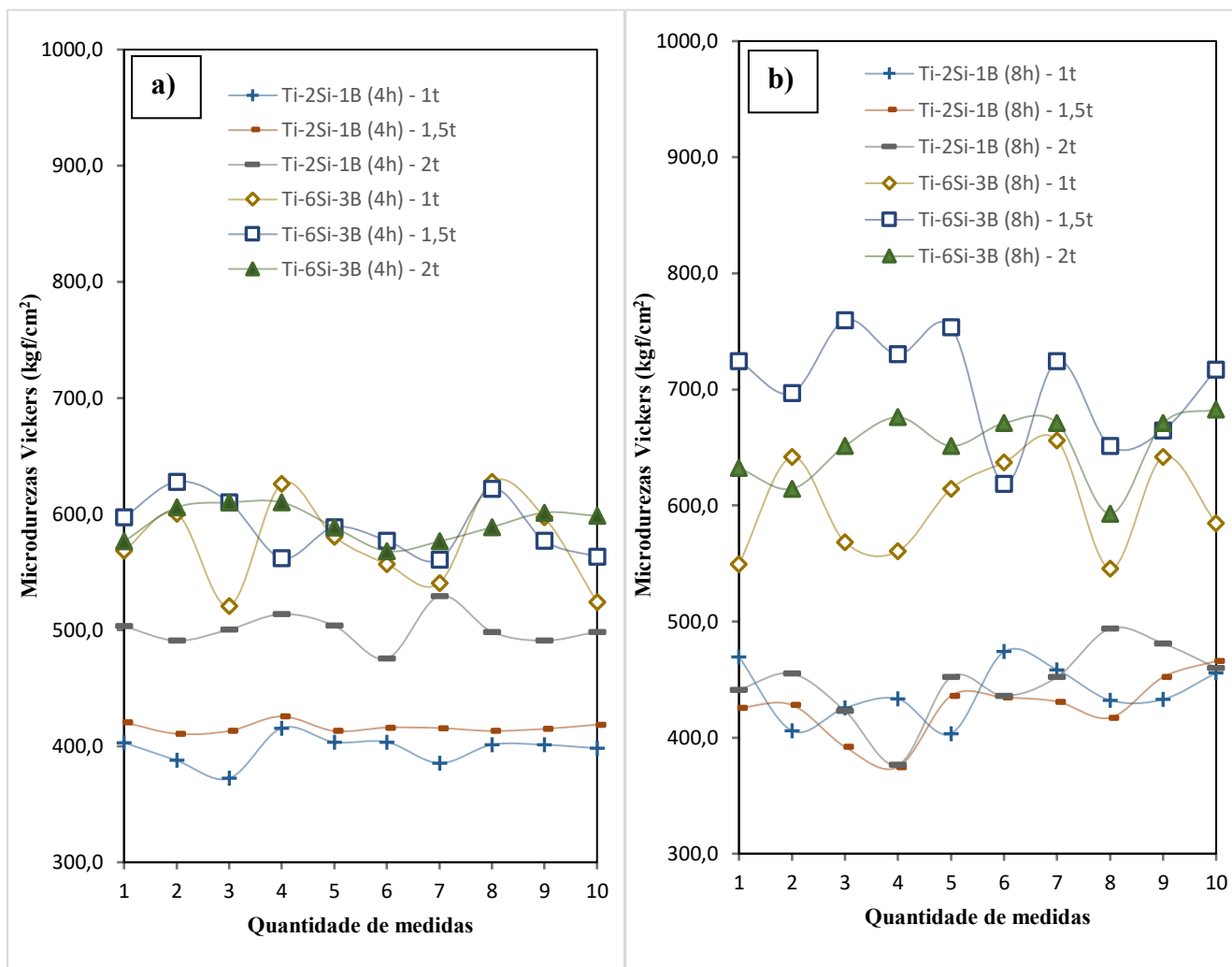
Quanto a essa homogeneidade de resultados, percebeu-se que para 4 horas de MAE, os resultados de microdureza foram mais lineares, ou seja, houve menos discrepância nos dados obtidos. As maiores discrepâncias de resultados foram aferidas, principalmente, nas ligas que contêm maior quantidade de elementos secundários (Ti-6Si-3B).

Para o Ti-2Si-1B, os resultados de dureza são em média na faixa de 400 a 500 HV, tanto para 4h quanto para 8h de MAE, sendo que para 8h de MAE os resultados são menos influenciados pela carga de compactação.

Por outro lado, para a liga Ti-6Si-3B as médias de dureza, em geral, são próximas da região de 600 HV. Somente a liga Ti-6Si-3B (1,5t) que apresentou resultados pouco mais elevados.

Dessa forma, os resultados de microdureza refletem não apenas o grau de densificação das amostras, mas principalmente a combinação entre composição química, tempo de moagem e distribuição microestrutural das fases formadas, conforme evidenciado pelo DRX. A análise conjunta desses fatores permite compreender o desempenho mecânico das ligas estudadas e reforça a importância de uma abordagem integrada na avaliação de materiais constituídos pela liga ternária Ti-Si-B processados por MP.

Figura 24. Microdurezas das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, que foram processadas durante (a) 4 horas de MAE e (b) 8 horas de MAE, com as respectivas compactações



Fonte: Autor.

5.13 MEV/EDS

Por meio das micrografias das amostras de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B foi possível analisar/comparar o desenvolvimento das respectivas microestruturas resultantes do processo por Metalurgia do Pó (MP).

As Figuras 25 e 26 são as micrografias por MEV de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, submetidas as diferentes compactações e com 4 e 8 horas de MAE, respectivamente.

Em resumo, observou-se algumas regiões distintas e caracterizadas da seguinte forma:

1. Os **precipitados arredondados** são o **Ti₆Si₂B**;
2. Os **precipitados escuros/pretos** são o **TiB**;
3. As **regiões mais brancas** são aquelas em que o **ferro se segregou preferencialmente**;
4. A presença de **alumínio** nos **poros** provavelmente deve-se a **Al₂O₃** usada na **etapa de polimento**;

Nota-se na Figura 25 que as amostras derivadas do processo MP com apenas 4h de MAE apresentam o início da fase **Ti₆Si₂B** sendo distribuída em menor quantidade na matriz de Titânio. Essa quantidade aumenta progressivamente com o aumento da quantidade de silício (Si) e boro (B), como pode ser observado nas micrografias da Figura 26.

Precipitados de **TiB** são mais facilmente encontrados nas amostras de Ti-6Si-3B, por possuírem maior quantidade de Si e B, facilitando sua precipitação. Nota-se um possível coalescimento e diminuição de TiB como aumento do tempo de MAE.

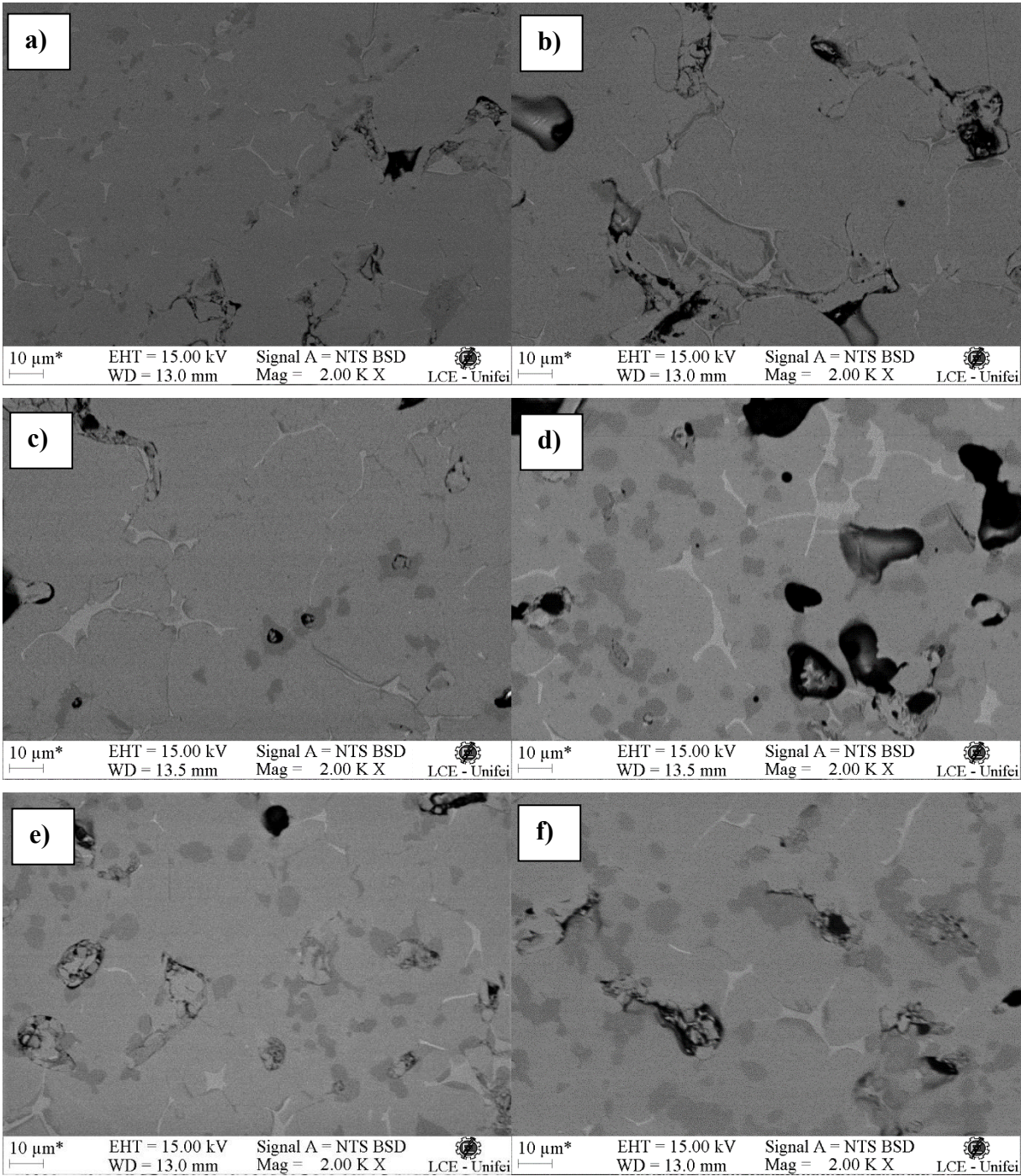
Os diferentes casos apresentados nas Figuras 25 e 26 são respectivos das diversas cargas de compressão. Essas mesmas cargas não demonstram ser tão influentes no aparecimento das fases intermetálicas em cada microestrutura e sim no tamanho dos poros presentes.

