

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE MATERIAIS

GUILHERME LEMOS

PROCESSAMENTO POR METALURGIA DO PÓ E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DA LIGA Ti-13Nb-13Zr REFORÇADOS COM TiC

PONTA GROSSA

2024

GUILHERME LEMOS

PROCESSAMENTO POR METALURGIA DO PÓ E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DA LIGA Ti-13Nb-13Zr REFORÇADOS COM TiC

Tese apresentada para obtenção do título
de Doutor na Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

Área de concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira
Hupalo.

Coorientador: Prof. Dr. Vinicius André
Rodrigues Henriques.

PONTA GROSSA

2024

L557 Lemos, Guilherme
Processamento por metalurgia do pó e caracterização de compósitos da liga
Ti-13Nb-13Zr reforçados com TiC / Guilherme Lemos. Ponta Grossa, 2024.
148 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo.
Coorientador: Prof. Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques.

1. Compósitos - ligas de titânio. 2. Liga Ti-13Nb-13Zr. 3. Carboneto de
titânio. 4. Metalurgia do pó. I. Hupalo, Marcio Ferreira. II. Henriques, Vinicius
André Rodrigues. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 540

GUILHERME LEMOS

PROCESSAMENTO POR METALURGIA DO PÓ E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DA LIGA TI-13NB-13ZR REFORÇADOS COM TIC

Tese apresentada para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia e Ciência
de Materiais, no Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais, da Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

Área de Concentração: Desenvolvimento
e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 18 de dezembro de 2024.



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo – Orientador
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente



HENRIQUE AJUZ HOLZMANN

Data: 16/05/2025 16:47:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Henrique Ajuz Holzmann
Doutor em Engenharia de
Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento assinado digitalmente



VIVIANE TELEGINSKI MAZUR

Data: 16/05/2025 19:31:58-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Viviane Teleginski Mazur
Doutora em Ciências e Tecnologias Espaciais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento assinado digitalmente



IVALDO TONIOLO KUBASKI

Data: 16/05/2025 16:21:34-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade Estadual de Ponta
Grossa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por todas as conquistas e por todas as bênçãos recebidas na minha vida e na minha família.

Ao Professor Dr. Marcio Ferreira Hupalo, por toda orientação, supervisão, paciência e amizade durante todos estes anos na jornada acadêmica, bem como pelas conversas e conselhos durante as etapas críticas.

Ao Professor Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques, pela coorientação do presente trabalho e por todas as etapas desenvolvidas no DCTA, bem como toda a equipe técnica deste Departamento.

A minha família, pelo amor, apoio, suporte e motivação em todos os momentos da minha vida, meus pais Mauricio e Josélia, minha filha Valentina, meus sobrinhos Mirela, Isabela e Joaquim, meus irmãos e cunhados Matheus e Joslaine, Nathalia e Carlos, Catharine e Ramon, nosso primo José Pires.

Aos professores Dr. Lucas Máximo Alves, Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho e Me. Selauc Vurobi Junior, por todos os auxílios, amizade e explicações durante todo este percurso. Aos técnicos Milton e José Carlos pelo suporte e fornecimento de insumos.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação pela amizade, incentivo e companheirismo neste tempo, Gustavo Walchaki, Bruno Daniel, Bruno Cordova, Alisson Kwiatkowski da Silva, Ana Luísa, Marcel, Gustavo Alves, Maurício, Kethlinn, Cristiane, Leonardo, Giovanne.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo aporte financeiro durante o período do doutorado.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao Departamento de Engenharia de Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, por toda a infraestrutura disponibilizada para a realização das atividades.

Ao C-LABMU (Complexo de Laboratórios Multiusuários) e a toda a equipe técnica, pela realização dos ensaios e caracterizações realizadas para esta pesquisa.

Ao laboratório C²MMA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Ponta Grossa), ao professor Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz e a Dra. Simone Sabino pela realização dos ensaios de perfilometria a laser.

RESUMO

O objetivo da presente pesquisa foi o desenvolvimento de compósitos de matriz metálica da liga de titânio Ti-13Nb-13Zr via metalurgia do pó com reforço de carboneto de titânio. As ligas de titânio são aplicadas em situações onde requer-se baixa densidade com alta resistência mecânica (limite de escoamento de 150MPa a 1200MPa). Esta combinação de propriedades é denominada resistência específica, sendo um importante fator a se considerar em projetos na indústria aeroespacial. A resistência a oxidação/corrosão destas ligas, permite operar em temperaturas de até 500°C. Algumas ligas de titânio podem ser empregadas em implantes, pois tendem a não reagir com fluídos corporais, seu módulo de elasticidade é mais próximo ao do osso, quando comparado a outras ligas. Uma das poucas desvantagens das ligas de titânio é a sua baixa resistência ao desgaste, para amenizar problemas tribológicos, bem como aumentar a resistência mecânica, têm-se produzido compósitos de matriz metálica de titânio com reforços cerâmicos. Foram produzidos compósitos da liga de titânio Ti-13Nb-13Zr, com adições de reforço de TiC (frações mássicas de 0 a 20%). Inicialmente, caracterizou-se os pós das matérias-primas (hidretos metálicos e carboneto de titânio), os tamanhos de partícula D(50) encontrados foram menores do que 10µm; as morfologias dos pós são angulares, facetadas e em formato de bastões (NbH); nos resultados de difração de raios X foram encontrados apenas picos dos pós avaliados. As densificações para os materiais sinterizados a 1400°C, foram de 93% a 95,5%. A composição química da amostra monolítica apresentou resultados coerentes: 13,3% de nióbio, 12,2% de zircônio, 0,3% de ferro; a composição foi utilizada para obtenção de cálculos termodinâmicos. Para as amostras sinterizadas, a quantificação de fases por difração de raios X apresentou resultados coerentes, amostra monolítica: 53,4% de fase alfa (HC) e 46,6% de fase beta (CCC); com as adições do reforço de TiC verificou-se que a fase beta manteve-se com valores próximos de 41-43%, enquanto que a fase alfa diminuiu com adições do reforço: de 46,5% para 35,7% para a amostra de 20% TiC. Nas caracterizações por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar a microestrutura da matriz, com morfologia do tipo Widmanstätten com os carbonetos dispersos pela matriz (para menores quantias), enquanto que para maiores quantidades, tende-se a formar uma rede do reforço ao redor das células de Widmanstätten; uma outra constatação realizada é a de que ocorre um refinamento microestrutural conforme aumenta-se a quantidade do TiC, comparativamente nota-se uma diminuição das regiões de fase alfa, o que concorda com os resultados de DR-X. Nas análises de EDS, o nióbio é particionado preferencialmente na fase beta, o zircônio tenderia a ser elemento neutro, mas na presença do nióbio, possui particionamento favorável para a fase beta. Os resultados de dureza Vickers apontam uma melhoria significativa: de 350HV-2, para a amostra monolítica, com aumento na faixa de 475-500HV-2, para os compósitos. Os compósitos com quantidades intermediárias de TiC (5% e 10%) apresentaram as melhores propriedades tribológicas.

Palavras-chave: Compósitos de ligas de titânio. Liga Ti-13Nb-13Zr. Carboneto de titânio. Metalurgia do pó.

ABSTRACT

This research aims at the development of composites of the metallic matrix of titanium alloy Ti-13Nb-13Zr via powder metallurgy with titanium carbide reinforcement. The titanium alloys are applied in situations which require low density and high mechanical resistance (150MPa to 1200MPa yield point). This combination of properties is called specific resistance and is an important factor to be considered in projects in the aerospace industry. The oxidation/corrosion resistance of these alloys allow them to operate at temperatures up to 500°C. Some titanium alloys can be employed in implants since they do not usually react with body fluids and their modulus of elasticity is closer to that of the bone when compared to other alloys. One of the few disadvantages of titanium alloys is their low resistance to wear. Therefore, to minimize tribological problems and increase mechanical resistance, composites of the titanium metallic matrix with ceramic reinforcement have been produced. In this study, composites of the titanium alloy Ti-13Nb-13Zr with TiC (0 to 20% mass fractions) addition were produced. Initially, the raw material (metallic hydrates and titanium carbide) powders were characterized, the D(50) particle sizes found were smaller than 10 μ m; the powder morphologies were angular, faceted and rod-like shaped (NbH); the X-ray diffraction results showed only peaks of the powders analyzed. The densifications of the materials characterized at 1400°C ranged between 93% and 95.5%. The chemical composition of the monolithic sample presented coherent results, as follows: 13.3% niobium, 12.2% zircon, and 0.3% iron; the composition was used to obtain the thermodynamic calculation. Regarding the sintered samples, the quantification of phases using X-ray diffraction showed coherent results, namely, monolithic sample: 53.4% alpha phase (HC) and 46.6% beta phase (CCC); with the TiC reinforcement additions, the beta phase kept values close to 41-43%, while the alpha phase reduced from 46.5% to 35.7% with the reinforcement additions in the 20% TiC sample. The characterizations using optical microscopy and scanning electron microscopy showed the matrix microstructure, with morphology of the Widmanstätten type presenting carbides dispersed throughout the matrix (in lower amounts), while in larger amounts, a reinforcement network tended to form around the Widmanstätten cells. Another finding was that a microstructure refinement occurs when the TiC amount is increased, a reduction in the alpha phase regions was observed, which agrees with the X-ray diffraction results. The EDS analysis results showed niobium preferentially partitioned in the beta phase, while zirconium tended to be the neutral element, but in the presence of niobium, the partitioning was favorable to the beta phase. The Vickers hardness results pointed out a significant improvement from 350HV-2 in the monolithic sample and an increase of around 475-500HV-2 in the composites. The composites with intermediate amounts of TiC (5% and 10%) showed the best tribological properties.

Keywords: Titanium alloy composites. Ti-13Nb-13Zr alloy. Titanium carbide. Powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa de seleção de materiais comparando a resistência específica <i>versus</i> temperatura, de materiais estruturais selecionados. .	16
Figura 1.2. Aplicações de ligas de titânio em componentes aeronáuticos. a) O trem de pouso do Boeing 777 possui peças da liga forjada Ti-10V-2Fe-3Al, como a viga <i>Bogie Beam</i> . b) As armações das janelas da cabine de aeronaves comerciais podem ser fabricadas da liga Ti-6Al-4V. c) O disco do tipo <i>blisk</i> para motor a jato, fabricado com a liga Ti-6Al-4V, utilizada no projeto <i>Joint Strike Fighter</i>	17
Figura 1.3. Exemplos de bielas desenvolvidas pela AMT (<i>Advanced Materials Technology</i>). a) A peça foi fabricada com compósito de matriz metálica com reforço cerâmico (Ti-6Al-4V + 12%TiC). b) A peça foi fabricada por forjamento com o compósito da liga de titânio Ti-SB62 (com formação de boreto de titânio – TiB).	19
Figura 1.4. Diagrama de equilíbrio de fases estimado para o sistema Nb-Ti (13% Zr) obtido a partir do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb-Zr.....	21
Figura 3.1. Desenhos esquemáticos das células unitárias das estruturas cristalinas encontradas em ligas de titânio, contendo principais planos e parâmetros de rede. À esquerda: titânio alfa – célula hexagonal compacta (HC). À direita: titânio beta – célula cúbica de corpo centrado (CCC).	27
Figura 3.2. Diagramas de fases binários de ligas de titânio com adição de determinados elementos de liga: neutros, alfa gênicos, beta gênicos isomorfos, beta gênicos eutetóides.....	29
Figura 3.3. Diagrama de fases binário Ti-Al (estabilizador da fase alfa).	30
Figura 3.4. Variação das propriedades mecânicas do titânio, devido a presença de elementos de liga intersticiais. a) variação do limite de resistência a tração por quantidade de elemento. b) alongamento (%) por quantidade de elemento.	31
Figura 3.5. Diagramas de fases binários de titânio com elementos isomorfos estabilizadores de beta. a) Diagrama de fases binário Ti-Nb. b) Diagrama de fases binário Ti-V.....	33

Figura 3.6. Diagramas de fases binários de titânio com elementos eutetóides estabilizadores de beta. a) Diagrama de fases Ti-Cr. b) Diagrama de fases Ti-Cu. c) Diagrama de fases Ti-H.....	34
Figura 3.7. Diagrama de fases tridimensional esquemático para representar a classificação de ligas de titânio, de acordo com as fases presentes...	36
Figura 3.8. Desenhos esquemáticos das estruturas cristalinas de intermetálicos do tipo alumineto de titânio. À esquerda: α_2 (Ti ₃ Al) é hexagonal. À direita: γ (TiAl) é tetragonal de base centrada.	41
Figura 3.9. Tipos de reforços mais comuns utilizados em CMMTs. a) À esquerda, desenho esquemático de reforço descontínuo em formato de partícula; à direita matriz de liga de titânio $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) com reforço de TiB (boreto de titânio) em formato de <i>whiskers</i> e/ou partículas. b) À esquerda, desenho esquemático de reforço contínuo em formato de fibras; à direita seção transversal de 0,036 polegadas de matriz de alumineto de titânio (Ti-21Al-23Nb) com corte transversal às fibras contínuas de SiC (carboneto de silício), com 35% de fração volumétrica.	43
Figura 3.10. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de <i>whiskers</i> de TiB (boreto de titânio), obtidos por método <i>in situ</i> em uma matriz de titânio alfa: a) seção transversal. b) seção longitudinal. .	47
Figura 3.11. Resultados de propriedades mecânicas de compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo. a) Curva tensão de tração <i>versus</i> deformação – comparativo entre titânio puro com compósitos <i>in situ</i> reforçados com <i>whiskers</i> de TiB. b) Curva tensão x alongamento – comparativo entre titânio puro (monolítico) e compósitos de titânio puro com reforços de Ti ₅ Si ₃ + Ti ₂ C. c) Curva tensão x deformação – comparativo entre a liga Ti-6Al-4V (monolítica) e os compósitos de Ti-6Al-4V + TiB. d) Gráfico de energia ao impacto em relação a quantidade de reforço descontínuo nas amostras de matriz de titânio puro. e) Curva tensão x deformação – comparativo entre titânio puro (monolítico) e compósitos com combinações de TiB _w e TiC _p . f) Curva de tensão x deformação de simulação para compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo, comparativo de resultados experimentais do compósito e da liga monolítica.	49
Figura 3.12. Comparativo entre as densificações utilizando pó de hidreto de titânio (TiH ₂) e pó de titânio (Ti), em sinterização a vácuo de compósitos de matriz de titânio com reforço de carboneto de titânio (TiC).	55
Figura 3.13. Imagens da morfologia do desgaste na superfície da liga Ti-6Al-4V, a qual foi deslizada contra uma esfera de carboneto de tungstênio.....	57

Figura 3.14. Desgaste por atrito da liga Ti-6Al-4V (base) <i>versus</i> contrafaces planas de outros materiais.	59
Figura 3.15. Propriedades tribológicas de compósitos de matriz metálica de titânio (Ti + B ₄ C) em comparação com titânio comercialmente puro (monolítico). a) Resultados para o coeficiente de atrito. b) Resultados para perda de volume (mm ³) em condições de desgaste.....	61
Figura 4.1. Hidreto de titânio obtido após a hidrogenação dos finos da esponja de titânio.....	62
Figura 4.2. a) Forno da marca Thermal Technology®. b) Detalhe para o controle de pressão da câmara interna.....	64
Figura 4.3. Hidreto de titânio. a) Antes da moagem. b) Após moagem com esferas de titânio.	65
Figura 4.4. Misturador rotativo de duplo cone.	65
Figura 4.5. Processo de prensagem uniaxial. a) Matrizes metálicas de aço, do tipo camisa flutuante. b) Prensa hidráulica durante a aplicação de carga. c) Amostras cilíndricas após a prensagem.....	66
Figura 4.6. a) Prensa isostática a frio, pertencente à Divisão de Materiais do DCTA. b) Vaso de pressão. c) Moldes flexíveis de látex.....	67
Figura 4.7. a) Forno da marca OXY-GON INDUSTRIES. b) Detalhe para câmara interna do forno.	68
Figura 4.8. Curva de aquecimento, patamares de temperatura e resfriamento para o processo de sinterização à 1300°C, no forno OXY-GON INDUSTRIES.....	69
Figura 4.9. Curva aquecimento, patamar de temperatura de sinterização (1300°C) e resfriamento, no forno Thermal Technology com bomba mecânica difusora.	70
Figura 5.1. Histogramas das distribuições de tamanhos de partículas obtidos para os pós de matérias-primas. a) hidreto de titânio. b) carboneto de titânio. c) hidreto de nióbio. d) hidreto de zircônio.	77
Figura 5.2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes ao pó de hidreto de titânio (TiH ₂).....	78

Figura 5.3. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes ao pó de carboneto de titânio (TiC).	79
Figura 5.4. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referente ao pó de hidreto de nióbio.	80
Figura 5.5. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, referente ao pó de hidreto de zircônio.	81
Figura 5.6. Resultados de difração de raios X para os pós das matérias-primas. a) hidreto de titânio. b) hidreto de nióbio. c) hidreto de zircônio. d) carboneto de titânio.	82
Figura 5.7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito Ti-13Nb-13Zr + 15% TiC – a frio (antes da sinterização). As imagens de a) a d) exemplificam diferentes regiões e diferentes escala para este material.	84
Figura 5.8. Gráfico de fração de fases presentes para a liga Ti-13Nb-13Zr, obtido por simulação termodinâmica no Thermocalc®.	87
Figura 5.9. Desenho esquemático da transformação de fases β/α , círculos em branco representam plano (110) da estrutura CCC (titânio β) e círculos em cinza representam plano basal (0001) da estrutura HC (titânio α). ...	88
Figura 5.10. Resultados de difração de raios X para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizadas a 1400°C/1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.	89
Figura 5.11. Imagens obtidas por microscopia óptica (com menores aumentos) para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.	92
Figura 5.12. Imagens obtidas por microscopia óptica (com maiores aumentos) para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.	94
Figura 5.13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.	96

Figura 5.14. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC) . b) 5% de TiC	97
Figura 5.15. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + 10% de TiC , sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Imagem por elétrons retroespalhados. b) Imagem por elétrons secundários.	98
Figura 5.16. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + 15% de TiC , sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Imagem por elétrons retroespalhados. b) Imagem por elétrons retroespalhados (detalhe – ponto triplo).	99
Figura 5.17. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + 20% de TiC , sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Imagem por elétrons retroespalhados. b) Imagem por elétrons secundários.	100
Figura 5.18. Mapeamento realizado por EDS para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti K α_1). c) Distribuição de nióbio (Nb L α_1). d) Distribuição de zircônio (Zr L α_1).	102
Figura 5.19. Mapeamento realizado por EDS para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC.	103
Figura 5.20. Análise de EDS, varredura por linha na amostra de Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC. a) gráfico da variação do sinal dos elementos de liga pela posição na amostra. b) trajeto selecionado na amostra.	105
Figura 5.21. Mapeamento realizado por EDS para a liga Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti K α_1). c) Distribuição de nióbio (Nb L α_1). d) Distribuição de zircônio (Zr L α_1). e) Distribuição de carbono (K $\alpha_{1,2}$).	107
Figura 5.22. Resultados de dureza Vickers para as amostras de compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizadas a 1400°C.	108
Figura 5.23. Resultados de perda de massa após ensaios tribológicos para as amostras de compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizadas a 1400°C.	111

Figura 5.24. Resultados para os ensaios tribológicos do tipo esfera no disco para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.....	113
Figura 5.25. Análises de fractografia obtidas por MEV, após ensaios tribológicos, dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.....	115
Figura 5.26. Análises de fractografia obtidas por MEV, após ensaios tribológicos, dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) 15% TiC (imagem obtida por elétrons retroespalhados). b) 20% TiC (imagem obtida por elétrons secundários).	117
Figura 5.27. Análise realizada por mapeamento de EDS, após ensaios de desgaste tribológico, para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC sinterizado a 1400°C por 1 hora. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti K α_1). c) Distribuição de nióbio (Nb L α_1). d) Distribuição de zircônio (Zr L α_1). e) Distribuição de oxigênio (O K α_1).....	119
Figura 5.28. Análise realizada por mapeamento de EDS, após ensaios de desgaste tribológico, para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 10 %TiC sinterizado a 1400°C por 1 hora. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti K α_1). c) Distribuição de nióbio (Nb L α_1). d) Distribuição de zircônio (Zr L α_1). e) Distribuição de carbono (K α_{1_2}). f) Distribuição de oxigênio (O K α_1).	120
Figura 5.29. Mapas topográficos obtidos por meio da técnica de perfilometria óptica a laser para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora, após ensaios tribológicos. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.....	122
Figura 6.1. Modelo esquemático para proteção contra os fenômenos tribológicos para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC.	127
Figura 6.2. Camadas de óxidos detectadas por EDS, após os ensaios tribológicos para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC. O elemento oxigênio está destacado em verde. Modelo esquemático para a oxidação este compósito.....	128
Figura 6.3. Limite de solubilidade para o elemento carbono da fase beta (CCC) da liga Ti-13Nb-13Zr.	130

Figura 6.4. Desenho esquemático para possíveis dispersões de partículas.131

Figura 6.5. Modelo esquemático para microestrutura do compósito da liga
Ti-13Nb-13Zr + TiC (composições intermediárias).....131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Comparação entre as principais propriedades mecânicas das ligas Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr.	20
TABELA 1.2 - Principais características atômicas e estruturais dos elementos Ti, Nb, Zr.....	22
TABELA 3.1 – Composições químicas, temperaturas de transição, propriedades mecânicas de ligas metálicas de titânio selecionadas.	39
TABELA 3.2 – Reforços cerâmicos descontínuos para aplicação em matriz ligas de titânio.	45
TABELA 3.3 – Processamentos empregados na fabricação de compósitos de matriz metálica de titânio com reforço cerâmico descontínuo.	51
TABELA 3.4 – Comparativo de desgaste abrasivo de materiais metálicos selecionados obtidos pela norma ASTM G-65.	58
TABELA 5.1 – Resultados para tamanho de partículas obtidos pela técnica de granulometria por difração a laser.	75
TABELA 5.2 – Resultados para caracterização física dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, para temperatura de sinterização de 1400°C/1 hora. ..	85
TABELA 5.3 – Resultados para composição química da matriz da liga Ti-13Nb-13Zr, obtida pela técnica de fluorescência de raios X.	86
TABELA 5.4 – Resultados da quantificação de fases presentes nos compósitos: Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizadas a 1400°C/1 hora.....	90
TABELA 5.5 Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC.	104
TABELA 5.6. Teste de diferenças estatísticas de Tukey para os resultados de dureza Vickers para as amostras de compósitos de Ti-13Nb-13Zr + TiC. .	110
TABELA 5.7. Parâmetros: Medição da rugosidade das superfícies desgastadas dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizados a 1400°C/1 hora.	123

SUMÁRIO

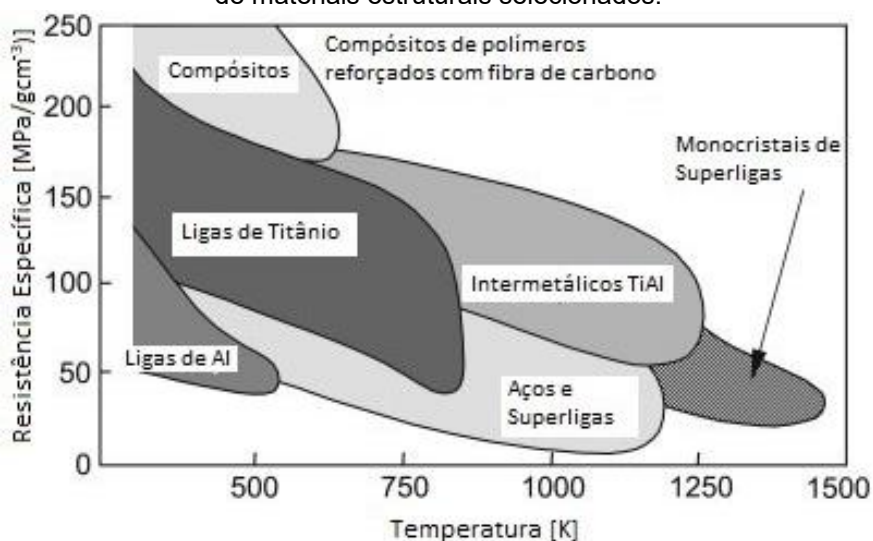
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 METALURGIA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	24
3.1.1 Contextualização e Breve Histórico	24
3.1.2 Propriedades Físicas e Estrutura Cristalina	26
3.1.3 Funções dos Elementos de Liga	28
3.1.4 Classificação das Ligas de Titânio	35
3.2 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA	42
3.2.1 Compósitos de Matriz Metálica de Titânio (CMMTs)	43
3.2.1.1 Técnicas de produção <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	45
3.2.1.2 Propriedades de compósitos de matriz metálica de titânio	48
3.2.1.3 Rotas de processamentos dos CMMTs	51
3.2.1.4 Pós de titânio produzidos por hidrogenação	54
3.3 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	56
3.3.1 Propriedades Tribológicas das Ligas de Titânio	56
3.3.2 Propriedades Tribológicas de Compósitos de Matrizes de Ligas de Titânio	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1 MATERIAIS	62
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	63
4.2.1 Processamento de Compósitos de Matriz Metálica de Titânio	63
4.2.2 Caracterização dos Pós Iniciais	70
4.2.3 Caracterização Física	71
4.2.4 Composição Química	71
4.2.5 Simulação Termodinâmica	71
4.2.6 Preparação Metalográfica	72
4.2.7 Difração de Raios X	72
4.2.8 Microscopia Óptica	72
4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química por EDS	73
4.2.10 Dureza Vickers	73
4.2.11 Ensaios Tribológicos e Perfilometria Óptica a Laser	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS INICIAIS	75
5.1.1 Tamanho das Partículas	75
5.1.2 Morfologia das Partículas	78
5.1.3 Difração de Raios X dos Pós	82
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MATRIZ DE TITÂNIO	84
5.2.1 Caracterização Física (Antes e Após a Sinterização)	84
5.2.2 Composição Química	86
5.2.3 Simulação Termodinâmica	86
5.2.4 Difração de Raios X dos Compósitos	88

5.2.5 Microscopia Óptica dos Compósitos	91
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos	95
5.2.7 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	101
5.2.8 Dureza Vickers	108
5.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS E PERFILOMETRIA	111
5.3.1 Ensaios Tribológicos – Esfera no Disco	111
5.3.2 Análise Morfológica das Superfícies Desgastas.....	114
5.3.3 Perfilometria Óptica a Laser	121
6 MODELOS PROPOSTOS.....	126
6.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	126
6.2 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL.....	129
7 CONCLUSÕES	133
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
REFERÊNCIAS.....	136

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, biomédica e automobilística por materiais que possuam baixa densidade e com propriedades mecânicas adequadas, tais como: limite de escoamento, resistência a tração, módulo elástico, resistência a fluência, resistência a fadiga térmica e tenacidade à fratura; possibilitaram que o titânio e suas ligas assumissem um lugar de destaque em tais campos de atuação. Deste modo, reduzindo o peso de componentes aeronáuticos, devido sua baixa massa específica, (em substituição ao aço e superligas), contudo com resistência mecânica superior às ligas de alumínio. Isto se deve principalmente ao fato do titânio e suas ligas possuírem alta resistência específica, conforme apresentado na figura 1.1. (1-4, 113, 117)

Figura 1.1 – Mapa de seleção de materiais comparando a resistência específica *versus* temperatura, de materiais estruturais selecionados.



Fonte: adaptado de (3).

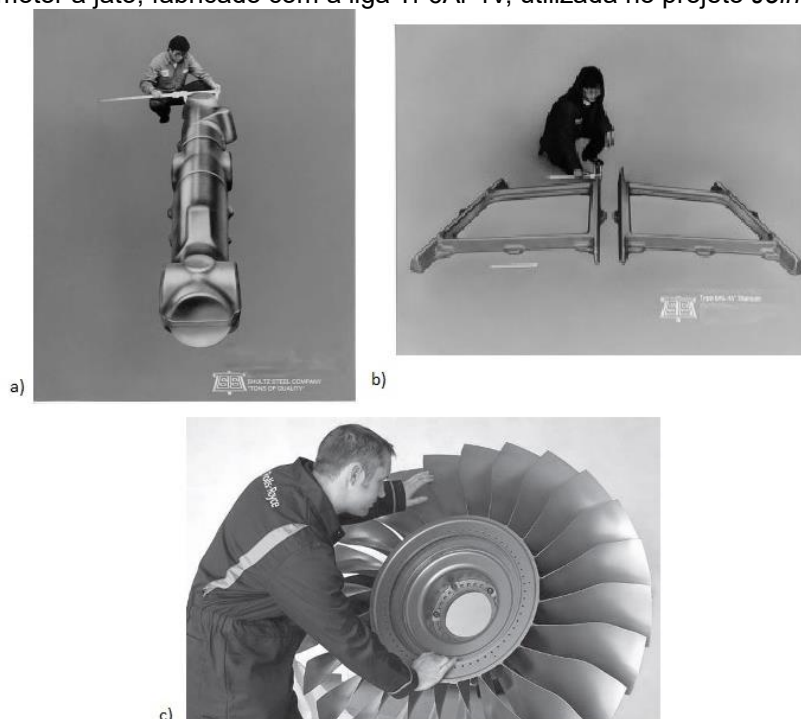
De acordo com a figura 1.1, os aços e as superligas, principalmente monocristais, tendem a suportar maiores temperaturas de operação, quando comparadas às ligas de titânio. Porém, em termos de resistência específica, as ligas de titânio apresentam uma grande vantagem, sendo superadas apenas por compósitos de polímeros reforçados com fibra de carbono que não podem ser aplicados em temperaturas superiores a 300°C (3, 4). Deste modo, as ligas de titânio possuem as seguintes vantagens:

- redução de massa, substituindo os aços;

- diminuição das dimensões de componentes estruturais, substituindo as ligas de alumínio;
- operação em temperaturas intermediárias, até 500°C, em substituição aos aços, superligas de níquel e alumínio;
- possui resistência a corrosão superior, em temperatura ambiente, quando comparado com ligas de alumínio e aços baixa liga;
- ligas de titânio dispõem de compatibilidade para fabricação de compósitos, substituindo ligas de alumínio. (3, 4, 113, 117)

As aplicações aeronáuticas e aeroespaciais são as de maior destaque e desenvolvimento para as ligas de titânio, principalmente a partir da década de 1950. Em aeronaves, as ligas de titânio podem ser empregadas tanto em componentes estruturais como fuselagens, fixadores, trens de pouso (figura 1.2.a), caixas de asas, estrutura das asas, armações das janelas (figura 1.2.b), molas.

Figura 1.2 – Aplicações de ligas de titânio em componentes aeronáuticos. a) O trem de pouso do Boeing 777 possui peças da liga forjada Ti-10V-2Fe-3Al, como a viga *Bogie Beam*. b) As armações das janelas da cabine de aeronaves comerciais podem ser fabricadas da liga Ti-6Al-4V. c) O disco do tipo *blisk* para motor a jato, fabricado com a liga Ti-6Al-4V, utilizada no projeto *Joint Strike Fighter*.



Fonte: adaptado de (1) e (3).

Em componentes do motor, os quais estão sujeitos a variações de temperaturas, desde temperaturas negativas até 500°C. Como exemplo, palhetas de ventilação dos motores de turbina e carcaças na região de entrada (nacele), no

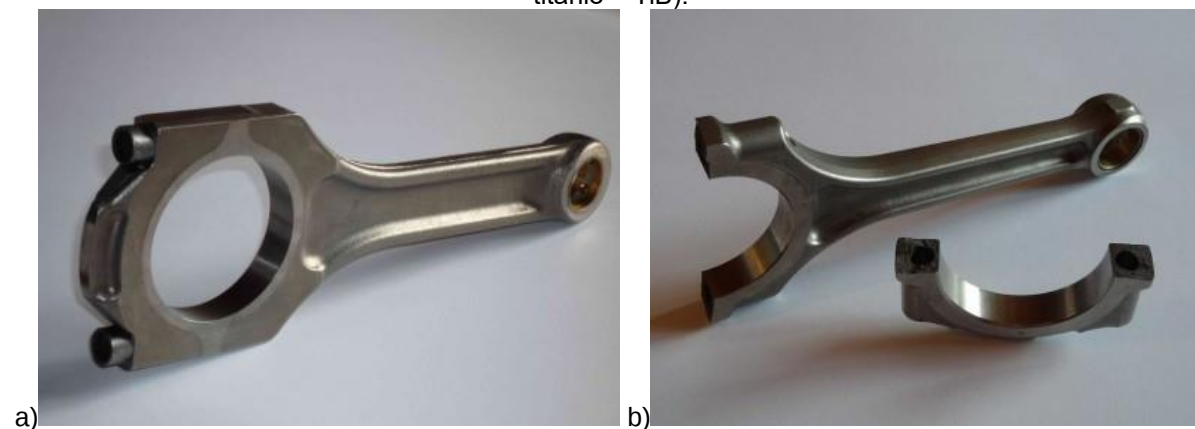
primeiro estágio em *fan blades*, peças e disco do compressor de baixa pressão (figura 1.2.c), nos estágios intermediários nos discos de rotores de média pressão. Algumas destas aplicações necessitam de resistência a fluência. (1-5, 108, 109, 114)

Todavia, as ligas de titânio não se atêm apenas aos campos aeroespacial e aeronáutico. Devido à sua elevada relação resistência mecânica/peso, resistência à corrosão em temperatura ambiente e biocompatibilidade, as ligas de titânio são também empregadas nas indústrias química e naval, além de equipamentos esportivos e implantes. Em implantes, outro aspecto favorável deve-se ao fato das ligas de titânio apresentarem baixo módulo de elasticidade (o mais próximo possível ao do osso) em comparação aos aços inoxidáveis e às ligas Cr-Co-Mo. Outros fatores que também são importantes, como processabilidade dos componentes das próteses, que podem melhorar a bioadesão e osseointegração, e a viabilidade econômica.

(1-4, 8, 10, 53, 69, 74, 76, 77, 92, 93-95, 111, 114, 121, 133, 139-143)

Outros campos de atuação têm sido prospectados para as ligas de titânio, sendo um deles a indústria automotiva. Um exemplo que pode ser citado, são as bielas (figura 1.3) para motores a combustão em carros superesportivos, das marcas Honda, Porsche e Ferrari. Porém desde os anos 2000, outras aplicações surgiram para o titânio e suas ligas, tais como rotores do turbocompressor em caminhões da Mercedes-Benz (liga Ti-6Al-4V), válvulas de cabeçotes (Toyota, Mitsubishi, Nissan), molas de suspensão (Volkswagen), sistema de exaustão do GM Corvette Z06 (titânio comercialmente puro – grau 2), entre outras aplicações. Entretanto, o maior impasse para o crescimento da utilização das ligas de titânio no setor automotivo reside em sua viabilidade econômica. (3, 5, 96, 105, 114)

Figura 1.3 – Exemplos de bielas desenvolvidas pela AMT (*Advanced Materials Technology*). a) A peça foi fabricada com compósito de matriz metálica com reforço cerâmico (Ti-6Al-4V + 12%TiC). b) A peça foi fabricada por forjamento com o compósito da liga de titânio Ti-SB62 (com formação de boreto de titânio – TiB).



Fonte: adaptado de (5).

Uma das poucas desvantagens do titânio e suas ligas está relacionada a sua baixa resistência ao desgaste (caracterizado pela instabilidade da sua camada passivadora). Essa característica, em aplicações sujeitas a atrito, leva a altas taxas de desgaste, motivados por desgaste adesivo, desgaste por abrasão, desgaste por atrito e fadiga por atrito. Para amenizar os problemas tribológicos das ligas de titânio, têm-se estudado a adição de reforços cerâmicos particulados, com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste, além de otimizar outras propriedades como módulo elástico (pela lei das misturas), dureza, resistência mecânica em temperatura ambiente e em altas temperaturas, bem como melhorar a resistência a fluência. (6, 7)

O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver compósitos de matriz metálica de titânio, da liga Ti-13Nb-13Zr, por metalurgia do pó a partir da utilização de reforço cerâmico particulado descontínuo de carboneto de titânio (TiC). Dessa forma, foram avaliadas a evolução e a uniformidade microestrutural, densidade e propriedades mecânicas dos compósitos fabricados. Os resultados serão comparados com os compósitos e com a ligas monolíticas utilizadas atualmente, buscando ampliar os estudos e pesquisas do titânio em território nacional. No contexto de materiais compósitos e da presente tese, para a expressão “liga monolítica”, considera-se somente a matriz metálica, isto é, sem a adição do reforço cerâmico.

A escolha da liga Ti-13Nb-13Zr para material para esse estudo deu-se devido a sua importância no setor de implantes e ao seu grande potencial de processamento por meio da metalurgia do pó, apresentando valores altos de densificação e homogeneidade microestrutural. Outro fator preponderante na escolha dessa liga está

no fato de seu módulo de elasticidade apresentar valores relativamente menores quando comparados as ligas atualmente empregadas na produção de implantes, diminuindo desta forma o efeito do tipo “escudos de tensão”. A combinação de alta resistência mecânica, baixo módulo e baixa densidade tornam a liga Ti-13Nb-13Zr intrinsecamente mais resistente a choque e danos por explosão do que as superligas à base de níquel em aplicações aeroespaciais. (148)

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida pela empresa Smith e Nephew Richards para utilização em implantes ortopédicos e começou a ser comercializada em 1992. Suas propriedades podem ser controladas por meio de tratamentos térmicos e mecânicos, conforme mostrado na tabela 1.1. Esta liga apresenta módulo de elasticidade na faixa entre 45 a 84 GPa, valores de resistência mecânica da ordem de 730 a 1100 MPa e resistência à corrosão superior à das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, suas principais concorrentes na áreas de implantes ortopédicos. (67, 68)

TABELA 1.1 – Comparação entre as principais propriedades mecânicas das ligas Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr.

Propriedades	Ti-6Al-4V (recozido)	Ti-13Nb-13Zr	
		Temperado em água/envelhecido	50-70% Trabalhado a frio
Limite de Resistência (MPa)	985	1030	1050-1100
Limite de Escoamento (MPa)	860	900	950-1050
Módulo de elasticidade (GPa)	115	79	45-50
Alongamento (%)	12	15	10-15

Fonte: adaptado de (67).