Conforme já descrito nas análises quantitativas e qualitativas dos poros, percebe-se que quanto maior a carga imposta ao material menor o tamanho dos poros resultantes.

Observa-se ainda, que os poros são as regiões desfocadas maiores e bem distribuídas na matriz, característica típica de um material pós-sinterização.

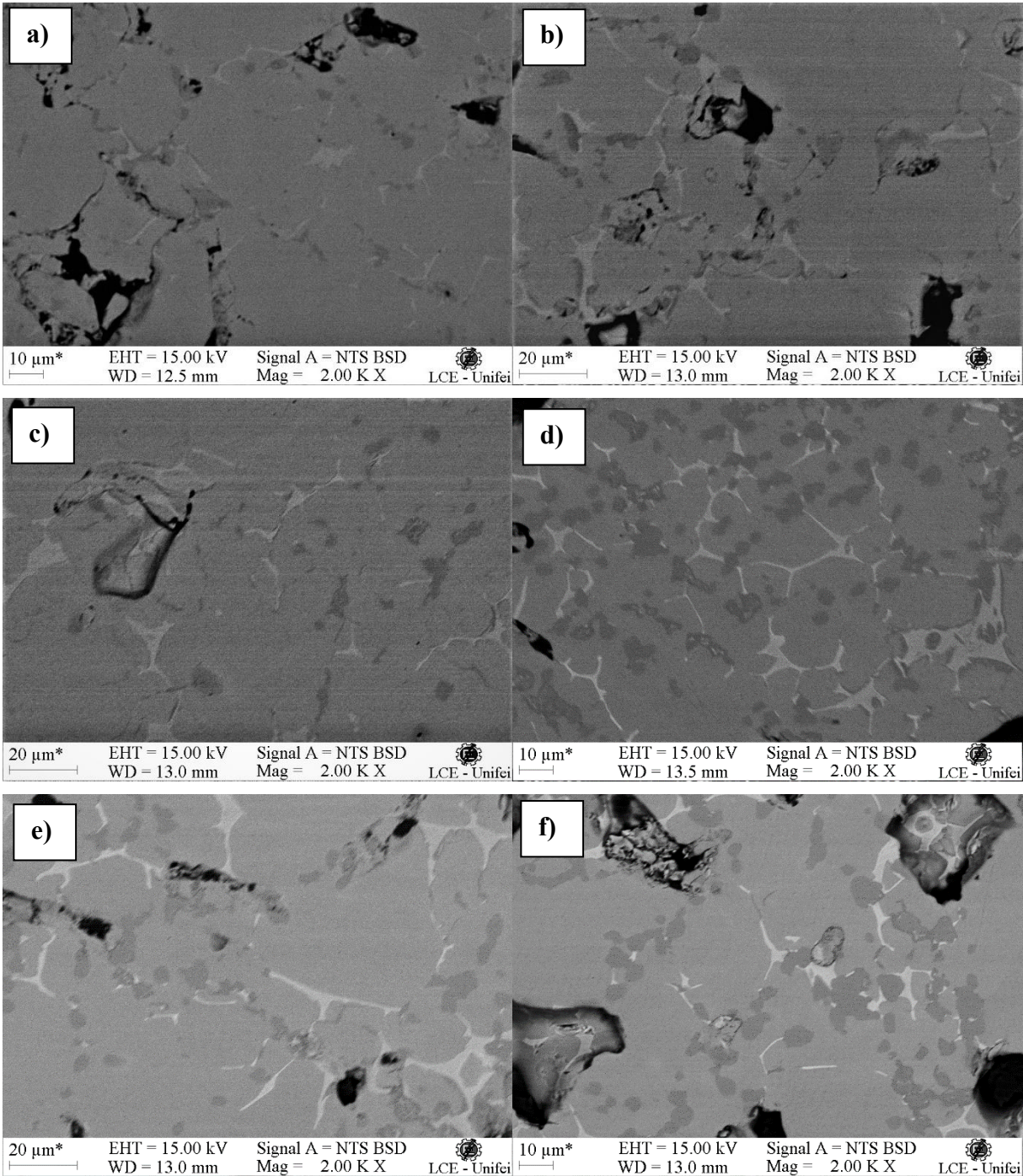
É importante mencionar que as contaminações mais comuns derivadas desse processo ocorreram através de segregações de alumínio nos poros existentes, por causa do polimento das amostras com alumina, bem como as possíveis contaminações por sílica, devido à areia utilizada na limpeza completa dos jarros. Essas contaminações, ainda que em pequena escala, podem ser observadas em APENDICE I.

Figura 25. Micrografias por MEV das ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, derivadas do processo MP, com 4h de MAE e Sinterização em 1250°C durante 4h. a) Ti-2Si-1B_1.0t; b) Ti-2Si-1B_1.5t; c) Ti-2Si-1B_2.0t; d) Ti-6Si-3B_1.0t; e) Ti-6Si-3B_1.5t; f) Ti-6Si-3B_2.0t. Aumentos de 2000x



Fonte: Autor..

Figura 26. Micrografias por MEV das ligas de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, derivadas do processo MP, com 8h de MAE e Sinterização em 1250°C durante 4h. a) Ti-2Si-1B_1.0t; b) Ti-2Si-1B_1.5t; c) Ti-2Si-1B_2.0t; d) Ti-6Si-3B_1.0t; e) Ti-6Si-3B_1.5t; f) Ti-6Si-3B_2.0t. Aumentos de 2000x



Fonte: Autor.

As análises de EDS, segundo a Figura 27, identificaram os principais elementos constituintes da liga Ti-Si-B tratada neste trabalho, quais sejam: Ti (Titânio), Si (silício). O elemento boro (B) não pôde ser aferido com precisão pelo equipamento devido ao seu baixo número atômico.

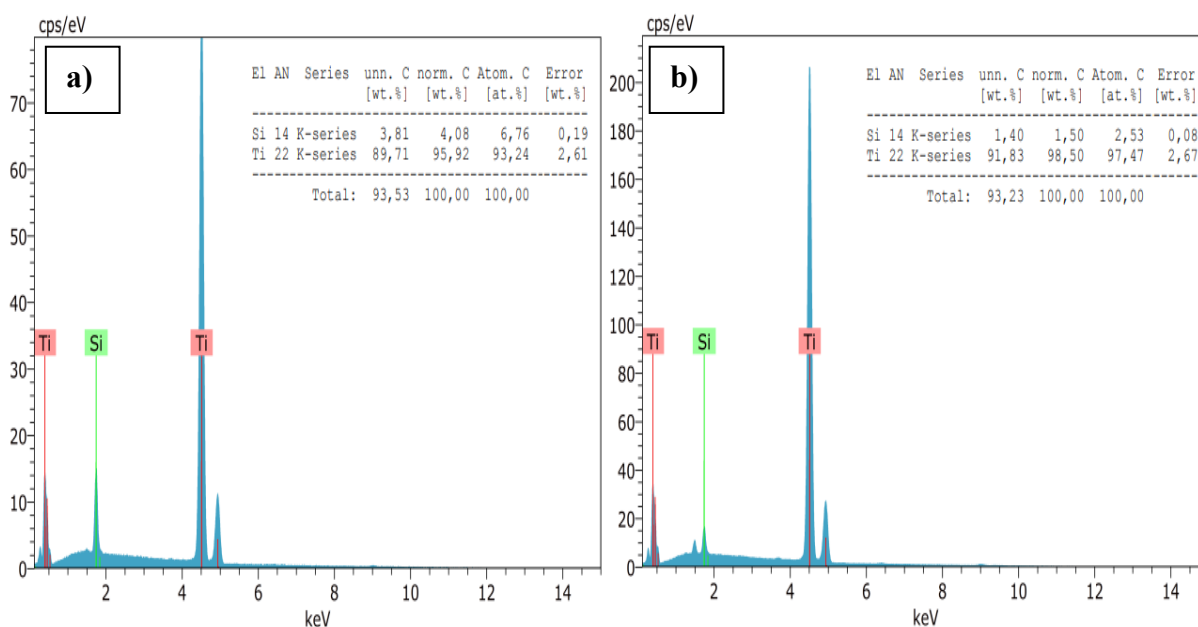
Com o auxílio do EDS, representado pela Figura 38 e APÊNDICE I, pôde-se verificar a boa distribuição dos elementos na matriz através de quantificação por área, bem como auxiliar na identificação de fases presentes, além de possíveis contaminações já mencionadas.

Percebe-se através da quantificação atômica que o Ti-2Si-1B possui em torno de 2% de Si e o Ti-6Si-3B conta com aproximadamente 6% desse mesmo elemento, considerando o desvio padrão, o que identifica que as ligas foram produzidas nas proporções esperadas.

Em APÊNDICE I, as imagens de EDS demonstram em (1) uma pequena contaminação por ferro, em (2) a possível fase **Ti₆Si₂B** e suas proporções em peso (wt. %), em (4) a presença da contaminação por alumínio retido nos poros devido à etapa de polimento e a identificação da matriz constituída por Titânio em (5).

Embora o alumínio identificado nos poros provavelmente seja derivado da alumina utilizada no processo de polimento das amostras, a contaminação por ferro, por exemplo, pode ser proveniente tanto do jarro da moagem como do pilão utilizado na trituração.

Figura 27. EDS das ligas (a) Ti-6Si-3B e (b) Ti-2Si-1B, após MAE



Fonte: Autor.

5.14 Ensaio de Molhabilidade

A Tabela 9 mostra o ângulo de contato formado entre a gota sésil e a superfície das composições individuais Ti-Si-B. Observando os resultados obtidos para o ângulo de contato, verificou-se que todas as composições demonstraram características hidrofílicas.

A composição Ti-2Si-1B (4 horas – 2t) apresentou o maior ângulo de contato, a saber: 75,2°, sendo este o ângulo mais próximo do ângulo reto (ângulo que divide o comportamento hidrofílico do hidrofóbico). Para a mesma composição e o mesmo tempo de moagem, tem-se também o menor ângulo médio de contato encontrado ($\theta = 36^\circ,7$). Percebe-se então, que há uma heterogeneidade maior no que diz respeito à molhabilidade para essa composição e tempo de moagem. Isso pode ser justificado pela maior quantidade de componente dúctil em Ti-2Si-1B tornando-o mais susceptível a mudanças quando aplica-se uma variação de compressão de 200 MPa para 400 MPa, com o agravante dessa liga ter sido submetida a um tempo menor de MAE para que pudesse haver homogeneidade total.

De maneira geral, os ângulos médios de contato entre gota e superfície aumentam proporcionalmente ao aumento da carga de compactação devido a diminuição da quantidade de poros induzida por maiores cargas aplicadas, ou seja, é estabelecido um comportamento menos hidrofílico com o aumento da compactação. Além disso, os ângulos são maiores para ligas Ti-6Si-3B, independente do tempo de moagem. Com isso, as ligas Ti-2Si-1B apresentam melhor molhabilidade do que ligas Ti-6Si-3B, muito provavelmente pelas maior heterogeneidade e distorção na rede cristalina que um aumento de elementos de liga causam.

O maior tempo de moagem parece mais influenciar na melhor homogeneidade dos resultados entre as três cargas aplicadas, ou seja, para 8 horas de MAE os resultados dos ângulos são mais próximos entre si, consequentemente, mais homogêneos que aqueles apresentados após apenas 4 horas de MAE.

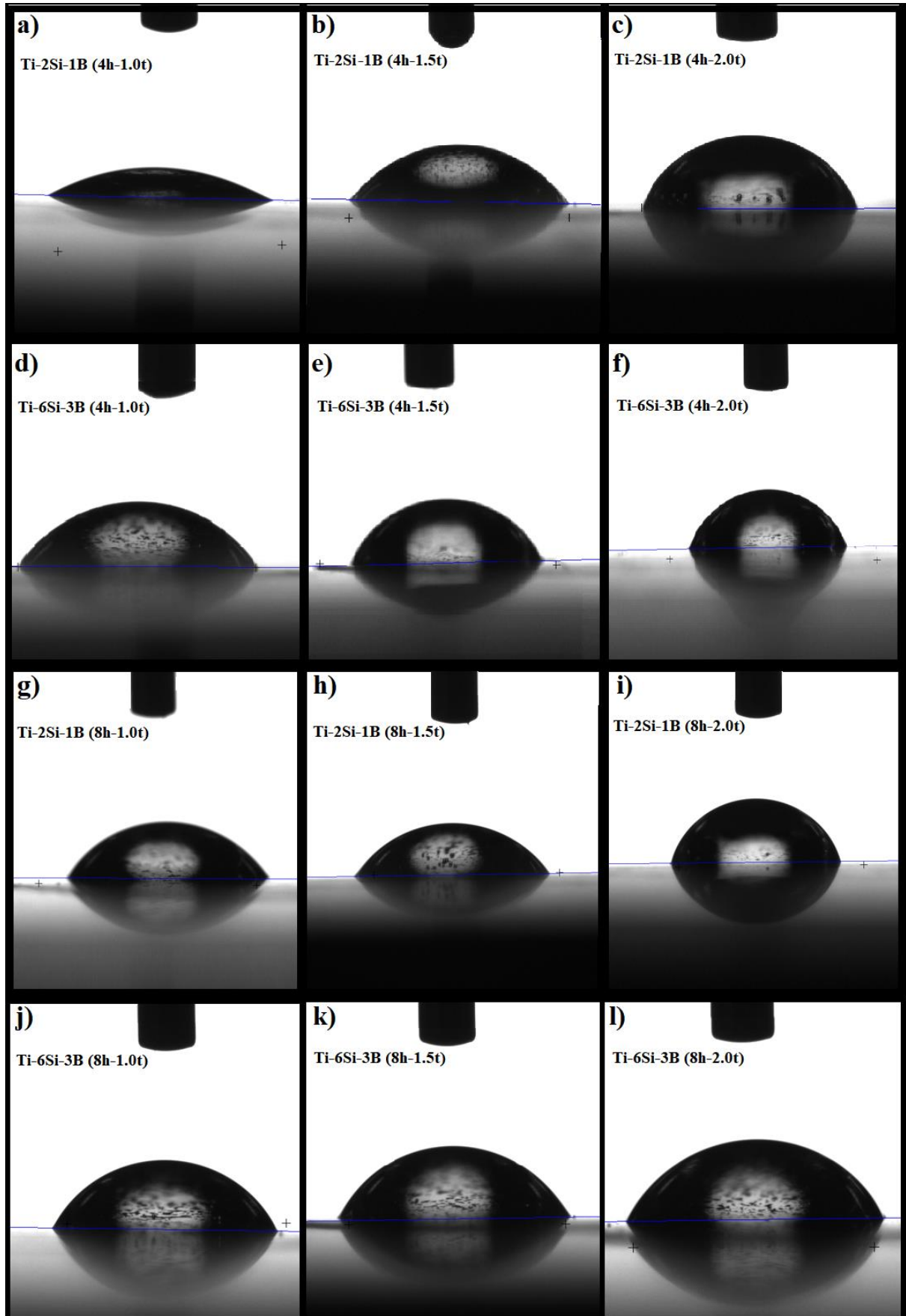
Os resultados mostraram que a adição de Si e B, apesar de causar um leve aumento do ângulo θ , manteve as ligas com comportamentos HIDROFÍLICOS ($\theta < 90^\circ$). Para tanto, essas ligas possuem excelentes características de molhabilidade.