O nióbio quando ligado ao titânio na faixa entre 6 e 10, em porcentagem atômica, (preferencialmente 8%) ou numa faixa alternativa, entre 22 a 32%, produz ligas de baixo módulo de elasticidade (abaixo de 85 GPa). Desviando-se desta faixa de concentração ocorre o aumento do módulo. Em termos de percentual em peso, estas duas faixas encontram-se entre 10 e 20% e entre 35 e 50%, respectivamente. (67, 68, 148-153)

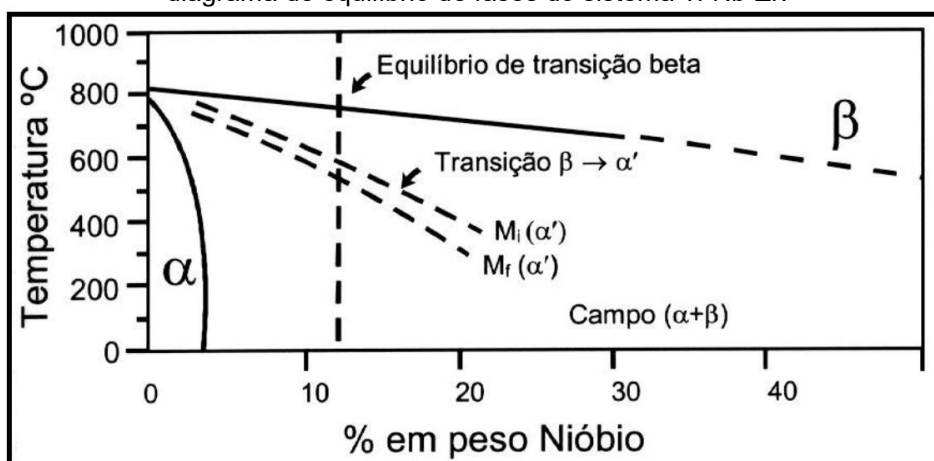
Na liga Ti-13Nb-13Zr, o teor de 13% peso de nióbio corresponde a 8% atômica, e é a composição considerada ideal para se obter um baixo módulo de elasticidade. Outros estabilizadores β -isomorfos poderiam ser utilizados, entretanto, o nióbio é preferido devido ao efeito de redução do módulo de elasticidade. O zircônio é considerado um elemento neutro, capaz de estabilizar tanto a fase α como a fase β ,

mas atua, estando em solução na liga, como um estabilizador da fase β . Acredita-se que o raio iônico do zircônio (35% maior que o do titânio) ajuda a romper as forças de ligação resultando na redução no módulo de elasticidade. (67, 68, 148-153)

A biocompatibilidade de uma liga metálica está principalmente associada a sua resistência à corrosão e à toxicidade de seus produtos. Análises eletroquímicas confirmam o potencial dos elementos titânio, nióbio e zircônio para o desenvolvimento de camadas passivas altamente protetoras, resultando em um potencial muito menor de interação eletroquímica que o observado na liga Ti-6Al-4V. Nióbio e zircônio exibem passividade ideal e não estão propensos à destruição da camada passiva, apresentando mínima taxa de dissolução. De fato, esses dois elementos contribuem para a formação espontânea de um filme passivo altamente protetor em ligas de titânio e, diferentemente do alumínio e vanádio, não são liberados no ambiente como íons metálicos dissolvidos, mas sim, preferencialmente incorporados na camada passiva. Portanto, a elevada resistência à corrosão e baixo potencial tóxico da liga Ti-13Nb-13Zr contribuem para sua elevada biocompatibilidade. (67, 68, 148-153)

A figura 1.4 mostra o diagrama de equilíbrio de fases estimado do sistema Ti-Nb-Zr para 13% em peso de Zr. Observa-se que a temperatura de equilíbrio da transição β - α é de 735°C (sob resfriamento lento no forno). Para condições de resfriamento mais rápido, ao ar, a temperatura de β -transus decresce para 575°C. Quando o resfriamento é ainda mais acelerado, em água, a transformação β - α se inicia em 550°C (M_i) e termina em 485°C (M_f) ocorrendo a transformação martensítica com a obtenção de uma estrutura α' (HC). (67, 68, 148-153)

Figura 1.4. Diagrama de equilíbrio de fases estimado para o sistema Nb-Ti (13% Zr) obtido a partir do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb-Zr.



Fonte: adaptado de (68-69).

A tabela 1.2 apresenta as características atômicas e estruturais dos elementos titânio, nióbio, zircônio, incluindo os parâmetros de rede. O cálculo dos parâmetros de rede da fase α' da liga Ti-13Nb-13Zr podem ser calculados utilizando os valores experimentais das distâncias interplanares e os dados da tabela 1.2. Através da utilização de um programa de refino de parâmetros de rede os parâmetros da fase α da liga Ti-13Nb-13Zr foram definidos como sendo, $a = 2,985 \text{ \AA} \pm 0,012$ e $c = 4,708 \text{ \AA} \pm 0,025$.

TABELA 1.2 - Principais características atômicas e estruturais dos elementos Ti, Nb, Zr.

Elemento	Características Atômicas			Características Estruturais		
	Raio atômico (nm)	Peso atômico (u.m.a.)	Massa específica (g/cm ³)	Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetros de rede (nm)
Ti	0,146	47,86	4,51	α	HC	$a = 0,295$ $c = 0,468$
				β	CCC	$a = 0,332$
Nb	0,143	92,91	8,57	β	CCC	$a = 0,331$
				α	HC	$a = 0,323$ $c = 0,515$
Zr	0,159	91,22	6,52	β	CCC	$a = 0,361$

Fonte: adaptado de (68).

Os resultados apresentados na literatura mostram que a microestrutura bruta de fusão da liga Ti-13Nb-13Zr apresenta fases α (primária e martensítica) e grande quantidade de fase β . Tratada termicamente e resfriada em água a liga apresenta microestrutura totalmente martensítica, α' (HC). Após um tratamento de solubilização e envelhecimento a liga apresenta microestrutura martensítica com uma fina dispersão de precipitados β . Esse tratamento é normalmente realizado quando se desejam melhores propriedades mecânicas, o que é obtido pelo endurecimento da liga por dispersão. O tratamento de envelhecimento tende a aumentar desnecessariamente a forma acicular α' não alterando o tamanho de grão β . (149)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo da presente pesquisa foi desenvolver e avaliar os resultados da produção por metalurgia do pó de compósitos de matriz metálica da liga de titânio: Ti-13Nb-13Zr, com reforço cerâmico descontínuo de carboneto de titânio (TiC).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar, em termos de tamanho de partícula, distribuição, morfologias e estrutura cristalina, os pós iniciais das matérias-primas dos hidretos metálicos e do carboneto de titânio;
- Analisar as variáveis de processo dos compósitos de matriz metálica de titânio (Ti-13Nb-13Zr) com reforço descontínuo de TiC;
- Avaliar os aspectos microestruturais e morfológicos dos compósitos de matriz de liga de titânio decorrentes da presença de reforço descontínuo cerâmico;
- Estudar a morfologia e a distribuição do reforço cerâmico decorrentes da evolução microestrutural após o processamento por metalurgia do pó e aumento da dureza com adição deste reforço;
- Verificar o particionamento dos elementos de liga nas fases presentes da liga monolítica e dos compósitos de Ti-13Nb-13Zr + TiC;
- Comparar as propriedades tribológicas da liga monolítica de titânio com os resultados obtidos para os compósitos com a matriz da liga de titânio e reforço de carboneto de titânio;
- Propor modelos para a evolução microestrutural e para os mecanismos de engenharia de superfície para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 METALURGIA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

3.1.1 Contextualização e Breve Histórico

O elemento químico titânio é encontrado na crosta terrestre, principalmente, na forma dos seguintes minérios: rutilo (TiO_2), ilmenita (FeTiO_3 – 52% de TiO_2) e anatásio (25% de TiO_2 , o qual está associado com fosfatos, magnetita e terras raras). Também é possível encontrar titânio associado na forma de perovskita (CaTiO_3), porém, de modo mais raro. O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (0,6%), todavia, as jazidas mais propensas para extração tendem a estarem dispersas de forma quase uniforme pelo planeta. Para se extrair o titânio metálico dos minerais, faz-se necessário o emprego de uma alta demanda energética, no qual utiliza-se o processo Kroll. (2, 8)

Em 1791, William Gregor (reverendo, mineralogista e químico) descobriu uma nova substância, um novo óxido: FeTiO_3 , o qual estava contido nas areias da região de Cornwall (Inglaterra). Quatro anos após a descoberta de Gregor, em 1795, Martin Heinrich Klaproth, químico alemão, identificou um novo metal no rutilo (TiO_2), o qual nomeou titânio, proveniente da mitologia grega, devido à forte ligação entre este metal e o oxigênio. Posteriormente, foi inferido que o metal titânio era o mesmo contido na descoberta de Gregor, de forma justa, os créditos foram dados a Gregor, contudo a nomenclatura titânio foi adotada internacionalmente. (2, 3, 8)

Devido a esta alta força de coesão entre o titânio e o oxigênio, somente em 1825 o titânio pôde ser isolado pela primeira vez, mesmo que de forma impura. Este feito deve-se ao sueco Jöns Jacob Berzelius. Posteriormente, em 1887, os suecos Sven Otto Pettersson e Lars Fredrik Nilson também conseguiram tal feito. No ano de 1910, Matthew Albert Hunter (neozelandês), em conjunto com a General Electric, obtiveram titânio metálico com pureza de 99%, por meio da redução de cloreto de titânio com sódio, na faixa de temperatura de 700-800°C (processo Hunter). Porém, a primeira utilização do titânio data em 1906, como elemento de liga no ferro, em 1918 foi aplicado na forma de óxido para pigmentos e em 1930, na forma de óxido para proteção de eletrodos em soldas elétricas. (8)

O próximo desenvolvimento do titânio para atingir maior pureza, foi realizado pelo método Van Arkel-de Bôer, em 1925, o qual consiste na reação do titânio com iodo para obter o tetraiodeto de titânio (TiI_4), seguidamente o TiI_4 é decomposto para obtenção de titânio metálico com maior pureza, porém este processo foi realizado em escala laboratorial. As aplicações do titânio, até então se resumiam como elemento de liga para ligas ferrosas e na forma de óxidos, todavia em 1946 este cenário estava prestes a mudar. (8)

Conforme citado anteriormente, o processo atual para obtenção de titânio metálico, denomina-se Kroll, o qual foi desenvolvido nas décadas de 30 e 40 pelo pesquisador Wilhelm Justin Kroll, de Luxemburgo. Finalmente, em 1946, o processo se tornava aplicável industrialmente. Este trabalho foi realizado por Kroll na *U. S. Bureau Of Mines* (Departamento de Minas dos Estados Unidos). A tecnologia desenvolvida é simplificada em comparação com a de Hunter, permitindo a aplicação em média escala industrial. De forma resumida, o processo Kroll é a redução do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) com magnésio em atmosfera inerte de argônio. O processo Kroll continua sendo utilizado industrialmente e cientificamente até os presentes dias. (2, 3 e 8)

Os Estados Unidos foram um dos principais fomentadores da pesquisa do titânio, com intuito de aplicações em aeronaves. A empresa Dupont iniciou em 1948 a primeira linha de produção de titânio, completamente subsidiada pelo governo estadunidense. Conforme referido na seção de introdução, a partir da década de 1950 iniciaram-se as aplicações na indústria aeronáutica, mais precisamente no ano de 1952, onde o titânio foi empregado na estrutura de aeronaves a jato. A demanda de produção de titânio aumentou até 1958, porém a estratégia militar dos EUA alternou de aeronaves pilotadas para mísseis teleguiados, proporcionando uma oscilação da utilização do titânio até os dias atuais. Existe controvérsia sobre o desenvolvimento das primeiras ligas comerciais que são Ti-5Al-2,5Sn e Ti-6Al-4V, na década de 1950, que correspondem a grande parcela da utilização de ligas de titânio; alguns autores citam o desenvolvimento dos Estados Unidos, outros da Rússia e ainda outros como trabalhos simultâneos. (1-3, 8)

As maiores reservas de minério de titânio encontram-se na China, Brasil, Austrália, Índia, Canadá, Noruega e África do Sul. Um detalhe interessante é o crescimento das reservas da China. Há 20 anos a China tinha reservas muito pequenas e atualmente é detentora das maiores reservas de minério de titânio (rutilo

e ilmenita) com cerca de 230.000.000 t de TiO_2 e também o maior produtor de titânio metálico com cerca de 120.000 t em 2021, o que demonstra o caráter estratégico do titânio. O que poucos brasileiros sabem é que potencialmente as maiores reservas mundiais de titânio estão sob território brasileiro, porém na forma do mineral anatásio, o qual é constituído de aproximadamente 25% de TiO_2 em conjunto com fosfatos, magnetita e terras raras. A descoberta destas jazidas data do final da década de 60 e compreendem de Araxá (MG) até Catalão (GO) e também o sul do Pará. Estima-se uma quantidade de 250 milhões de toneladas de TiO_2 , sendo que atualmente não existe um procedimento de beneficiamento viável economicamente para sua extração. (2, 8, 60, 61)

3.1.2 Propriedades Físicas e Estrutura Cristalina

O elemento químico titânio (Ti) possui número atômico (Z) 22, massa atômica de 47,90 u.m.a., pertence ao grupo IV e quarto período da tabela periódica, classificado como metal de transição. O raio atômico é de 0,146nm e a valência mais comum é de 4+. A densidade do titânio puro é de 4,51g/cm³, enquanto a densidade da liga Ti-13Nb-13Zr varia de 4,99 g/cm³ a 5,03 g/cm³. O módulo elástico (E) pode variar, pois depende da direção cristalográfica, por exemplo, para uma carga vertical ao plano basal, o valor de E é de 145GPa; enquanto que para uma carga paralela ao plano basal, o seu valor é de 100GPa, esta grande diferença é muito acentuada para monocristais e para materiais com textura. Todavia, como a grande maioria dos materiais, o titânio geralmente é utilizado na condição de policristalino e seu módulo elástico tende a variar de 100-120GPa, outro fator que pode alterar esta propriedade, é a temperatura. Seu ponto de fusão é 1668°C ± 10°C (maior que do ferro e dos aços) e o ponto de ebulição é de 3260°C. (2, 3, 8, 9, 69, 92, 93)

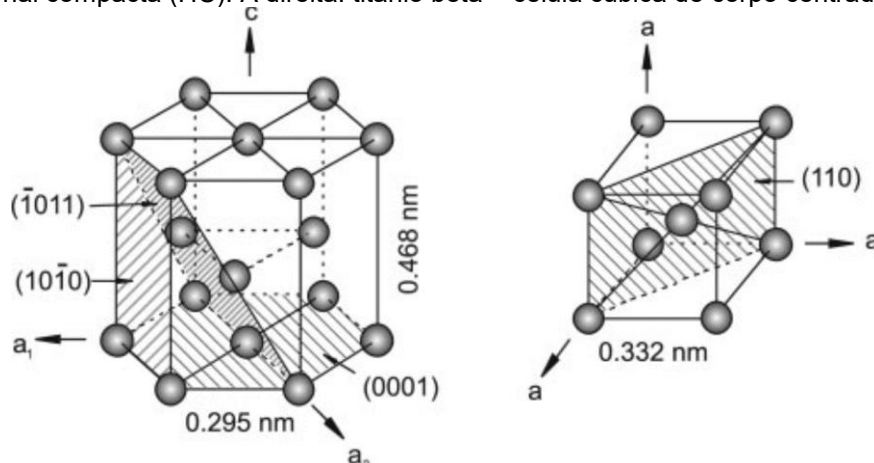
O titânio não possui aplicações magnéticas, pois seu comportamento é paramagnético, isto é, a sua suscetibilidade magnética é extremamente baixa. Com relação às propriedades térmicas, o titânio possui coeficiente de expansão térmica de 8,64x10⁻⁶/°C, menor que dos aços (11 a 17x10⁻⁶/°C) e menos da metade do que ligas de alumínio (21 a 23x10⁻⁶/°C). Enquanto que a condutividade térmica do titânio é de 14,99W/m.K, que é um valor relativamente baixo, quando comparado a outros metais. Isto implica em um alto aquecimento na área de corte em operações de usinagem, o que gera encruamento e oxidação nesta região, propiciando um endurecimento que

poderá fragilizar, diminuir a resistência a fadiga, estes fatores devem ser considerados durante a usinagem deste material. A resistividade elétrica do titânio é $564,9 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$, considerado um valor intermediário para materiais metálicos. (2, 8-12, 91-93, 113)

Uma importante propriedade do titânio e suas ligas, é a sua resistência a corrosão. A razão para que determinados metais possuam resistência à corrosão, deve-se ao fato primordial da presença de um filme de óxido estabilizador e passivador em sua superfície. No caso específico do titânio, o óxido de titânio (TiO_2) é o responsável por constituir um filme fino protetivo, estável e distribuído uniformemente pela superfície da peça metálica. De forma geral, o titânio e suas ligas podem resistir a meios corrosivos como ácidos (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , diluídos), ácidos orgânicos, alcalinos, aquosos, salinos, salmouras, orgânicos de forma geral, atmosferas oxidantes, além de possuírem resistência a corrosão localizada por pites (em meios aquosos com cloreto) e corrosão sob tensão. O titânio pode ser empregado em aplicações biocompatíveis pois possui resistência a fluidos corporais, tais como sangue, plasma, proteínas, saliva, soluções contendo cloreto e outros íons, entre outras substâncias. (3, 8, 13, 94, 95, 111, 114, 121, 139)

A transformação alotrópica ocorre no titânio puro, na temperatura de $882,5^\circ C$, onde a fase α (hexagonal compacta – HC), que é estável na temperatura ambiente, se transforma na fase β (cúbica de corpo centrado – CCC). Na figura 3.1 são apresentadas, de modo esquemático, as estruturas cristalinas mais comuns nas ligas de titânio: hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC). (1-3, 8, 11, 92, 93, 117)

Figura 3.1 – Desenhos esquemáticos das células unitárias das estruturas cristalinas encontradas em ligas de titânio, contendo principais planos e parâmetros de rede. À esquerda: titânio alfa – célula hexagonal compacta (HC). À direita: titânio beta – célula cúbica de corpo centrado (CCC).



Fonte: adaptado de (2 e 3).

De modo resumido, a fase α possui razoável resistência mecânica, ductilidade, alta resistência à fluência, boa soldabilidade, quando comparada com a fase beta, bem como ausência de transição dúctil-frágil, podendo ser utilizada em aplicações criogênicas. Os elementos alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono tendem a estabilizar esta fase, além de endurecer a liga por solução sólida. Enquanto que a fase β possui alta relação de resistência mecânica/massa, alta tenacidade e resistência a fadiga, as ligas de titânio β podem ser tratadas termicamente, melhorando ainda mais as propriedades mecânicas. Os elementos β -estabilizadores são: molibdênio, nióbio, tântalo, vanádio, cobre, cromo, cobalto, ferro, entre outros. (1-3, 8, 11, 92, 93)

Uma importante propriedade da estrutura cristalina do titânio α está atrelada a razão c/a (parâmetros de rede) que equivale a 1,587, o qual é um valor inferior ao teórico ideal de 1,633. Este fato proporciona a densificação dos planos prismáticos e piramidais, isto é, a deformação plástica por deslizamento não será privilegiada apenas ao plano basal. Adições de elementos, tanto intersticiais, hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, como substitucionais, tais quais alumínio e estanho, propiciam alterações na relação c/a . O elemento de liga alumínio, por possuir um raio atômico menor que o titânio, diminui ainda mais o valor de c/a . (2, 3, 8, 14, 92, 93)

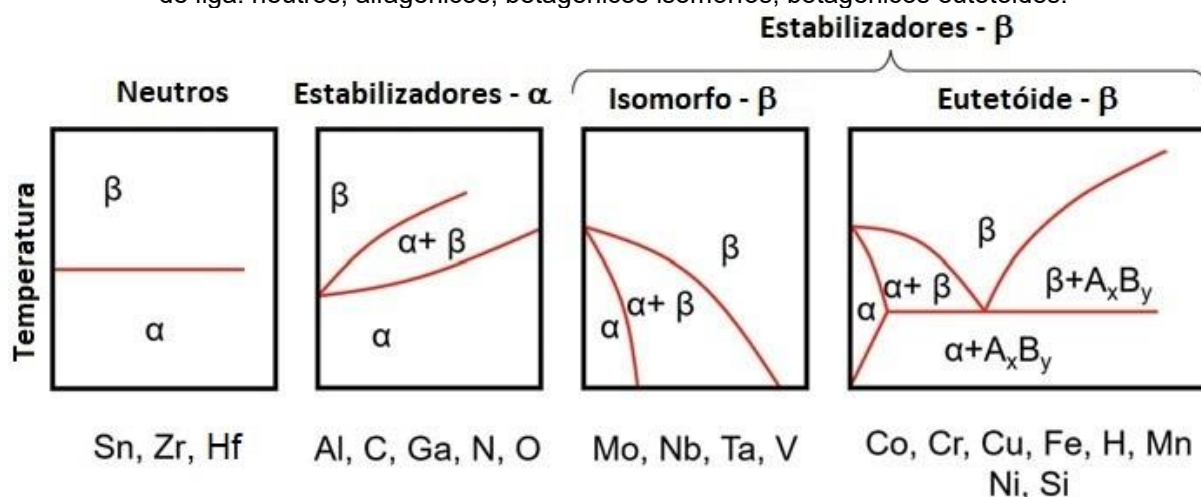
Todavia, de acordo com o critério de von Mises, ao menos 5 sistemas de deslizamento independentes são necessários para uma deformação plástica eficiente por deslizamentos de planos, bem como para compatibilizar as diferenças de orientação entre grãos vizinhos, em materiais policristalinos. Deste modo, a combinação de deslizamento secundário com mecanismos alternativos de deformação, como a maclação mecânica, conferem uma alta ductilidade no titânio alfa, quando comparado com outros materiais metálicos de estrutura cristalina hexagonal compacta, tais como zinco (c/a igual a 1,856) e magnésio (c/a de 1,624). (2, 3, 8, 14, 92, 93)

3.1.3 Funções dos Elementos de Liga

Dentre as várias funções que os elementos de liga podem exercer no titânio, uma das principais é a estabilização de fases, seja da fase α (HC) e/ou fase β (CCC). Deste modo, pode-se classificar os elementos de liga como alfa-gênicos, beta-gênicos (isomorfos ou eutetóides) e neutros. Na figura 3.2 estão apresentados, de modo

esquemático, os diagramas de fases binários com a adição destes elementos de liga. (1-3, 8, 11, 105)

Figura 3.2 – Diagramas de fases binários de ligas de titânio com adição de determinados elementos de liga: neutros, alfa-gênicos, beta-gênicos isomorfos, beta-gênicos eutetóides.

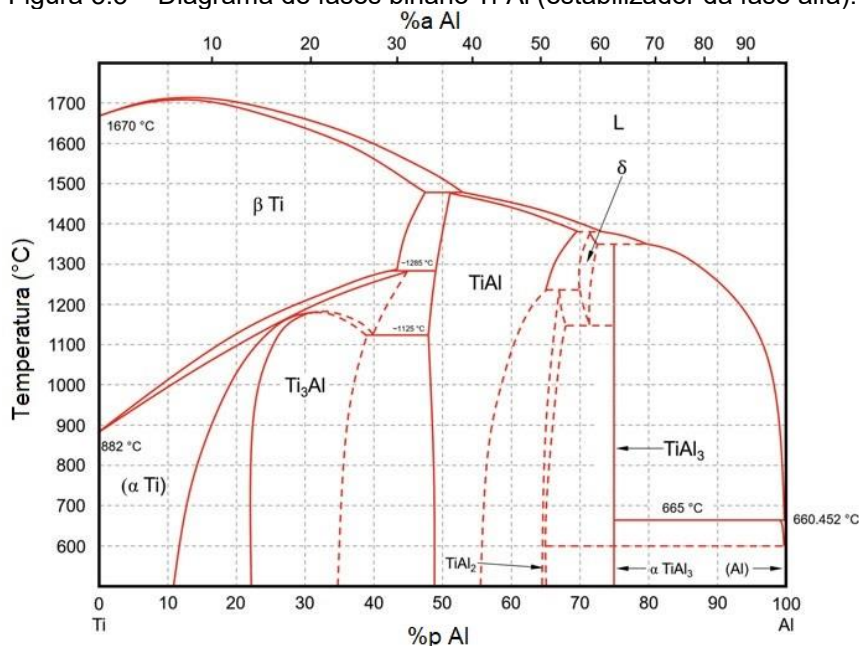


Fonte: adaptado de (2, 3, 8, 105).

Conforme apresentado na figura 3.2, os elementos neutros tendem a não interferir na estabilização de fases, pois possuem alta solubilidade tanto na fase alfa, quanto na fase beta. Zircônio e háfnio são isomorfos, podendo ser distribuídos de forma homogênea pelas duas fases. A respeito do efeito do elemento estanho há certa divergência na literatura científica, pois alguns autores o consideram como neutro e outros como elemento alfa-gênico. Estanho e zircônio aumentam a resistência mecânica por meio do endurecimento por solução sólida substitucional, garantindo este efeito tanto em temperatura ambiente, como em altas temperaturas, inclusive sob regime de fluência. (2, 3, 8, 96)

Sem dúvidas, o principal elemento de liga alfa-gênico é o alumínio; contudo, este elemento também possui alta solubilidade na fase beta. Geralmente a quantidade utilizada em ligas de titânio é de 2% a 7% em massa. Os elementos alfa-gênicos atuam aumentando a temperatura de transição β (β *transus* - T_β), isto é, o campo de estabilidade da fase alfa é aumentado conforme apresentado nas figuras 3.2 e 3.3 (diagrama de fases binário titânio-alumínio). Adições de alumínio aumentam o limite de escoamento e o limite de resistência a tração. (1-3, 8, 15)

Figura 3.3 – Diagrama de fases binário Ti-Al (estabilizador da fase alfa).

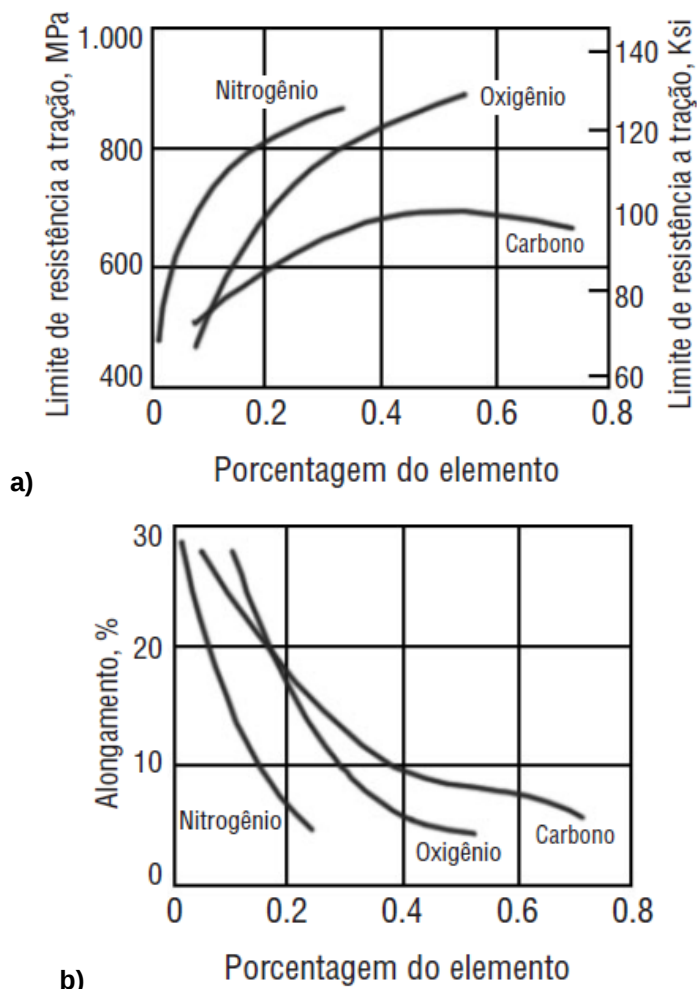


Fonte: adaptado de (2, 15).

Entretanto, quantias excessivas (acima de 9% em massa) de alumínio propiciam a formação de intermetálicos: α_2 – Ti_3Al , γ – TiAl , TiAl_3 entre outros, que serão abordados posteriormente (seção 3.1.4). No diagrama da figura 3.3 pode-se observar o aumento da temperatura de transição beta (T_β) com o aumento da quantidade de alumínio, a alta solubilidade do alumínio na fase beta (temperaturas no campo beta) e a formação de compostos intermetálicos. Vale citar que outro elemento químico substitucional que pode estabilizar o campo alfa é o gálio (Ga) (figura 3.2). (1-3, 8, 15)

Os elementos intersticiais possuem importância significativa nas propriedades mecânicas em ligas metálicas, tais como aumento da dureza e da resistência mecânica, porém tendem a diminuir a ductilidade (figura 3.4). Quantidades em excesso tendem a diminuir a tenacidade das ligas de titânio. Os elementos químicos hidrogênio (estabilizador beta) e os estabilizadores alfa: carbono, oxigênio e nitrogênio podem estar presentes no titânio devido a questões de processamentos siderúrgicos. (1-4, 8)

Figura 3.4 – Variação das propriedades mecânicas do titânio, devido a presença de elementos de liga intersticiais. a) variação do limite de resistência a tração por quantidade de elemento. b) alongamento (%) por quantidade de elemento.



Fonte: adaptado de (8).

Em termos de eficiência para aumento de resistência mecânica, em primeiro lugar está o elemento nitrogênio, em seguida o oxigênio e posteriormente, o carbono, os quais possuem efeitos endurecedores significativos, por solução sólida intersticial, conforme apresentado na figura 3.4. O hidrogênio deve ser evitado nas composições finais das ligas de titânio, pois existe a tendência de formar hidreto de titânio, o qual é frágil, porém a utilização do hidrogênio pode ser útil durante o processamento por metalurgia do pó, que será abordado na seções 3.3.2 e 4.2.1. Adições superiores a 0,1% de carbono propiciam a formação de carbonetos. (2, 8)

Todavia, o elemento de liga oxigênio, pode ser incluído intencionalmente na liga, devido à sua fácil inclusão e certa solubilização na estrutura do titânio, além de elevar a temperatura de transição β , pois é um elemento alfa-gênico, permitindo processamentos em temperaturas mais altas. Devido a esta relevância do oxigênio

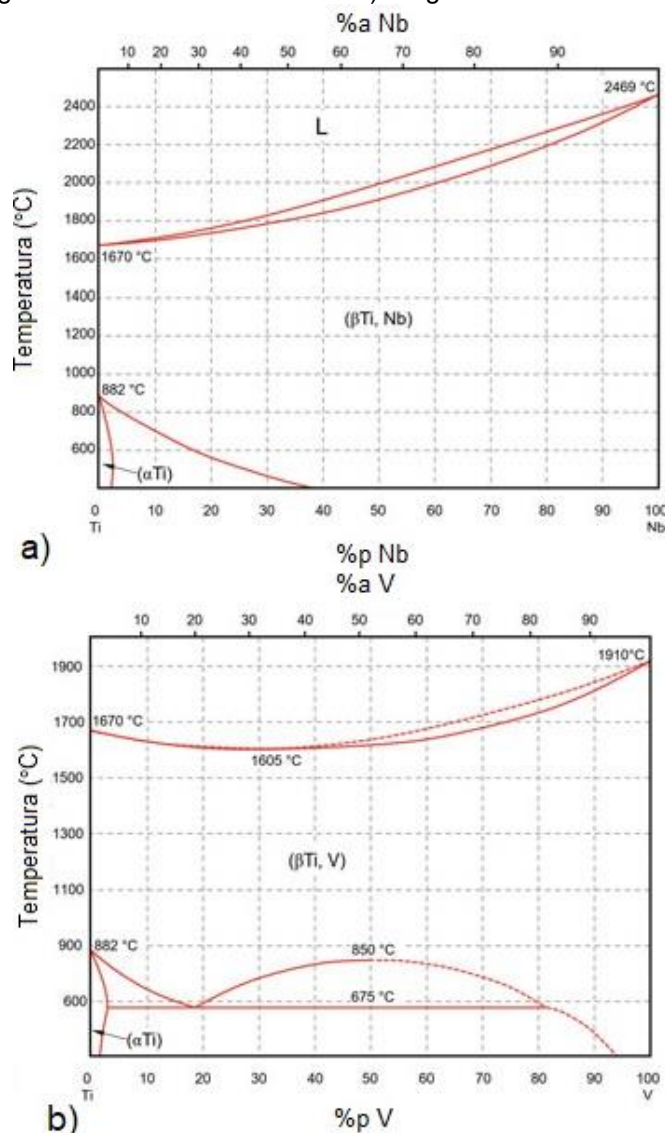
nas ligas de titânio, pode-se utilizar o teor de oxigênio equivalente $\{O\}$, que representa a atuação dos elementos intersticiais, o qual pode ser expresso de acordo com a equação 3.1, considerado para quantidades em massa. (2, 8)

$$\{O\} = O + 2N + 2/3 C \quad (3.1)$$

Na figura 3.2 foi exposto que os elementos que estabilizam a fase beta podem ser classificados em isomorfos e eutetóides. A principal função destes elementos de liga é diminuir a temperatura de transição beta, aumentando o campo beta no diagrama de fases. Estabilizadores beta isomorfos, tais como molibdênio (Mo), vanádio (V), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) são preferíveis para utilização, pois possuem alta solubilidade na fase beta (CCC), bem como possuem a estrutura cristalina CCC e raios atômicos próximos ao do titânio, além de não formarem intermetálicos com o mesmo. Na figura 3.5 estão apresentados os diagramas de fases dos elementos de liga beta isomorfos: titânio-nióbio (3.5.a) e titânio-vanádio (3.5.b). Para avaliar o nível constitucional das ligas de titânio beta (β), destaca-se um parâmetro de concentração, que é chamado de molibdênio equivalente – $\{Mo_{eq}\}$, o qual está apresentado na equação 3.2, sendo que as quantidades são expressas em massa. (1-3, 8)

$$\{Mo\}_{eq} = 1,0.Mo + 0,67.V + 0,44.W + 0,28.Nb + 0,22.Ta + 2,9.Fe + 1,6.Cr - 1,0.Al \quad (3.2)$$

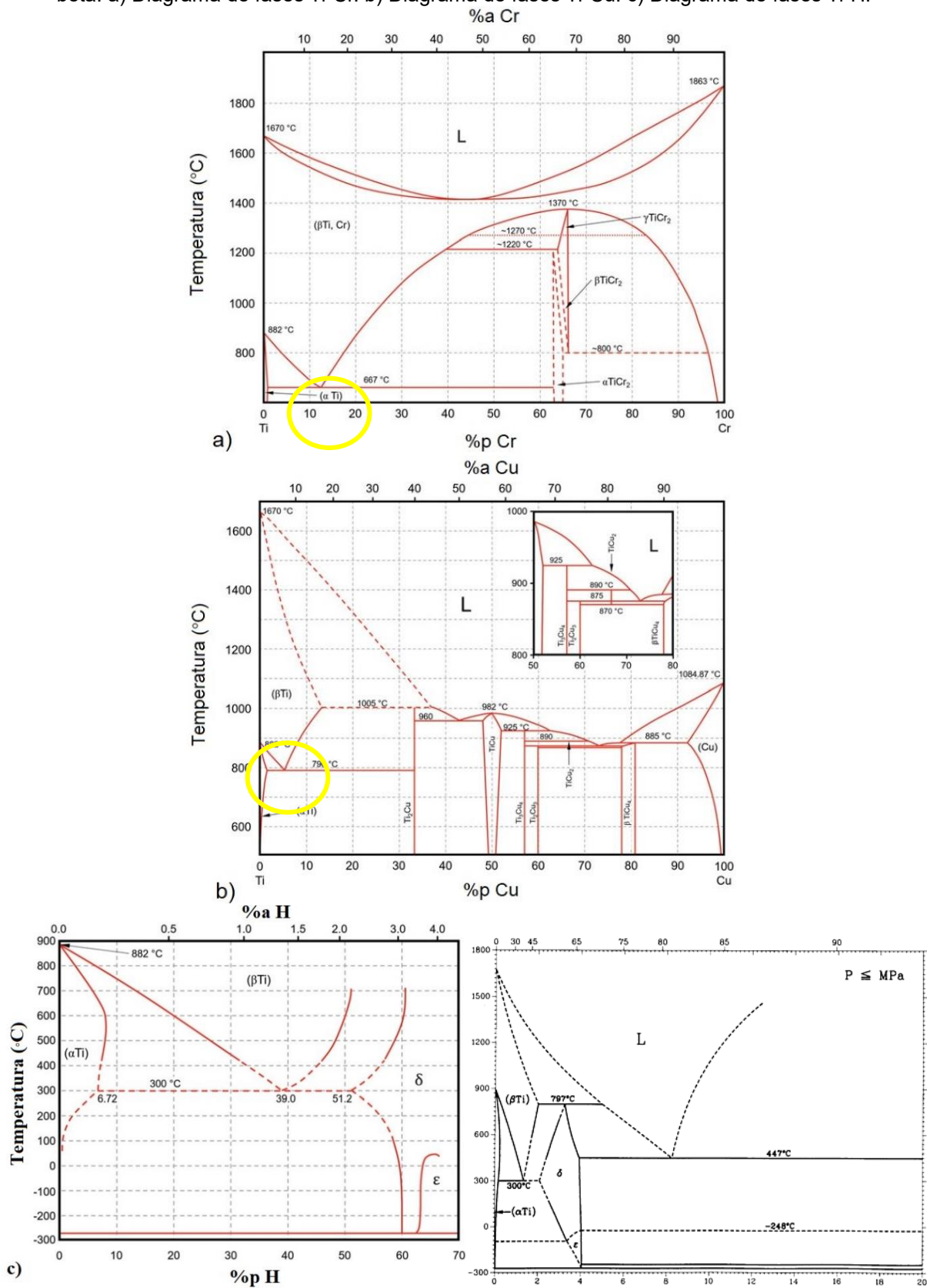
Figura 3.5 – Diagramas de fases binários de titânio com elementos isomorfos estabilizadores de beta.
 a) Diagrama de fases binário Ti-Nb. b) Diagrama de fases binário Ti-V.



Fonte: adaptado de (2).

Os elementos de liga estabilizadores β-eutetóides são os seguintes: manganês (Mn), ferro (Fe), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), silício (Si) e hidrogênio (H). Como a própria classificação diz, em sistemas binários (figuras 3.6.a, 3.6.b e 3.6.c) contendo titânio e um destes elementos citados, observa-se pontos eutetóides, sendo que tais diagramas não exibem uma faixa completa de solubilização entre os elementos, diferentemente dos elementos β-isomorfos (figuras 3.5.a e 3.5.b). (1-3, 8)

Figura 3.6 – Diagramas de fases binários de titânio com elementos eutetóides estabilizadores de beta. a) Diagrama de fases Ti-Cr. b) Diagrama de fases Ti-Cu. c) Diagrama de fases Ti-H.



Fonte: adaptado de (2, 72).