A Figura 28 mostra a aparência e formato das gotas de acordo com cada variação de processo. Em confrimidade com a Tabela 9, os ângulos aparentemente aumentam de acordo com o aumento dos elementos de liga e o aumento da compactação. No entanto, é importante ressaltar que todos os casos demonstraram características hidrofílicas.

Tabela 9. Referente aos ângulos de contato entre superfície e gota (molhabilidade)

Amostra Ti-2Si-1B (4 horas)				Amostra Ti-6Si-3B (4 horas)		
1,0t		1,5t	2,0t	1,0t	1,5t	2,0t
n	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)
1	43,1 ±1,76	42,2 ±1,28	76,9 ±0,15	60,1 ±1,91	67,4 ±0,24	67,0 ±0,06
2	42,7 ±1,75	42,4 ±1,24	77,0 ±0,14	59,9 ±2,12	68,2 ±0,24	66,9 ±0,01
3	41,9 ±1,83	41,6 ±1,27	76,7 ±0,09	60,3 ±2,11	68,1 ±0,21	67,0 ±0,08
4	40,4 ±1,75	41,4 ±0,70	76,7 ±0,12	60,2 ±2,04	68,1 ±0,23	67,3 ±0,07
5	40,9 ±1,82	42,7 ±0,99	76,8 ±0,11	59,9 ±2,09	68,2 ±0,24	67,3 ±0,07
6	39,1 ±1,82	41,2 ±0,75	76,6 ±0,09	59,6 ±2,11	68,3 ±0,24	67,2 ±0,01
7	35,8 ±0,52	41,8 ±1,16	77,4 ±0,13	58,3 ±0,79	68,2 ±0,93	68,0 ±0,57
8	36,4 ±0,51	41,9 ±1,42	77,5 ±0,14	58,5 ±0,83	68,4 ±0,94	68,6 ±0,51
9	36,4 ±0,55	41,0 ±1,63	77,3 ±0,07	58,1 ±0,73	69,2 ±0,90	68,6 ±0,46
10	35,1 ±0,3	41,2 ±1,67	75,9 ±0,08	58,6 ±0,73	68,6 ±0,82	68,4 ±0,44
11	34,7 ±0,47	40,8 ±1,52	76,1 ±0,01	57,0 ±0,78	68,8 ±0,86	68,3 ±0,47
12	35,7 ±0,5	41,4 ±1,23	75,5 ±0,08	57,5 ±0,70	68,7 ±0,96	68,5 ±0,51
13	32,5 ±1,22	42,9 ±0,41	72,8 ±0,49	61,5 ±0,19	70,2 ±0,35	69,4 ±0,28
14	35,9 ±0,97	43,6 ±0,32	72,6 ±0,48	61,5 ±0,20	70,9 ±0,40	69,3 ±0,28
15	33,0 ±0,94	42,7 ±0,38	72,4 ±0,48	61,5 ±0,21	70,9 ±0,41	69,5 ±0,28
16	30,9 ±0,95	43,6 ±0,37	72,1 ±0,47	61,5 ±0,22	71,1 ±0,38	69,3 ±0,28
17	33,1 ±0,89	43,8 ±0,37	71,9 ±0,48	61,7 ±0,25	71,3 ±0,35	69,3 ±0,27
18	32,6 ±0,69	43,3 ±0,36	71,6 ±0,48	61,6 ±0,28	70,9 ±0,39	69,3 ±0,27
-	36,7 ± 3,80	42,2 ± 0,97	75,2 ± 2,23	59,9 ± 1,54	69,2 ± 1,30	68,3 ± 0,96
Amostra Ti-2Si-1B (8 horas)				Amostra Ti-6Si-3B (8 horas)		
1,0t		1,5t	2,0t	1,0t	1,5t	2,0t
n	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)	Ângulo (°)
1	56,0 ±0,52	55,3 ±0,48	66,6 ±1,98	66,3 ±0,11	68,3 ±0,35	68,3 ±0,93
2	54,6 ±0,43	54,9 ±0,48	66,7 ±1,90	66,2 ±0,01	65,6 ±1,07	68,0 ±0,93
3	54,6 ±0,46	55,2 ±0,27	67,1 ±2,04	65,5 ±0,10	65,7 ±0,82	67,8 ±1,00
4	54,4 ±0,53	54,2 ±0,35	66,6 ±2,03	65,3 ±0,01	65,3 ±0,81	68,1 ±1,01
5	54,2 ±0,53	54,9 ±0,32	66,6 ±1,78	64,8 ±0,01	64,7 ±0,79	68,4 ±1,11
6	53,9 ±0,49	54,2 ±0,39	66,4 ±2,06	64,9 ±0,01	64,6 ±1,03	67,3 ±1,13
7	64,4 ±1,37	52,0 ±0,64	69,9 ±0,71	66,7 ±0,33	69,2 ±0,63	67,3 ±1,13
8	61,0 ±1,23	51,4 ±0,91	70,0 ±0,66	66,6 ±0,32	69,1 ±0,48	65,7 ±0,14
9	61,7 ±1,37	50,9 ±0,60	69,8 ±0,79	66,4 ±0,24	69,2 ±0,40	66,0 ±0,26
10	61,4 ±1,38	50,9 ±0,78	69,9 ±0,91	66,3 ±0,25	68,8 ±0,41	65,2 ±0,16
11	61,8 ±1,36	50,2 ±0,75	69,9 ±0,86	66,1 ±0,25	68,6 ±0,45	65,9 ±0,29
12	61,5 ±1,33	49,6 ±0,60	69,9 ±0,96	66,1 ±0,20	68,9 ±0,37	65,1 ±0,14
13	61,3 ±0,25	59,2 ±0,48	69,9 ±0,96	67,9 ±0,46	65,3 ±0,75	68,3 ±0,75
14	61,1 ±0,31	58,5 ±0,48	69,5 ±1,07	67,7 ±0,55	65,2 ±0,77	68,0 ±0,86
15	60,9 ±0,38	57,1 ±0,58	67,4 ±0,99	67,7 ±0,36	65,1 ±0,76	67,3 ±0,63
16	60,9 ±0,30	57,0 ±0,61	67,0 ±1,07	67,2 ±0,46	65,2 ±0,73	67,2 ±0,64
17	59,8 ±0,29	56,9 ±0,55	66,6 ±1,13	67,5 ±0,29	65,1 ±0,68	67,0 ±0,61
18	59,0 ±0,33	57,0 ±0,56	66,8 ±1,10	67,5 ±0,45	65,1 ±0,75	66,8 ±0,67
-	59,0 ± 3,39	54,0 ± 2,96	68,1 ± 1,59	66,5 ± 0,96	66,6 ± 1,88	67,1 ± 1,09

Figura 28. Fotografias das gotas sessies nas ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B



Fonte: Autor..

5.15 Módulo de Elasticidade

Os valores de módulo de elasticidade obtidos por nanoindentação para as ligas Ti–Si–B apresentaram variação relativamente ampla entre as diferentes indentações, o que é esperado para materiais processados por metalurgia do pó. Esse comportamento está diretamente associado à heterogeneidade microestrutural característica do processo, incluindo a presença de poros residuais, interfaces partícula–partícula e distribuição não uniformes das fases formadas após a sinterização.

Indentações que resultaram em valores muito baixos de módulo de elasticidade (inferiores a aproximadamente 40 GPa) foram interpretadas como respostas locais associadas à presença de poros abertos ou regiões mal densificadas, não representando a resposta elástica intrínseca da matriz metálica. Dessa forma, tais valores foram excluídos da análise estatística, seguindo um critério físico e não puramente estatístico.

A Tabela 10 expressa os resultados médios em GPa do Módulo de Elasticidade (EIT) aferido para cada uma das 12 ligas/critérios adotados nesse trabalho. Tem-se também seus respectivos desvios padrão (GPa), bem como valores mínimos e máximos encontrados durante as nanoindentações. A mediana foi apresentada com o objetivo de evidenciar que, apesar dos elevados desvios padrão — característica inerente a materiais obtidos por metalurgia do pó — os valores médios não se distanciam significativamente das medianas, indicando coerência e consistência nos resultados obtidos.

Tabela 10: Módulo de Elasticidade (EIT) obtido por nanoindentação (método de Oliver-Pharr)

Liga	Mínimo (GPa)	Máximo (GPa)	Mediana (GPa)	EIT médio (GPa)	Desvio padrão (GPa)
<i>Ti-2Si-1B (4h-1,0t)</i>	26,86	178,73	81,48	91,57	50,48
<i>Ti-2Si-1B (4h-1,5t)</i>	31,04	254,52	179,14	153,31	76,10
<i>Ti-2Si-1B (4h-2,0t)</i>	109,81	321,3	219,60	221,63	61,77
<i>Ti-6Si-3B (4h-1,0t)</i>	162,15	627,66	363,76	375,37	125,02
<i>Ti-6Si-3B (4h-1,5t)</i>	61,85	850,89	211,05	263,39	184,89
<i>Ti-6Si-3B (4h-2,0t)</i>	56,47	247,78	163,24	157,46	53,73
<i>Ti-2Si-1B (4h-1,0t)</i>	30,79	224,95	102,25	109,99	59,47
<i>Ti-2Si-1B (4h-1,5t)</i>	32,92	261,66	133,26	142,55	77,62
<i>Ti-2Si-1B (4h-2,0t)</i>	49,75	326,23	228,03	202,30	94,83
<i>Ti-6Si-3B (4h-1,0t)</i>	40,06	358,03	142,04	158,10	93,39
<i>Ti-6Si-3B (4h-1,5t)</i>	80,85	728,23	252,66	311,68	185,00
<i>Ti-6Si-3B (4h-2,0t)</i>	35,08	339,16	147,87	160,62	89,44

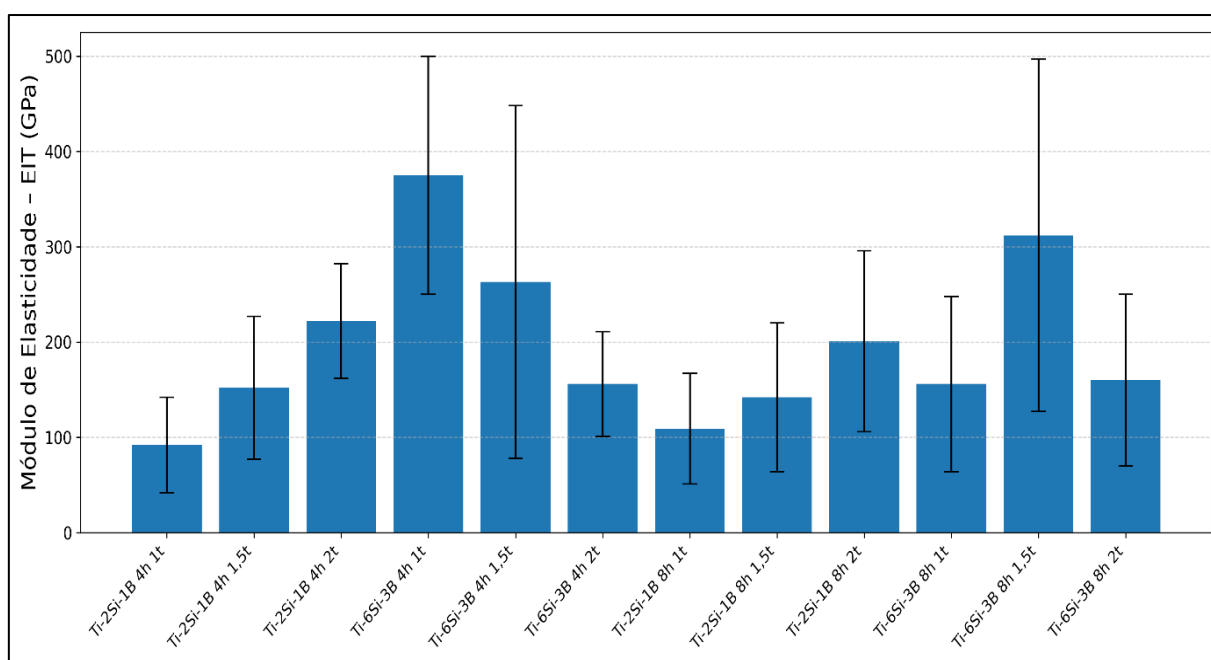
Fonte: Autor.

A presença simultânea de fases rígidas, regiões parcialmente densificadas e poros residuais faz com que o módulo elástico apresente caráter local fortemente dependente da região indentada. Nesse contexto, a utilização de múltiplos parâmetros estatísticos, aliada à exclusão criteriosa de respostas não representativas, permite uma avaliação mais realista da rigidez efetiva das ligas Ti–Si–B estudadas, evitando superestimações associadas a indentações sobre fases isoladas extremamente duras. Dessa forma, os resultados obtidos refletem de maneira consistente a resposta mecânica global do material, em concordância com sua condição microestrutural e histórico de processamento.

Após essa filtragem, percebeu-se que a presença de fases rígidas, como TiB e $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$, contribui para o aumento da rigidez em relação ao Titânio comercialmente puro. Ainda assim, os valores permanecem inferiores aos de materiais totalmente densificados, refletindo o efeito residual da porosidade.

A comparação entre as condições de processamento (Figura 40) evidenciou que maiores tempos de moagem de alta energia (MAE) e maiores cargas de compactação tendem a resultar em módulos de elasticidade médios mais elevados e menor dispersão dos dados, indicando melhor homogeneização microestrutural e maior eficiência de densificação. Esses resultados são coerentes com as análises de porosidade e difração de raios X, reforçando a consistência global dos dados obtidos por nanoindentação.

Figura 29: Gráfico dos valores médios dos Módulos de Elasticidade (GPa) aferidos nas ligas Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B referente às 12 condições distintas em estudo



Fonte: Autor.

A comparação direta entre os tempos de moagem de 4 h e 8 h não evidenciou um aumento sistemático e uniforme do módulo de elasticidade para todas as composições analisadas. Em algumas condições, a extensão do tempo de moagem resultou em valores médios semelhantes ou apenas ligeiramente superiores, acompanhados por elevada dispersão, sugerindo que, após determinado limiar, o refinamento microestrutural adicional pode ser parcialmente compensado por efeitos como introdução de defeitos, oxidação superficial ou limitação na densificação final.

Assim, os resultados indicam que o aumento do tempo de MAE nem sempre se traduz em ganhos proporcionais de rigidez, dependendo da composição da liga e das condições subsequentes de compactação. As demais curvas de carregamento-descarregamento (indentação), geradas diretamente pelo software da Anton Paar, podem ser vistas em APENDICE II.

Em resumo, os ensaios de nanoindentação indicaram módulos de elasticidade médios na faixa de aproximadamente 100 a 350 GPa, valores compatíveis com ligas Ti–Si–B contendo fases rígidas como TiB e silicetos de Titânio. A ampla dispersão observada está associada à heterogeneidade microestrutural inerente a materiais obtidos por metalurgia do pó, bem como à presença local de porosidade e diferentes fases. Ainda assim, as tendências globais são consistentes, indicando aumento do módulo elástico com maior teor de Si e B e com condições de maior densificação. Esses resultados mostram boa concordância com a literatura para ligas do sistema Ti–Si–B, confirmando a confiabilidade do método de nanoindentação adotado.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho atingiu o objetivo de investigar a influência do tempo de moagem de alta energia e da carga de compactação sobre a microestrutura, a densificação, a porosidade e as propriedades mecânicas das ligas Ti–Si–B de baixo teor, especificamente nas composições Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B, produzidas por metalurgia do pó. Os resultados demonstraram que os parâmetros de processamento adotados são adequados para a obtenção dessas ligas, desde que o tempo de moagem de alta energia não seja excessivamente elevado, pois tempos prolongados favorecem a aglomeração das partículas.

A moagem de alta energia mostrou-se eficaz para promover a homogeneização dos pós por mistura mecânica, conforme evidenciado pelas análises de difração de raios X e pelo Refinamento de Rietveld, que indicaram ausência de formação de fases intermetálicas durante a moagem. As fases intermetálicas, em especial $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e TiB, formaram-se predominantemente após a sinterização, sendo a fase TiB mais pronunciada na liga Ti-6Si-3B devido ao teor de boro.

A carga de compactação exerceu influência decisiva sobre a densificação e a porosidade das ligas, sendo que compactações entre 300 MPa e 400 MPa proporcionaram os melhores resultados. As densidades obtidas situaram-se entre 3,37 e 3,94 g/cm³, enquanto a porosidade aparente variou entre 11% e 24%.

A análise da porosidade superficial indicou tamanhos médios de poros entre aproximadamente 52 e 134 μm , sendo os maiores poros associados a menores cargas de compactação e maiores tempos de moagem. As microestruturas revelaram porosidade residual e precipitados intermetálicos, com identificação de precipitados arredondados de $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e precipitados escuros de TiB, além de pequenas contaminações por ferro e alumínio.

Quanto às propriedades mecânicas, os ensaios de microdureza Vickers indicaram valores entre 400 e 500 HV para a liga Ti-2Si-1B e valores médios próximos de 600 HV para a liga Ti-6Si-3B. Os módulos de elasticidade médios situaram-se na faixa de 100 a 350 GPa. Os ensaios de molhabilidade demonstraram comportamento hidrofílico para ambas as ligas.