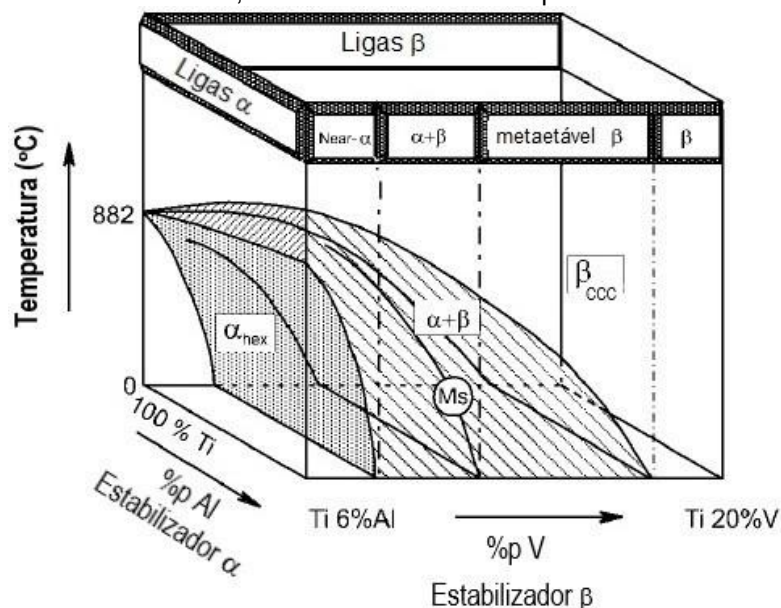
Nas figuras 3.6.a (Ti-Cr) e 3.6b (Ti-Cu) observa-se a presença de fases intermetálicas (α TiCr₂, β TiCr₂, Ti₂Cu, TiCu, etc.), quando a liga é resfriada a partir do campo beta, passando pelo ponto eutetóide observa-se a decomposição da fase β em uma mistura contendo a fase α e um composto intermetálico, conforme estão demarcado nas elipses amarelas. Os elementos de liga molibdênio, níquel e paládio possuem a capacidade de melhorar a resistência a corrosão das ligas de titânio, possivelmente devido ao fortalecimento da camada passivadora de óxidos na superfície. Quantidades de 0,5% a 1% de ferro podem prejudicar a ductilidade das ligas de titânio. O silício (teor de 0,2-1%) aumenta a resistência a fluência. (1-3, 8)

O elemento de liga hidrogênio possui certa reatividade com o titânio, que propicia a formação de hidretos, os quais são compostos frágeis, a figura 3.6.c apresenta o diagrama de fases binário para este elemento. O hidrogênio tem relevância no processamento de ligas de titânio por metalurgia do pó, por meio do método de hidrogenação-desidrogenação (HDH) metais como titânio, zircônio, nióbio, possuem grande absorção do hidrogênio em temperaturas elevadas (aumento da solubilidade deste gás). O principal hidreto que se forma a partir da reação do titânio com hidrogênio é o TiH₂. (1-3, 8, 39, 41, 51, 72, 132)

3.1.4 Classificação das Ligas de Titânio

Tradicionalmente, as ligas de ligas titânio têm sido classificadas de acordo com as fases presentes na microestrutura: ligas α , ligas $\alpha+\beta$ e ligas β , conforme apresentado no diagrama de fases tridimensional na figura 3.7. Todavia, nesta classificação podem ser incluídas subdivisões, tais como nas ligas α , que incluem o titânio comercialmente puro, ligas α , ligas super- α e as ligas *near- α* (as quais retêm uma pequena quantidade de fase β); bem como as ligas β podem ser classificadas como: estáveis, metaestáveis, ricas em beta; dependendo da quantidade de elementos estabilizadores da fase beta, os quais são explícitos pelo valor do molibdênio equivalente ($\{Mo_{eq}\}$ – equação 3.1). (1-3, 8, 92, 93, 105, 114)

Figura 3.7 – Diagrama de fases tridimensional esquemático para representar a classificação de ligas de titânio, de acordo com as fases presentes.



Fonte: adaptado de (3).

Na figura 3.7, a composição das ligas de titânio variam conforme as inclusões de elementos de liga: alumínio (estabilizador α) e vanádio (estabilizador β). Na linha vertical de composição 100% de titânio, a alotropia da fase α para a fase β irá ocorrer a 882,5°C. Ao serem adicionadas quantidades apenas de alumínio, a liga permanece no campo da fase α , o limite de adição de alumínio para este diagrama foi de 6% em massa. Considerando novas composições de ligas de titânio com adição de vanádio e mantendo a quantidade de 6% de alumínio, as ligas tornam-se do tipo $\alpha+\beta$ e para grandes adições (15-20%) de vanádio a liga de titânio torna-se do tipo β . Sendo que quanto menor a quantidade ou ausência de elementos alfaagênicos, menor será a quantidade de elementos betaagênicos para que a liga se torne do tipo β . Existem outras classificações não usuais para as ligas de titânio, tais como: por campos de aplicações, ligas convencionais / ligas avançadas, pelo tipo de processamento, entre outras. (1-3, 8, 90, 92, 93, 96, 105, 114)

Conforme citado, as ligas alfa (α) incluem o titânio comercialmente puro e as ligas que contém elementos estabilizadores de alfa e elementos neutros. Em temperatura ambiente, tais ligas apresentam a estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). De forma geral, as ligas α possuem resistência mecânica satisfatória, alta ductilidade (comparada a outra ligas de titânio), alta resistência a fluência, boa soldabilidade, ausência de transição dúctil-frágil (permitindo aplicações criogênicas),

endurecimento somente por solução sólida (não são endurecidas por tratamentos térmicos) e resistência a corrosão. (1-3, 8, 112, 114)

As ligas *near- α* são caracterizadas pela retenção de uma pequena quantidade de fase beta em temperatura ambiente, devido a presença de uma determinada quantidade (até 2% em massa) de elementos formadores de fase β . Estas ligas possuem alta resistência mecânica em altas temperaturas (500°C) e excelente resistência a fluência, permitindo que tais ligas sejam utilizadas nas *fan blades*, que formam os gigantescos rotores de baixa pressão na frente dos motores modernos; bem como aplicadas em sistemas de propulsão de foguetes. Devido a presença de fase beta (β), estas ligas são tratáveis termicamente, possibilitando melhorias na resistência mecânica. (1-3, 8, 92, 93, 114)

Em contrapartida, as composições químicas das ligas de titânio β , contêm teores significativos de elementos estabilizadores β (V, Nb, Mo, Ta, Cr, etc.), propiciando a formação da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). De modo geral, as ligas β possuem alta resistência específica (relação de resistência mecânica/densidade), alta tenacidade e resistência a fadiga. Com relação às temperaturas para utilização destas ligas, têm-se as seguintes limitações: são frágeis em temperaturas criogênicas, devido a transição dúctil-frágil; perdem resistência mecânica acima de 350°C, em razão de mecanismos de fluência. (1-3, 8, 92, 93, 114)

As ligas de titânio β podem ser trabalhadas a frio, devido a sua conformabilidade e estampabilidade. Tais ligas podem ser tratadas termicamente, por meio de têmpera e envelhecimento, resultando em aumento de resistência mecânica, porém com diminuição da ductilidade. Estas ligas são aplicadas em componentes estruturais aeronáuticos (fuselagens, molas, trem de pouso, fixadores, etc.). Além disto, estes materiais são estudados e pesquisados para aplicações em implantes e próteses, pois seus módulos elásticos (E) podem ser reduzidos, aproximando-se do valor do modo elástico dos ossos.

(1-3, 8, 53, 69, 74, 76, 77, 92, 93, 114, 133, 140-143)

As ligas $\alpha+\beta$ são produzidas pela adição balanceada de elementos de ligas estabilizadores, tanto da fase α , quanto da fase β , com o intuito de estabilizar ambas as fases em temperatura ambiente. Sendo assim, estas ligas possuem excelentes combinações de: resistência a fluência e ductilidade provenientes da fase α ; alta resistência a tração e resistência a fadiga vindas das fase β ; alta tenacidade, alta

relação resistência/peso e resistência a corrosão de ambas as fases. A proporção de fase β pode variar de 10-50% em volume, mas recomenda-se até 20%, devido às questões de soldabilidade. A versatilidade de tais ligas é muito grande, sendo aplicadas nas áreas aeroespacial, biomedicina, automotivo, esportes, lazer, inclusive na indústria nuclear entre outras.

(1-3, 8, 90, 91-93, 104, 108, 109, 111, 114, 116, 118, 121)

Na tabela 3.1 está apresentado um compilado de ligas e compósitos de titânio selecionados, contendo classificações, nomenclaturas, composições químicas, temperaturas de transição beta (T_β), e propriedades mecânicas: durezas Vickers, módulos elásticos, limites de escoamento, resistências a tração, alongamentos (ductilidades) e tenacidades a fratura (K_{IC}). (1-3, 8)

TABELA 3.1 – Composições químicas, temperaturas de transição, propriedades mecânicas de ligas metálicas de titânio selecionadas.

(Continua)

Tipo da Liga	Nomes da Liga	Composição Química (% massa)	T _β (°C)	Dureza (HV)	Módulo Elástico E (GPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	K _{IC} (MPa.√m)
Ti α	Ti alta pureza	99,98 Ti	882	100	100-145	140	235	50	-
Liga α	Grau 2	Ti-0,3Fe-0,25O	915	151-161	103-108	275-280	340-382	20	-
Liga α	Grau 4	Ti-0,5Fe-0,40O	950	260	100-120	480-655	>550-700	15-20	-
Liga α	Grau 6 Super-α IMI317	Ti-5Al-2,5Sn	1040	300	109	827	861	15	70
Near-α	Ti-6-2-4-2-S	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si	995	340	114	990	1010	13	70
Near-α	TIMETAL 834	Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,5Mo-0,7Nb-0,35Si-0,06C	1045	350	120	910	1030	6-12	45
Liga α+β	Ti-6-4 TC4 TIMETAL 64	Ti-6Al-4V	995	300-400	110-140	800-1100	900-1200	10-16	33-110
Liga α+β	Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890	400	112	1050	1100-1250	8-15	30-80
Liga α+β	Protasul-100 IMI-367	Ti-6Al-7Nb	1010 1020	170-400	110	900	1000 1255- Compressão	12	-
Liga α+β β Metaestável β	Ti-13-13	Ti-13Nb-13Zr	735	260-410	45-84	345-1050	730-1100	8-26	65

TABELA 3.1 – Composições químicas, temperaturas de transição, propriedades mecânicas de ligas metálicas de titânio selecionadas.

(Conclusão)

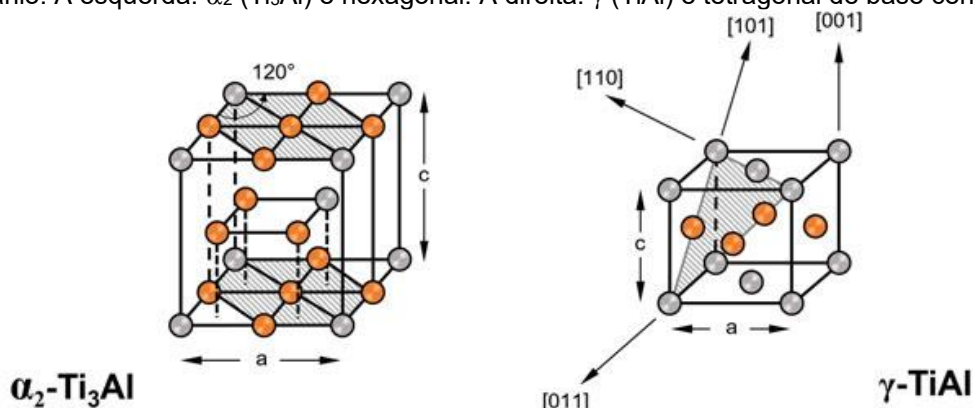
Tipo da Liga	Nome da Liga	Composição Química (% massa)	T _β (°C)	Dureza (HV)	Módulo Elástico E (GPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	K _{IC} (MPa.√m)
Compósito da Liga α+β	Compósito Ti-13Nb-13Zr + 10% CPP	Ti-13Nb-13Zr + 10% CPP (pirofosfato de cálcio)	-	-	41-63	1123-1254	1505-1678 (Resistência Compressão)	-	-
Liga β	Beta III	Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	760	250-450	83-103	800-1200	900-1300	8-20	50-100
Liga β	Ti-10-2-3 TB6	Ti-10V-2Fe-3Al	800	300-470	110	1000-1200	1000-1400	6-16	30-100
Ligas β	Ligas Ti-xNb-yZr	Ti-xNb-yZr x = 27 a 40 y = 20 a 50	480-510	206-262	40-90	-	-	50-58 (Redução de Área)	-
Liga β	Ti-16Nb (Porosa 2-31%)	Ti-16Nb	-	56-550	50	-	1100 (Resistência Compressão)	15-20	-
Liga Equimolar Ti-Nb-Zr	Ti-Nb-Zr (Liga de média entropia)	33Ti-33Nb-33Zr	-	765-1100	52-84	-	980-1155 (Resistência Compressão)	-	-

Fonte: adaptado de (1-3, 8, 52, 64-69, 74-78, 81-83, 90-93, 96, 103-105, 109, 111-113, 116, 121, 130, 135, 139, 142).

As ligas de alumineto de titânio ou titânio-aluminídeo: α_2 (Ti_3Al) e γ (TiAl) são intermetálicos, estão contidos no diagrama de fases apresentado na figura 3.3. Estas ligas intermetálicas apresentam algumas superioridades, comparando-se com as ligas convencionais de titânio. Possuem resistência a fluência em altas temperaturas, até 800°C para α_2 e até 950°C para γ ; maiores módulos elásticos, 145GPa para α_2 e 176GPa para γ ; mantendo baixas densidades, valores próximos a 4g/cm^3 . Estes materiais possuem baixo coeficiente de expansão térmica, elevada condutividade térmica e alta resistência a oxidação. (1-3, 8)

Todavia, estes materiais possuem menor tenacidade a fratura e menor ductilidade do que as ligas convencionais de titânio, restringindo atualmente suas utilizações nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Na figura 3.8 estão apresentadas as estruturas cristalinas destes intermetálicos, α_2 é hexagonal, enquanto γ é tetragonal de base centrada. (1-3, 8)

Figura 3.8 – Desenhos esquemáticos das estruturas cristalinas de intermetálicos do tipo alumineto de titânio. À esquerda: α_2 (Ti_3Al) é hexagonal. À direita: γ (TiAl) é tetragonal de base centrada.



Fonte: adaptado de (2).

Os desafios para utilização em grande escala, destes intermetálicos de titânio, consistem em aumentar ductilidade, plasticidade, processabilidade, bem como aumentar a tenacidade à fratura, pois geralmente fraturam de modo frágil. Algumas possíveis soluções têm sido testadas, como inclusão dos elementos de liga cromo, nióbio e manganês para aumentar a tenacidade. A utilização de processamentos por metalurgia do pó ou fundição, para fabricação de componentes com o formato o mais próximo do final, evitando usinagens e conformação mecânica. E o estudo da evolução microestrutural para verificar quais microestruturas (equiaxial, duplex, quase lamelar, totalmente lamelar) são mais adequadas para suas aplicações. (2, 8, 132)

3.2 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Materiais compósitos são aqueles constituídos por uma combinação de dois ou mais materiais, sendo que existe uma interface entre tais componentes. Esta constituição é feita por uma fase denominada matriz, que possui maior fração volumétrica; e pelo reforço, que de forma geral possui maior rigidez e dureza que a matriz. Em linhas gerais, esta classe de materiais pode ser subdividida pelo formato/morfologia do reforço e/ou pelo tipo de material da matriz, de acordo com a descrição a seguir. (16)

- Classificação de acordo com o reforço: reforço de fibras contínuas, reforço de fibras descontínuas, *whiskers*, reforço descontínuo particulado e compósitos laminados; (16)

- Classificação de acordo com o tipo de material da matriz: compósitos de matriz metálica (CMM), compósitos de matriz cerâmica (CMC) e compósitos de matriz polimérica (CMP). (16)

O objetivo da fabricação de materiais compósitos é a combinação de propriedades que um material monolítico não possuiria. Como exemplo, um compósito do tipo CMM, teria contribuições em suas propriedades, tanto da matriz quanto do reforço. Sendo assim, a matriz metálica proporcionaria ductilidade e tenacidade, sendo reforçada com um material cerâmico particulado duro, com maior módulo elástico, maior resistência a abrasão e maior resistência mecânica. Além disso, a combinação destes dois tipos de materiais poderá aumentar a vida em fadiga, resistência a fluência e resistência mecânica. Em alguns casos pode-se obter a diminuição da densidade do material final. (16, 17, 30, 134)

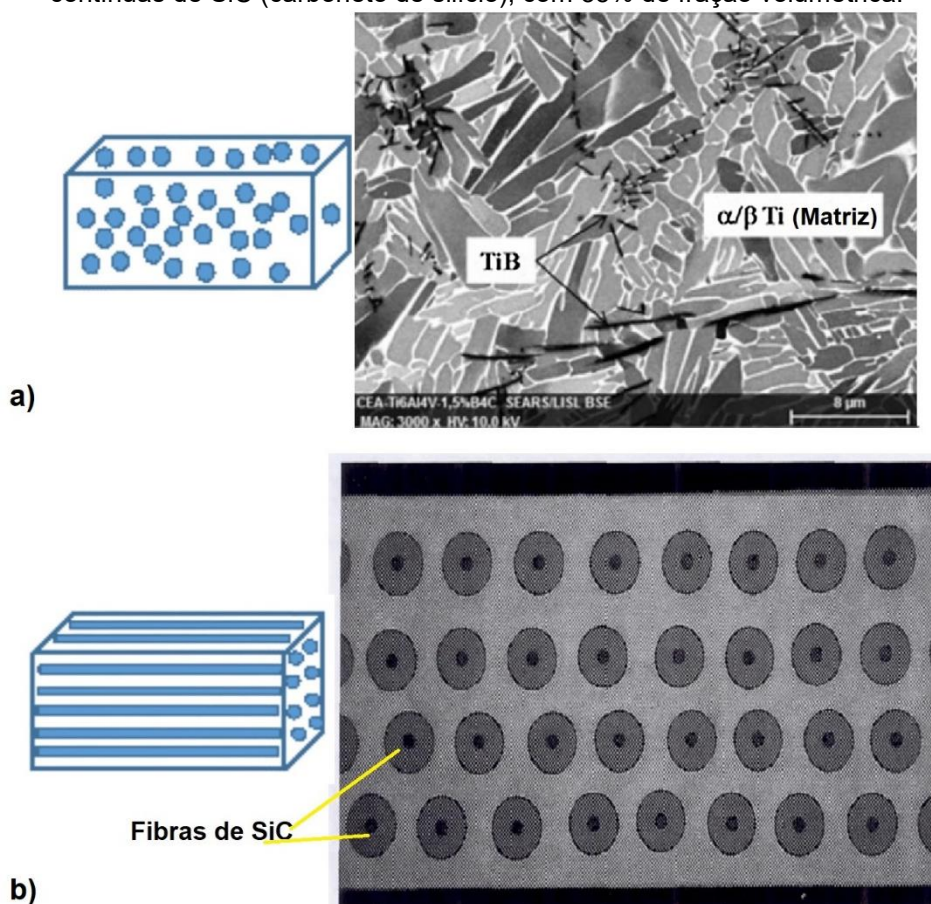
É importante ressaltar que todos os materiais possuem algum tipo de heterogeneidade em algum nível de hierarquia estrutural, seja no nível atômico (solução sólida substitucional e intersticial, lacunas), a seguir defeito linear, discordâncias, no nível de planos atômicos (defeitos de empilhamento, maclas), seja no nível microestrutural (contornos de grãos, interfaces entre diferentes fases), ou até mesmo no nível macroscópico (poros, trincas, partículas grosseiras). Deste modo, os materiais compósitos também possuirão inhomogeneidade, a qual em alguns casos será intencional e em outras situações deverá ser controlada. (9, 21, 30)

3.2.1 Compósitos de Matriz Metálica de Titânio (CMMTs)

Na fabricação de compósitos de matriz metálica de titânio (CMMTs), busca-se melhorar ainda mais a resistência específica, bem como aumentar o módulo elástico/rigidez e, em determinados casos, as propriedades tribológicas podem ser aprimoradas. As formas de reforços mais comumente utilizados em compósitos com matriz de titânio são dos tipos: contínuo (fibras longas) ou descontínuo (fibras curtas, partículas ou *whiskers*). De modo sistemático, na figura 3.9 estão apresentados estes dois tipos de reforços, bem como as microestruturas correspondentes.

(16-21, 30, 109, 134)

Figura 3.9 – Tipos de reforços mais comuns utilizados em CMMTs. a) À esquerda, desenho esquemático de reforço descontínuo em formato de partícula; à direita matriz de liga de titânio $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) com reforço de TiB (boreto de titânio) em formato de *whiskers* e/ou partículas. b) À esquerda, desenho esquemático de reforço contínuo em formato de fibras; à direita seção transversal de 0,036 polegadas de matriz de alumineto de titânio (Ti-21Al-23Nb) com corte transversal às fibras contínuas de SiC (carboneto de silício), com 35% de fração volumétrica.



Fonte: adaptado de (17).

A utilização de compósitos de matriz metálica de titânio com reforço contínuo/fibras possui certa limitação, pois as fibras longas de alto desempenho possuem um valor agregado muito alto, tais como SiC (carboneto de silício) e Al_2O_3 (safira e/ou alumina), os diâmetros das fibras tendem a variar de $100\mu\text{m}$ a $125\mu\text{m}$. Os módulos elásticos (E) desses materiais cerâmicos são de ordem de 400GPa, enquanto que o limite de resistência mecânica pode variar de 3 a 6GPa, dependendo do material e das condições microestruturais e de fabricação. É reconhecido que compósitos de titânio com reforço de fibras de SiC possuem resistência a fluência melhorada, quando comparados com ligas monolíticas. (17, 22, 23, 27, 30, 109)

Os compósitos reforçados com fibras longas possuem anisotropia, isto é, as propriedades variam conforme a direção da solicitação, pois as fibras geralmente estão alinhadas em somente 1 ou 2 direções. Outros fatores que limitam a utilização deste tipo de reforço em matriz de titânio, são o alto custo da fabricação com processamentos complexos e possíveis tensões térmicas residuais devido a grande diferença entre coeficientes de expansão térmica da matriz e do reforço. Além de reações indesejáveis que podem ocorrer, visto que o titânio é muito reativo, ele pode ser reduzido em estados mais estáveis; por exemplo, ao utilizar fibras de SiC, é possível que tais reações resultem em TiC, Ti_3SiC_2 e $\text{TiSi}_3(\text{C})$, quando as reações são inesperadas e indesejáveis comprometem a microestrutura, bem como as propriedades previamente projetadas de tais compósitos. (17, 22-23, 27, 30, 109)

Em linhas gerais os CMMTs com reforço descontínuo (figura 3.9.a), seja de partículas ou fibras curtas do tipo *whiskers*, apresentam as seguintes propriedades, quando comparados às ligas monolíticas: maior resistência específica, maior rigidez, aumento de resistência ao desgaste (seção 3.3), estabilidade térmica superior, bem como aumento da resistência a fluência. É importante ressaltar que compósitos com reforço descontínuo tendem a apresentar propriedades com caráter isotrópico, isto é: as propriedades possuem poucas variações quando o material está sujeito a forças externas em diferentes direções. Contudo, a isotropia irá depender das características de distribuição das partículas de reforço, bem como a matriz não apresentar uma textura cristalográfica proeminente. (2, 8, 17, 23, 28, 134)

Avanços nas propriedades habilitam os compósitos de matriz metálica de titânio com reforço descontínuo, a concorrer em outras aplicações críticas, sejam nas indústrias aeroespacial, automobilística, militar, petroquímica, naval e até mesmo na área de implantes/próteses (biomedicina), entre outras. A tabela 3.2 lista alguns dos

principais reforços cerâmicos descontínuos para os CMMTs, bem como suas respectivas propriedades. Conforme abordado na seção 3.1.2, o titânio puro possui coeficiente de expansão térmica de $8,64 \times 10^{-6}/K$.

(2, 8, 17, 23, 28, 53, 69, 74-77, 91, 133, 134, 140-143)

TABELA 3.2 – Reforços cerâmicos descontínuos para aplicação em matriz ligas de titânio.

Reforços	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo Elástico (GPa)	Coeficiente de Expansão Térmica ($\times 10^{-6}/K$)
TiB	2200	4,50	425-480	8,60
TiC	3160	4,99	440-460	6,52-7,17 (25-500°C)
TiN	3290	3,97	250-420	8,30-9,40
SiC	2697	3,19	430	4,30-4,63 (25-500°C)
TiB ₂	2980	4,52	500	4,60-8,10
Grafeno	~3852	2,00	~1000	-
CNTs*	~3379	1,70-2,00	~1000	-
B ₄ C	2447	2,51	445	4,78 (25-500°C)
La ₂ O ₃	2217	6,51	-	5,8-12,1 (100-1000°C)

* CNTs – *Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono).

**Coeficiente de expansão térmica da matriz de titânio: $8,64 \times 10^{-6}/K$

Fonte: adaptado de (17, 28).

De acordo com os dados da tabela 3.2, observa-se que alguns reforços cerâmicos particulados (TiB, TiC, TiN) possuem compatibilidade em termos de coeficiente de expansão térmica com a matriz de titânio. Além disto, possuem massa específica ou densidade com valores próximos ou menores do que a matriz de titânio ($4,51 \text{ g/cm}^3$); o que proporciona um aumento na resistência específica. Com relação a temperatura de fusão, como esperado, os materiais cerâmicos possuem valores muito superiores ao do material metálico titânio ($1668^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$). Obviamente os módulos elásticos dos reforços cerâmicos (tabela 3.2) são muito superiores, quando comparados aos valores das matrizes de ligas de titânio (80-145GPa).

(2, 8, 17, 28)

3.2.1.1 Técnicas de produção *ex situ* e *in situ*

Nos compósitos de matriz metálica de titânio reforçados com partículas, algumas considerações necessitam ser realizadas, as quais incluem: tamanho das partículas/*whiskers*, distribuição dos reforços, morfologia dos reforços (esféricos,

angulares, razão de aspecto alta ou baixa, etc.). A composição química deve ser cuidadosamente preparada, pois há a possibilidade de reatividade com o titânio, a qual pode ser benéfica (método *in situ*) ou indesejada, dependendo do compósito em questão, bem como suas aplicações. (2, 8, 17, 134)

Uma distinção importante a ser feita, é se o compósito foi obtido por método *ex situ* ou *in situ*. No processamento *ex situ*, o reforço é misturado na matriz na forma final, por exemplo: TiC (reforço) + liga Ti-6Al-4V (matriz). Em compósitos de matriz de titânio, as cerâmicas estáveis termodinamicamente, tais como TiC, TiB e ZrC, podem ser adicionadas em métodos *ex situ*. Como nenhum novo composto tende a ser formado durante a prensagem e sinterização, as mudanças nos tamanhos e morfologias das partículas são menores que no método *in situ*. O método *ex situ* resulta em propriedades mecânicas superiores, melhora a resistência ao desgaste, estabiliza o coeficiente de atrito em condições de deslizamento a seco. Porém, pode existir uma limitação na interface entre a matriz e o reforço. (17, 21)

No método *in situ*, necessariamente ocorre uma reação de um reagente com a matriz ou com outro reagente para formar o reforço final. Algumas reações químicas estão apresentadas nas equações a seguir. Questões mais aprofundadas sobre os processamentos serão abordadas nas seções 3.2.3 e 4.2.1. (17, 21)

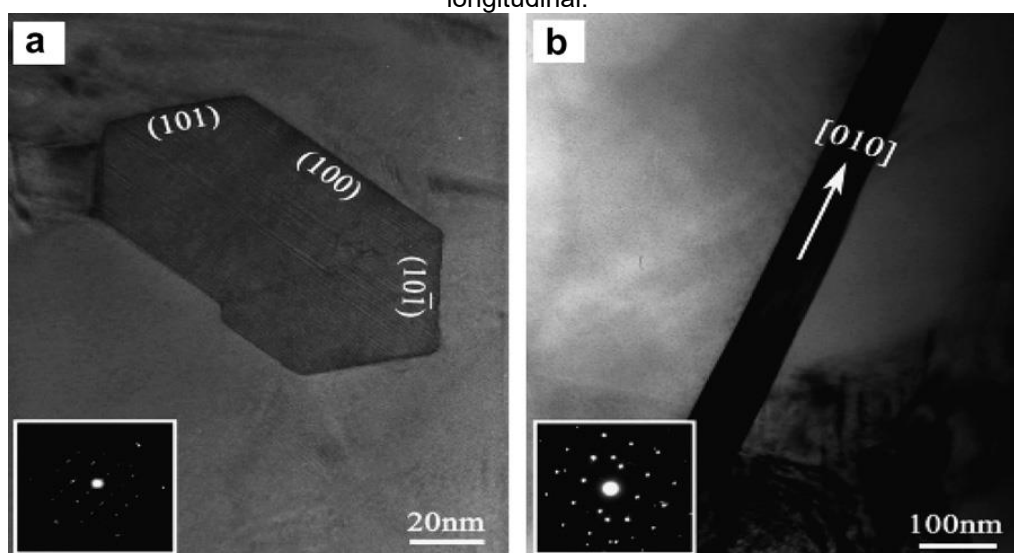


De acordo com pesquisas realizadas com compósitos de matriz metálica de titânio sintetizados por método *in situ*, os reforços de boreto de titânio com formato de *whiskers* (TiB_w) e de carboneto de titânio em morfologia de partículas (TiC_p), a princípio são considerados os mais eficientes. Inclusive o carboneto de titânio é

utilizado como reforço em outras matrizes metálicas, tais como aços e ligas de níquel, devido à sua alta resistência ao desgaste e à abrasão. (17, 21, 23-26, 28, 29, 51)

A interface entre a matriz de titânio e o reforço de TiC e/ou TiB, possui forte ancoragem mecânica, existe uma compatibilidade química entre tais materiais, além das densidades e dos coeficientes de expansão térmica semelhantes, conforme citado anteriormente. Na figura 3.10 estão apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de *whiskers* de TiB (boreto de titânio), os quais foram formados pelo método *in situ* em uma matriz de titânio alfa. Na figura 3.10.a é apresentada a seção transversal do *whisker*, enquanto que na figura 3.10.b está apresentada sua seção longitudinal. (17, 21, 23, 25, 26, 29, 51)

Figura 3.10 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de *whiskers* de TiB (boreto de titânio), obtidos por método *in situ* em uma matriz de titânio alfa: a) seção transversal. b) seção longitudinal.



Fonte: adaptado de (23).

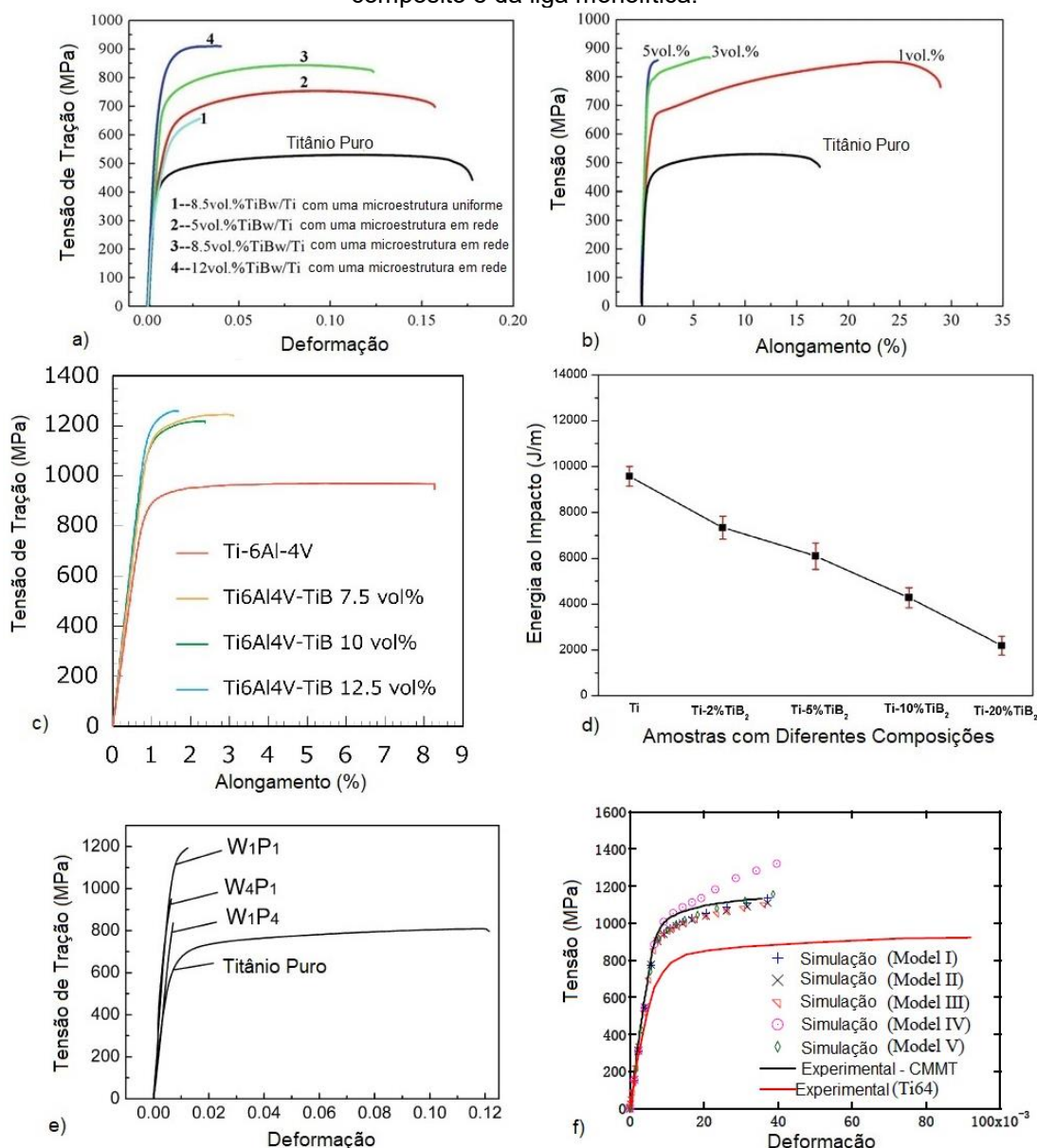
Na figura 3.10.a foram identificados os planos: (100), (101) e $(10\bar{1})$ da estrutura cristalina do *whisker* de boreto de titânio (TiB), a qual é ortorrômbica do tipo B27; o *whisker* cresce preferencialmente na família de direções cristalográficas $\langle 010 \rangle$, a qual está identificada na figura 3.10.b. O crescimento de muitos *whiskers* de boreto de titânio no interior da matriz metálica de titânio gera um vínculo, como se fossem pinos conectores entre as partículas de titânio. Como resultado efetivo desta interação reforço e matriz têm-se aumento substancial na resistência mecânica, resistência a fadiga, resistência a fluência e resistência à fratura dos CMMTs. Atualmente existem modelamentos em *software* (ABAQUS) para microestruturas e propriedades de compósitos de titânio, os quais utilizam método de elementos finitos e uma base

microestrutural de fases, esta metodologia está exemplificada na próxima seção e na figura 3.11.f. (21, 23, 25, 26, 29-32, 51)

3.2.1.2 Propriedades de compósitos de matriz metálica de titânio

Na figura 3.11 estão apresentados resultados da literatura científica para propriedades mecânicas de CMMTs com reforço descontínuo. (17, 21, 25, 31, 32)

Figura 3.11 – Resultados de propriedades mecânicas de compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo. a) Curva tensão de tração *versus* deformação – comparativo entre titânio puro com compósitos *in situ* reforçados com *whiskers* de TiB. b) Curva tensão x alongamento – comparativo entre titânio puro (monolítico) e compósitos de titânio puro com reforços de $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_2\text{C}$. c) Curva tensão x deformação – comparativo entre a liga Ti-6Al-4V (monolítica) e os compósitos de Ti-6Al-4V + TiB. d) Gráfico de energia ao impacto em relação a quantidade de reforço descontínuo nas amostras de matriz de titânio puro. e) Curva tensão x deformação – comparativo entre titânio puro (monolítico) e compósitos com combinações de TiB_w e TiC_p . f) Curva de tensão x deformação de simulação para compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo, comparativo de resultados experimentais do compósito e da liga monolítica.



Fonte: adaptado de (17, 21, 25, 31, 32).

De acordo com os resultados apresentados na figura 3.11, os compósitos apresentam aumento no limite de escoamento, aumento na resistência a tração, aumento no módulo elástico, porém com diminuição na ductilidade e na energia absorvida durante o impacto, quando comparados às suas respectivas ligas monolíticas. Na figura 3.11.a, são apresentados resultados de tensão pela

deformação de compósitos Ti/TiB_w na condição de sinterizados, porém é possível distinguir dois tipos de microestrutura: uma com reforços descontínuos distribuídos de maneira uniforme e a outra com uma microestrutura em rede, isto é, os reforços formam uma rede nas regiões que seriam contornos de grãos. Na figura 3.11.b estão demonstrados resultados para resistência a tração de compósitos *in situ* de titânio comercialmente puro + reforço de Ti₅Si₃ + Ti₂C, comparando com o titânio comercialmente puro monolítico. A microestrutura destes compósitos também foi projetada em rede, conforme o exemplo anterior e o tipo de processamento foi prensagem a quente com reação *in situ*. (21)

Na figura 3.11.c são mostrados resultados comparativos entre a liga Ti-6Al-4V (monolítica) e os compósitos de mesma liga com determinadas frações volumétricas de TiB. Novamente nota-se o aumento de resistência mecânica, com diminuição da ductilidade, bem como tenacidade do material. Conforme esperado, a absorção de energia durante ensaio de impacto diminui com o aumento da quantidade de material cerâmico duro, frágil e com baixa tenacidade a fratura, o qual constitui um caminho para trincas, este resultado está apresentado na figura 3.11.d. (17, 31)

Na figura 3.11.e estão apresentados resultados de tensão a tração *versus* deformação para titânio comercialmente puro em comparação com compósitos híbridos reforçados com TiB_w e TiC_p. As siglas na figura 3.11.e indicam as proporções dos reforços após a reação *in situ* para obtenção dos compósitos: W₁P₁ = 1TiB_w:1TiC_p, W₄P₁ = 4TiB_w:1TiC_p e W₁P₄ = 1TiB_w:4TiC_p. Os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente, sendo que a combinação 1:1 de tipos de reforço (W₁P₁) foi a mais eficiente. (25)

Na figura 3.11.f está demonstrada a curva de tensão *versus* deformação, com resultados obtidos por simulação para compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo e comparados com os resultados experimentais do compósito e da liga monolítica. Pode-se observar que as soluções do *software* de base de elementos finitos e base de microestrutura/materiais apresentam resultados muito próximos aos valores experimentais dos compósito de matriz da liga Ti-6Al-4V + TiB. (32, 79)

3.2.1.3 Rotas de processamentos dos CMMTs

As possíveis rotas de processamentos aplicados para os compósitos de matriz metálica de titânio com reforço descontínuo são muito diversificadas, variando desde processos aplicados em escala industrial até processos complexos utilizados em escala laboratorial e que requerem alta demanda energética. Na tabela 3.3 estão apresentadas possíveis etapas ou caminhos, nos quais os compósitos de matriz metálica de titânio com reforço descontínuo podem ser fabricados. (17-18, 20-21, 117)

TABELA 3.3 – Processamentos empregados na fabricação de compósitos de matriz metálica de titânio com reforço cerâmico descontínuo.