Conclui-se que a combinação adequada entre tempo de moagem de alta energia e carga de compactação é determinante para a obtenção de ligas Ti–Si–B de baixo teor com microestruturas homogêneas, porosidade controlada e propriedades mecânicas compatíveis com aplicações severas potenciais tecnológicas.

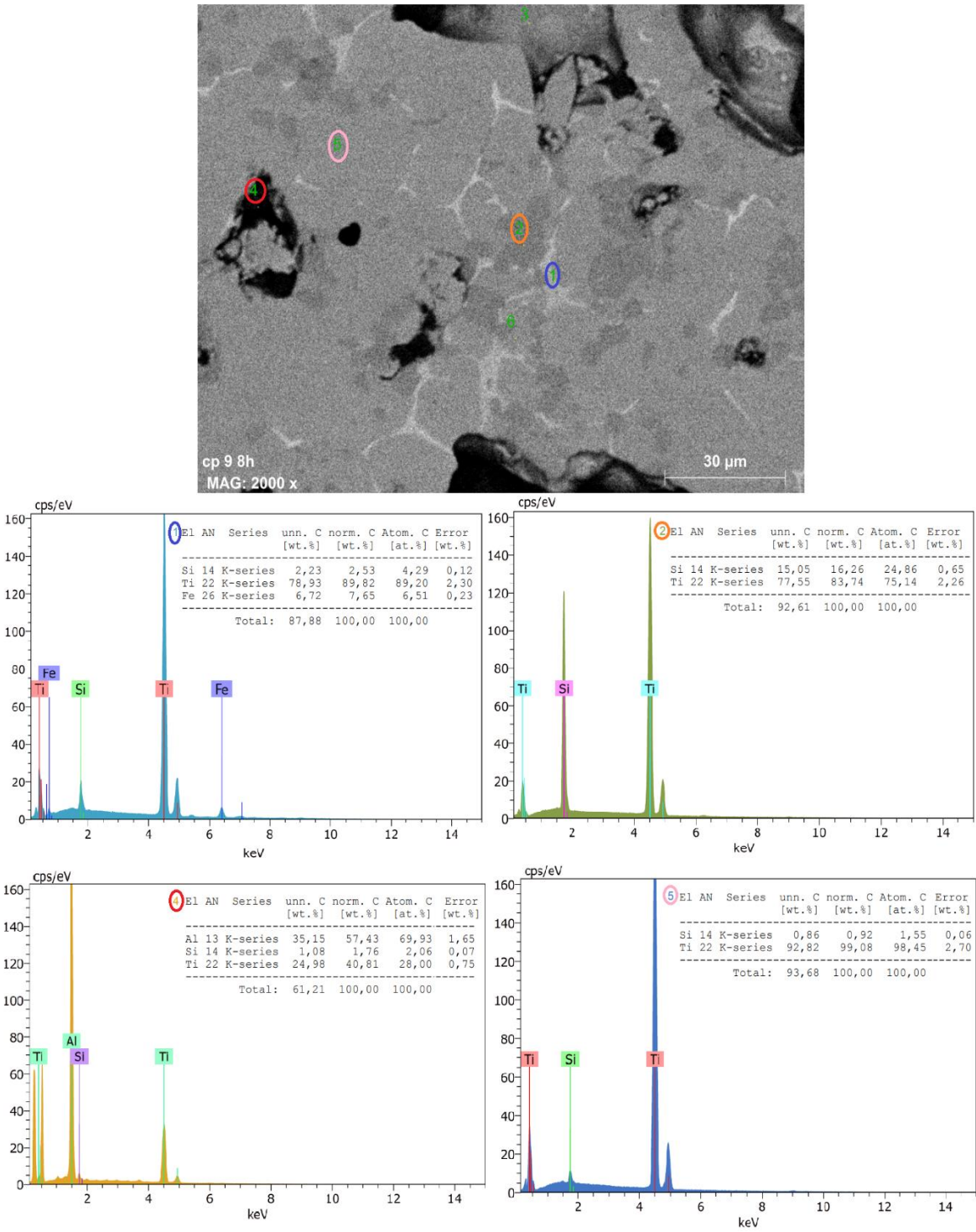
7 TRABALHOS FUTUROS

- Realização de Ensaio de Compressão nas ligas Ti-2Si-B e Ti-6Si-3B para verificar a carga suportada;
- Realização do Ensaio de Crescimento de Célula nessas ligas e averiguação da possível utilização das mesmas como um biomaterial;
- Caracterização físico-mecânica do crescimento de Hidroxiapatita nessas ligas de Ti-2Si-1B e Ti-6Si-3B através do novo processo por MP;

8 APÊNDICE

- APÊNDICE I

EDS: Ti-6Si-3B (carga:1.5t) derivada do processo MP, com 8h de MAE e Sinterização em 1250°C durante 4h.

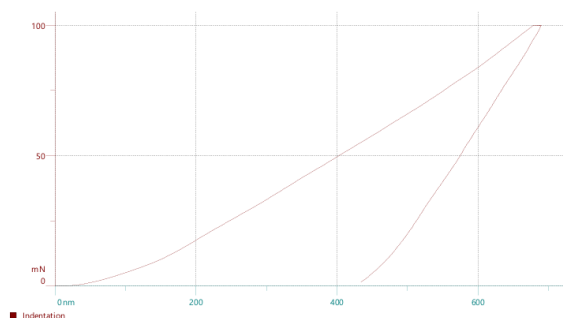


Fonte: Autor.

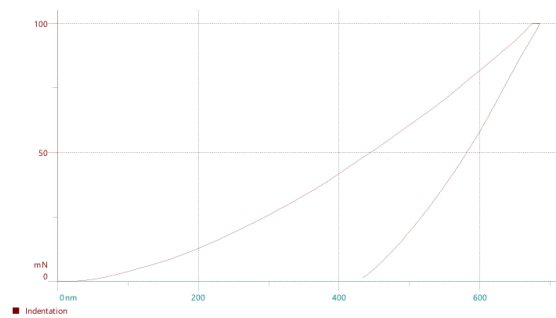
• APÊNDICE II

Gráficos originais de carregamento-descarregamento (indentações) de cada liga, gerados pelo software integrado ao nanoindentador - Anton Paar – Hit 300 – UNIFEI. Tempo de 4h e 8h de MAE, respectivamente.

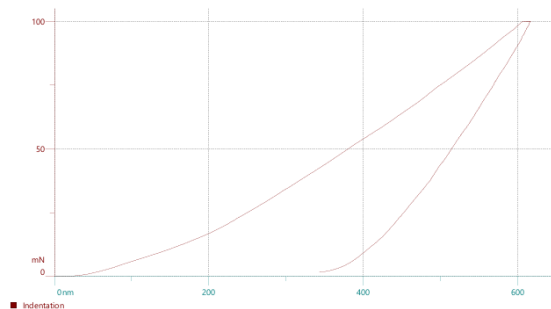
Ti-2Si-1B (1t – 4h)



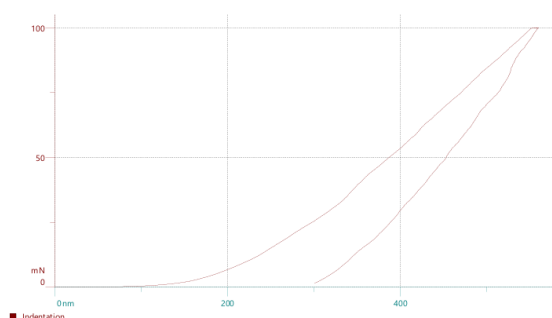
Ti-2Si-1B (1,5t – 4h)



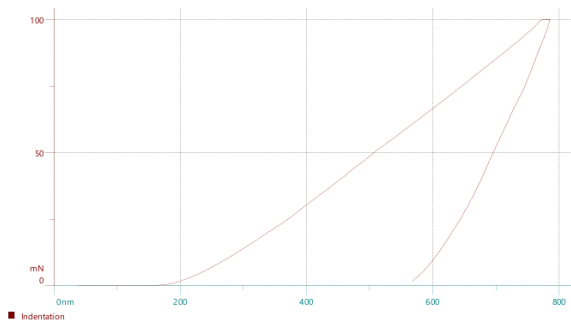
Ti-2Si-1B (2t – 4h)



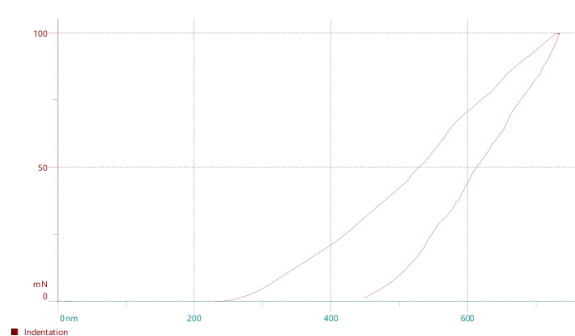
Ti-6Si-3B (1t – 4h)



Ti-6Si-3B (1,5t – 4h)

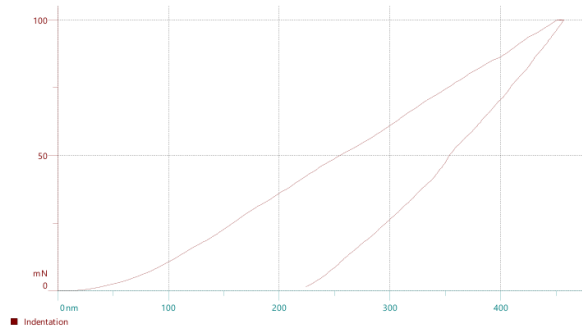


Ti-6Si-3B (2t – 4h)

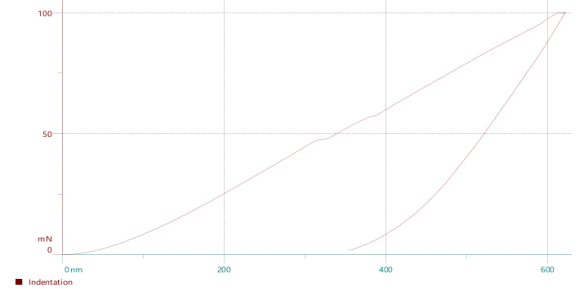


Fonte: Autor.

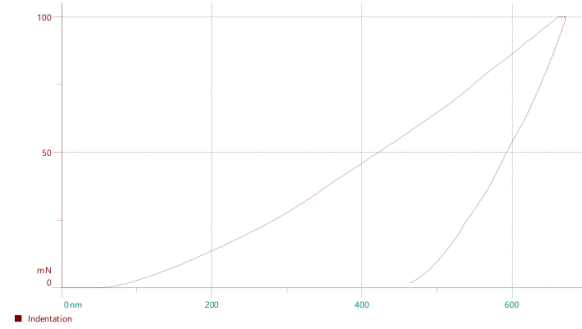
Ti-2Si-1B (1t – 8h)



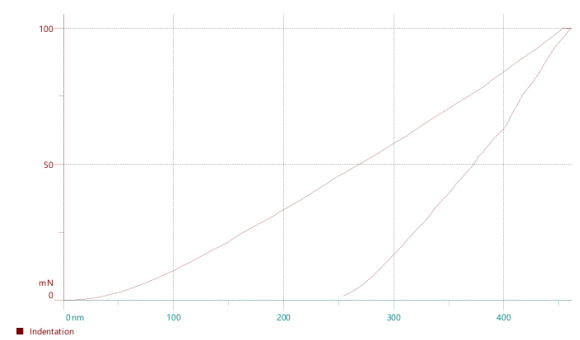
Ti-2Si-1B (1,5t – 8h)



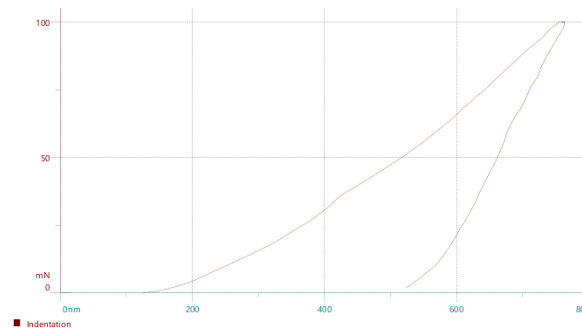
Ti-2Si-1B (2t – 8h)



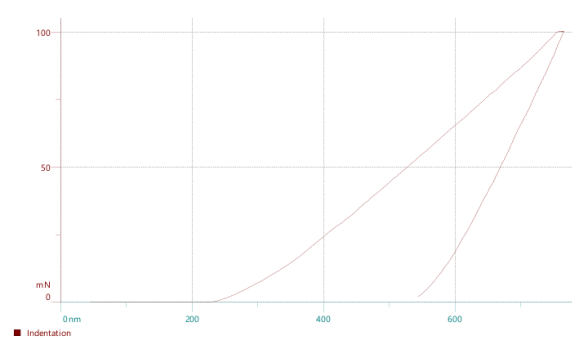
Ti-6Si-3B (1t – 8h)



Ti-6Si-3B (1,5t – 8h)



Ti-6Si-3B (2t – 8h)

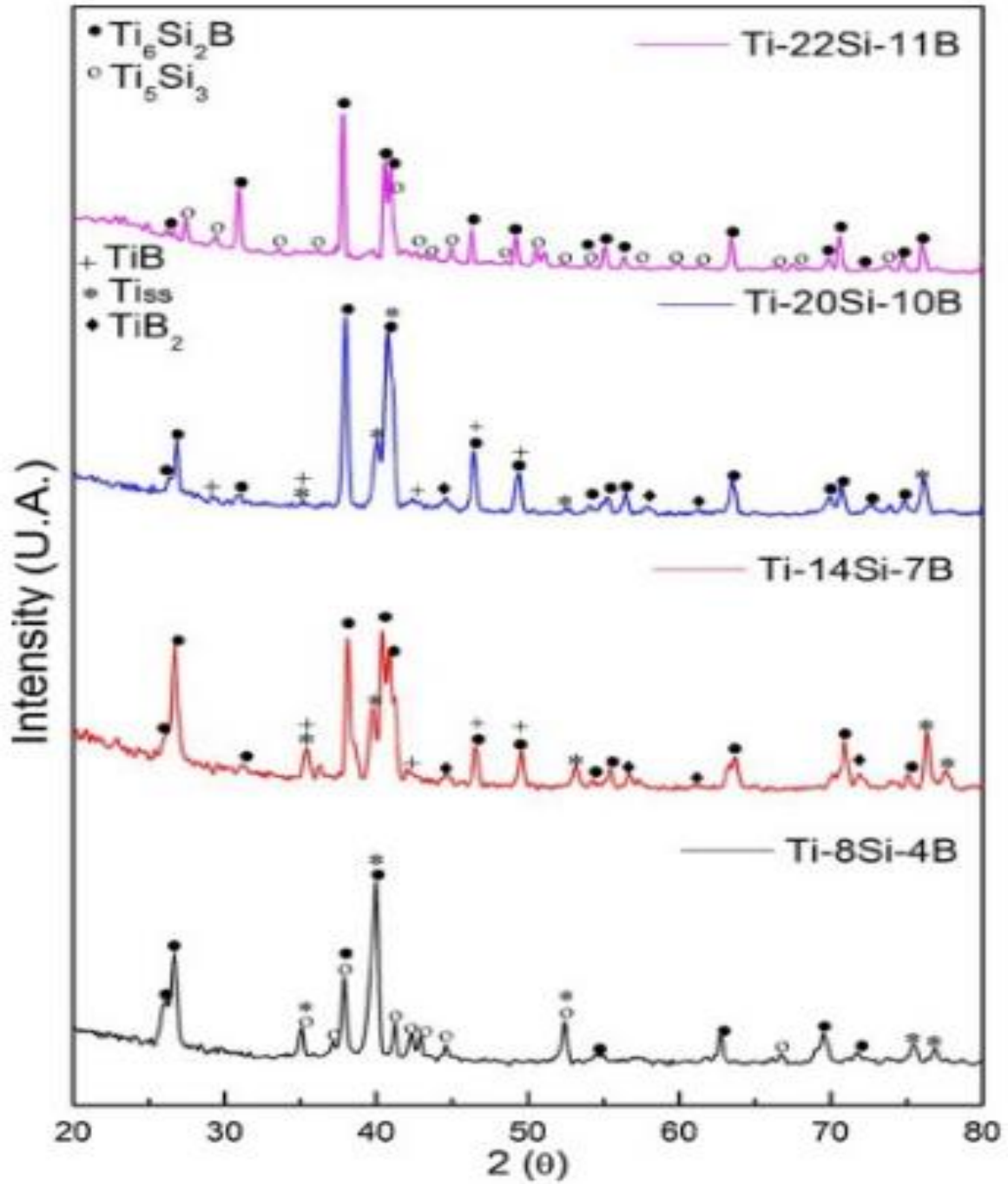


Fonte: Autor.

9 ANEXO

• ANEXO I

DRX: Ti-22Si-11B; Ti-20Si-10B; Ti-14Si-7B; Ti-8Si-4B (*Fiorin, B. O; Holland, et al., 2020*):



10 BIBLIOGRAFIA

BRINEMARK, Per-ingvar *et al.* Branemak Novum: A new concept for Rehabilitation of the Edentulous Mandible. Preliminary Results from a Prospective Clinical. **Clinical implant dentistry and related research**, [s. l.], 1999.