Métodos de fusão	Métodos de moagem e mistura	Métodos de prensagem	Métodos de sinterização e síntese	Processamentos termomecânicos e térmicos	Métodos não convencionais
Fusão a arco	Moagens convencionais (moinho de bolas de alumina)	Prensagem uniaxial a frio	Sinterização em forno com atmosfera controlada	Extrusão a quente	Deposição por campo magnético (<i>magnetron sputtering</i>)
Fusão por indução a vácuo	Moinho rotativo de duplo cone com bolas de alumina	Prensagem isostática a frio (CIP)	Sinterização a plasma (<i>spark plasma sintering</i>)	Estampagem a quente	Deposição fundida a laser
Fusão por indução	Misturador magnético com os pós imersos em um fluido	Prensagem uniaxial a quente e a vácuo	Síntese auto propagável em alta temperatura	Forjamento	Atomização a gás
Refusão a arco sob vácuo	Moagem de alta energia com <i>glove box</i>	Prensagem isostática a quente (HIP)		Laminação a quente	Compactação em alta velocidade
Fabricação de filamento fundido		Prensagem rápida a quente		Tratamentos térmicos de forma geral	Fusão por feixe de elétrons / Fusão por feixe a laser.

Fonte: adaptado de (17-18, 20-21, 26, 33-39, 75, 102, 103, 118, 121, 124, 130, 132, 135)

Na primeira coluna (métodos de fusão / fundição) estão listados principalmente processos que a indústria siderúrgica de titânio utiliza para o processamento do mesmo, contudo, pode-se adicionar outras cargas como pós de boro e grafite durante tais processos de fusão e obter um compósito pelo método *in situ*. Em contraponto, na última coluna, encontram-se técnicas não convencionais, as quais possuem pouca disponibilidade, seja na área industrial, quanto laboratorial. Além disto, estes

processamentos não convencionais possuem uma alta demanda energética por quantidade de material produzida. (4, 8, 17, 33, 135)

As colunas com as descrições de: Métodos de moagem e mistura, Métodos de prensagem, Métodos de sinterização; são etapas típicas do processamento por metalurgia do pó. Este processamento tem um grande destaque na produção de compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo, primeiramente por ser um processo que é dominado tanto em escala industrial, laboratorial e na área de pesquisa e desenvolvimento. Estima-se que entre 80 e 90% dos trabalhos científicos realizados com compósitos de matriz de titânio com reforço descontínuo, utilizam o processamento de metalurgia do pó.

(17, 21, 26, 35, 39-41, 75, 102, 103, 115, 117, 132)

Dentre as vantagens da metalurgia do pó têm-se a fabricação de peças muito próximas ao formato final (*near net shape*), apresenta uma relação de custo-benefício muito atrativa e a maioria das dificuldades neste tipo de processamento foram mapeadas. A metalurgia do pó proporciona altas taxas de produção, além de proporcionar a possibilidade tanto de uma microestrutura uniforme e sem textura cristalográfica. Em contrapartida, as principais desvantagens do processamento via metalurgia do pó são porosidades, limitações geométricas, recursos limitados das peças, dificuldade para produzir peças com grandes dimensões e de alta complexidade. (17, 21, 35, 39-41, 75, 78, 101-103, 117, 132)

Moagens convencionais (baixa e média energia) são mais adequadas para pó de titânio ou pó de hidreto de titânio, ao invés de moagem de alta energia, pois o titânio é altamente reativo com o oxigênio e devido à alta deformação, fragmentação da microestrutura, processos de soldagem e fratura, aumento da quantidade de defeitos cristalinos e da área superficial, etc., que torna o pó propício a reações com a atmosfera, acarretando até mesmo em explosões. Os tamanhos e geometria das partículas dos pós são muito importantes para as etapas seguintes, bem como para as propriedades finais do material. Pós com distribuições granulométricas muito diferentes podem dificultar a mistura e a densificação do material.

(17, 21, 35, 39-41, 101-103)

Os modos de compactação ou prensagem são muito importantes, pois nesta etapa, além da peça tomar uma forma muito próxima à final, obtém-se a chamada densidade “a verde” e a resistência “a verde”, pois o material precisa ter certa coesão para posterior manuseio. A utilização apenas de prensagem uniaxial a frio não

fornece uma densificação final adequada, além de permitir gradientes de propriedades pela peça, pois a tensão aplicada não será uniforme pelo material. Em contrapartida, utilizar este tipo de prensagem combinada com outros modos de compactação e/ou prensagem proporcionará melhor densificação, melhor resistência mecânica e maior uniformidade pela peça. (17, 21, 35, 39-41, 94, 95, 101-103)

Uma possível etapa seguinte à prensagem uniaxial, é a prensagem isostática a frio (CIP – *cold isostatic pressing*), a qual utiliza um fluido (água ou óleo) para exercer a pressão por toda a superfície do material (pressão hidrostática), evitando gradientes de tensões residuais após a compactação. Nesta etapa a densificação “a verde” é muito aprimorada em relação à etapa anterior, em consequência, a densidade final também será aumentada. De forma geral, as peças são colocadas no interior de um molde flexível, por exemplo: látex, borrachas ou outros elastômeros; na sequência, as peças são inseridas no interior de um vaso de pressão, o qual geralmente opera entre 300-550MPa, sendo que alguns equipamentos possuem capacidade de operar até próximo de 1GPa de pressão. (17, 21, 35, 39-42, 94, 95, 101, 103)

A utilização de prensagens a quente promove alta densificação do compósito, devido à combinação de alta temperatura com pressão. Dois métodos de prensagem a quente cabem destaque: prensagem uniaxial a quente e prensagem isostática a quente (HIP – *hot isostatic pressing*). Durante o processo de prensagem uniaxial a quente a carga deve ser aplicada em um forno com atmosfera com gás inerte ou a vácuo, evitando oxidação do material. A sinterização do material pode ocorrer durante este processo, inclusive em temperaturas inferiores (980°C-1100°C) à sinterização convencional, pois o material está sob pressão, o que auxilia no fenômeno da densificação. (17, 21, 35, 39-41, 94, 95, 103)

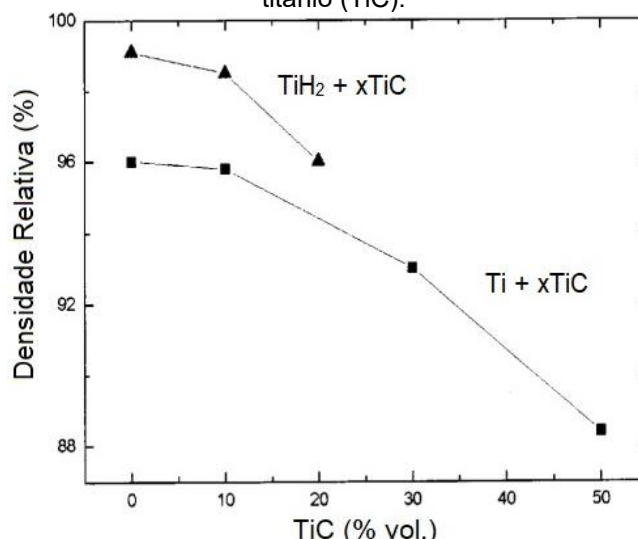
A prensagem isostática a quente (HIP – *hot isostatic pressing*) é um processamento extremamente eficiente no que tange a densificação de materiais produzidos por metalurgia do pó. Os pós são pré-prensados por prensagem uniaxial ou isostática a frio, em seguida são colocados em moldes flexíveis em altas temperaturas, os quais podem ser metálicos ou de vidro. O tipo de fluido empregado neste processo é um gás, geralmente argônio, as pressões podem atingir a faixa de 20-300MPa. A desvantagem em se utilizar a prensagem isostática a quente é o seu elevado custo, tanto do equipamento, quanto da manutenção, bem como dificuldades em operação. (17, 21, 35, 39-41, 101, 103, 132)

Caso não seja possível trabalhar com prensagem a quente, após a prensagem isostática a frio utiliza-se o processo convencional de sinterização em forno, sendo que este necessita possuir sistema de alto vácuo ou atmosfera de gás inerte, para evitar a oxidação da matriz de titânio. Outra grande vantagem em se optar pela metalurgia do pó em compósitos de titânio é que a temperatura de sinterização (1050°C-1350°C) é inferior à temperatura de fusão do titânio (1668°C – titânio puro). Existem outros métodos de sinterização e/ou processamentos, tais como sinterização a plasma (*spark plasma sintering*), sinterização por flash (*flash sintering*), deposição por fusão a laser, fusão por feixe de elétrons, fusão por feixe a laser, entre outros, contudo aumentam em demasia os custos da operação e produção. (17, 20, 21, 35, 39-41, 101, 103, 121, 124, 130)

3.2.1.4 Pós de titânio produzidos por hidrogenação

A fabricação de pós por meio do método de hidrogenação-desidrogenação (HDH) tem sido utilizada para metais, tais como titânio, zircônio, nióbio, que possuem grande absorção do hidrogênio em temperaturas elevadas, quando ocorre um aumento da solubilidade deste gás. A importância em se hidrogenar tais pós metálicos, é que os mesmos se tornam hidretos frágeis, os quais são facilmente moídos e misturados em processos da metalurgia do pó. O hidreto que se forma a partir da reação do titânio com hidrogênio é o TiH_2 . Na figura 3.12 está apresentado um comparativo entre a densificação de compósitos de matriz de titânio, utilizando como matéria-prima o pó de hidreto de titânio e o pó de titânio metálico (sem hidrogenação). (4, 8, 39, 41, 44, 51, 52, 72, 78, 80, 101-103, 132)

Figura 3.12 – Comparativo entre as densificações utilizando pó de hidreto de titânio (TiH_2) e pó de titânio (Ti), em sinterização a vácuo de compósitos de matriz de titânio com reforço de carboneto de titânio (TiC).



Fonte: adaptado de (39).

Além de melhorar aspectos de moagem e mistura, o hidrogênio tem uma participação fundamental durante o processo de densificação, conforme apresentado na figura 3.12. Algumas considerações podem ser feitas para explicar este aumento significativo na densificação, primeiramente, como o hidrogênio é eliminado (desidrogenação) a partir do TiH_2 nas altas temperaturas dos processos de sinterização ou prensagens a quente, novas superfícies de titânio metálico são formadas, as quais são muito reativas, deste modo os átomos de titânio metálico formarão ligações entre si, promovendo uma densificação efetiva da matriz. Em contrapartida, pós de titânio metálico possuem uma camada protetora passivadora de óxido – TiO_2 (seção 3.1.2), a qual inibe uma densificação tão efetiva quando comparada com a utilização de pó de hidreto de titânio.

(4, 8, 39, 41, 44, 51, 52, 72, 78, 80, 101-103)

Outra vantagem na utilização do pó de TiH_2 é o custo-benefício que tal técnica proporciona, comparando-se com outros métodos, como por exemplo atomização a gás (tabela 3.3). A presença temporária do hidrogênio durante os processos térmicos (sinterização, prensagem a quente, prensagem isostática a quente), possibilita a redução de possíveis impurezas, tais como oxigênio e cloro. O hidrogênio é arrastado para o exterior do forno, podendo-se utilizar forno a vácuo com bomba mecânica difusora, e o arraste feito por gás inerte, tal como argônio ou por algum outro tipo de bomba a vácuo. (4, 8, 39, 41, 44, 51, 52, 72, 78, 80, 101-103)

3.3 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

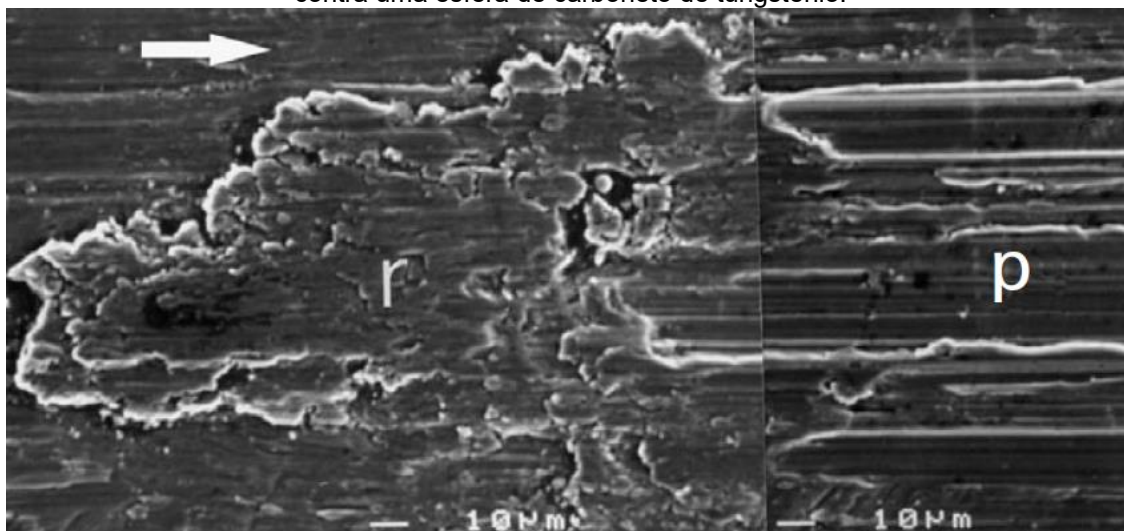
3.3.1 Propriedades Tribológicas das Ligas de Titânio

As ligas à base de titânio são caracterizadas por possuírem propriedades tribológicas não satisfatórias, que se caracterizam por um elevado atrito e instável, desgaste adesivo severo, baixa resistência a abrasão e desgaste por atrito (*fretting*). Estas características estão atreladas a fatores e fenômenos inerentes, tais como configuração eletrônica, estrutura cristalina, baixa condutividade térmica, além de fatores externos, como lubrificação inadequada, combinação de pares tribológicos, entre outros. De modo geral, este comportamento tribológico também é pertinente aos intermetálicos de titânio. (7, 69, 70, 77, 136-138)

O desgaste adesivo pode ocorrer quando a superfície do titânio entra em contato com outra superfície metálica, sob força e movimento. Esta forte tendência a adesão do titânio deve-se ao alto e instável coeficiente de atrito, quando o titânio desliza sobre uma outra superfície. O coeficiente de atrito do titânio policristalino deslizando em outra superfície de titânio policristalino, no vácuo ($9,98 \times 10^{-10}$ Torr ou $1,33 \times 10^{-7}$ Pa), varia de 0,75 a 1,25, enquanto que, outros metais como ferro, cromo, níquel, tungstênio e cobalto possuem valores menores que 0,50. (7, 69, 70, 77, 136-138)

O comportamento de desgaste adesivo das ligas de titânio, pode ser explicado por um fenômeno “*stick-slip*” ou “adere-desliza”. A área de contato real inicial, aumenta de acordo com o aumento da força tangencial por meio da expansão da junção ou adesão das superfícies. Contudo, quando a força aplicada excede a força adesiva, ocorre a ruptura nesta junção, bem como um deslizamento abrupto entre as superfícies. Este ciclo repete-se de acordo com as condições (força e velocidade) às quais o par tribológico está exposto. Na figura 3.13 estão apresentadas as morfologias do desgaste de uma superfície da liga Ti-6Al-4V, o qual foi deslizado contra uma esfera de carboneto de tungstênio (WC). Nestas imagens não há apenas desgaste adesivo, pois pode ter ocorrido desgaste abrasivo e possivelmente até fadiga superficial. (7, 69, 70, 77, 136-138)

Figura 3.13 – Imagens da morfologia do desgaste na superfície da liga Ti-6Al-4V, a qual foi deslizada contra uma esfera de carboneto de tungstênio.



Fonte: adaptado de (7).

Este fenômeno “*stick-slip*” ou “adere-desliza” causa sulcos profundos de arraste, no disco da liga de titânio, durante a exposição ao movimento, conforme aponta a letra “p” na figura 3.13, à direita. Também são observadas cristas transversais à direção do deslizamento, que são geradas por regiões aderidas entre as superfícies, as quais podem ser observadas pela letra “r”, à esquerda na figura 3.13. Este desgaste severo ocorre na liga de titânio devido ao deslizamento unidirecional contra a esfera de WC, a direção do deslizamento está apontada pela seta na figura 3.13. (7, 69, 70, 77, 136-138)

Outra forma significativa de desgaste, é o desgaste por abrasão, o qual é a remoção de um material, gerada pelo movimento ou colisão de um material mais duro, sob determinada carga/força. De forma geral, as durezas das ligas de titânio são relativamente baixas (100-470HV), conforme apresentado na tabela 3.1. No início da abrasão, o material mais duro/abrasivo penetra a certa profundidade na superfície do material que possui menor dureza. Conforme o movimento ocorre, o material mais duro causará um dano, na forma de sulcos ou ranhuras, como se a superfície macia fosse arada. Na tabela 3.4 estão apresentadas as taxas de desgaste abrasivo de alguns materiais metálicos. (7, 69, 70, 77, 136-138)

TABELA 3.4 – Comparativo de desgaste abrasivo de materiais metálicos selecionados obtidos pela norma ASTM G-65.

Material	Dureza	Perda de Volume (mm ³)
Liga de Alumínio 6061 T6	60 HRB	1220
Liga de Titânio Ti-6Al-4V	36 HRC	650
Titânio Comercial Puro Grau 2	90 HRB	550
Aço Inoxidável Austenítico 316	90 HRB	260
Aço Inoxidável PH* 17-4	43 HRC	220
Aço Carbono 1080	24 HRC	67
Aço Ferramenta D2	60 HRC	33

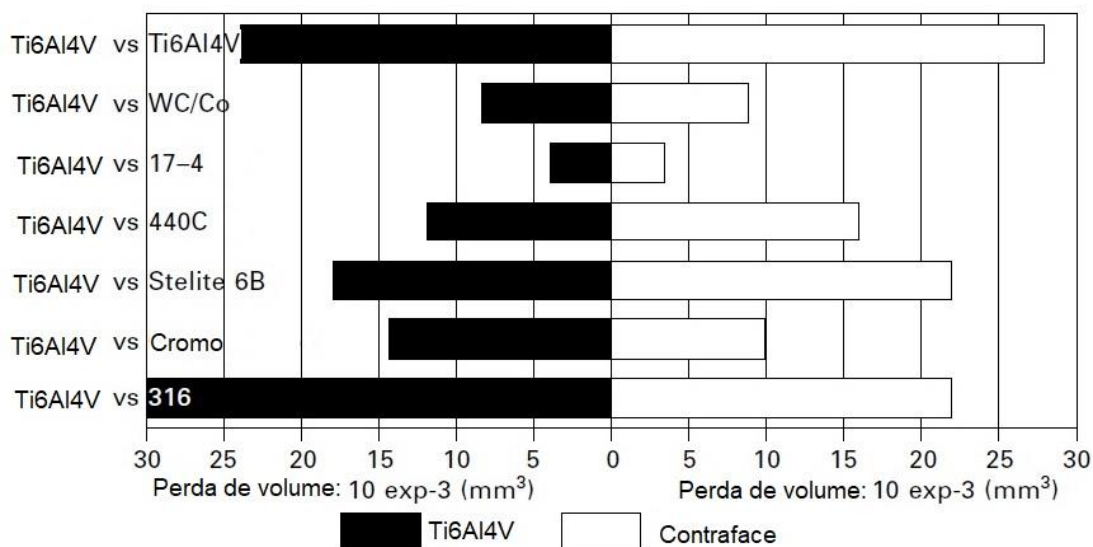
*PH – *precipitation hardening* (endurecido por precipitação).

Fonte: adaptado de (7).

Os valores de perda de volume apresentados na tabela 3.4 foram obtidos por meio do ensaio de abrasão de roda de borracha com areia seca, regido pela norma ASTM G-65. Observa-se na tabela 3.4 que as duas classes de titânio apresentaram volumes de desgaste com uma ordem de grandeza a mais do que a do aço carbono e do aço ferramenta. Os aços inoxidáveis apresentaram taxas de desgaste de um terço a metade dos valores para as ligas de titânio. É importante destacar que os tipos de desgaste adesivo e desgaste por abrasão podem atuar em conjunto nas ligas metálicas, maximizando os danos. (7)

Outra forma de dano tribológico muito destrutivo, é o desgaste por atrito (*fretting*), o qual caracteriza-se pelo contato entre duas superfícies com um deslocamento mínimo sob uma determinada carga. Este tipo de dano é muito crítico e pode se configurar de duas formas. A primeira consiste em um deslizamento mais grosseiro, onde o movimento relativo ocorre por toda a interface de contato. Enquanto que na outra forma, o deslizamento ocorre somente nas bordas de contato, sem deslizamento na região central. Como exemplo, a liga Ti-6Al-4V foi estudada para avaliação do desgaste por atrito utilizando-se contrafaces planas dos materiais apresentados na figura 3.14. (7, 69, 70, 77, 136-138)

Figura 3.14 – Desgaste por atrito da liga Ti-6Al-4V (base) *versus* contrafaces planas de outros materiais.



Fonte: adaptado de (7).

Conforme apresentado na figura 3.14, no desgaste por atrito, um fator que contribui diretamente para a perda de massa, é o par tribológico (base vs contraface). Materiais mais duros, como WC/cobalto e aço inoxidável PH 17-4, propiciaram menores perdas de volume da liga de titânio, contrapondo-se ao desgaste por abrasão. Enquanto que materiais menos duros como o aço inoxidável austenítico 316 e a própria liga Ti-6Al-4V proporcionaram um grande desgaste para ambos os materiais do par tribológico, possivelmente devido a atuação simultânea do desgaste por adesão. (7, 69, 70, 77, 136-138)

No processo de atrito, múltiplos tipos de desgastes simultâneos, sequenciais e/ou concorrentes podem ocorrer nas ligas de titânio, tais como desgastes adesivo, abrasivo, oxidação, o próprio atrito, entre outros. Por outro lado, a afinidade do titânio com o oxigênio favorece a formação do rutilo (TiO_2), abordado na seção 3.1.2, que forma a camada protetora/passivante, a qual pode reduzir o atrito interfacial e a adesão do titânio com a outra superfície do par tribológico. (7, 69, 70, 77, 136-138)

Uma das consequências do desgaste por atrito são os danos superficiais que agem como sítios de iniciação de trincas. Sendo assim, este tipo de dano pode acarretar na diminuição de resistência a fadiga das ligas de titânio, este fenômeno pode ser denominado de fadiga por atrito, isto é, quando se tem um movimento com uma pequena amplitude, ocorre uma tensão cíclica em uma das superfícies do par tribológico. (7, 69, 70, 77, 136-138)

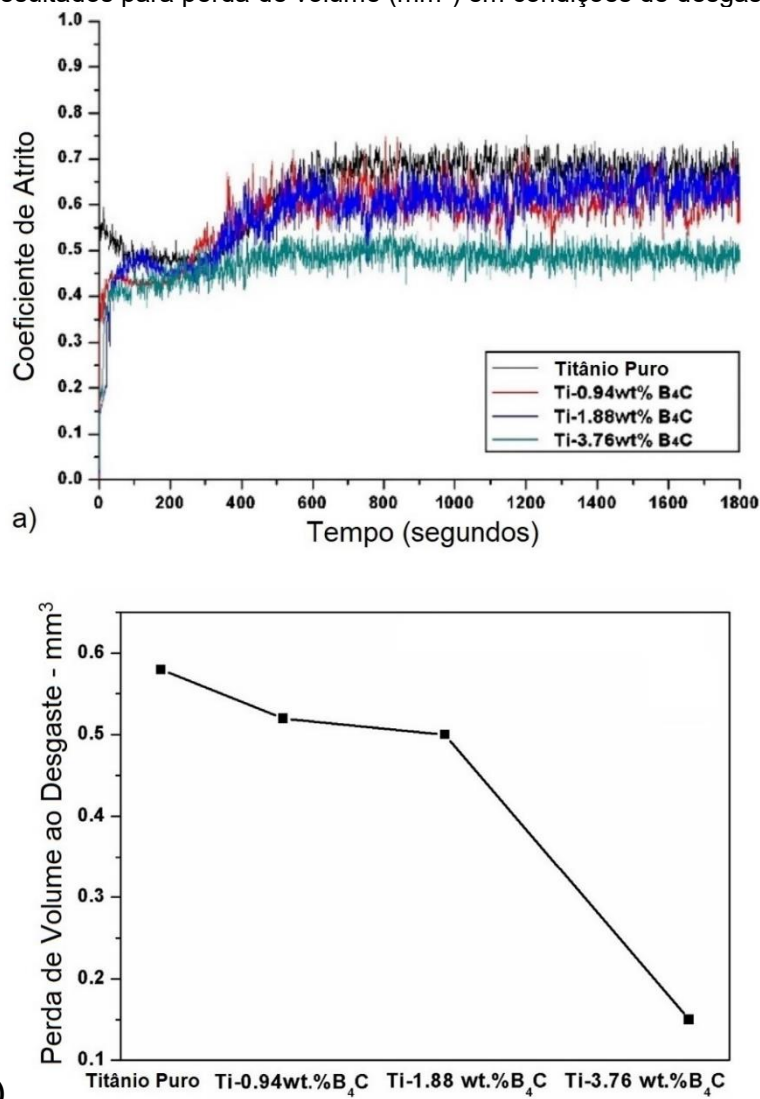
Um exemplo da fadiga por atrito pode ser encontrado em aplicações aeronáuticas e aeroespaciais, tal como na junta em cauda de compressores fabricados com liga de titânio, na interface lâmina/disco. A resistência a fadiga de ligas de titânio pode ser reduzida de 40% a 60% devido à combinação dos danos de desgaste por atrito e fadiga por atrito. (7)

3.3.2 Propriedades Tribológicas de Compósitos de Matrizes de Ligas de Titânio

Notadamente a adição de reforços particulados ou descontínuos em ligas de titânio propiciou o aumento das propriedades tribológicas destes materiais. A primeira propriedade a ser mencionada é a dureza, como os reforços cerâmicos possuem a premissa de possuírem maiores durezas e maiores módulos elásticos, conforme foi apresentado na tabela 3.2, os fenômenos por desgaste abrasivo e desgaste adesivo podem ser inibidos em compósitos de matriz metálica de titânio comparados com as ligas monolíticas de titânio. (6, 17, 28, 43, 69-71, 111, 136, 137)

Outra propriedade a ser considerada é o coeficiente de atrito, conforme visto na seção anterior o coeficiente de atrito do par titânio puro / titânio puro, foi mensurado na faixa de 0,75 a 1,25. Na figura 3.15 estão apresentadas as propriedades tribológicas com comparativo entre o titânio puro monolítico e compósitos com matriz de titânio puro reforçados com frações de B_4C . A figura 3.15.a apresenta a variação do coeficiente de atrito, conforme o tempo do ensaio para o material monolítico e para os compósitos. Enquanto que a figura 3.15.b demonstra a perda de volume (mm^3) por desgaste da liga monolítica e dos compósitos. (6, 7, 17, 28, 43, 66, 69-71, 136, 137)

Figura 3.15 – Propriedades tribológicas de compósitos de matriz metálica de titânio (Ti + B₄C) em comparação com titânio comercialmente puro (monolítico). a) Resultados para o coeficiente de atrito. b) Resultados para perda de volume (mm³) em condições de desgaste.



Fonte: adaptado de (17).

Conforme apresentado na figura 3.15.a, a adição de B₄C, a qual formará os reforços de TiB e TiC, conforme apresentado na equação 3.5 (seção 3.2.1), resultando em compósitos *in situ* com menores coeficientes de atrito (0,4-0,65) quando comparados ao titânio puro monolítico (0,65-0,75), deste modo, o desgaste adesivo tenderá a diminuir consideravelmente. A figura 3.15.b expõe uma redução da perda de massa de aproximadamente 0,6mm³ para 0,15mm³, quando compara-se o titânio puro monolítico com adição de apenas 3,76% em massa de B₄C, respectivamente. Trabalhos de pesquisa indicaram que a resistência ao desgaste do pino do compósito de Ti-6Al-4V + 10% vol. TiB em um disco de aço médio carbono foi semelhante à do Stellite 6, que é um material tipicamente resistente ao desgaste.

(6, 7, 17, 28, 43, 136, 137)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Esta seção aborda a fabricação dos compósitos de matriz metálica da liga de titânio Ti-13Nb-13Zr, os materiais utilizados estão descritos a seguir.

O pó de titânio foi obtido por meio do peneiramento da esponja de titânio, a qual é proveniente da Divisão de Materiais (AMR) do DCTA (Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial). Primeiramente na obtenção de cavacos foram utilizados lingotes de titânio comercialmente puro (CP), grau 2 (mínimo de 99,45% de titânio), produzidos por meio da fusão de esponja em forno de feixe de elétrons. Os lingotes foram usinados em torno mecânico em baixa velocidade (125 RPM). Os cavacos foram limpos com solvente orgânico (acetona), decapados com solução ácida e secos ao ar. (2, 4, 8, 44, 52, 94, 95, 101)

O pó angular de hidreto de titânio (TiH_2) produzido na Divisão de Materiais do DCTA, o qual foi obtido pelo processo de hidrogenação do pó de titânio, advindo da esponja, a figura 4.1 apresenta o hidreto de titânio antes do processo de moagem. O pó angular de carboneto de titânio (TiC), o qual é um pó comercial, foi fabricado pela empresa Starck®. (4, 8, 44, 52)

Figura 4.1 – Hidreto de titânio obtido após a hidrogenação dos finos da esponja de titânio.



Fonte: grupo de pesquisa.

Os pós de hidreto de nióbio e hidreto de zircônio foram obtidos de modo semelhante ao hidreto de titânio. Estes metais também possuem alta taxa de absorção de hidrogênio, que resulta na formação de seus respectivos hidretos, com o objetivo de fragilização dos pós para posterior moagem, mistura, prensagens e sinterização (etapa onde ocorre a desidrogenação). (4, 8, 41, 44, 52, 80, 101)

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Esta seção detalha os processamentos realizados na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço, pertencente ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial.

4.2.1 Processamento de Compósitos de Matriz Metálica de Titânio

O desenvolvimento dos compósitos de matriz de liga titânio obtido a partir da esponja de titânio, foi realizada no Laboratório de Fusão e Refino (LFRE) (44), pertencente à Divisão de Materiais (AMR) do IAE (Instituto de Aeronáutica e Espaço), o qual é um setor do DCTA (Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial). A metodologia do processamento foi coordenada pelo Pesquisador Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques (4, 8, 41, 44, 52, 94, 95, 101) e segue as seguintes etapas:

1) Hidrogenação do pós de titânio, nióbio e zircônio: o pó dos hidretos foram produzidos a partir do processo de hidrogenação de finos de esponja de titânio (15mm) produzidos na AMR, nióbio metálico e zircônio metálico, sendo que estes últimos foram fornecidos por parceiros do AMR. Os finos de esponja e os pós metálicos foram previamente lavados com solvente orgânico (acetona) e secos ao ar. As respectivas etapas de hidrogenação foram realizadas entre 500°C-800°C, em um forno de alto vácuo Astro Série 1000, da Thermal Technology (AMR), que possui capacidade para operar até 2.500°C apresentado na figura 4.2. O tempo para esta etapa foi de aproximadamente 3 horas, com pressão de 1 psi de hidrogênio (manométrica). (4, 8, 41, 44, 52, 101)

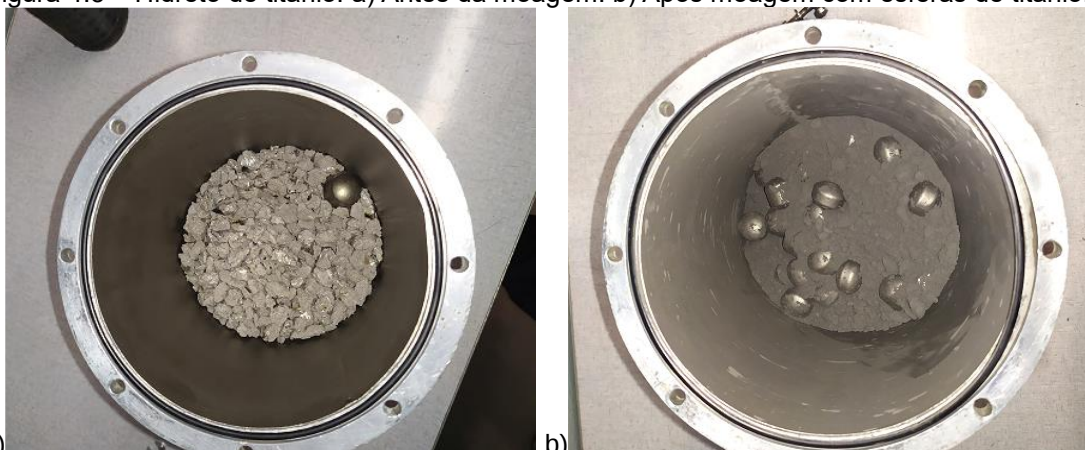
Figura 4.2 – a) Forno da marca Thermal Technology®. b) Detalhe para o controle de pressão da câmara interna.



Fonte: grupo de pesquisa.

Após o resfriamento ao forno, os materiais friáveis (hidretos), foram moídos em moinho de bolas rotativo, totalmente revestido em titânio e com esferas de titânio, sob vácuo mecânico de 10^{-2} Torr (1,3 Pa), à temperatura ambiente. Os pós de titânio, nióbio e zircônio foram utilizados em seus estados hidrogenados, visando alcançar maior ativação do processo de sinterização, por meio da movimentação atômica gerada pela saída de hidrogênio durante o processo (conforme explicado na seção 3.2.1.3), e a redução dos custos, uma vez que a etapa de desidrogenação do pó é muito dispendiosa e demorada. A figura 4.3 apresenta o hidreto de titânio antes da moagem (fig. 4.3.a) e a figura 4.3.b apresenta o pó de hidreto de titânio após a moagem convencional. (4, 8, 41, 44, 52, 101, 140, 141)

Figura 4.3 – Hidreto de titânio. a) Antes da moagem. b) Após moagem com esferas de titânio.



Fonte: grupo de pesquisa.

2) Mistura dos pós iniciais: os pós de hidreto de titânio (TiH_2), hidreto de nióbio (NbH), hidreto de zircônio (ZrH_2) e carboneto de titânio (TiC) foram pesados em balança analítica. Para a composição química da matriz foram mensuradas as proporções de 13% de hidreto de nióbio e 13% de hidreto de zircônio, em massa. Enquanto que as proporções em massa de carboneto de titânio foram medidas em: 5%, 10%, 15% e 20%; além da elaboração de amostra contendo apenas a matriz da liga Ti-13Nb-13Zr (sem adição de reforço). (4, 8, 41, 44, 52, 101)

Para a mistura dos pós iniciais foi utilizado o método com o misturador rotativo de duplo cone (figura 4.4) com esferas de alumina. Todavia, nas misturas dos pós foi adicionado um ligante, conhecido comercialmente como AEROSIL, o qual é um dióxido de silício coloidal (SiO_2), que possui as propriedades de melhorar a mistura, melhorar a fluidez e diminuir a tendência a aglomeração, a quantidade adicionada foi de 1% em massa. Trabalhos exploratórios de desenvolvimento de compósitos de matriz de titânio, ocorreram problemas de aglomerações dos pós, principalmente do reforço de TiC . (4, 8, 41, 44, 52, 80, 101)

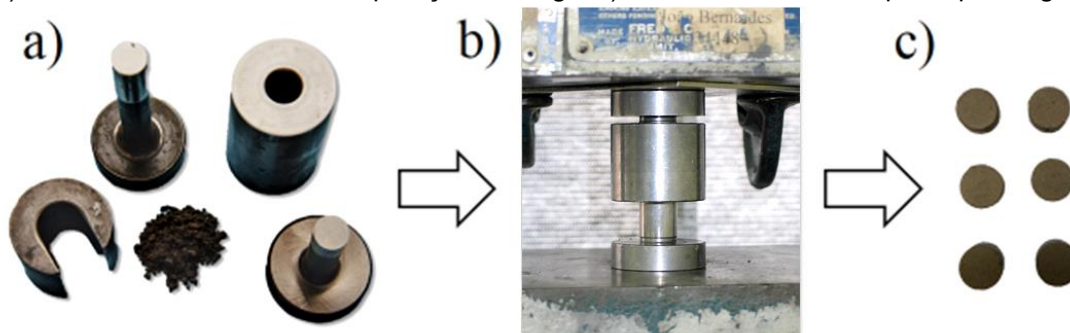
Figura 4.4 – Misturador rotativo de duplo cone.



Fonte: grupo de pesquisa.

3) Prensagem uniaxial a frio: foi utilizada uma prensa hidráulica (figura 4.5.b) em conjunto com matrizes metálicas de aço (figura 4.5.a), do tipo camisa flutuante, as quais foram desenvolvidas no DCTA, para obtenção de amostras cilíndricas (figura 4.5.c), com 10mm de diâmetro. A carga aplicada foi de aproximadamente 2 toneladas-força (20kN), com um tempo médio de 20 segundos.

Figura 4.5 – Processo de prensagem uniaxial. a) Matrizes metálicas de aço, do tipo camisa flutuante. b) Prensa hidráulica durante a aplicação de carga. c) Amostras cilíndricas após a prensagem.

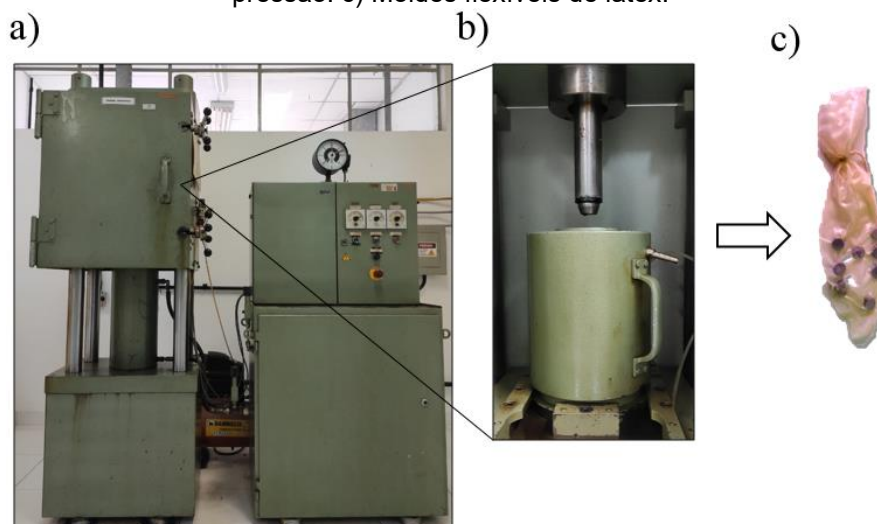


Fonte: grupo de pesquisa.

4) Prensagem isostática a frio: utilizada com o objetivo de melhorar a compactação e densificação "a verde" do compósito, e consequentemente a densidade final (após a sinterização), bem como eliminar gradientes de densidade, que são regiões menos densas oriundas da prensagem uniaxial, as quais tendem a se contrair mais durante a sinterização e podem causar empenamentos. As amostras foram enclausuradas em moldes flexíveis de látex (figura 4.6.c), em seguida alocadas no interior do vaso de pressão (figura 4.6.b), a pressão aplicada foi de 400MPa. O equipamento utilizado nesta etapa está apresentado na figura 4.6.a.

(4, 8, 41, 44, 52, 101)

Figura 4.6 – a) Prensa isostática a frio, pertencente à Divisão de Materiais do DCTA. b) Vaso de pressão. c) Moldes flexíveis de látex.



Fonte: grupo de pesquisa.

5) Sinterização e desidrogenação: as amostras dos compósitos de matriz da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de carboneto de titânio, foram sinterizadas em forno da marca OXY-GON INDUSTRIES (figura 4.7), no qual a atmosfera pode ser controlada, seja por meio de níveis de vácuo e por pressões parciais de gás inerte. As amostras com as quantidades de reforço de TiC de 0% a 20% (em massa), foram sinterizadas na faixa de temperaturas de 900-1400°C (a cada intervalo de 100°C). O tempo de sinterização na temperatura estabilizada foi de 1 hora, pois em pesquisas anteriores (4, 8, 39, 41, 44, 52, 72, 101), constatou-se que tempos mais curtos eram insuficientes para sinterizações eficazes, enquanto que tempos superiores causavam crescimento excessivo de grão. Foi aplicado vácuo após o travamento do forno, para retirada dos gases da atmosfera e possíveis impurezas voláteis (4×10^{-5} Torr $\sim 5 \times 10^{-3}$ Pa), bem como foi incluído uma pressão parcial de gás argônio (2×10^{-3} Torr $\sim 2,7 \times 10^{-1}$ Pa).

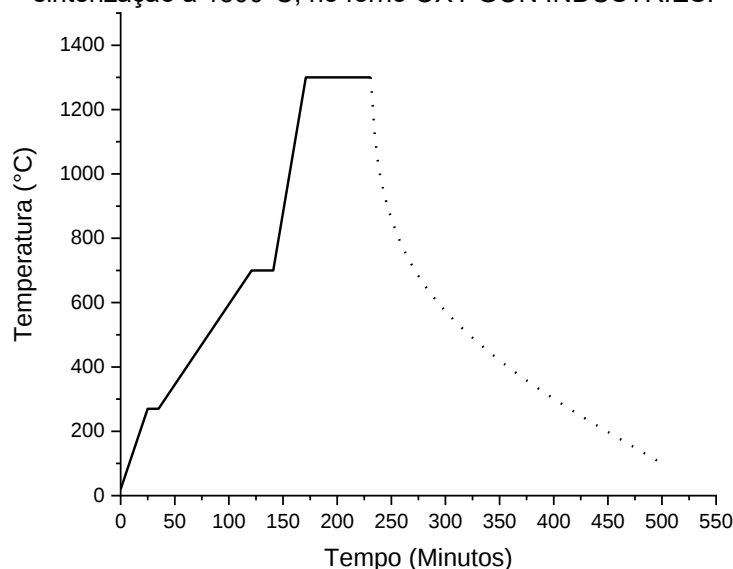
Figura 4.7 – a) Forno da marca OXY-GON INDUSTRIES. b) Detalhe para câmara interna do forno.



Fonte: grupo de pesquisa.

O objetivo de incluir o argônio durante o processo de sinterização é que este gás inerte arrasta o gás hidrogênio, o qual é liberado das amostras durante o aquecimento (desidrogenação), proveniente do hidreto de titânio, do hidreto de nióbio e do hidreto de zircônio. As amostras permanecem no patamar de 700°C para permitir a completa desidrogenação. A figura 4.8 apresenta um gráfico dos patamares, aquecimento e resfriamento do processo de sinterização para a temperatura de 1400°C. (4, 8, 41, 44, 52, 101)

Figura 4.8 – Curva de aquecimento, patamares de temperatura e resfriamento para o processo de sinterização à 1300°C, no forno OXY-GON INDUSTRIES.

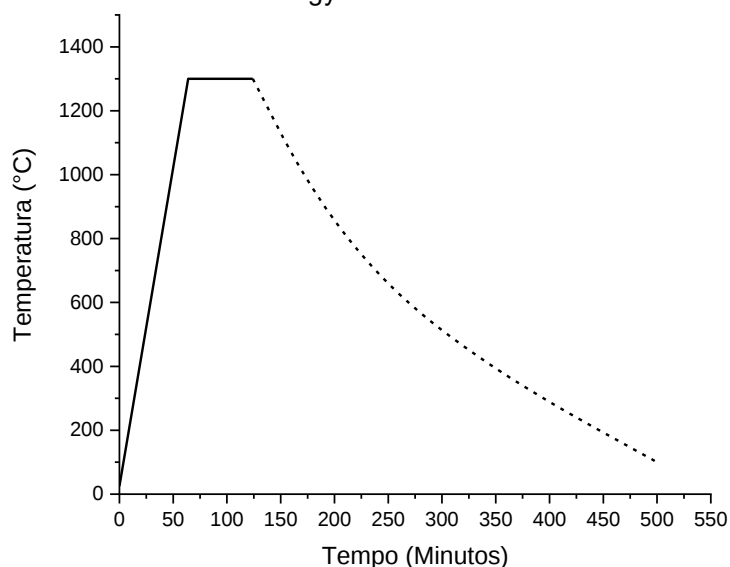


Fonte: o autor.

O forno (marca Thermal Technology) utilizado para hidrogenação do pó da esponja de titânio e dos pós metálicos de nióbio e zircônio (etapa 1 – figura 4.2), também foi utilizado para o processo de sinterização e desidrogenação na etapa 5. O equipamento é um forno a vácuo com bomba mecânica difusora, que pode operar em níveis de vácuo de 10^{-3} a 10^{-5} Torr ($1,3 \times 10^{-1}$ a $1,3 \times 10^{-3}$ Pa). A vantagem em se utilizar este forno, é que não há necessidade de incluir patamares intermediários de temperaturas conforme apresentado na figura 4.8. A bomba mecânica difusora permite a retirada do gás hidrogênio, gás oxigênio e outros gases dispensáveis, os níveis de vácuo são mantidos e não é incluído o gás argônio durante a sinterização. (4, 8, 41, 44, 52)

Para explicar o processo de sinterização com a utilização do forno a vácuo com bomba mecânica difusora, foi elaborado um gráfico contendo o aquecimento, patamar de temperatura de sinterização (1300°C) e resfriamento, conforme apresentado na figura 4.9. (4, 8, 41, 44, 52, 101)

Figura 4.9 – Curva aquecimento, patamar de temperatura de sinterização (1300°C) e resfriamento, no forno Thermal Technology com bomba mecânica difusora.



Fonte: o autor.

As curvas de resfriamentos apresentadas nas figuras 4.8 e 4.9 estão na forma tracejada para indicar um resfriamento que tende a ser inercial do próprio forno mantido sob vácuo. Desta forma não foi possível precisar o tempo final e a temperatura final do procedimento, a qual deverá ser a mais próxima possível da temperatura ambiente, para evitar resfriamentos bruscos, quanto manter a segurança durante o processamento e integridade dos componentes dos fornos.

(4, 8, 41, 44, 52)

4.2.2 Caracterização dos Pós Iniciais

Os pós iniciais das matérias-primas para fabricação dos compósitos de matriz metálica de liga de titânio, foram caracterizados por meio das seguintes técnicas:

- Analisador de tamanhos de partículas, da marca/modelo Bettersizer Instrument/2600. Equipamento para análise de distribuição de tamanho de partículas sólidas na faixa de 0,02 a 2600 micrômetros, pertence ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa; (45, 47, 48)

- Microscopia eletrônica de varredura (seção 4.2.2.9) para obtenção de imagens para observação de morfologias, tamanhos e distribuição de tamanhos de partículas dos pós iniciais. (44-45)

- Difração de raios X, para identificação dos picos referente à cada plano das estruturas cristalinas dos pós (seção 4.2.2.6). (45)

4.2.3 Caracterização Física

A densidade aparente dos corpos de prova de compósitos de matriz metálica de liga de titânio, foi calculada pelo método de imersão pelo princípio de Arquimedes, com a utilização da equação a seguir. (49)

$$D_{Arq} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{H_2O} \quad (4.1)$$

Sendo que D_{Arq} é a densidade obtida pelo método de imersão pelo princípio de Arquimedes, m_s é a massa seca, m_u é a massa úmida ou saturada, m_i é a massa imersa, ρ_{H_2O} é massa específica da água. Como a massa específica da água é função da temperatura, durante o experimento, a temperatura da água foi monitorada e anotada para utilização do valor correto. (49)

4.2.4 Composição Química

A composição química da matriz da liga Ti-13Nb-13Zr foi obtida por meio da técnica de fluorescência de raios X, no equipamento espectrômetro de raios X por energia dispersiva, da marca SHIMADZU / modelo EDX-700, o qual pertence ao Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. (45)

4.2.5 Simulação Termodinâmica

Com os resultados da composição química, análises de imagens de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e EDS, foi possível realizar simulações com cálculos termodinâmicos para obtenção de diagramas pseudo-binário e gráficos de fração de fases. Estes resultados foram obtidos por meio de simulação no *software* Thermocalc®, combinado com a base de dados do próprio sistema, estas simulações foram realizadas pelo Dr. Alisson Kwiatkowski da Silva, o qual atualmente é o representante da Thermocalc® no Brasil.

4.2.6 Preparação Metalográfica

Após o processo de sinterização, as amostras foram preparadas para caracterização microestrutural. A preparação metalográfica seguiu a forma convencional, por meio das seguintes etapas:

- embutimento em resina baquelite comum ou resina condutora, dependendo da finalidade e da disponibilidade;
- lixamento em sequência de lixas d'água de mesh 80 a 3000;
- polimento mecânico / químico com alumina e ácido oxálico, o qual realiza um pré-ataque nas amostras;
- ataque químico realizado com reagente Kroll, na proporção de 3mL de HF (ácido fluorídrico), 6mL de HNO₃ (ácido nítrico) e 100mL de H₂O destilada; porém nas amostras que apresentaram maior resistência química, a proporção de HF foi aumentada para 10mL.

(4, 8, 41, 44, 52, 94, 95, 97-101, 118-120)

4.2.7 Difração de Raios X

A caracterização por difração de raios X foi realizada em difratômetro da marca Ultima IV (Rigaku), instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG. Os parâmetros utilizados nesta caracterização foram: radiação de cobre K α com comprimento de onda de 1,5418 Å, onde foi utilizado um filtro monocromático de níquel. A varredura utilizada foi no modo contínuo, com velocidade de 10°/minuto, com ângulo 2. θ inicial de 30° e final de 120°. Os resultados obtidos foram refinados com utilização do *software* HighScore Plus, por meio de ajuste de curva via Pseudo-Voigt. (45)

4.2.8 Microscopia Óptica

As imagens obtidos pela técnica de microscopia óptica foram geradas por meio de dois equipamentos, ambos com câmeras acopladas. Um destes equipamentos pertence ao Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, marca/modelo OLYMPUS – BX51, com tratamento de imagens realizado nos *softwares* OLYMPUS STREAM ESSENTIALS e IMAGE PRO PLUS. O outro equipamento pertence a

Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (DCTA), marca/modelo ZEISS AXIO Imager.A2m, com *software* próprio para geração de imagens. (44-45)

4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química por EDS

As imagens produzidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, foram obtidas por meio de equipamento do tipo FEG (*Field Emission Gun*), da marca MIRA3 TESCAN, sob responsabilidade do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU / UEPG). Este equipamento possui detector de EDS, para microanálise química semiquantitativa por dispersão de energia de raios X, a qual é utilizada para avaliar particionamento de elementos químicos com análises de mapas/áreas, pontos e linhas; é importante ressaltar que a análise realizada por EDS mapeia um volume do material e não somente a área. (45)

Outro equipamento de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado, o qual está alocado na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), localizado no DCTA. (44)

4.2.10 Dureza Vickers

As medidas de dureza foram realizadas no microdurômetro Vickers, modelo SHIMADZU HMV1/2 (T), sob responsabilidade do DEMA-UEPG, os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E92-17 (50). A carga empregada foi de 2 kgf (1914 mN), a qual é codificada como HV-2, o tempo de aplicação foi de 15 segundos. Foram realizadas dezenas de medidas nestas amostras caracterizadas, os resultados foram expostos em gráfico com desvio estatístico, bem como foi utilizada a análise estatística de Tukey. (45, 50, 129, 131)

4.2.11 Ensaios Tribológicos e Perfilometria Óptica a Laser

Os ensaios para avaliar as propriedades de engenharia de superfície foram realizados no equipamento tribômetro da marca CSM Instruments, o qual pertence ao C-LABMU (UEPG), que opera com esferas de metal duro com reforço (WC-Co) ou de alumina (Al_2O_3), cargas de 1 até 10 N, velocidades de até 200 RPM, com percurso

máximo de 2.000 voltas e 100 metros. As amostras selecionadas para este ensaio, são aquelas reconhecidas pelas melhores condições de processamento, isto é, compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC (com frações de 0% a 20%), sinterizadas a 1400°C por uma hora. Os parâmetros utilizados para estes ensaios foram baseados em artigos e trabalhos que avaliaram ligas e compósitos a base de titânio, bem como na norma ASTM G-99-17 (73). A perfilometria óptica a laser verde foi realizada no laboratório C²MMA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTF-PR), Campus Ponta Grossa, a marca do equipamento é Taylor Hobson / Ametek CCI Lite; esta técnica permite análise das perdas de volume, avaliação da rugosidade e desgaste da superfície após os ensaios tribológicos, por meio de mapas topográficos e parâmetros de rugosidade; baseados nas normas ISO 25178-2 (127) e ISO 4287 (128). (45, 66, 69-71, 73, 106, 110, 125, 126-129)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS INICIAIS

5.1.1 Tamanho das Partículas

Inicialmente os pós das matérias-primas: hidreto de titânio (TiH_2), hidreto de nióbio (NbH), hidreto de zircônio (ZrH_2) e carboneto de titânio (TiC) foram caracterizados no analisador de tamanhos de partículas, que utiliza o método de difração a laser. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Resultados para tamanho de partículas obtidos pela técnica de granulometria por difração a laser.

Material (Pós)	D (50) – Tamanho de partícula (μm)
Hidreto de titânio (TiH_2)	8,15
Carboneto de titânio (TiC)	4,09
Hidreto de nióbio (NbH)	9,72
Hidreto de zircônio (ZrH_2)	4,10

Fonte: o autor.

Os resultados apresentados na tabela 5.1 referem-se aos valores de D (50), os quais indicam que 50% da quantidade de pó analisada, possui tamanho de partícula inferior àquela supracitada. O valor obtido para o tamanho de partícula do hidreto de titânio foi de $8,15\mu\text{m}$ (tabela 5.1), este resultado é condizente com os tamanhos de partículas obtidos para outras remessas de pós de hidreto de titânio fabricados no AMR / Divisão de Materiais (DCTA), sendo que esta faixa de granulometria tem demonstrado eficiência para o processamento via metalurgia do pó.

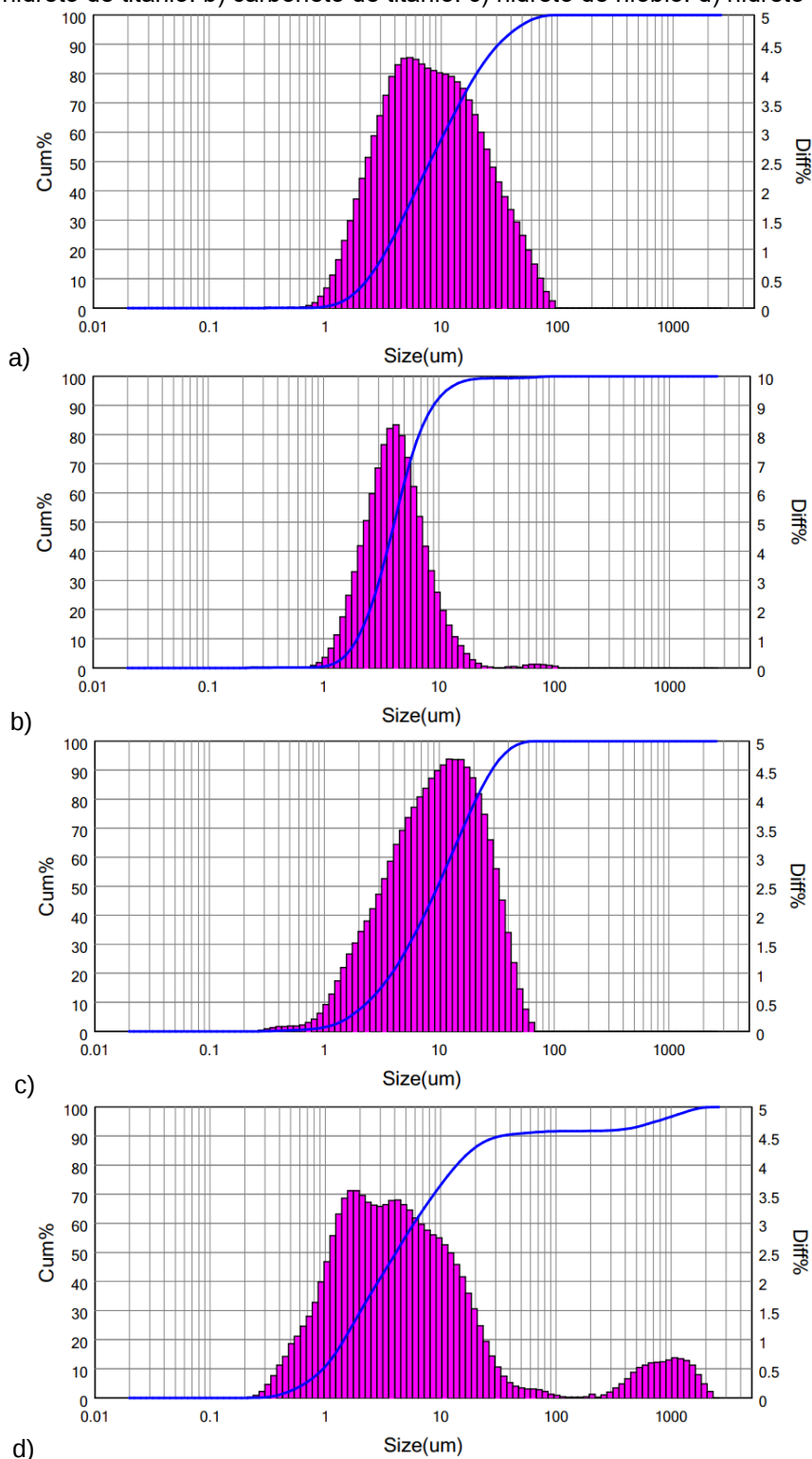
(4, 13, 41, 47, 48, 52, 97-101)

Verifica-se que na tabela 5.1, que o tamanho de partícula obtido para o carboneto de titânio ($4,09\mu\text{m}$) possui aproximadamente metade do tamanho de partícula do hidreto de titânio. Nota-se que distribuição granulométrica para o pó de carboneto de titânio é muito baixa, esta constatação pode ser visualizada no gráfico da figura 5.1.b; possivelmente isto deve-se ao fato de ser um pó comercial e ser submetido a controle de qualidade para fornecimento industrial e para pesquisa.

(97-101)

Os pós hidrogenados de nióbio (NbH) e zircônio (ZrH_2), apresentaram tamanho de partícula $\{D(50)\}$ de $9,72\mu\text{m}$ e $4,10\mu\text{m}$; respectivamente. Estas dimensões situam-se dentro da mesma ordem de grandeza dos demais pós (TiH_2 e TiC), isto é um fator primordial para compactação dos pós, aumento de densidade a “verde” e consequentemente densidade após o processo de sinterização (8, 52, 97-101). Na figura 5.1 estão apresentados os resultados para as distribuições de tamanhos de partículas dos pós das matérias-primas: hidreto de titânio (5.1.a), carboneto de titânio (5.1.b), hidreto de nióbio (5.1.c) e hidreto de zircônio (5.1.d).

Figura 5.1. Histogramas das distribuições de tamanhos de partículas obtidos para os pós de matérias-primas. a) hidreto de titânio. b) carboneto de titânio. c) hidreto de nióbio. d) hidreto de zircônio.



Fonte: o autor.

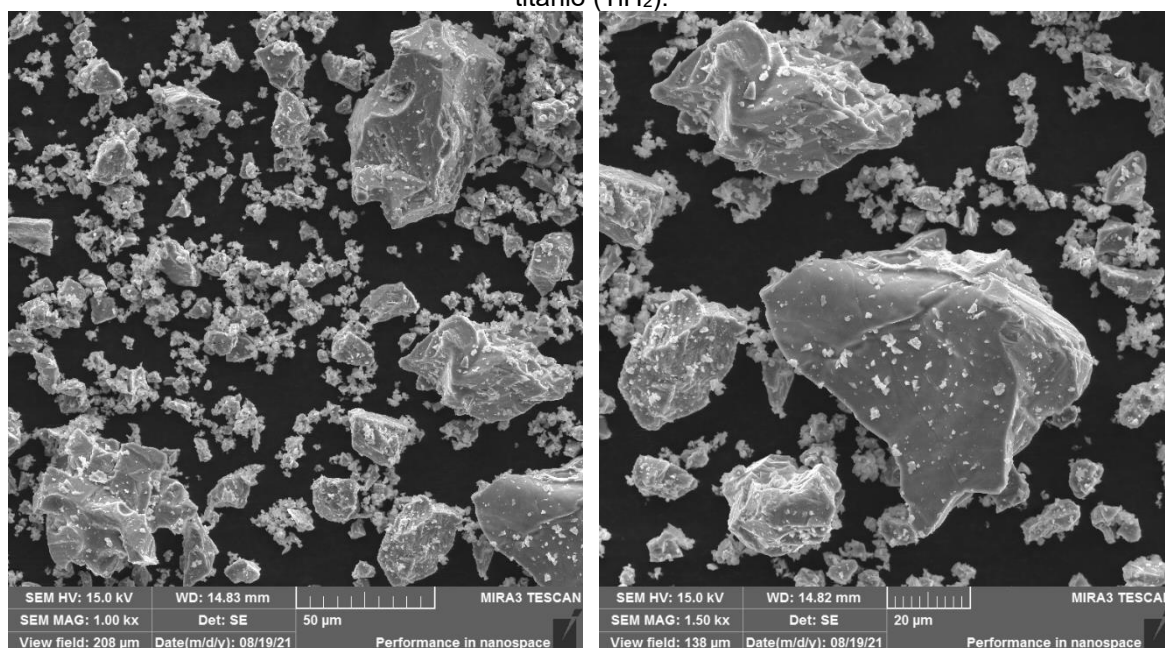
Dentre os pós analisados, conforme mencionado anteriormente, observa-se que o pó de carboneto de titânio apresenta a distribuição mais estreita para os tamanhos de partículas, conforme apresentado na figura 5.1.b. Enquanto que os pós

de hidreto de titânio (figura 5.1.a) e hidreto de nióbio (figura 5.1.c) apresentam uma distribuição mais larga, quando comparada à da distribuição do TiC (fig. 5.1.b), os tamanhos de partículas dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio possuem dimensões que variam em três ordens de grandeza: de $1\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$, conforme foi apresentado nas figuras 5.1.a e 5.1.c. Em contrapartida, o pó de hidreto de zircônio apresentou uma distribuição bimodal, de acordo com a imagem da figura 5.1.d, este pó de ZrH_2 apresentou uma ampla distribuição granulométrica: $0,5\mu\text{m}$ a $1100\mu\text{m}$, isto se deve possivelmente a forma como este hidreto se fragiliza durante os processos de moagem e mistura. (4, 13, 41, 47, 48, 52, 97-101)

5.1.2 Morfologia das Partículas

Com o objetivo de verificar a morfologia e as dimensões das partículas dos pós das matérias-primas para produção dos compósitos da liga de titânio (Ti-13Nb-13Zr) reforçados com TiC, foram realizadas imagens por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com detecção de elétrons secundários, justamente para focar em tais características morfológicas. A figura 5.2 apresenta imagens com diferentes magnificações para o pó de hidreto de titânio (TiH_2).

Figura 5.2 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes ao pó de hidreto de titânio (TiH_2).

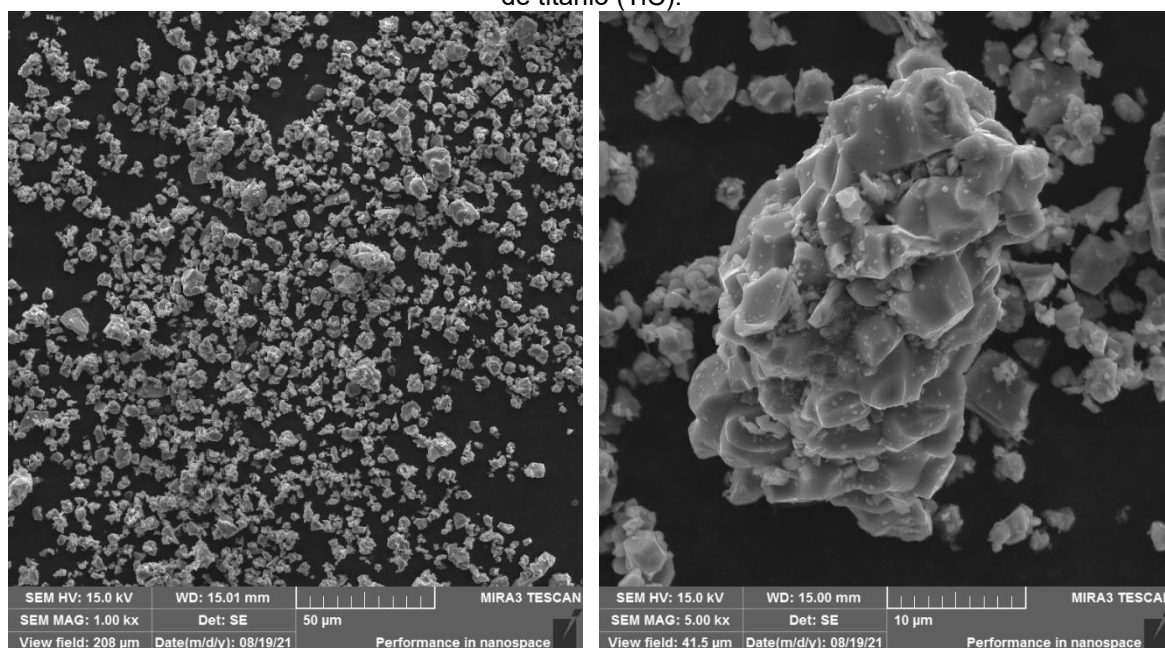


Fonte: o autor.

De acordo com as imagens da figura 5.2, constata-se que as partículas do pó de hidreto de titânio possuem morfologia muito irregular, angular e facetada (destaque na figura 5.2.b). Estas características são o resultado da combinação das propriedades do material e do processo empregado. Visto que o hidreto de titânio é um material frágil e a moagem é realizada em moinho de bolas de alumina. Foi observado que o pó de hidreto de titânio tende a não se aglomerar. Morfologias semelhantes para o hidreto de titânio foram encontradas em outros trabalhos de pesquisa e de tecnologia. (4, 39, 41, 51, 53, 54, 101)

Na figura 5.3(a-b) estão apresentadas imagens para o pó de carboneto de titânio (TiC). Foram obtidas imagens com diferentes aumentos para observação de detalhes pertinentes, na figura 5.3.a observa-se a distribuição de tamanho de partículas de forma geral, enquanto que na figura 5.3.b, observa-se detalhes de um aglomerado de TiC.

Figura 5.3 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes ao pó de carboneto de titânio (TiC).



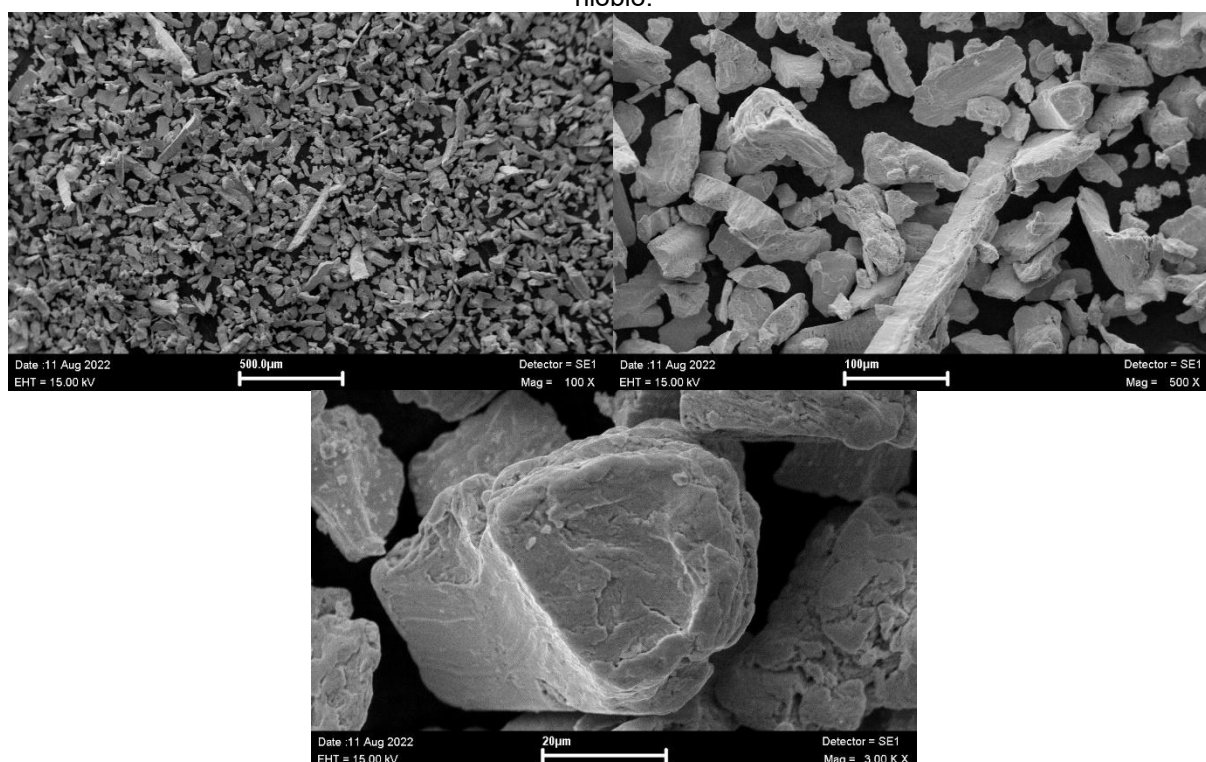
Fonte: o autor.

Conforme constatado tanto no analisador de tamanhos de partículas (tabela 5.1), quanto no microscópio eletrônico de varredura (figura 5.3), os tamanhos das partículas de carboneto de titânio são menores do que as partículas de hidreto de titânio. Outra característica observada para o pó de TiC, é que as partículas possuem uma maior uniformidade dimensional do que o TiH_2 . A figura 5.3.b destaca um

aglomerado de partículas de carboneto de titânio, o que levou a alguns resultados com curvas bimodais na distribuição do tamanho de partículas. Estes aglomerados de carboneto de titânio devem ser desagregados durante os processos de moagem e mistura, subsequentes.

A figura 5.4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura para o pó de hidreto de nióbio (NbH), como este elemento de liga é importante na constituição desta liga, bem como do compósito, foram obtidas uma série de imagens com diferentes magnificações, sendo que algumas selecionadas estão apresentadas nesta figura (5.4.a-c).

Figura 5.4 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referente ao pó de hidreto de nióbio.

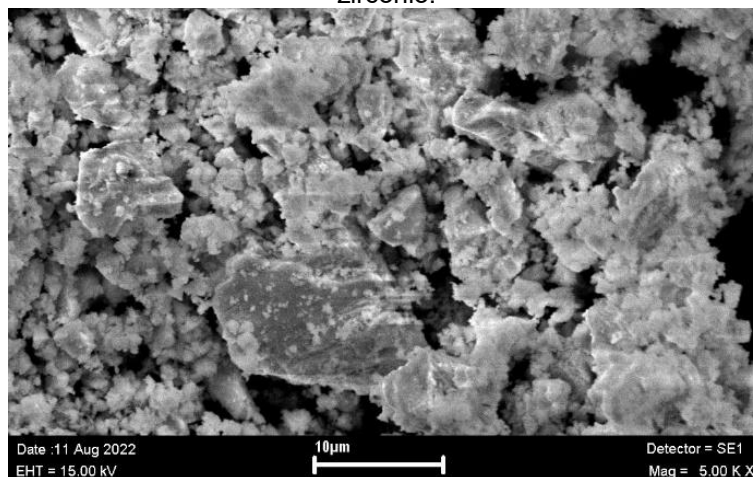


Fonte: o autor.

Nas imagens da figura 5.4, observou-se que algumas partículas de hidreto de nióbio possuem maior razão de aspecto, quando comparada às outras partículas dos outros pós, algumas partículas de hidreto de nióbio se assemelham a bastões. Isto possivelmente deve-se às fraturas preferencias em determinados planos da estrutura cristalina. Esta maior razão de aspecto, pode indicar a grande variação da distribuição do tamanho de partículas, pois na análise por difração a laser do granulômetro, as posições das partículas podem gerar diferentes tamanhos durante a análise. (47,48)

A figura 5.5 foi possível visualizar a morfologia para o pó de hidreto de zircônio (ZrH_2), esta imagem foi obtida por elétrons secundários durante análises de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5.5 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, referente ao pó de hidreto de zircônio.



Fonte: o autor

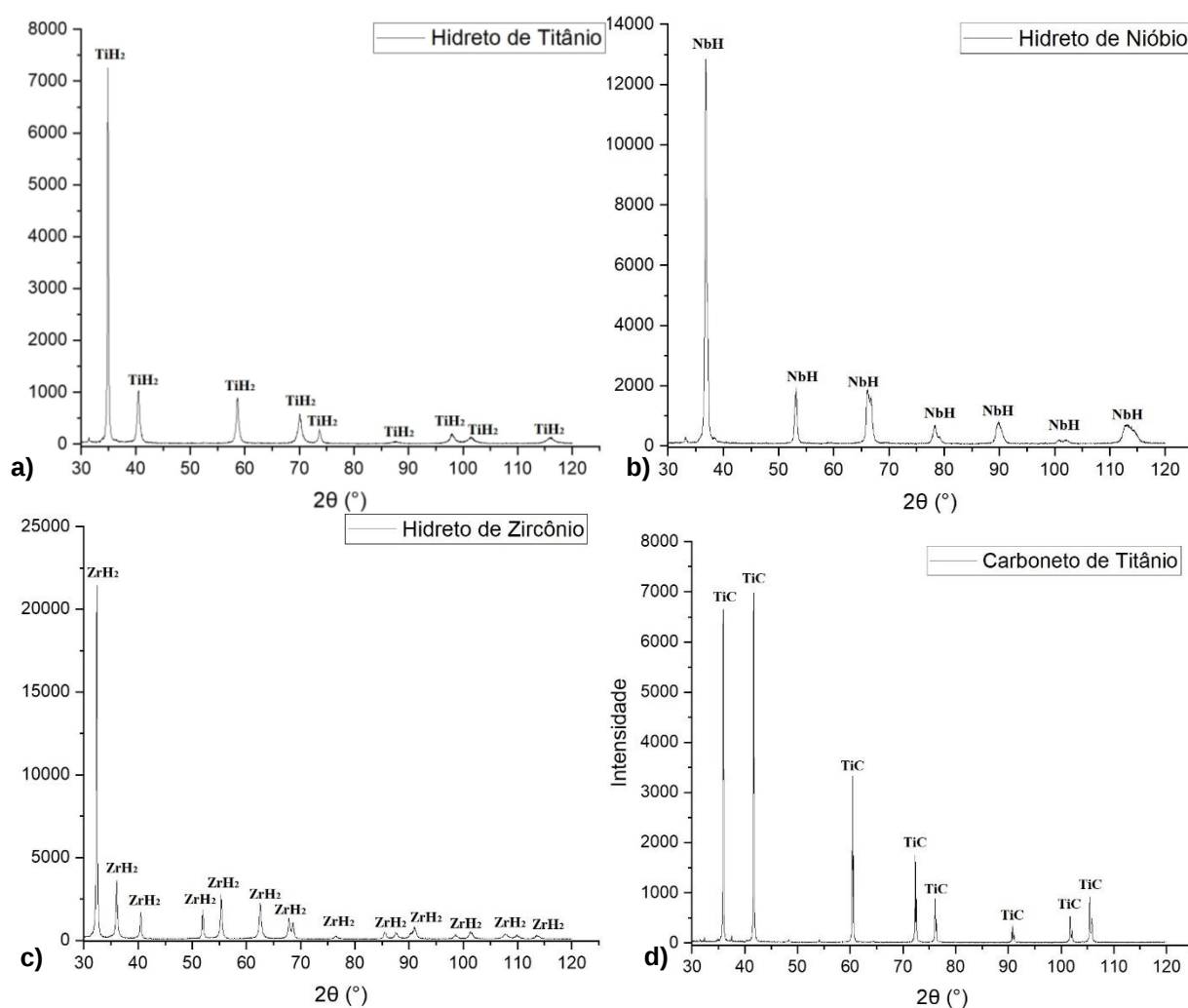
Conforme apresentado na figura 5.5, as partículas do hidreto de zircônio apresentam diferentes tamanhos, deste modo, tal informação concomita com os resultados apresentados no histograma, da figura 5.1.d. Também pode ser observada a morfologia irregular, angular e facetada em algumas regiões, referente ao pó de ZrH_2 . Entretanto, além de possuírem tamanhos diferentes, as partículas do hidreto de zircônio tendem a se aglomerar, como pode ser observado na figura 5.5, esta pode ser outra razão, para o gráfico da figura 5.1.d apresentar uma distribuição bimodal para tamanho de partícula.