CAHN, Robert W. *et al.* Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment: Corrosion and Environmental Degradation Vol. I. **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment: Corrosion and Environmental Degradation Vol. I**, [s. l.], p. 1–524, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1002/9783527619306>

CANDIOTO, K. C.G. *et al.* Rapid solidification and phase stability evaluation of Ti–Si–B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 509, no. 17, p. 5263–5268, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.02.042>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

CHEN, Kening *et al.* Unexpected strengthening and toughening effects of B minor alloying in a new low-density near- α titanium alloy. **Scripta Materialia**, [s. l.], vol. 254, p. 116318, 2025. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2024.116318>

COSTA, Everton Aparecido Da. **Avaliação das propriedades mecânicas de compressão de ligas Ti-Si-B e Ti-Zr-Si-B**. [S. l.]: Universidade Federal de Alfenas, 2022. Available at: <https://repositorio.unifal-mg.edu.br/handle/123456789/2151>. Accessed at: 13 Jan. 2026.

DE ALMEIDA, L. H. *et al.* Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 615, no. S1, p. S666–S669, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.173>

DE ALMEIDA, L.H. *et al.* Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], vol. 615, p. S666–S669, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.173>. Accessed at: 4 Jul. 2018.

DENG, Tianrui *et al.* Experimental study on electrochemical etching for titanium printed circuit heat exchanger channels. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], vol. 282, p. 116669, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116669>

DUTA, L. *et al.* Wettability of Nanostructured Surfaces. **Wetting and Wettability**, [s. l.], 2015. Available at: <https://doi.org/10.5772/60808>

FERNANDES, Bruno Bacci *et al.* ESTUDO DAS LIGAS Ti-18Si-6B E Ti-7,5Si-22,5B

CONFECCIONADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E PRENSAGEM A QUENTE. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [s. l.], vol. 4, no. 2, p. 56–62, 2007. Available at: <https://doi.org/10.4322/TMM.00402011>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

FERNANDES, Bruno Bacci *et al.* On Ti-18Si-6B and Ti-7.5Si-22.5B Powder Alloys Prepared by High-energy Ball Milling and Sintering. [s. l.], 2012. Available at: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000130>

FERNANDES SANTOS, Pedro *et al.* Improvement of microstructure, mechanical and corrosion properties of biomedical Ti-Mn alloys by Mo addition. **Materials and Design**, [s. l.], vol. 110, p. 414–424, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.115>

FICHTNER, D. *et al.* Additive manufacturing of a near-eutectic Mo–Si–B alloy: Processing and resulting properties. **Intermetallics**, [s. l.], vol. 128, p. 107025, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2020.107025>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

FIORIN, Bárbara de Oliveira *et al.* Spark plasma sintering of Ti6Si2B-based Ti-Si-B alloys and their corrosion resistance in artificial saliva and SBF media. **Materials Today Communications**, [s. l.], vol. 22, p. 100767, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2019.100767>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

FITA, Sichale W *et al.* Advances in Titanium-Based Biomaterial for Human Bone Scaffolds: Narrative Review on Design, Fabrication, Surface Engineering, Implantation, and Biological Evaluation. **Materials 2025, Vol. 18, Page 5421**, [s. l.], vol. 18, no. 23, p. 5421, 2025. Available at: <https://doi.org/10.3390/MA18235421>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, [s. l.], vol. 54, no. 3, p. 397–425, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>

JIANG, Tsung Shann; SOO-GUN, O. H.; SLATTERY, John C. Correlation for dynamic contact angle. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s. l.], vol. 69, no. 1, p. 74–77, 1979. Available at: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90081-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90081-X)

KACSO, Alex-Barna; MATEKOVITS, Ladislau; PETER, Ildiko. Titanium Alloys at the Interface of Electronics and Biomedicine: A Review of Functional Properties and Applications. **Electronic Materials 2026, Vol. 7, Page 1**, [s. l.], vol. 7, no. 1, p. 1, 2026. Available at: <https://doi.org/10.3390/ELECTRONICMAT7010001>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

KACSO, Alex Barna; PETER, Ildiko. A Review of Past Research and Some Future

Perspectives Regarding Titanium Alloys in Biomedical Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, [s. l.], vol. 16, no. 4, 2025. Available at: <https://doi.org/10.3390/JFB16040144>

KOLAWOLE, Sharafadeen Kunle *et al.* Preliminary study of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of antibacterial Ti-15Zr-xCu alloy for dental application. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], vol. 50, p. 31–43, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.003>

KULKARNI, M. *et al.* Titanium nanostructures for biomedical applications. **Nanotechnology**, [s. l.], vol. 26, no. 6, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/062002>

LI, Xuan *et al.* Improving High-Temperature Wear Resistance of Ti–6Al–4V alloy via Si–B–Y Co-Deposited Coatings. **Metals and Materials International**, [s. l.], vol. 31, no. 4, p. 1009–1024, 2025. Available at: <https://doi.org/10.1007/S12540-024-01787-6>

LI, Yang; ZHOU, Zelong; HE, Yongyong. Tribocorrosion and Surface Protection Technology of Titanium Alloys: A Review. **Materials 2024, Vol. 17, Page 65**, [s. l.], vol. 17, no. 1, p. 65, 2023. Available at: <https://doi.org/10.3390/MA17010065>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

LIU, Jianwen *et al.* Fatigue and damage tolerance performance of additively-manufactured titanium alloys for structural application: A comprehensive review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], vol. 167, p. 101135, 2026. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2025.101135>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

MAIER-KIENER, Verena; KORTE-KERZEL, Sandra. Advanced nanoindentation testing: Beyond the Oliver–Pharr method. **MRS Bulletin**, [s. l.], vol. 50, no. 6, p. 689–694, 2025. Available at: <https://doi.org/10.1557/S43577-025-00921-Y>. Accessed at: 13 Jan. 2026.

MIN, Xiaohua *et al.* Effect of oxygen content on deformation mode and corrosion behavior in β -type Ti-Mo alloy. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], vol. 684, no. 684, p. 534–541, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.062>. Accessed at: 4 Jul. 2018.

MONISHA, K. *et al.* Titanium boride and titanium silicide phase formation by high power diode laser alloying of B₄C and SiC particles with Ti: Microstructure, hardness and wear studies. **Materials Today Communications**, [s. l.], vol. 31, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103741>

MUKHIL AZHAGAN, S. M. *et al.* A Review on Automatic Bill of Material Generation and Visual Inspection on PCBs. **Conference Proceedings from the International Symposium for Testing and Failure Analysis**, [s. l.], p. 256–265, 2019. Available at: <https://doi.org/10.31399/ASM.CP.ISTFA2019P0256/8428/A-REVIEW-ON-AUTOMATIC-BILL-OF-MATERIAL-GENERATION>. Accessed at: 18 Mar. 2025.

PEREIRA, Tadeu Samuel. Física Moderna e Contemporânea na Formação de Engenheiros: Um estudo a partir da Técnica Delphi. [s. l.], 2015. Available at: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/111>. Accessed at: 19 Sep. 2022.

SANTOS, Luciano da Costa *et al.* Uma revisão sobre a moagem mecânica de alta energia e os aspectos cinéticos das reações durante o processo. **Revista Delos**, [s. l.], vol. 18, no. 68, p. e5700, 2025. Available at: <https://doi.org/10.55905/rdelosv18.n68-178>

SZYMCZAK, Tomasz *et al.* The Effect of Sr, Ti, and B on the Crystallization Process and Mechanical Properties of the AlSi9Cu3(Fe) Alloy. **Materials** **2025**, Vol. 18, Page 882, [s. l.], vol. 18, no. 4, p. 882, 2025. Available at: <https://doi.org/10.3390/MA18040882>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

VENKATESH, Vasisht; PILCHAK, Adam. A Summary of Ti-2023: The World Conference on Titanium. **AM&P Technical Articles**, [s. l.], vol. 182, no. 2, p. 20–23, 2024. Available at: <https://doi.org/10.31399/ASM.AMP.2024-02.P020>. Accessed at: 12 Jan. 2026.

VERMA, Rajesh P. Titanium based biomaterial for bone implants: A mini review. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], vol. 26, p. 3148–3151, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.02.649>

ZHANG, Chong *et al.* First-principles calculations of elastic moduli of Ti-Mo-Nb alloys using a cluster-plus-glue-atom model for stable solid solutions. **Journal of Materials Science**, [s. l.], vol. 48, no. 8, p. 3138–3146, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7091-x>

ZHOU, Ying Long *et al.* Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], vol. 398, no. 1–2, p. 28–36, 2005. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.032>