De forma geral, todos os pós apresentaram morfologia angular, facetada, sem poros e tendem a possuir baixa rugosidade superficial. Estas características e propriedades são esperadas para os processos por hidrogenação e estão de acordo com outros trabalhos publicados. (4, 13, 41, 52, 101)

5.1.3 Difração de Raios X dos Pós

Foram realizadas análises de difração de raios X nos pós das matérias-primas utilizadas para a confecção dos compósitos de matriz metálica da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC. O objetivo em caracterizar os pós iniciais por tal técnica foi para a detecção dos picos dos planos da estrutura cristalina destes materiais; deste modo pode-se detectar possíveis presenças ou não de impurezas e contaminações durante o processamento dos compósitos. A figura 5.6 apresenta os resultados obtidos individualmente, por meio de difração de raios X para os pós de hidreto de titânio, hidreto de nióbio, hidreto de zircônio e carboneto de titânio.

Figura 5.6. Resultados de difração de raios X para os pós das matérias-primas. a) hidreto de titânio. b) hidreto de nióbio. c) hidreto de zircônio. d) carboneto de titânio.



Fonte: o autor.

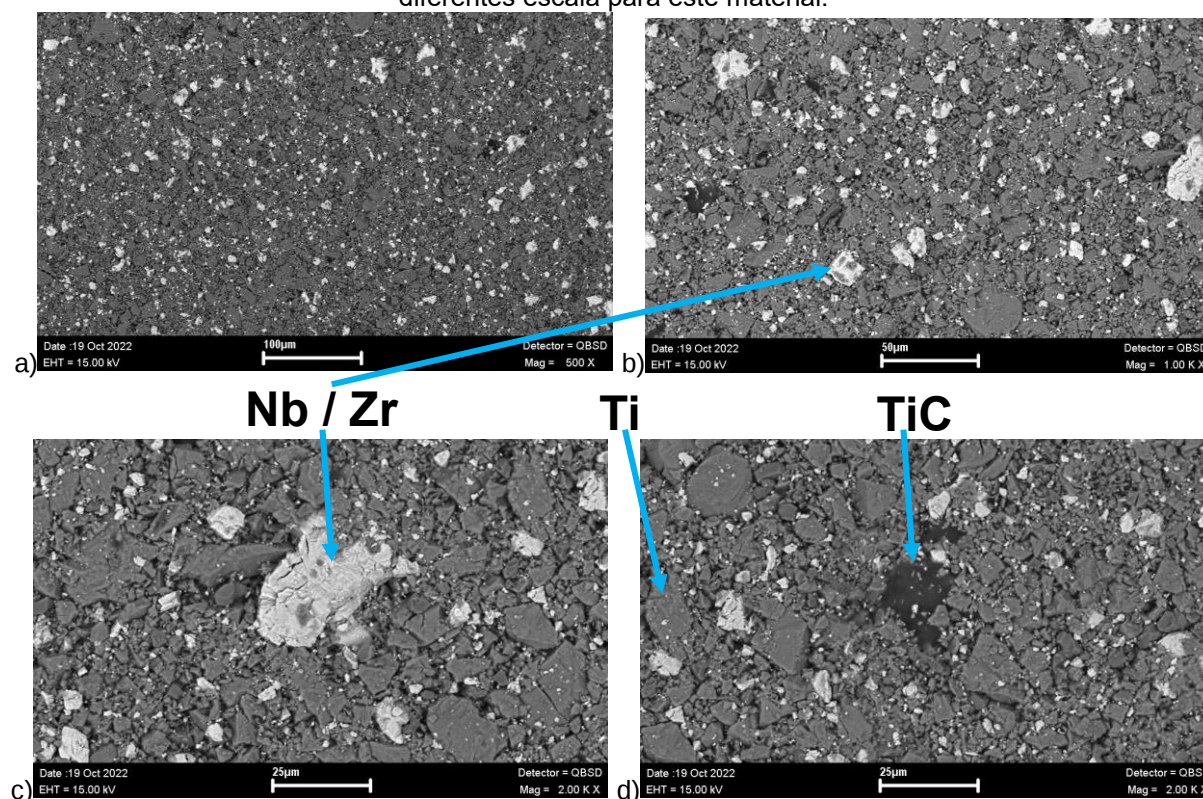
Não foram identificadas fases de outros materiais, além dos pós de hidreto de titânio, hidreto de nióbio, hidreto de zircônio e carboneto de titânio, o que possivelmente indica a ausência de contaminação por outros materiais, ao menos ao nível de resolução desta técnica. Os resultados obtidos por difração de raios X estão condizentes com os obtidos em outros trabalhos científicos, bem como em base de dados de cristalografia. (8, 21, 39, 52, 62, 63, 87-89, 140)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MATRIZ DE TITÂNIO

5.2.1 Caracterização Física (Antes e Após a Sinterização)

São apresentadas na figura 5.7 as imagens para o compósito Ti-13Nb-13Zr + 15% TiC, na condição a frio, antes da sinterização ou comumente chamada condição “a verde”. Estas imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados, com o objetivo de analisar o contraste com relação à distribuição dos elementos de liga.

Figura 5.7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito Ti-13Nb-13Zr + 15% TiC – a frio (antes da sinterização). As imagens de a) a d) exemplificam diferentes regiões e diferentes escala para este material.



Fonte: o autor.

Nas imagens da figura 5.7 observa-se regiões com distribuição heterogênea dos pós iniciais, as regiões mais claras referem-se aos pós dos hidretos de zircônio e nióbio, pois possuem maiores números atômicos: 40 e 41, respectivamente. Enquanto que a maior quantidade da matriz refere-se ao pó de hidreto de titânio ($Z = 22$), com coloração acinzentada. As regiões em tons mais escuros são do pó de carboneto de titânio, a coloração mais escura é devido ao baixo número atômico do carbono: 6.

A caracterização das propriedades físicas dos materiais sinterizados é muito importante, pois traz indicativos da eficiência do processamento por metalurgia do pó. A densidade relativa é a razão entre a densidade obtida pelo método de imersão, pelo princípio de Arquimedes (equação 4.1), pela densidade teórica do compósito (regra das misturas), este parâmetro indica propriamente a capacidade de densificação do material compósito, em meio às condições do processamento. A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos para a caracterização física de compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de carboneto de titânio. (2, 3, 8, 9, 17, 28, 49, 63, 97-101)

TABELA 5.2 – Resultados para caracterização física dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, para temperatura de sinterização de 1400°C/1 hora.

Composição	Massa Específica (g/cm³)	Densificação (%)
0% TiC	4,80	95,5
5% TiC	4,71	94,0
10% TiC	4,73	94,4
15% TiC	4,77	94,5
20% TiC	4,65	93,0

Fonte: o autor.

Os resultados apresentados na tabela 5.2 são coerentes com outros resultados obtidos em outras linhas de trabalho para compósitos com ligas de titânio. De modo exploratório, o grupo de pesquisa realizou sinterizações com temperaturas inferiores (900-1300°C), tanto para compósitos com a liga Ti-13Nb-13Zr, quanto para outras ligas de titânio; conforme esperado constatou-se que quanto maior a temperatura de sinterização, maiores foram os valores de densificação. Outra observação realizada durante estas análises, foi de que em linhas gerais, quanto maior a quantidade de reforço (20%) de TiC, o compósito tende a ter uma menor compactação e menor densificação. Contudo há um comportamento interessante para as composições de 5% a 15% de TiC, com resultados de densificação acima de 94%.

(2, 3, 8, 9, 17, 28, 37, 39, 49, 55, 56, 63, 97-101)

Na temperatura de sinterização de 1400°C foram ativados, de modo eficiente, mecanismos térmicos importantes tais como difusão por vacâncias, difusão nos contornos de grãos, crescimento de grãos, entre outros. Uma das razões para a obtenção de altos valores para densificação está atrelada ao fenômeno de hidrogenação-desidrogenação, abordado nas seções 3.2.1.4 e 4.2.1. Este fator, em combinação com processamentos adequados de mistura/moagem, etapas de

prensagem uniaxial e prensagem isostática a frio, alta temperatura, atmosfera controlada e quantidade adequada de reforço, permitiram tais resultados satisfatórios.

5.2.2 Composição Química

A composição química da matriz da liga Ti-13Nb-13Zr, foi obtida pela técnica de fluorescência de raios X, sinterizada a 1400°C por uma hora, isto é, sem adição do reforço cerâmico de carboneto de titânio, este resultado está apresentado na tabela 5.3.

TABELA 5.3 – Resultados para composição química da matriz da liga Ti-13Nb-13Zr, obtida pela técnica de fluorescência de raios X.

Elementos	Massa (%)
Titânio (Ti)	Bal.
Nióbio (Nb)	13,3
Zircônio (Zr)	12,2
Silício (Si)	0,9
Ferro (Fe)	0,3

Fonte: o autor.

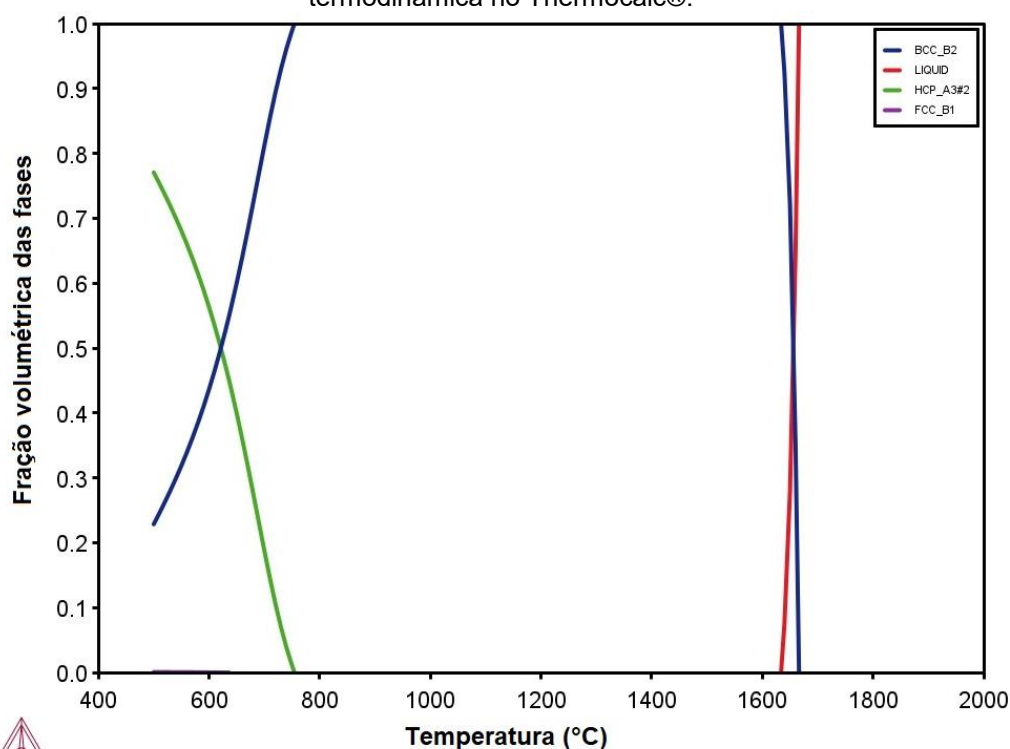
Conforme esperado, o nióbio e o zircônio apresentaram valores próximos a 13% em massa: 13,3% e 12,2%, respectivamente. A quantidade considerável de silício (0,9% em massa) deve-se à inclusão do AEROSIL (dióxido de silício coloidal) que foi relatada na seção 4.2.1. A presença de ferro era de se esperar em finos de esponja de titânio, além disso, as camisas flutuantes são fabricadas de uma liga ferrosa, o qual pode ficar contido na mistura durante a prensagem uniaxial a frio, devido ao atrito e desgaste entre as camisas e os pós que estão sendo prensados. (139, 140, 142)

5.2.3 Simulação Termodinâmica

Para simulação termodinâmica no Thermocalc® foi admitida a composição química exposta na tabela 5.3, porém não foi considerado o elemento químico silício, pois o mesmo está contido no composto dióxido de silício, o qual tende a ficar inerte na matriz. Os elementos titânio, nióbio, zircônio e ferro foram adicionados ao cálculo. Também foi adicionada uma quantidade de oxigênio (0,25% em massa), pois o titânio

e o oxigênio possuem uma alta afinidade, bem como os finos de esponja de titânio, da matéria-prima inicial, possuem uma composição química de titânio comercialmente puro grau 2, conforme apresentado na tabela 3.1. O resultado para esta simulação termodinâmica está apresentado na figura 5.8, pode-se observar que a temperatura transição beta (T_β), que é a temperatura acima da qual a liga é 100% titânio beta (CCC), está entre 725-750°C, sendo condizente com valores encontrados na literatura (67, 68, 74). De acordo com os resultados termodinâmicos, esta liga inicia seu processo de fusão entre 1620-1630°C, onde pode-se observar a linha vermelha (LIQUID) no gráfico da figura 5.8. A adição do oxigênio no cálculo termodinâmico gerou a formação de óxido de titânio (FCC_B1) na faixa de temperatura de 500-720°C. (67, 68, 74, 84-87)

Figura 5.8. Gráfico de fração de fases presentes para a liga Ti-13Nb-13Zr, obtido por simulação termodinâmica no Thermocalc®.



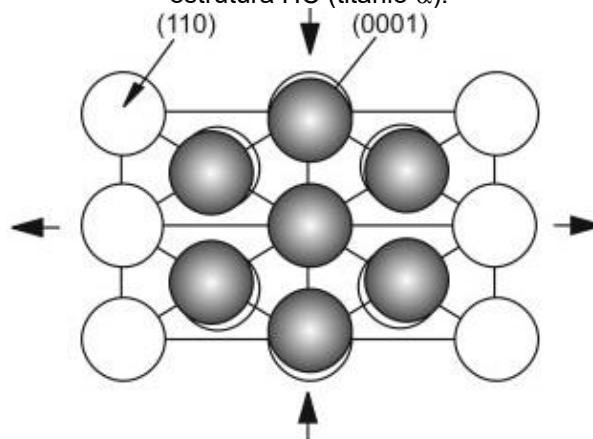
Fonte: o autor.

A transformação de fase beta (β - CCC – no gráfico está identificada como BCC_2) em fase alfa (α - HC – indicada como HCP_A3#2) ocorre do seguinte modo: a liga ao ser resfriada a partir de campo beta, seus planos mais densos da fase CCC, que são da família {110}, se transformam nos planos basais da fase HC, os quais são da família {0001}. O parâmetro de rede entre os planos basais da estrutura HC do

titânio α é ligeiramente maior do que o parâmetro de rede entre os planos $\{110\}$ da estrutura do titânio β (CCC). (1-3, 8, 11, 14)

A figura 5.9 apresenta um desenho esquemático, a nível atômico, da transformação da fase beta (β) para a fase alfa (α).

Figura 5.9. Desenho esquemático da transformação de fases β/α , círculos em branco representam plano (110) da estrutura CCC (titânio β) e círculos em cinza representam plano basal (0001) da estrutura HC (titânio α).



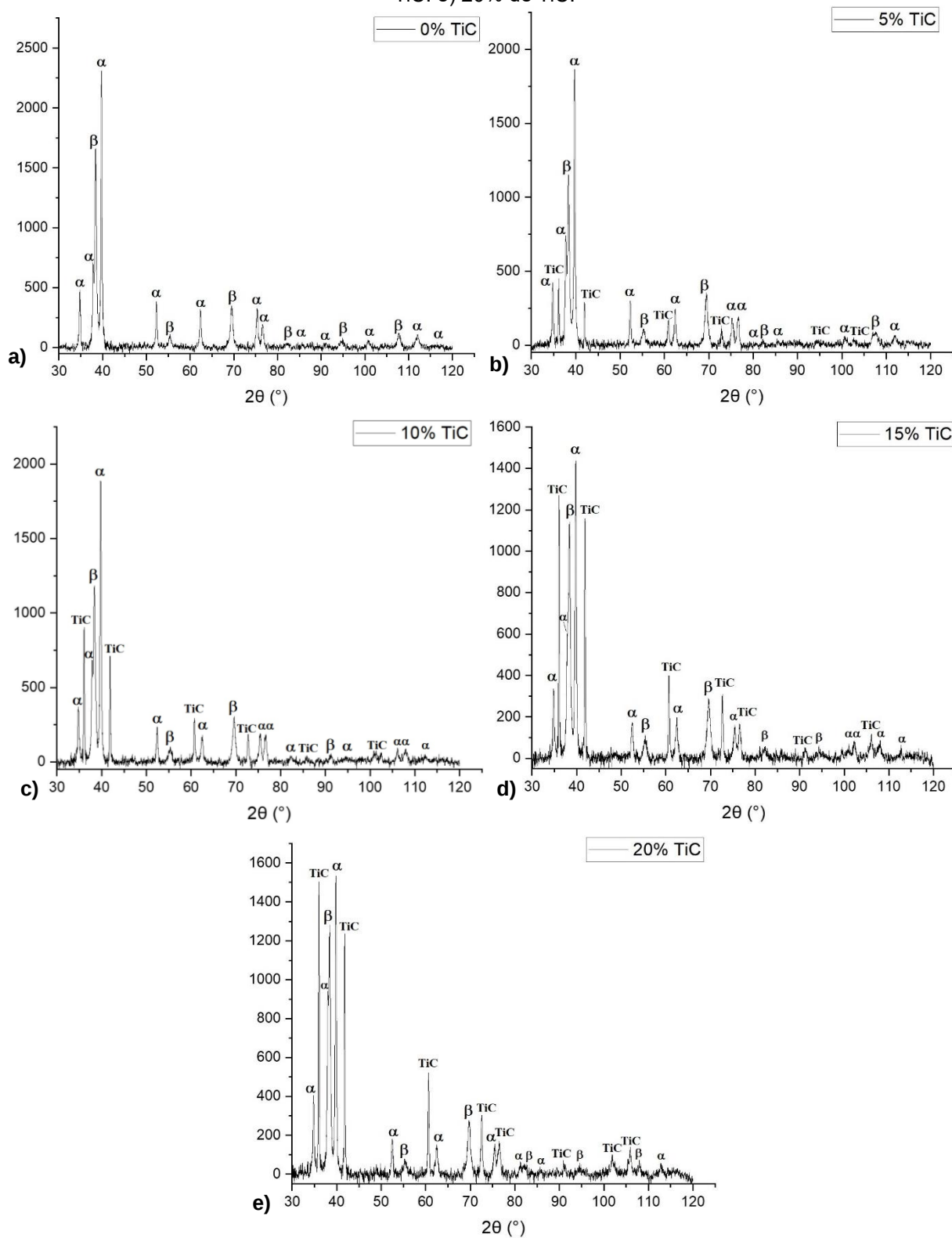
Fonte: adaptado de (3).

Deste modo, a transformação β/α causa uma pequena distorção atômica (figura 5.9) e isto é o suficiente para uma compactação do eixo c em relação ao eixo a na estrutura hexagonal compacta do titânio alfa, a qual diminui a razão c/a quando comparadas a outros materiais metálicos de estrutura HC, conforme discutido na seção 3.1.2. Este fenômeno proporciona um ligeiro aumento no volume durante o resfriamento por meio da temperatura de transição beta. (1-3, 8, 11, 14, 107)

5.2.4 Difração de Raios X dos Compósitos

As amostras dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizadas a 1400°C/1 hora, foram caracterizadas por meio da técnica de difração de raios X. Foram identificados os picos referentes à cada uma das fases presentes: fase α (HC), fase β (CCC) e TiC (cúbica). As análises de raios X foram baseadas em outras publicações e trabalhos, bem como em fichas cristalográficas. A figura 5.10 apresenta os resultados para estas amostras. (2, 3, 8, 21, 39, 52, 62, 140, 141)

Figura 5.10. Resultados de difração de raios X para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizadas a 1400°C/1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.



Fonte: o autor.

Nas imagens e nos resultados da figura 5.10, não foram observados picos dos hidretos metálicos das matérias-primas. Nas amostras após a sinterização, deste modo, de acordo com a técnica de difração de raios X, o processo de desidrogenação foi completo. As fases detectadas foram as fases metálicas da matriz, fase alfa (HC) e fase beta (CCC) e fase do reforço cerâmico de carboneto de titânio (TiC – cúbica). Os resultados da quantificação de fases presentes na liga monolítica (0% de TiC) e nos compósitos supracitados (5 a 20% de TiC) estão apresentados na tabela 5.4.

TABELA 5.4 – Resultados da quantificação de fases presentes nos compósitos: Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizadas a 1400°C/1 hora.

Amostras	Fase alfa - α (HC)	Fase beta - β (CCC)	TiC (cúbica)
Ti-13Nb-13Zr + 0% TiC	53,4%	46,6%	-
Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC	45,9%	43,5%	10,7%
Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC	42,2%	41,9%	15,9%
Ti-13Nb-13Zr + 15% TiC	38,7%	41,7%	19,7%
Ti-13Nb-13Zr + 20% TiC	35,7%	42,4%	21,9%

Fonte: o autor.

Como pode ser observado na tabela 5.4, para a liga monolítica (sem reforço), as quantidades de fase alfa (α) e fase beta (β) são muito próximas; 53,4% e 46,6%; respectivamente. Outra constatação, a quantidade da fase alfa (α) diminui de acordo com o aumento da quantidade carboneto de titânio (TiC), tendo como valor inicial de 53,4% para amostra sem TiC e diminui até o valor de 35,7% para a amostra que contém 20% de TiC. Todavia, a quantidade de fase beta (β) não teve uma alteração significativa conforme foram adicionadas maiores quantidades de TiC, com uma variação aproximada de 47% a 42%, isto será melhor explanado nas caracterizações por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Para a quantificação da fase de TiC, conforme resultados apontados na tabela 5.4, existe uma diferença entre as quantidades em massa adicionadas antes do processo de mistura/moagem com os resultados obtidos pela difração de raios X, sendo que estes resultados apontam para quantidades volumétricas. Outro fator que pode explicar esta diferença é a retirada do hidrogênio do compósito durante a sinterização, que resulta em maiores quantidades de TiC proporcionais, quando comparadas com a quantidade antes da sinterização.

5.2.5 Microscopia Óptica dos Compósitos

As imagens resultantes da caracterização por microscopia óptica estão apresentadas nas figuras 5.11 e 5.12, referentes aos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC (0% a 20%), sinterizados a 1400°C por uma hora. As imagens (a) referem-se à liga monolítica, ou seja, sem reforço de carboneto de titânio; enquanto que as imagens (e) referem-se ao compósito com a maior quantidade de TiC (20%). Como as ligas de titânio apresentam alta resistência a corrosão, foi utilizado o reagente de Kroll (seção 4.2.2.5) para revelar a microestrutura e a morfologia destes compósitos. (4, 8, 52)

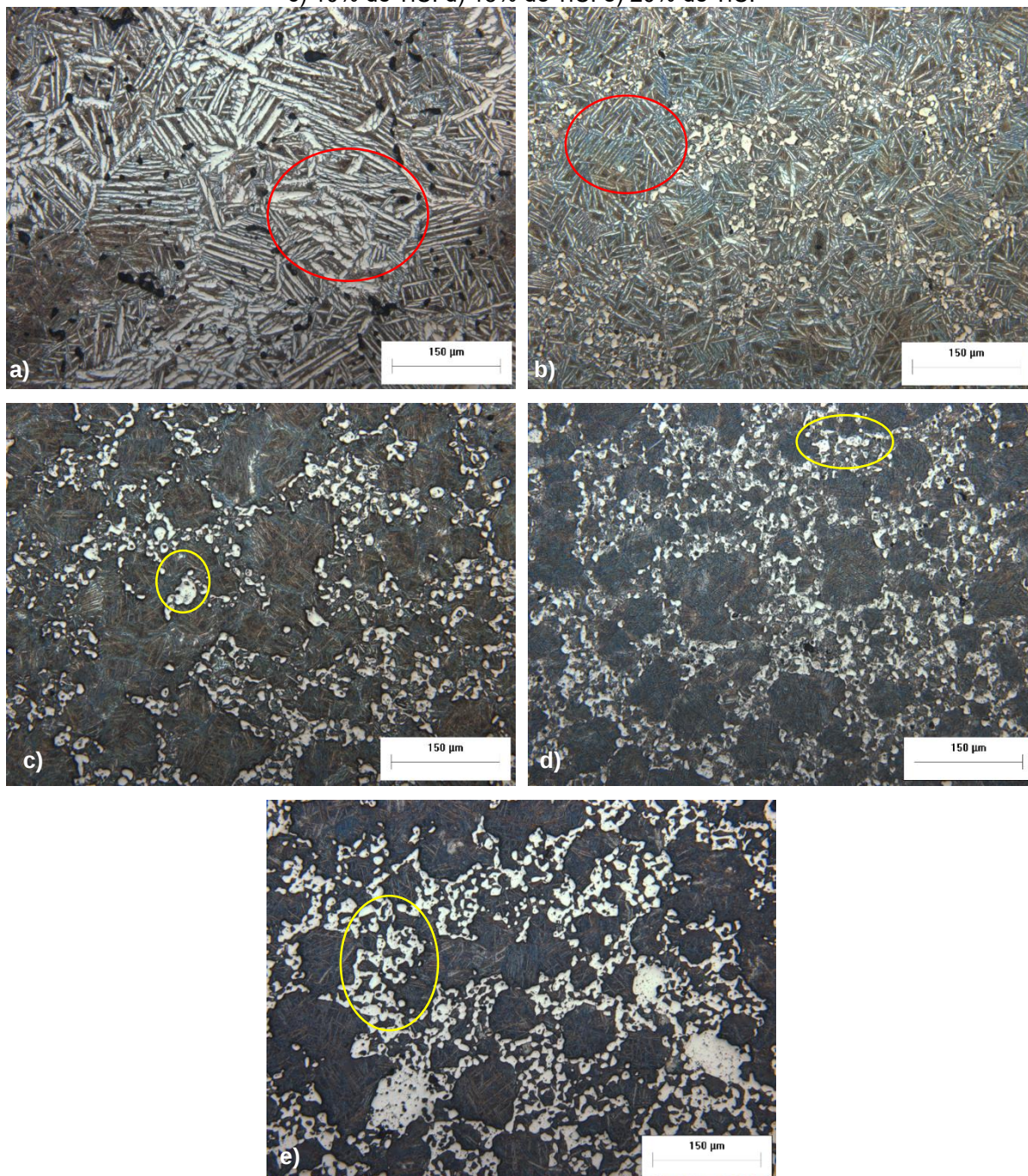
Pode-se observar em todas as imagens (figuras 5.11 e 5.12) dos compósitos que a microestrutura da matriz metálica é do tipo Widmanstätten (sinalizadas em elipses vermelhas), que possui morfologia de grupos de placas quase paralelas combinados/entrelaçados entre si, das fases alfa (α) e beta (β). (8) As quais possuem uma relação cristalográfica com a fase da qual elas foram formadas, para as ligas de titânio $\alpha+\beta$, durante o resfriamento a fase α precipita a partir da fase β , conforme discutido na seção 5.2.3 e apresentado na simulação termodinâmica da figura 5.8.

Dentro das elipses vermelhas, as regiões mais claras são da fase alfa, enquanto que as regiões mais escuras são da fase beta. Este componente microestrutural pode ser melhor observado e analisado em maiores magnificações, tanto nas imagens de microscopia óptica (figura 5.12), quanto nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (seção 5.2.6). Nitidamente, observa-se que com o aumento da quantidade de TiC, as regiões de Widmanstätten se tornam menores, isto é, ocorre um refinamento microestrutural da matriz devido a maiores quantidades de reforço, tanto que para as quantidades de 15% de TiC (figuras 5.11.d e 5.12.d) e 20% de TiC (figuras 5.11.e e 5.12.e), torna-se muito difícil a identificação das fases alfa e beta da matriz.

Os reforços de carboneto de titânio (TiC), sinalizados por elipses amarelas, apesar de em alguns casos possuírem uma coloração e contraste próximos à tonalidade da fase alfa (da matriz de titânio); nas imagens de microscopia óptica, estas fases possuem morfologias distintas. As partículas de TiC caracterizam-se por serem menos angulares e menos facetadas, quando comparadas às morfologias do seu estado inicial (pó), conforme apresentado na caracterização inicial (seção 5.1), nas imagens da figura 5.3. Este fenômeno deve-se ao fato de tais partículas iniciarem um

processo de esferoidização, devido à alta temperatura de sinterização (1400°C), pois morfologias mais próximas a esferas ou nódulos possuem menores energias interfaciais. (57-59)

Figura 5.11. Imagens obtidas por microscopia óptica (com menores aumentos) para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.

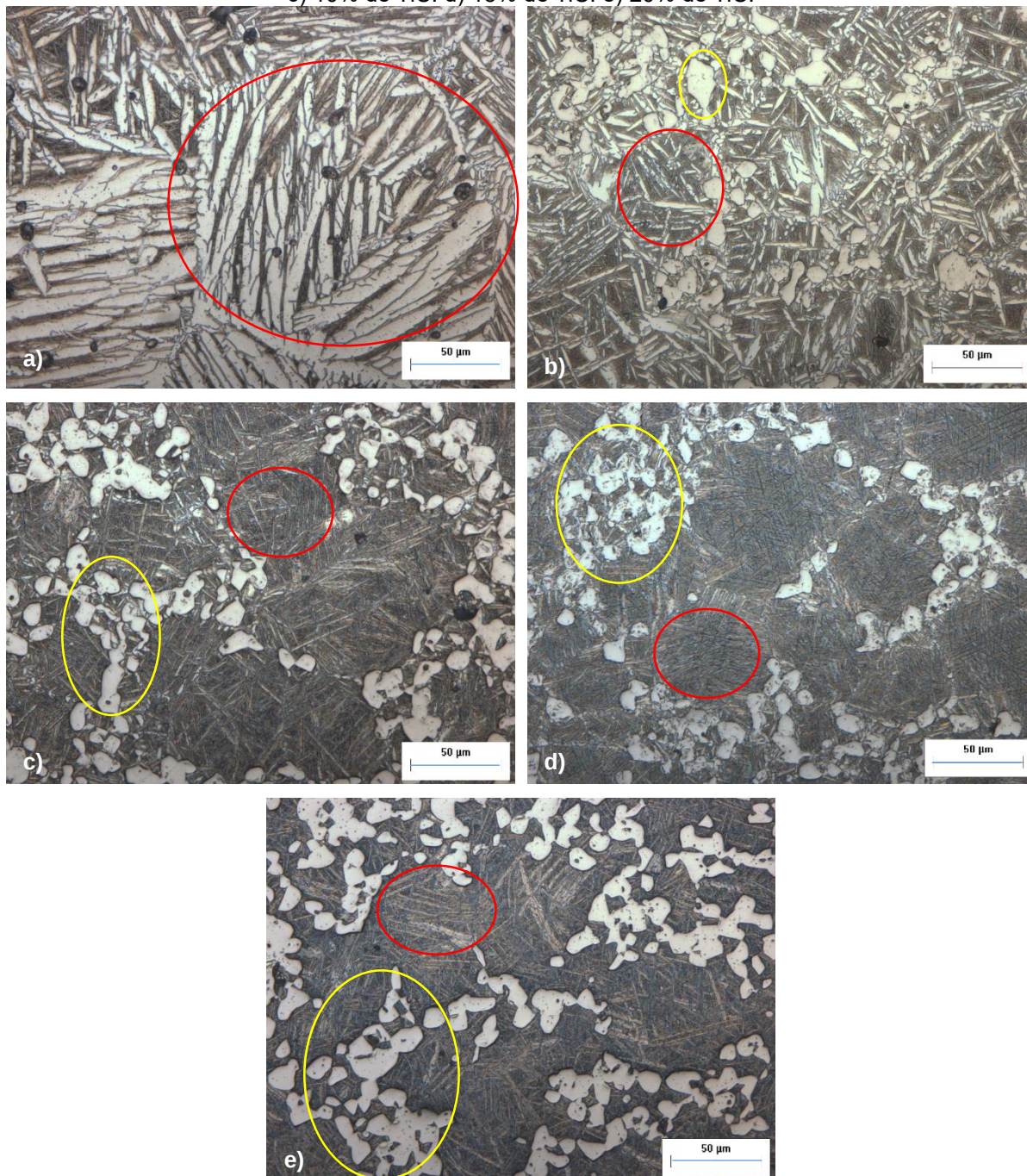


Fonte: o autor.

Durante as análises de difração de raios X (seção 5.2.4) observou-se uma diminuição acentuada da fase alfa (α) conforme aumentava-se a quantidade de TiC, enquanto que a fase beta (β) tende a ter pouca variação volumétrica, mesmo com adições de TiC. Ao observar os detalhamentos das imagens da figura 5.12, nas regiões de Widmanstätten (elipses vermelhas), a fase alfa (mais clara) tende a diminuir conforme aumenta-se o teor de TiC, isto pode ser observado na evolução microestrutural, seguindo o caminho da figura 5.12.a (0% de TiC) até a figura 5.12.e (20% de TiC).

Em contrapartida, no interior destas mesmas regiões, observa-se na figura 5.12 que a fase beta (mais escura) tende a aumentar a quantidade quando comparada à fase alfa. Inclusive pode-se verificar uma maior quantidade de fase beta (escura), do que da fase alfa (placas mais claras) para maiores quantidades de TiC (15 e 20%), o que está de acordo com os resultados da quantificação de fases expostos na tabela 5.4. Deste modo, além do reforço de TiC refinar as microestruturas de Widmanstätten, ele também proporciona uma restrição à nucleação e ao crescimento da fase alfa a partir do resfriamento do campo da fase beta, após a sinterização.

Figura 5.12. Imagens obtidas por microscopia óptica (com maiores aumentos) para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.



Fonte: o autor.

De modo geral, os resultados obtidos por microscopia óptica, que avaliaram as microestruturas e morfologias da matriz da liga de titânio Ti-13Nb-13Zr e do reforço de TiC são concordantes com outros trabalhos desenvolvidos para esta liga, outras ligas de titânio, bem como seus respectivos compósitos.

(2, 3, 8, 9, 17, 21, 28, 37, 39, 49, 55, 56, 63, 97-101)

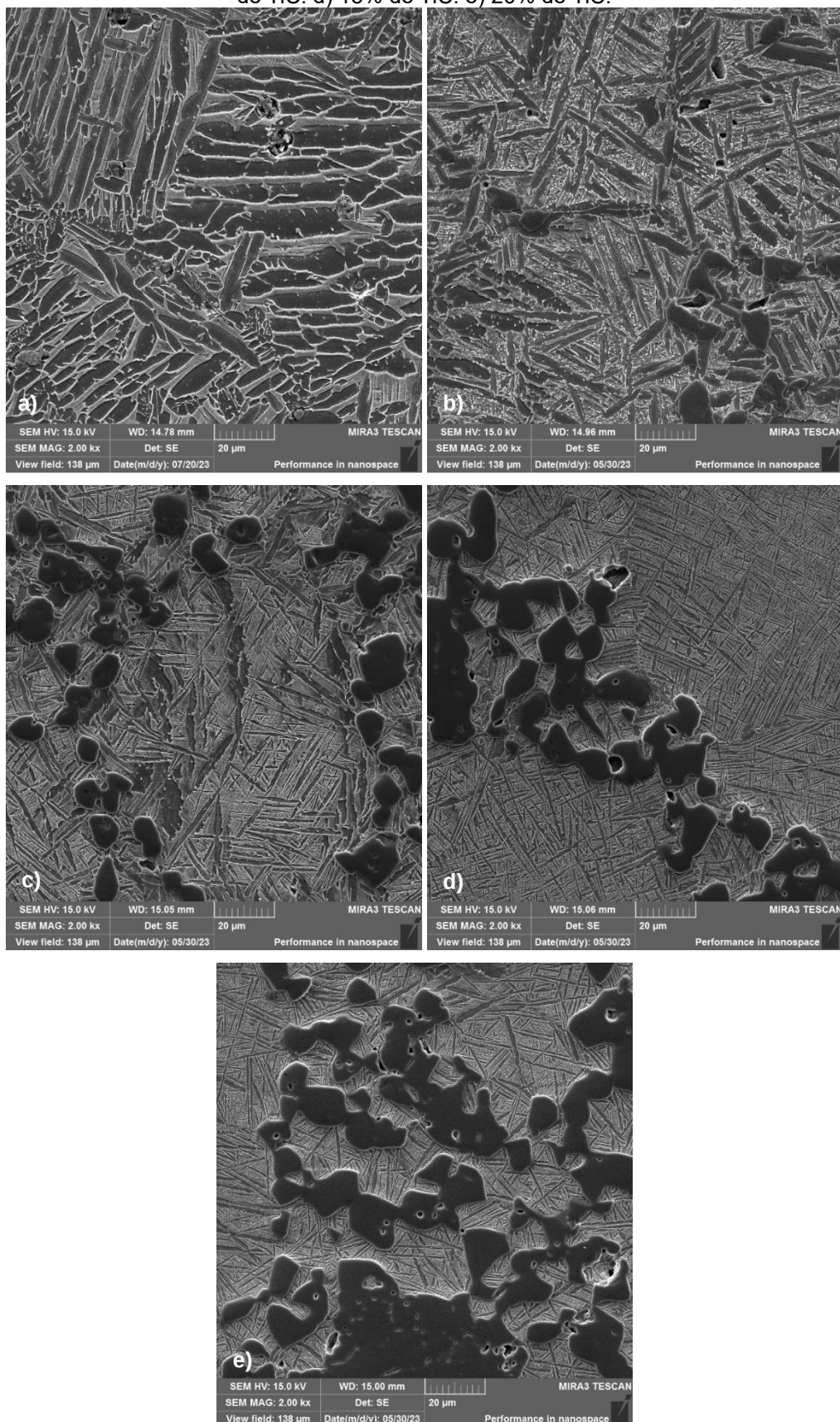
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos

Os resultados obtidos por meio da microscopia eletrônica de varredura permitiram um melhor detalhamento das microestruturas das amostras sinterizadas. Os resultados (elétrons secundários) da figura 5.13 são das amostras sinterizadas da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC (0% a 20%), sinterizados a 1400°C/1 hora. A imagem (a) refere-se à liga monolítica (sem TiC), a imagem (b) refere-se à 5% de TiC, imagem (c): 10% TiC, imagem (d): 15% TiC, e a imagem (e): compósito com quantidade de 20% de TiC.

As imagens da figura 5.13 apresentam um compilado geral destes compósitos, com o objetivo de comparar as microestruturas em razão das diferenças em suas composições e morfologias, deste modo, para a figura 5.13 foram selecionadas imagens com o mesmo aumento. Novamente, constata-se um refino microestrutural das placas de Widmanstätten da matriz da liga de titânio (Ti-13Nb-13Zr), conforme aumenta-se a quantidade do reforço do carboneto de titânio (TiC).

A microestrutura da matriz do tipo Widmanstätten, conforme descrita anteriormente, possui morfologia de grupos de placas quase paralelas e/ou entrelaçadas entre si, das fases alfa (α) e beta (β). Mesmo nas imagens obtidas por elétrons secundários, nota-se que a fase alfa (α) possui coloração mais escura, enquanto que a fase beta (β) possui um tom cinza mais claro; ao passo que para identificar as partículas de TiC utiliza-se do mesmo método abordado na seção de microscopia óptica, por meio de suas morfologias mais esferoidizadas e com superfícies curvadas.

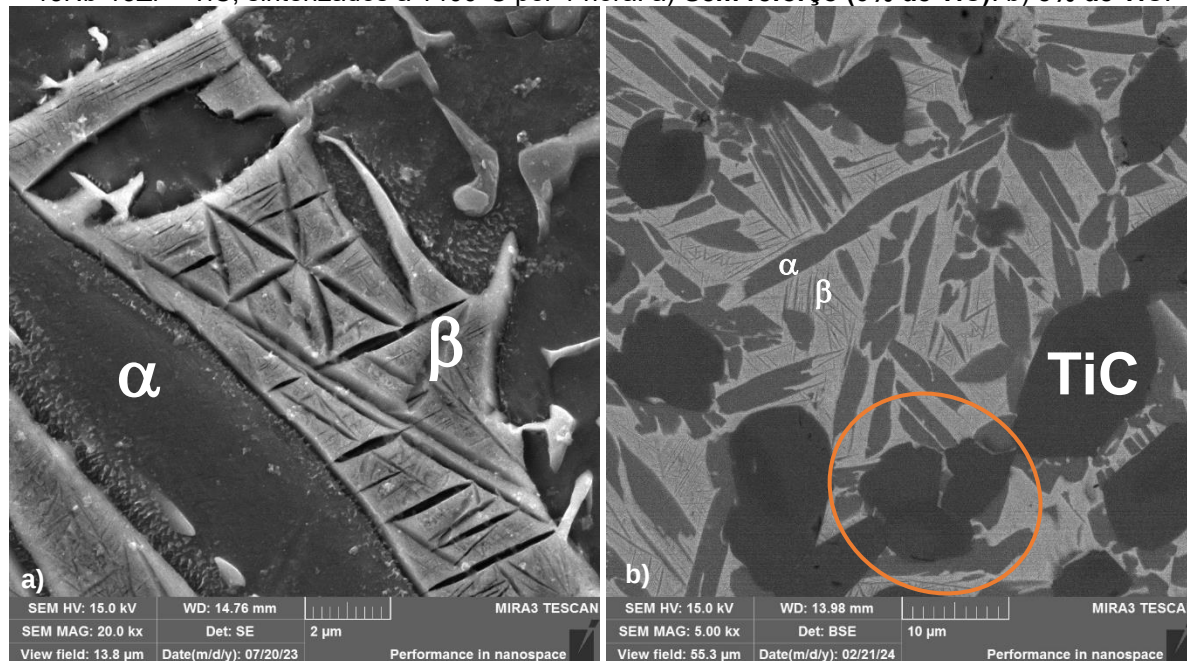
Figura 5.13. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.



Fonte: o autor.

Na figura 5.14, estão apresentadas as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr, sem reforço de TiC (5.14.a) e com 5% de TiC (5.14.b), nas imagens foram identificadas as fases da matriz ($\alpha + \beta$) e do reforço (TiC). A respeito das regiões marcadas com elipses laranjas, estas serão discutidas posteriormente.

Figura 5.14. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) **Sem reforço (0% de TiC)**. b) **5% de TiC**.



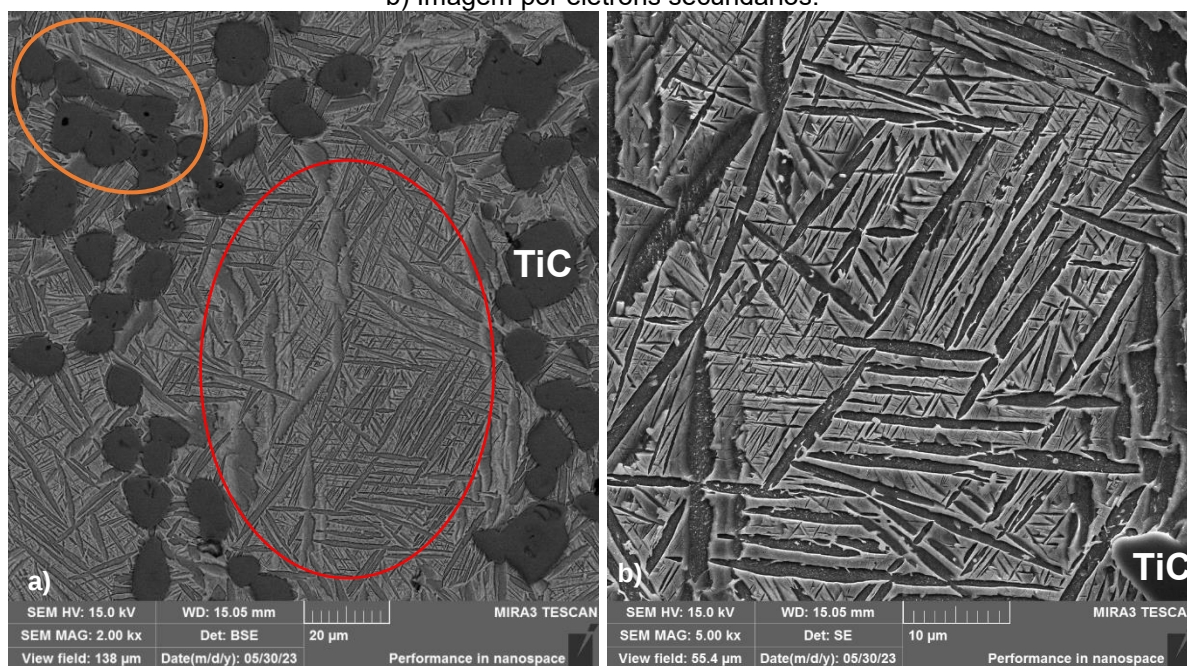
Fonte: o autor.

Na figura 5.14.a, para amostra da liga Ti-13Nb-13Zr sem reforço de TiC, pode-se observar que a fase alfa possui um relevo mais baixo comparado com a fase beta, possivelmente isto está relacionado a menor resistência ao desgaste da fase alfa (α), durante as etapas de lixamento e polimento. A fase alfa possui menor quantidade dos elementos de liga substitucionais: nióbio e zircônio, consequentemente tende a possuir menor resistência mecânica e resistência ao desgaste que a fase beta (β), a qual é mais rica em nióbio e zircônio, estas constatações foram melhor explanadas na caracterização por EDS (seção 5.2.7).

Na figura 5.14.b fica nítida a diferença de contrastes entre as fases presentes: carboneto de titânio (TiC) com coloração mais escura, pois é uma fase rica em carbono (baixo peso atômico); enquanto que a fase alfa (α) possui uma coloração cinza intermediária, pois é rica em titânio e possui certa concentração de zircônio e nióbio; já a fase beta (β) possui a coloração mais clara, visto que é uma fase rica nos elementos mais pesados como nióbio e zircônio.

A figura 5.15 apresenta as imagens obtidas por MEV para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC (1400°C/1 hora), a figura 5.15.a foi obtida por elétrons retroespalhados, enquanto que a figura 5.15.b foi obtida por elétrons secundários. Nesta figura, o carboneto de titânio (TiC) foi identificado nas duas imagens, tanto pelo seu contraste quanto por sua morfologia.

Figura 5.15. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga **Ti-13Nb-13Zr + 10% de TiC**, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Imagem por elétrons retroespalhados. b) Imagem por elétrons secundários.



Fonte: o autor.

Nas imagens da figura 5.15, observa-se a matriz típica da liga Ti-13Nb-13Zr caracterizada pelos feixes interconectados das fases alfa e beta (morfologia Widmanstätten), as quais estão no interior da elipse vermelha da figura 5.15.a, conforme citado anteriormente, a fase beta possui um tom de cinza mais claro. Com relação à figura 5.15.b, a imagem foi obtida por elétrons secundários, mesmo que de modo discreto, novamente pode-se observar que a fase alfa possui um relevo mais baixo comparado com a fase beta.

Na figura 5.16 estão apresentadas as imagens obtidas por elétrons retroespalhados para o compósito Ti-13Nb-13Zr + 15% TiC, com diferentes aumentos. Na figura 5.16.a, observa-se que os reforços de carboneto de titânio tendem a formar uma rede ao redor das regiões da matriz da liga de titânio. A figura 5.16.b foi selecionada devido a região desta imagem apresentar um ponto triplo (elipse azul

escura), o qual corresponde ao encontro de três grãos iniciais, que se formaram durante a sinterização e que correspondiam a fase beta, pois a sinterização ocorreu na temperatura de 1400°C, isto é, no campo da fase beta.

Figura 5.16. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga **Ti-13Nb-13Zr + 15% de TiC**, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Imagem por elétrons retroespalhados. b) Imagem por elétrons retroespalhados (detalhe – ponto triplo).



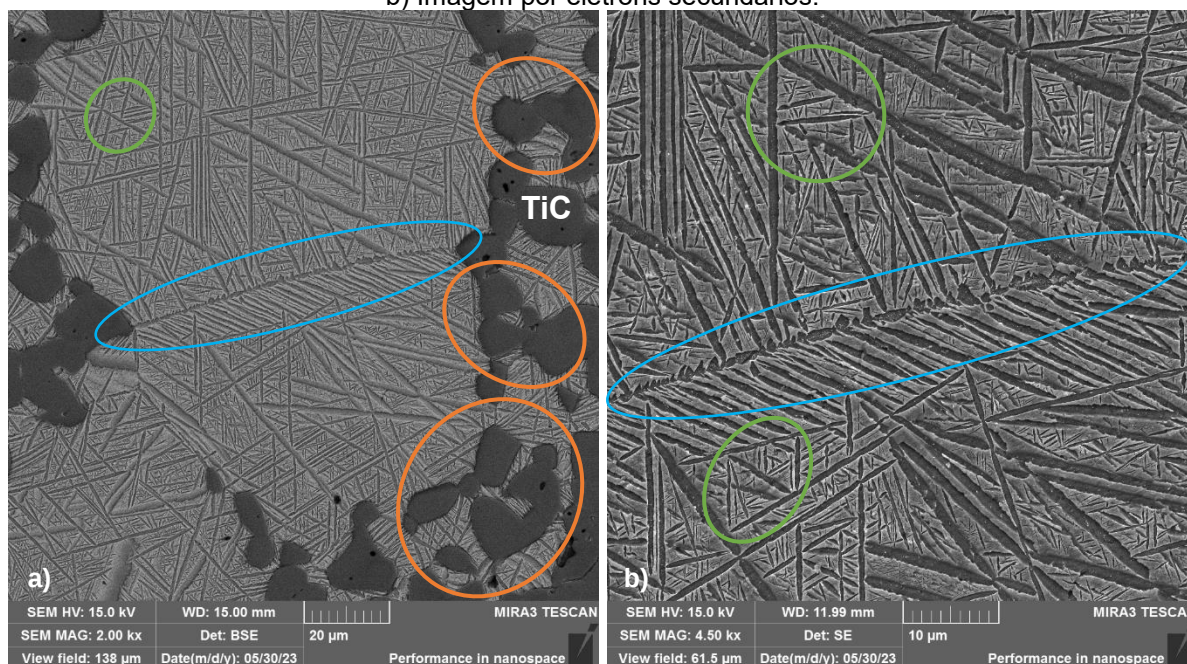
Fonte: o autor.

Durante o resfriamento das ligas de titânio, ocorre a transformação alotrópica da liga, da qual a estrutura cristalina CCC (fase beta) transforma-se na estrutura cristalina HC (fase alfa). Esta transformação de fases é controlada pela difusão, nucleação e crescimento da nova fase, a partir de sítios heterogêneos pela matriz do material. As principais regiões que propiciam a formação de fase alfa são contornos de grãos, pontos triplos e interfaces entre as diferentes fases, pois são regiões de alta energia. As principais morfologias da fase alfa formada são do tipo placas paralelas primárias (elipses azuis claras), que se nucleiam a partir dos contornos de grãos, partículas serrilhadas ou dentes de serra; e alotriomorfos nos pontos triplos (elipse azul escura) e em alguns contornos de grãos. (1-3, 8, 11, 14, 52, 92, 93, 107, 117, 122, 123)

Na figura 5.17 estão apresentadas imagens obtidas por MEV do compósito de Ti-13Nb-13Zr + 20% TiC, as imagens foram construídas por elétrons retroespalhados (5.17.a) e por elétrons secundários (5.17.b). Nestas imagens pode-se observar o

contorno de grãos da fase beta que originou a fase alfa nas morfologias do tipo partículas serrilhadas e placas laterais primárias, as quais estão destacadas pelas elipses azuis claras. (1-3, 8, 11, 14, 52, 92, 93, 107, 117, 122, 123)

Figura 5.17. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos da liga **Ti-13Nb-13Zr + 20% de TiC**, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Imagem por elétrons retroespalhados. b) Imagem por elétrons secundários.



Fonte: o autor.

Nas análises das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, também constata-se a presença de placas laterais secundárias, as quais podem nuclear a partir dos alotriomorfos ou até mesmo das placas laterais primárias. Bem como novas placas laterais podem ser nucleadas a partir das placas secundárias e assim sucessivamente, caracterizando a formação da microestrutura do tipo Widmanstätten, as placas laterais secundárias estão identificadas pelas elipses verdes nas figuras 5.17.a e 5.17.b. (1-3, 8, 11, 14, 52, 92, 93, 107, 117, 122, 123)

Outro mecanismo/fenômeno observado nos resultados de microscopia eletrônica de varredura foi o empescoçamento ou início do coalescimento de partículas de carboneto de titânio (TiC), os quais estão identificados pelas elipses laranjas nas figuras 5.14.b, 5.15.a, 5.16.a, 5.16.b 5.17.a. O fenômeno de empescoçamento ocorre devido ao coalescimento de partículas durante os processos de ativação térmica durante a sinterização, neste caso, ocorre difusão dos átomos nas superfícies das partículas e em seguida, a difusão dos átomos dos volumes das

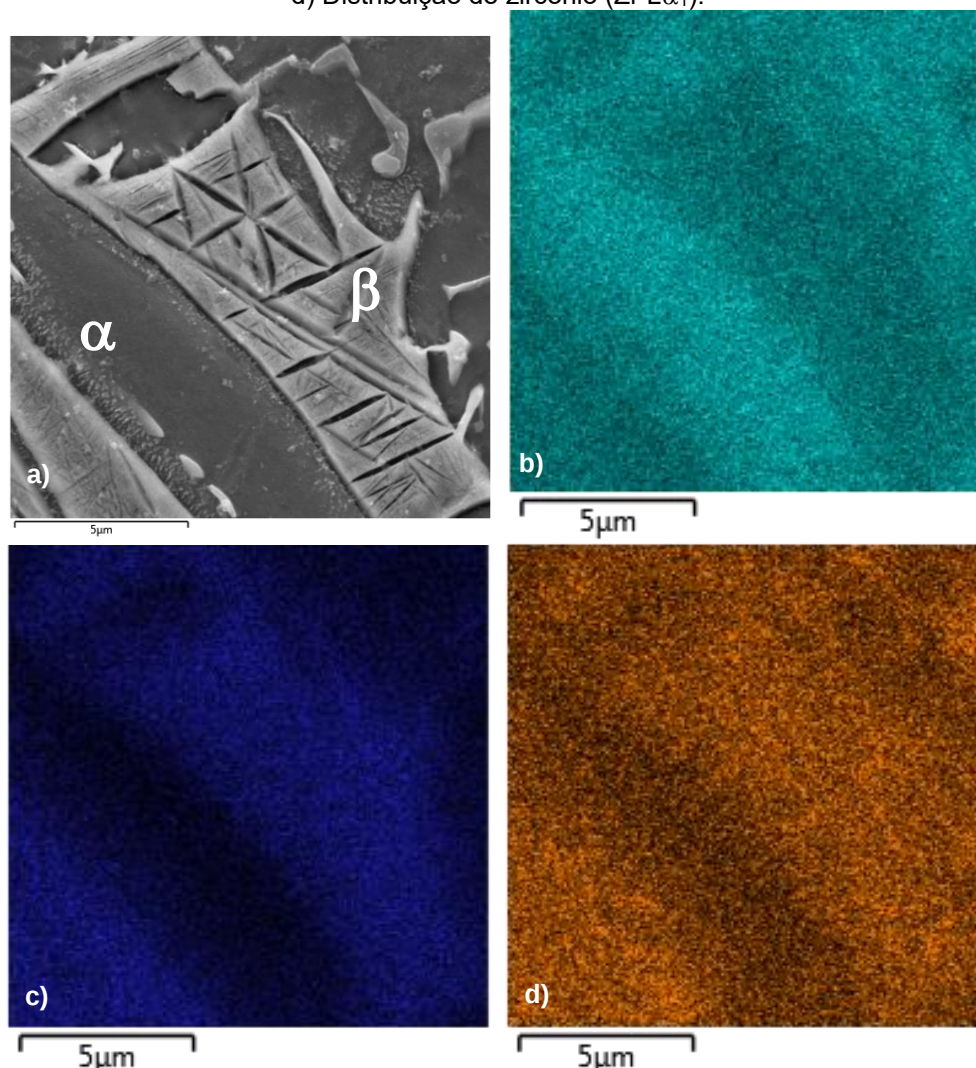
partículas para aumentar esta espessura da junção. Como as partículas de carboneto de titânio são rígidas, duras e frágeis, não se espera um fluxo plástico nesta sinterização. Todavia, esta fase da sinterização é intermediária e não há uma alta eficiência na sinterização entre as partículas de carboneto de titânio na faixa de temperaturas de 1200-1400°C. (17, 28, 57-59)

Estudos sugerem que uma faixa de temperaturas efetiva para sinterização de carboneto de titânio (TiC) seria de 1700-2000°C, levando em consideração processamentos por sinterização avançados tais como sinterização a plasma e métodos sem pressão com pós submicrométricos sintetizados. Sendo que para processos de sinterização convencionais a temperatura seria de 2300°C, a qual poderia diminuir para 2100°C com adição de boro. Uma informação relevante é que a temperatura de fusão do TiC é de 3160°C, isto significa que sinterizações com tecnologia mais avançadas necessitam de 0,53 a 0,63 de temperatura homóloga, enquanto que uma sinterização convencional necessitaria de 0,66 a 0,73. Contudo, a sinterização utilizada no presente trabalho teve como patamar máximo de 1400°C, a qual representa apenas 0,44 da temperatura de fusão do carboneto de titânio. (17, 28, 57-59)

5.2.7 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

Os resultados de microanálise química foram obtidos por detector de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios X), o qual está acoplado no FEG. O EDS permite uma microanálise química, porém esta caracterização é semiquantitativa e seu resultado depende dos elementos químicos selecionados durante a análise. O EDS foi realizado em regiões específicas das amostras, com o objetivo de avaliar a partição dos elementos de liga nas fases presentes e possíveis segregações/difusões durante os processos termicamente ativados durante a sinterização. A figura 5.18 apresenta os mapas gerados pelos sinais do EDS para amostra da liga Ti-13Nb-13Zr sem adição do reforço de TiC.

Figura 5.18. Mapeamento realizado por EDS para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC.
a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti $K\alpha_1$). c) Distribuição de nióbio (Nb $L\alpha_1$).
d) Distribuição de zircônio (Zr $L\alpha_1$).



Fonte: o autor.

A figura 5.18.a apresenta a imagem obtida por MEV da região analisada por EDS, enquanto que a figura 5.18.b apresenta a distribuição do titânio, em azul claro, nas fases alfa (α) e beta (β), pode-se verificar que a maior quantidade de titânio está na fase alfa, de estrutura cristalina hexagonal compacta. Conforme abordado na literatura científica, bem como apontada na caracterização por microscopia eletrônica de varredura (seção 5.2.6), o elemento de liga nióbio (figura 5.18.c), em azul escuro, tem uma grande solubilidade na fase beta (estrutura cristalina CCC), deste modo sua maior concentração encontra-se nesta fase. Este resultado era esperado, pois o nióbio é um elemento estabilizador da fase beta (β). (1-4, 8, 10, 95, 101, 105, 111)

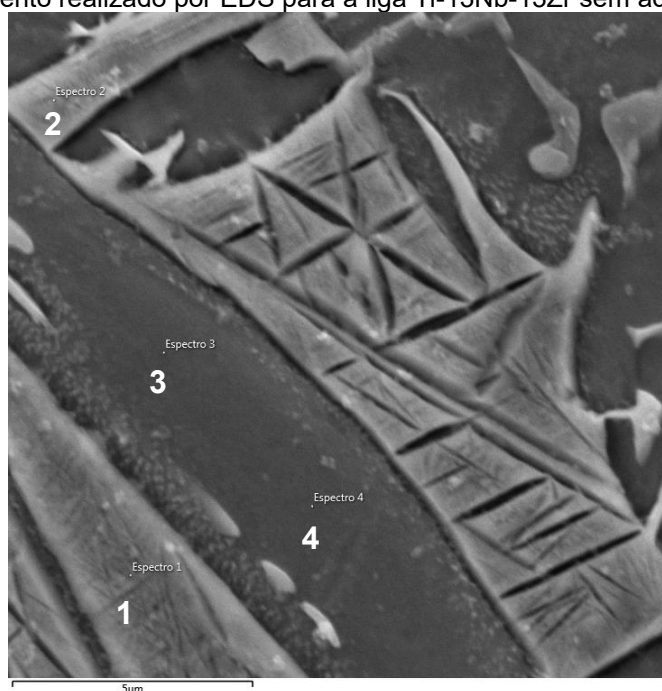
O elemento de liga zircônio (cor laranja), que está com sua distribuição apresentada na figura 5.18.d, tende a ter uma partição maior na fase beta do que na

fase alfa, porém esta diferença é mais discreta quando comparada ao elemento nióbio. Isto ocorre porque o zircônio tende a particionar mais para a fase beta, quando o nióbio está presente na composição química da liga, mesmo o zircônio sendo considerado um elemento neutro por determinados autores.

(1-4, 8, 10, 95, 101, 105, 111)

Com o objetivo de complementar esta caracterização, foi realizada a análise por pontos no EDS. A figura 5.19 apresenta a região e os pontos selecionados para a amostra de Ti-13Nb-13Zr sem reforço de carboneto de titânio (TiC).

Figura 5.19. Mapeamento realizado por EDS para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC.



Fonte: o autor.

Para esta análise foram selecionados dois pontos na fase alfa (3 e 4) e dois pontos na fase beta (1 e 2), conforme marcados na figura 5.19. Na tabela 5.5 estão apresentados estes resultados para as composições químicas pontuais obtidas por EDS para a amostra de Ti-13Nb-13Zr + 0% TiC. Todavia, deve-se salientar que os resultados obtidos por EDS pontual referem-se a um determinado volume da amostra.

TABELA 5.5 Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC.

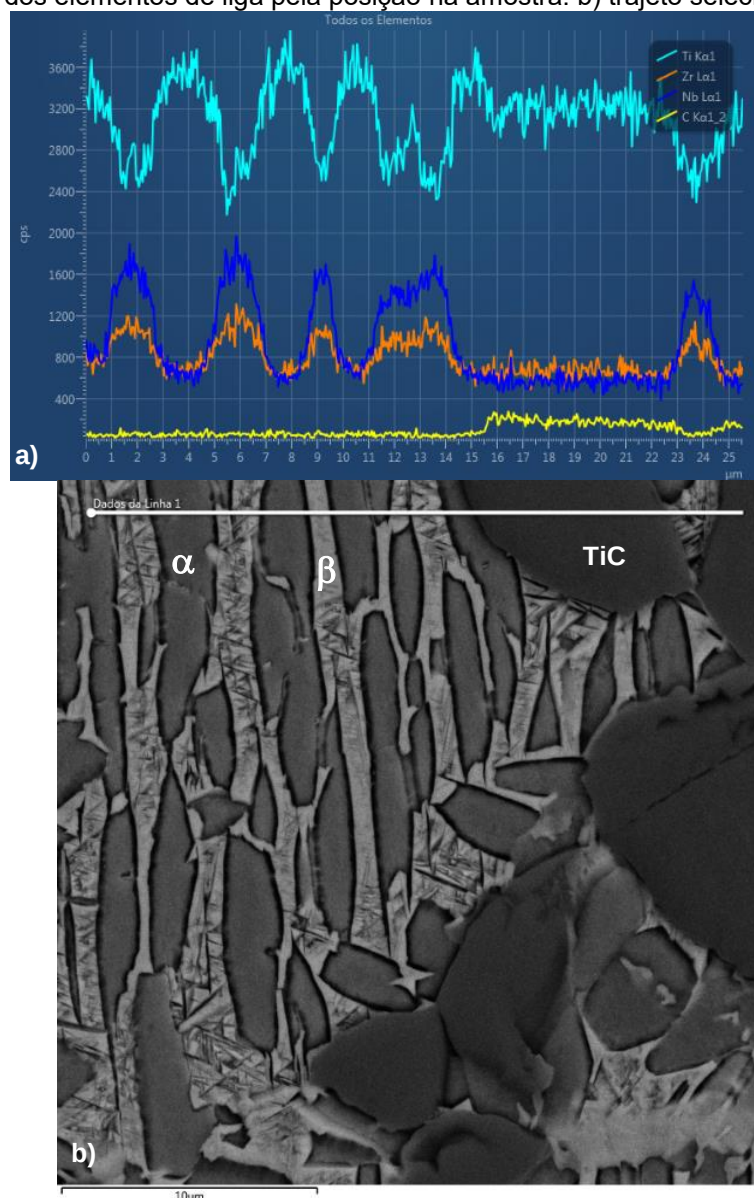
Fases – Ti-13Nb-13Zr + 0% TiC					
Elementos de Liga	Fase Beta (β) Ponto 1	Fase Beta (β) Ponto 2	Fase Alfa (α) Ponto 3	Fase Alfa (α) Ponto 4	Coeficiente de Partição (α/β)
Titânio (Ti)	58,89%	68,08%	83,22%	84,56%	1,32
Zircônio (Zr)	18,16%	15,25%	12,43%	11,15%	0,71
Nióbio (Nb)	22,95%	16,67%	4,35%	4,29%	0,22

Fonte: o autor.

Para efeito comparativo foi realizado o cálculo do coeficiente de partição (α/β), para este caso, se o valor obtido for maior que 1, o elemento tem maior concentração na fase alfa (α); enquanto que se o valor do coeficiente de partição for menor que 1, o elemento possui maior concentração na fase beta (β). Por meio da análise semiquantitativa por EDS pontual, novamente observa-se a tendência do elemento nióbio estar mais particionado para a fase beta (β), enquanto que sua concentração na fase alfa (4-5%), possui porcentagem com uma ordem de grandeza menor do que na fase beta (16-23%). Conforme apontado anteriormente, o elemento zircônio possui também um maior particionamento na fase beta (15-18%), porém possui uma quantidade considerável na fase alfa (11-12%). Logicamente, o elemento titânio tende a possuir uma maior partição na fase alfa (α), pois na temperatura ambiente o titânio possui a estrutura cristalina hexagonal compacta. Estes resultados obtidos estão condizentes com outros trabalhos da literatura científica. (1-4, 8, 10, 95, 101, 105, 111)

A figura 5.20 apresenta a análise de EDS por varredura linear para a amostra do compósito de Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC. A análise por EDS linear permite avaliar a variação dos elementos de liga nas interfaces entre as fases presentes no material, deste modo, o trajeto que foi selecionado passa pela região da matriz que contém as fases alfa e beta, até atingir as partículas do reforço de TiC, conforme a identificação das fases na figura 5.20.

Figura 5.20. Análise de EDS, varredura por linha na amostra de Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC. a) gráfico da variação do sinal dos elementos de liga pela posição na amostra. b) trajeto selecionado na amostra.



Fonte: o autor.

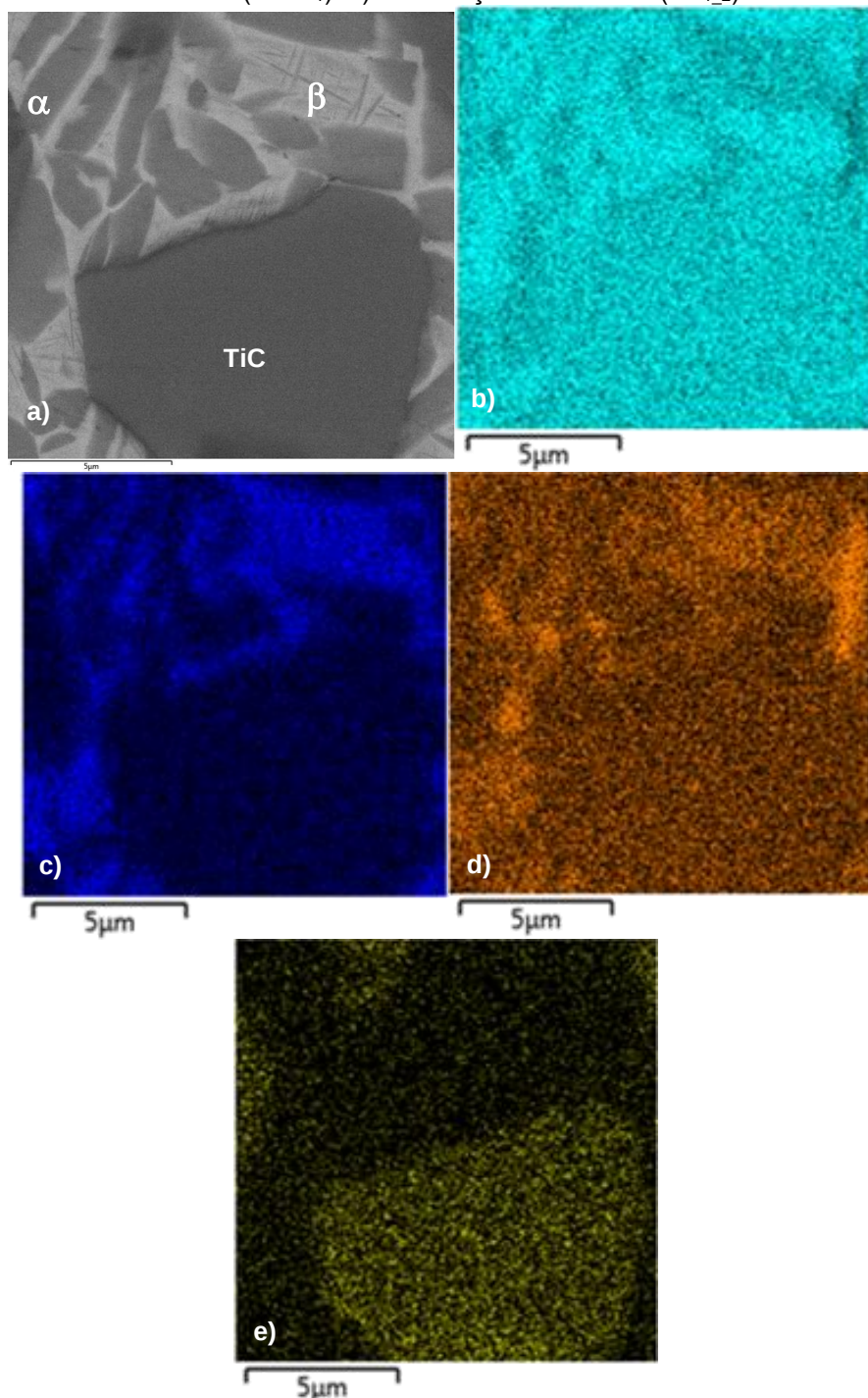
Na figura 5.20.a está apresentado o gráfico da variação dos sinais dos elementos de liga pela posição da linha no trajeto pela amostra, conforme a linha marcada na imagem da figura 5.20.b. Foram mantidas as cores dos elementos: titânio (azul claro), zircônio (laranja), nióbio (azul escuro) e carbono (em amarelo). Para os elementos químicos presentes na matriz, novamente obteve-se maiores quantidades de nióbio e zircônio na fase beta, enquanto que o elemento titânio prevalece na fase alfa.

Conforme esperado, nas partículas de carboneto de titânio (TiC), foram obtidos sinais relativamente altos para o titânio e o elemento carbono também foi detectado,

porém seu sinal é baixo devido a sua menor quantidade em massa, bem como seu baixo peso atômico, o que resulta em um menor retorno do sinal para o detector de EDS.

A próxima análise realizada foi do compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC, a figura 5.21 apresenta o mapeamento de EDS da distribuição de elementos de liga pelas fases deste compósito.

Figura 5.21. Mapeamento realizado por EDS para a liga Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti $K\alpha_1$). c) Distribuição de nióbio (Nb $L\alpha_1$). d) Distribuição de zircônio (Zr $L\alpha_1$). e) Distribuição de carbono ($K\alpha_{1,2}$).



Fonte: o autor.

A figura 5.21.a apresenta a imagem obtida por MEV da região analisada para o compósito de Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC. Conforme apresentado na figura 5.21.b, o elemento titânio (azul claro) apresenta uma ampla distribuição em todas as fases do

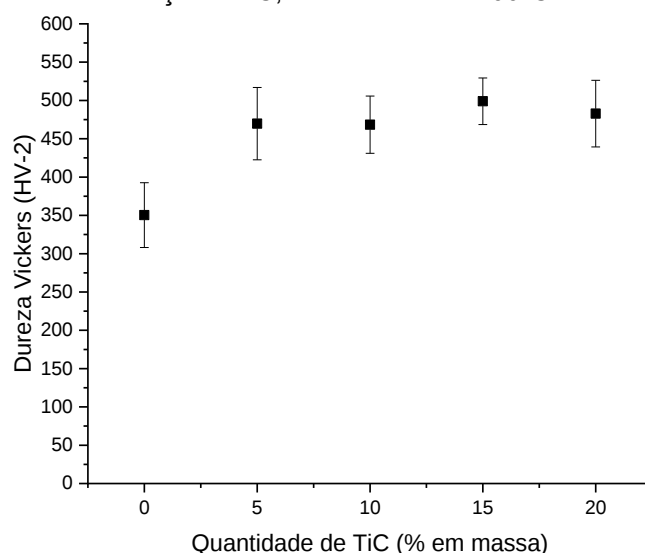
material compósito (α , β e TiC). O elemento de liga nióbio (azul escuro), conforme a figura 5.21.c, apresenta forte partição nas regiões que contém fase beta. Enquanto que o elemento zircônio (laranja) apresenta distribuição tanto na fase alfa, quanto na fase beta, com predominância na fase beta, conforme apresentado na figura 5.21.d. Na figura 5.21.e está demonstrada a distribuição do elemento carbono (amarelo), o qual logicamente prevalece na região que contém partículas de carboneto de titânio (TiC).

Como a caracterização por EDS atinge um determinado volume do material e não somente a superfície, é possível observar a detecção do elemento carbono em regiões onde não tem superficialmente a presença de TiC, conforme mostrado na figura 5.21.e, isto se deve a possível presença de partículas de TiC em regiões abaixo da superfície de análise.

5.2.8 Dureza Vickers

Além da combinação de características como morfologia e distribuição de reforço, baixa porosidade, alta densificação dos compósitos, é de suma importância avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz metálica de titânio. A figura 5.22 apresenta os resultados de dureza Vickers (HV-2) para as amostras sinterizadas a 1400°C (1 hora), com as composições de 0% a 20% de carboneto de titânio.

Figura 5.22. Resultados de dureza Vickers para as amostras de compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizadas a 1400°C.



Fonte: o autor.

A partir dos resultados de dureza Vickers (HV-2), observa-se que a dureza aumenta com a inclusão do reforço de carboneto de titânio. Isto era esperado, conforme têm-se a disparidade dos valores de dureza e módulo elástico para a matriz de titânio (tabela 3.1), quando comparados aos maiores valores de módulo elástico para os reforços cerâmicos (tabela 3.2). Sendo que o módulo elástico para o TiC (440-460GPa) é aproximadamente uma ordem de grandeza superior ao módulo elástico da matriz da liga Ti-13Nb-13Zr (45-84GPa). O valor de dureza Vickers para amostra monolítica da liga Ti-13Nb-13Zr foi de 350 ± 42 HV, resultado que está condizente com a literatura científica, conforme apresentado na tabela 3.1. (1-3, 8, 17, 28, 37, 39, 55, 56, 67, 74, 95)

A inclusão de 5% do reforço carboneto de titânio (TiC) em massa, resultou em um aumento significativo na dureza Vickers para 470 ± 47 HV, que equivale a um aumento de 34%, superando a maioria das matrizes das ligas convencionais de titânio, listadas na tabela 3.1. Prosseguindo com o aumento do reforço de TiC, com a inclusão de 10% em massa, a dureza atinge o patamar de 468 ± 37 HV, valor próximo da amostra anterior. Estes valores apresentados são altos para a dureza de materiais compósitos de matriz de titânio, além de possuírem todas aquelas outras vantagens, tais como distribuição mais uniforme do reforço (análises por microscopias – seções 5.2.5, 5.2.6 e 5.2.7) e alta densidade relativa (caracterização física, seção 5.2.1).

Aumentos nas quantidades de carboneto de titânio (TiC) para 15% e 20% em massa, proporcionam valores de dureza de 499 ± 30 HV e 483 ± 43 HV, respectivamente; valores que aumentam a dureza na faixa de 38-42%. Estes valores mais altos são muito significativos, contudo estes valores podem estar atrelados aos aglomerados de TiC, os quais aumentam o nível de heterogeneidade do material, deste modo, parte dos resultados pode estar relacionada às endentações nas regiões destes aglomerados. Os resultados de dureza Vickers foram tratados mediante análise estatística de Tukey (131), os resultados estão apresentados na tabela 5.6.

TABELA 5.6. Teste de diferenças estatísticas de Tukey para os resultados de dureza Vickers para as amostras de compósitos de Ti-13Nb-13Zr + TiC.

Composição de TiC	Média	Desvio Padrão	Agrupamento
0%	350	42	A
5%	470	47	B
10%	468	37	B
15%	499	30	B
20%	483	43	B

Fonte: o autor.

Por meio da análise estatística de Tukey (131), propõe-se que os resultados para a dureza Vickers (HV-2) sejam separados em dois grupos, o nível de significância foi de 95%. O grupo A designa apenas a condição monolítica, sem adição de reforço de TiC e conforme apontado, apresentou um menor resultado para dureza Vickers (350 ± 42 HV). Enquanto que o grupo B designa todas as composições contendo o reforço de TiC (5% a 20%, em massa), deste modo conclui-se que maiores adições de TiC, nestes compósitos não apresentam um aumento significativo na dureza Vickers, visto que a faixa de resultados compreende de 470 a 500 HV-2.

Outras desvantagens em se adicionar grandes quantidades de reforço são: a diminuição da ductilidade, da tenacidade e da tenacidade a fratura, pois forma-se uma rede de carbonetos pelo material, que possivelmente se tornará caminho preferencial para trincas; bem como tende a diminuir a densificação do material, conforme apontado na tabela 5.2. (17, 21-39, 43)

5.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS E PERFILOMETRIA

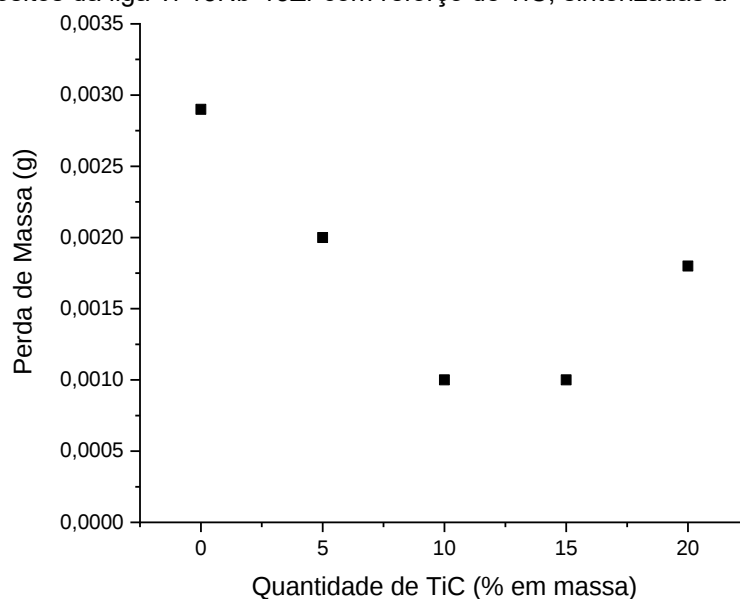
5.3.1 Ensaios Tribológicos – Esfera no Disco

A liga de titânio Ti-13Nb-13Zr é amplamente utilizada em bioimplantes e próteses, devido ao seu baixo módulo elástico (45 a 84GPa), todavia esta liga tende a sofrer degradação mecânica e mecanoquímica após longo tempo de utilização no corpo humano. Deste modo, os compósitos de Ti-13Nb-13Zr + TiC foram avaliados em termos de sua engenharia de superfície, por meio do ensaio mecânico/dinâmico de tribologia, do tipo esfera no disco (norma ASTM G-99-17) (73). A esfera utilizada foi de metal duro (WC-Co – 6mm), os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, com carga de 5N, o raio do trajeto foi de 2mm, com velocidade de rotação de 5cm/s e a distância percorrida foi de 100m.

(7, 45, 66, 67, 69-71, 73, 74, 106, 110, 111)

As massas das amostras foram mensuradas antes e após estes ensaios. A figura 5.23 apresenta o gráfico com os resultados de perda de massa após a realização dos ensaios tribológicos para a amostra monolítica e para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC.

Figura 5.23. Resultados de perda de massa após ensaios tribológicos para as amostras de compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizadas a 1400°C.



Fonte: o autor.

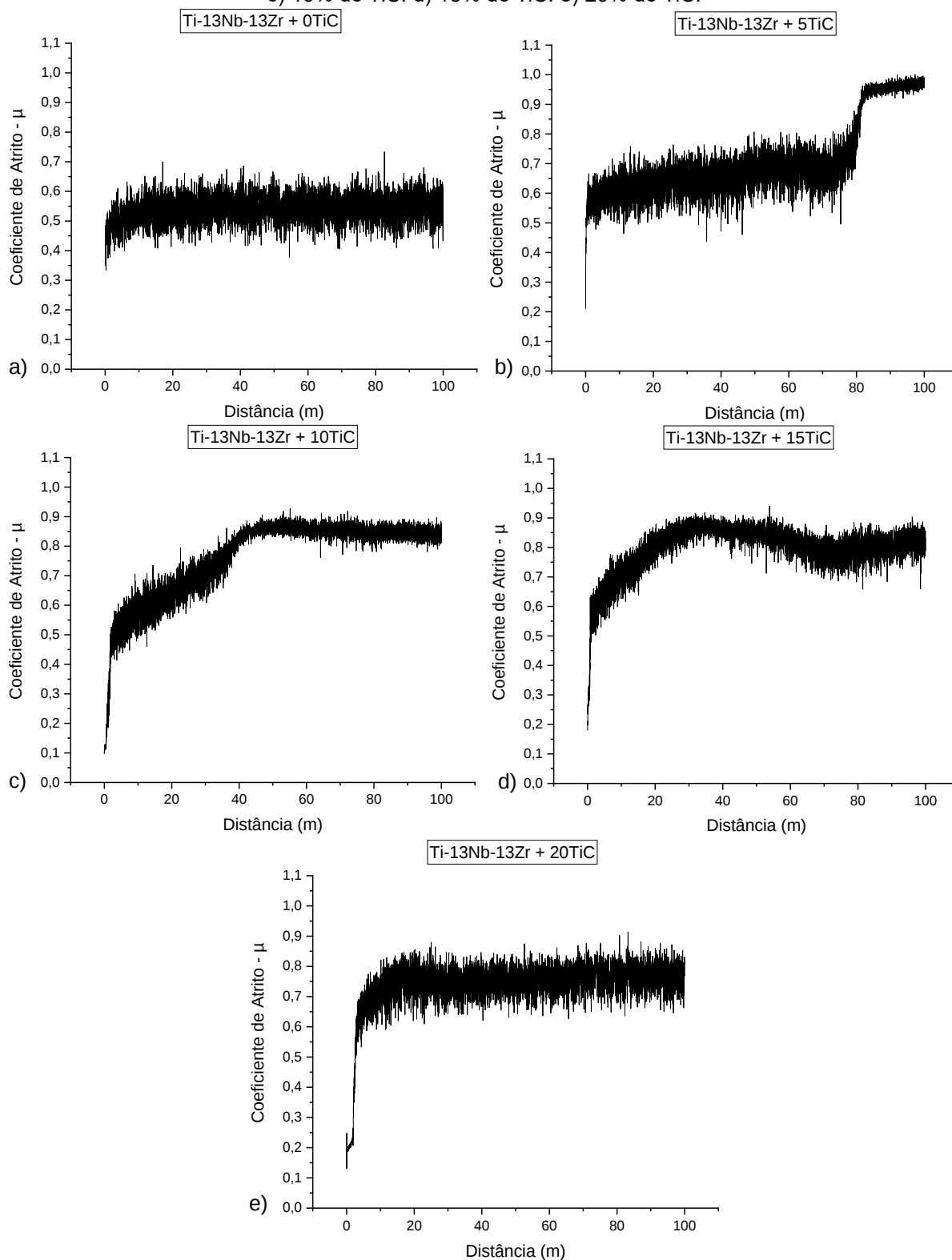
Conforme os resultados apresentados na figura 5.23, para a amostra da liga monolítica Ti-13Nb-13Zr (sem adição de TiC), a perda de massa foi a mais acentuada em comparação aos materiais compósitos (com adição de TiC). Com as adições do reforço de carboneto de titânio, o qual é uma fase mais dura e mais resistente ao desgaste, verifica-se que a perda de massa dos materiais diminuem, os melhores resultados foram obtidos para as composições de 10% e 15% de TiC.

(7, 17, 28, 43, 69-71, 73, 74, 106, 110, 111)

Todavia, para a composição contendo 20% de TiC, ocorreu um aumento na perda de massa, algumas suposições foram feitas a partir destes resultados preliminares. A primeira seria que para uma grande quantidade de TiC, as partículas desta fase tendem a se desprender da matriz durante o esforço tribológico. Outra, seria a possibilidade da formação de camadas de óxidos, porém esta oxidação aumentaria a quantidade de massa e não poderia ser considerada como perda; contudo, estas camadas de óxidos fragilizados e possivelmente acopladas nas partículas dos carbonetos, tenderiam a ser arrancados da superfície do compósito. Deste modo, foram realizadas caracterizações complementares aos ensaios tribológicos, tais como análise morfológica das superfícies desgastadas (seção 5.3.2) no microscópio eletrônico de varredura, microanálise química por EDS (seção 5.3.2) e perfilometria a laser (seção 5.3.3). (7, 17, 28, 43, 69-71, 73, 74, 106, 110, 111)

Os resultados para os ensaios de tribologia do tipo esfera no disco, para as amostras da liga monolítica e para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C/1 hora, estão apresentados nos gráficos da figura 5.24. Os gráficos apresentam os coeficientes de atrito (μ), pela distância percorrida em metros, durante o desgaste causado pela esfera de metal duro (WC-Co).

Figura 5.24. Resultados para os ensaios tribológicos do tipo esfera no disco para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.



Fonte: o autor.

De acordo com os resultados apresentados nos gráficos da figura 5.24, de forma geral, os coeficientes de atrito aumentam de acordo com a inclusão do reforço

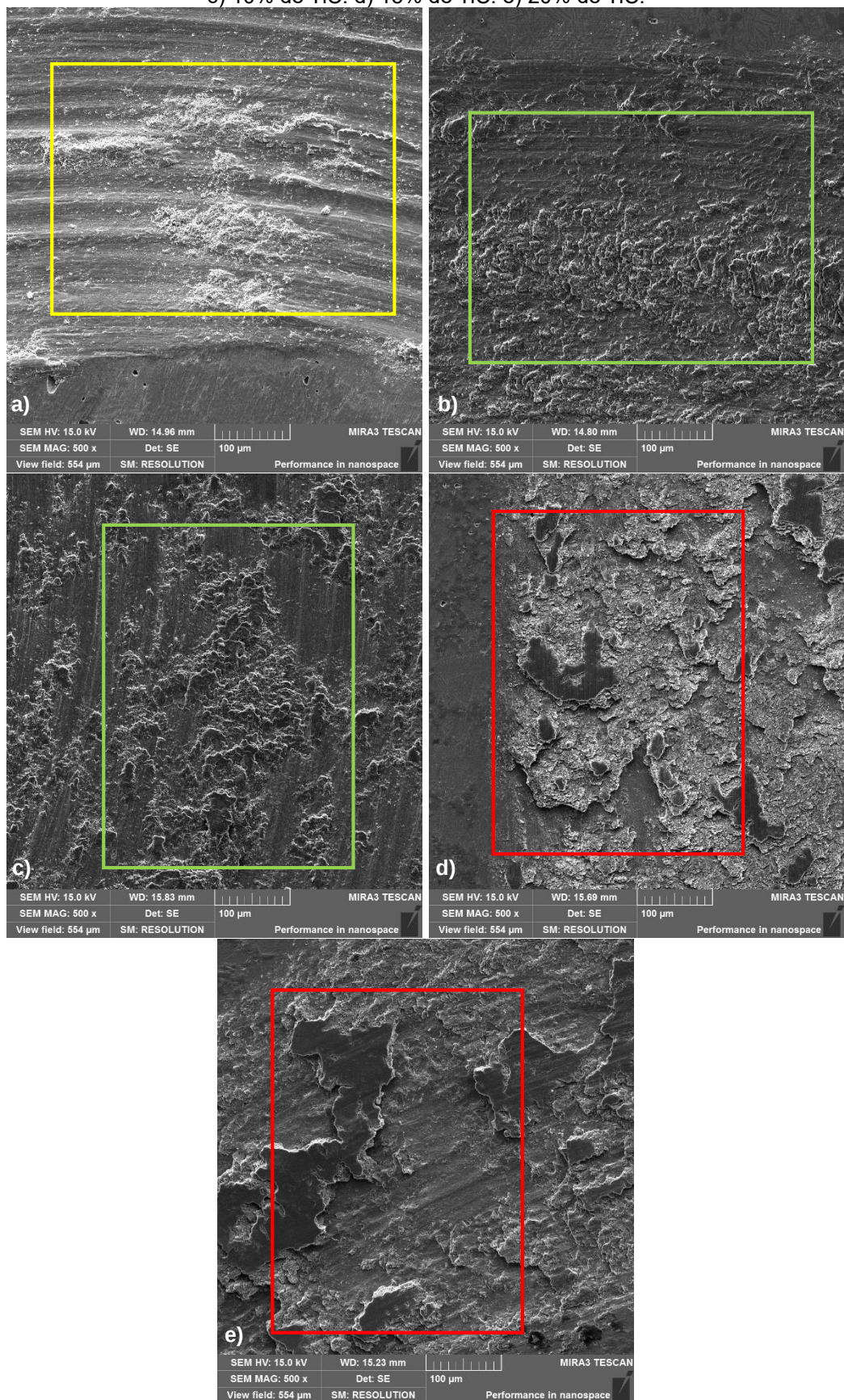
de carboneto de titânio; porém, no início dos testes, os coeficientes de atrito dos compósitos (figuras 5.24.b a 5.24.e) apresentam valores menores do que quando comparados aos valores da liga monolítica Ti-13Nb-13Zr (figura 5.24.a). Quando trata-se de desgastes dos tipos abrasivo, adesivo ou fadiga superficial, para as matrizes que possuam partículas duras que ocupam grandes áreas da região de contato, a tendência é que o coeficiente de atrito diminua. Contudo, as partículas grandes podem estar colapsando e sendo arrancadas da matriz durante os ensaios de tribologia, o que causa aberturas (buracos) e falhas na matriz metálica, que aumentam a rugosidade/irregularidade da superfície do material e consequentemente o coeficiente de atrito também aumenta. (147)

Possivelmente, as amostras de compósitos contendo 5%, 10% e 15% de TiC (figuras 5.24.b, 5.24.c e 5.24.d), também ocorre desgaste por adesão, pois ocorre uma variação do coeficiente de atrito durante o ensaio tribológico. Este tipo de desgaste é severo pois, na matriz da liga Ti-13Nb-13Zr, devido à sua baixa resistência tribológica, ocorrem a formação de sulcos e riscos com certa facilidade. Estes fenômenos podem ser observados nas figuras 5.25.b e 5.25.c (análises morfológicas). Conforme apontado anteriormente, outro possível mecanismo atuante em paralelo é a oxidação, pois em determinadas situações, metais e ligas que formam determinados óxidos tendem a apresentar maiores valores de coeficiente de atrito. (6, 7, 17, 21, 26, 28, 36, 37, 69, 70, 137, 138, 147)

5.3.2 Análise Morfológica das Superfícies Desgastas

A figura 5.25 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, pelo método de elétrons secundários para analisar as morfologias das superfícies ensaiadas, referentes às amostras da liga monolítica (figura 5.25.a) de Ti-13Nb-13Zr e dos compósitos (figuras 5.25.b até 5.25.e) com adição do reforço de TiC.

Figura 5.25. Análises de fractografia obtidas por MEV, após ensaios tribológicos, dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.



Fonte: o autor.

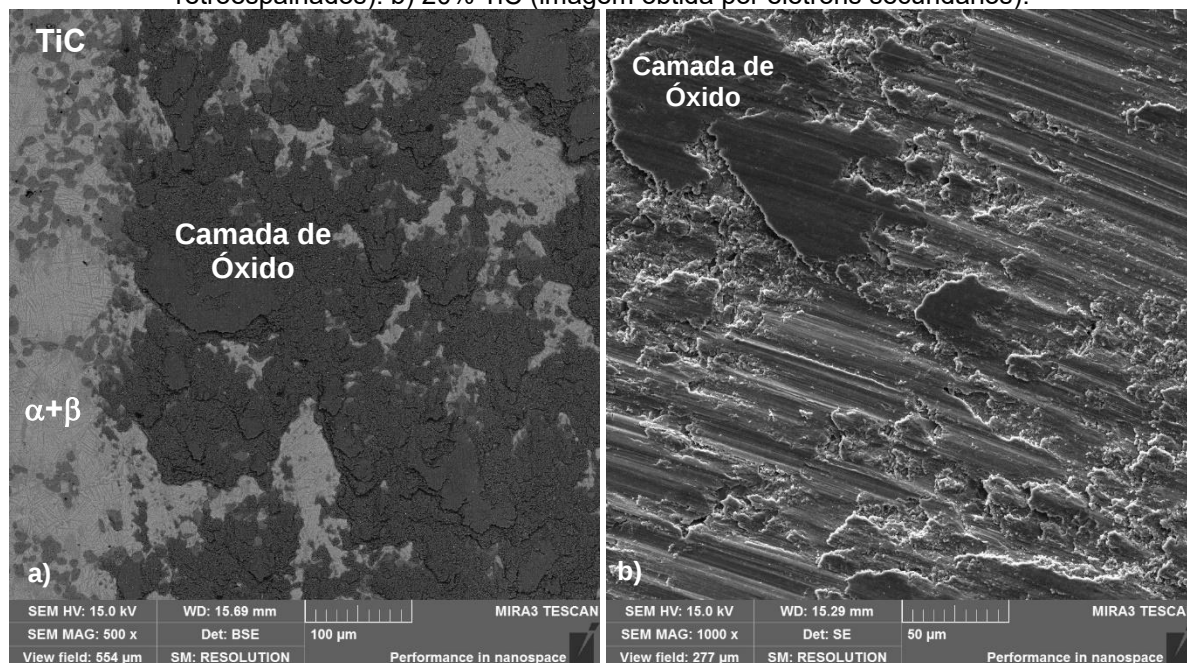
De acordo com os resultados apresentados na figura 5.25, a amostra monolítica (0% TiC – figura 5.25.a) possui uma combinação de mecanismos de desgastes tais como desgaste abrasivo, desgaste adesivo e oxidação (figuras 5.26 e 5.27). Este fato era esperado, pois a ausência de partículas de reforço de carboneto de titânio (as quais poderiam atenuar tais mecanismos), bem como esta composição apresentou a maior perda de massa, conforme apontado no gráfico da figura 5.23. Na figura 5.25.a, foi delimitado um retângulo em amarelo, onde no seu interior podem ser observadas as morfologias típicas de desgaste adesivo, uma delas é resultado do fenômeno “*stick-slip*” ou “adere-desliza” que causa sulcos profundos de arraste. Também são observadas as cristas transversais à direção do deslizamento, que são geradas pelas regiões da liga Ti-13Nb-13Zr aderidas momentaneamente na superfície da esfera de WC-Co. Tais morfologias são semelhantes às encontradas na figura 3.13, para uma outra liga de titânio: Ti-6Al-4V; bem como são morfologias apresentadas em outros trabalhos científicos. (7, 17, 28, 43, 69-71, 73, 74, 106, 110, 111, 136-138, 147)

As morfologias para as amostras contendo 5% e 10% de TiC, figuras 5.25.b e 5.25.c, respectivamente apresentaram comportamentos semelhantes e conforme apontado na seção anterior, estas amostras também passaram por desgaste adesivo, bem como por desgaste abrasivo. O desgaste adesivo é severo pois na matriz da liga Ti-13Nb-13Zr, devido à sua menor dureza com relação à esfera de WC-Co, ocorrem a formação de sulcos e riscos com certa facilidade. Estes fenômenos podem ser observados nas figuras 5.25.b e 5.25.c, no interior dos retângulos verdes. Todavia, tais amostras de compósitos apresentaram maior resistência ao desgaste quando comparadas à liga monolítica, pois os riscos/sulcos são parcialmente bloqueados pelas partículas de TiC. Para os compósitos foi constatada a oxidação durante o ensaio tribológico, conforme será apresentado na figura 5.28.

(6, 7, 17, 21, 26, 28, 137, 147)

Os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr contendo 15% e 20% de TiC apresentaram morfologias (no interior dos retângulos vermelhos) de desgaste diferentes em relação aos compósitos de 5%, 10% de TiC e da liga monolítica. Ainda pode ser observado o tipo desgaste por adesão, com formação de cristas, nas regiões da matriz da liga de titânio. Contudo, devido às maiores quantidades de carboneto de titânio, as morfologias de desgastes podem ser encobertas e/ou de difícil visualização. Deste modo foram selecionadas outras imagens obtidas por MEV para os compósitos contendo 15% e 20% de TiC, conforme apresentadas na figura 5.26.

Figura 5.26. Análises de fractografia obtidas por MEV, após ensaios tribológicos, dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora. a) 15% TiC (imagem obtida por elétrons retroespalhados). b) 20% TiC (imagem obtida por elétrons secundários).



Fonte: o autor.

Na figura 5.26.a, para o compósito que contém 15% TiC, observa-se uma região mais escura do que a matriz (fases alfa + beta) de cor cinza claro, bem como das partículas de reforço de TiC (cor cinza intermediária); esta cor mais escura é caracterizada pela formação de óxidos durante o ensaio tribológico, este fenômeno pode ser denominado reação triboquímica. Para o compósito Ti-13Nb-13Zr + 20% TiC, também pode ser observada a formação de óxido, bem como a formação de sulcos e cristas na matriz, que caracterizam o desgaste adesivo.

(6, 7, 17, 21, 26, 28, 137, 147)

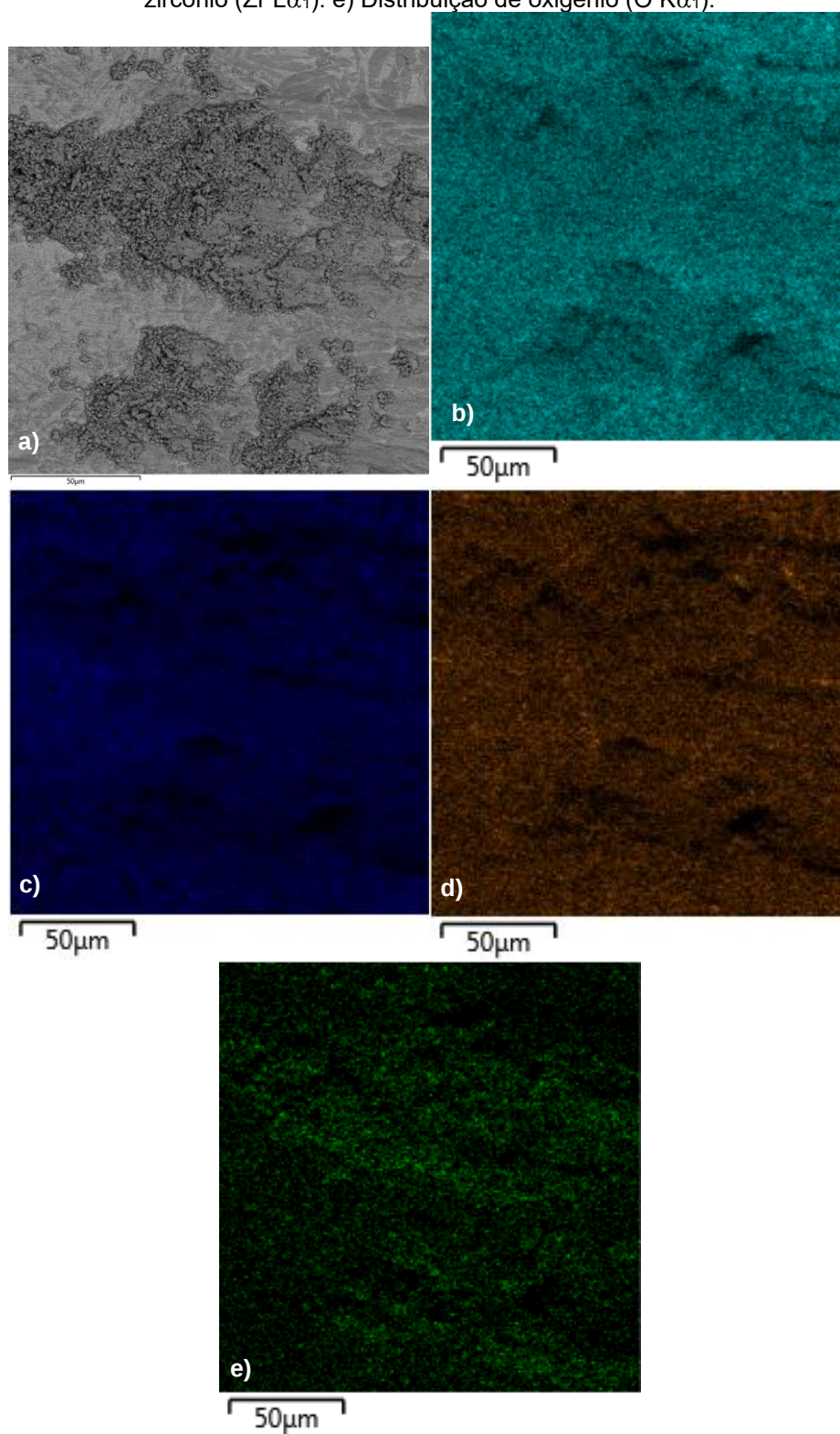
Conforme descrito anteriormente, durante o processo triboquímico existe a formação de óxidos, devido ao calor e atrito gerados durante os processos de desgaste e abrasão. Deste modo, foi investigado por meio da análise química semiquantitativa de EDS, a formação de possíveis camadas de óxidos

(6, 7, 17, 21, 26, 28, 137, 147)

As amostras selecionadas para esta caracterização por EDS foram: liga monolítica Ti-13Nb-13Zr (figura 5.27) e o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr com adição de 10% de TiC (figura 5.28), ambas sinterizadas a 1400°C por uma hora. A imagem da figura 5.27.a apresenta a região analisada da amostra Ti-13Nb-13Zr + 0% TiC, enquanto que a figura 5.28.a apresenta a área varrida da amostra Ti-13Nb-13Zr +

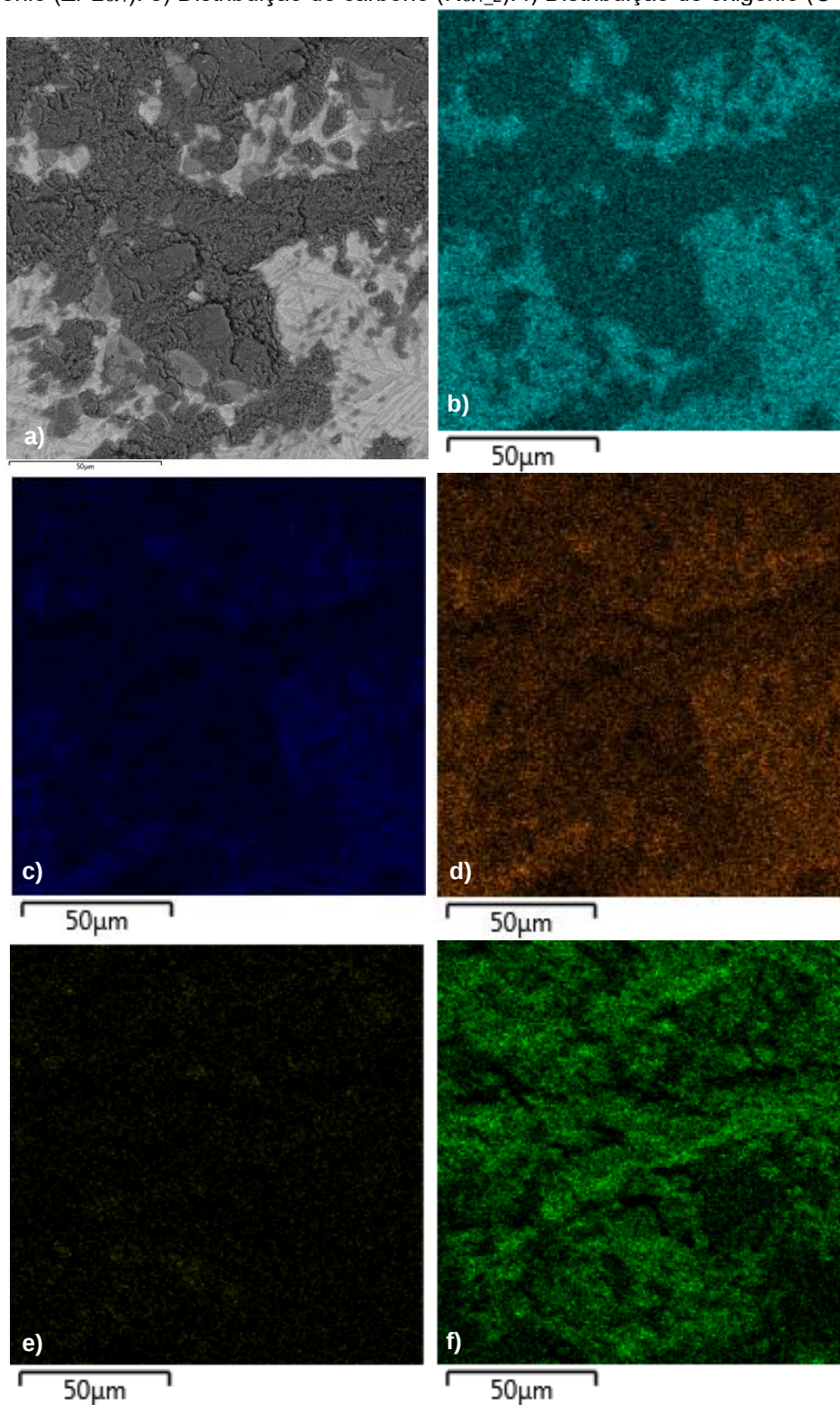
10% TiC. Nestas imagens, observa-se que existem regiões em tons cinzas mais escuros (menor peso atômico) do que a matriz, por isto foram escolhidas tais regiões para detecção de outros possíveis elementos químicos, tais como o oxigênio.

Figura 5.27. Análise realizada por mapeamento de EDS, após ensaios de desgaste tribológico, para a liga Ti-13Nb-13Zr sem adição de reforço de TiC sinterizado a 1400°C por 1 hora. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti $K\alpha_1$). c) Distribuição de nióbio (Nb $L\alpha_1$). d) Distribuição de zircônio (Zr $L\alpha_1$). e) Distribuição de oxigênio (O $K\alpha_1$).



Fonte: o autor.

Figura 5.28. Análise realizada por mapeamento de EDS, após ensaios de desgaste tribológico, para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 10 %TiC sinterizado a 1400°C por 1 hora. a) Região analisada da amostra. b) Distribuição de titânio (Ti $K\alpha_1$). c) Distribuição de nióbio (Nb $L\alpha_1$). d) Distribuição de zircônio (Zr $L\alpha_1$). e) Distribuição de carbono ($K\alpha_{1,2}$). f) Distribuição de oxigênio (O $K\alpha_1$).



Fonte: o autor.

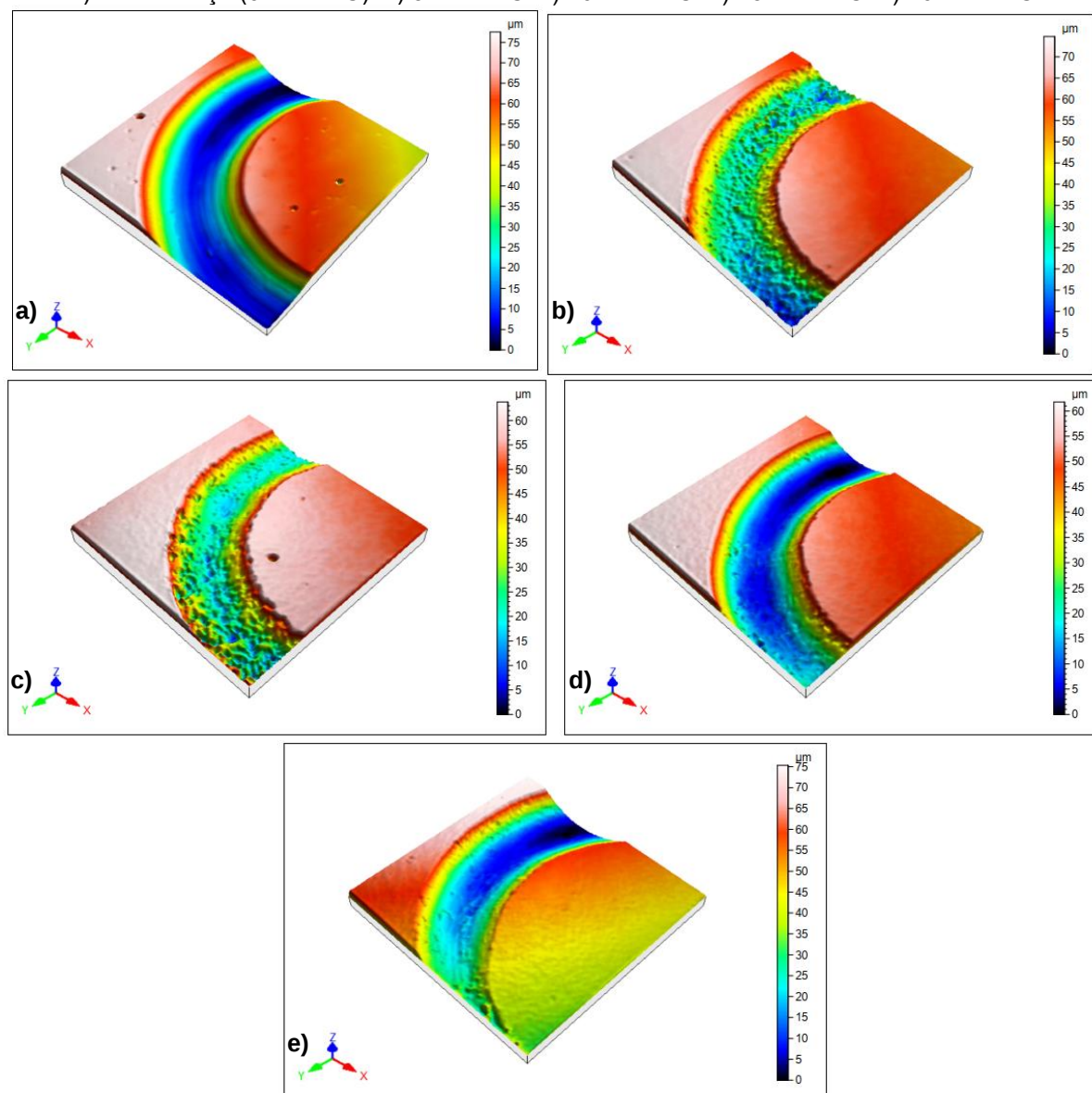
De acordo com os resultados apresentados para o EDS, novamente foram detectados os elementos químicos titânio (figuras 5.27.b e 5.28.b), nióbio (figuras 5.27.c e 5.28.c), zircônio (figuras 5.27.d e 5.28.d) e carbono somente para o compósito (figura 5.28.e), com uma discreta detecção. O elemento oxigênio foi detectado em ambas as amostras e está caracterizado pela cor verde na figuras 5.27.e e 5.28.f, as regiões onde foi encontrado oxigênio em demasia, são concomitantes com as regiões em tons cinzas mais escuros apresentadas nas figuras, 5.26, 5.27.a e 5.28.a. Deste modo, estas regiões possivelmente são de óxidos formados durante os fenômenos tribológicos e estes resultados estão de acordo com as demais caracterizações realizadas no presente trabalho, bem como com a literatura científica.

(6, 7, 17, 21, 26, 28, 137, 147)

5.3.3 Perfilometria Óptica a Laser

Por meio da perfilometria óptica a laser foi possível analisar as pistas geradas durante os ensaios tribológicos, bem como obter os parâmetros para medição da rugosidade das superfícies desgastadas. A figura 5.29 apresenta os mapas topográficos obtidos por meio desta técnica, para a amostra monolítica e para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora.

Figura 5.29. Mapas topográficos obtidos por meio da técnica de perfilometria óptica a laser para os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, sinterizados a 1400°C por 1 hora, após ensaios tribológicos. a) Sem reforço (0% de TiC). b) 5% de TiC. c) 10% de TiC. d) 15% de TiC. e) 20% de TiC.



Fonte: o autor.

Conforme apresentado na figura 5.29.a, a amostra monolítica (sem reforço de TiC) teve o maior desgaste volumétrico de acordo com a sua pista de desgaste, que atingiu uma profundidade sulco de mais de 75μm. Como esperado, para esta amostra não havia nenhuma barreira contra o avanço da esfera de WC-Co; além disto, esta é a amostra que teria a menor resistência tribológica, os principais danos foram causados pelos desgastes abrasivo e adesivo (com sulcos profundos), tais resultados estão de acordo com as análises discutidas nas seções 5.3.1 e 5.3.2.

Ao adicionar quantidades do reforço de TiC, nota-se que a pista torna-se mais rugosa, para os compósitos contendo 5% e 10% de TiC, figuras 5.29.b e 5.29.c,

respectivamente, bem como ainda ocorre a formação de sulcos e riscos, conforme apresentado e discutido sobre as figuras 5.25.b e 5.25.c. Entretanto, tais amostras de compósitos apresentaram maiores resistências ao desgaste, quando comparadas à liga monolítica, pois as partículas de TiC protegem a matriz metálica da ação da esfera de WC-Co, o que resultou em pistas com menores profundidades: 60-70 μ m. O compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 10% de TiC também apresentou oxidação, de acordo com a constatação da figura 5.28.

Para os compósitos com maiores adições de TiC: 15% e 20%, cujos resultados são apresentados nas figuras 5.29.d e 5.29.e, respectivamente, foram detectadas profundidades semelhantes, da ordem de 60-70 μ m, porém com menos rugosidade, isto se deve aos arrancamentos das maiores partículas de TiC e dos óxidos formados durante os processos triboquímicos. Estes fenômenos causaram pistas “mais lisas” quando comparadas aos compósitos com 5% e 10% de TiC. Inclusive os arrancamentos das partículas maiores de TiC, foram detectados durante a preparação metalográfica destes compósitos, bem como estes puderam ser observados nas análises de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

(7, 17, 28, 43, 69-71, 73, 74, 106, 110, 111, 136-138, 147)

Para melhor avaliação dos processos tribológicos e rugosidades após os ensaios, foram comparados os parâmetros de rugosidade para estas amostras. A tabela 5.7 contém os resultados dos parâmetros para medição das superfícies desgastadas da liga monolítica e dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizados a 1400°C/1 hora; bem como são apresentados os resultados para a área transversal desgastada da pista após tais ensaios.

TABELA 5.7. Parâmetros: Medição da rugosidade das superfícies desgastadas dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com reforço de TiC, sinterizados a 1400°C/1 hora.

Amostras	Ra (μ m)	Rz (μ m)	Rv (μ m)	Área Transversal da Pista (μ m ²)
Ti-13Nb-13Zr + 0% TiC	2,32	7,42	2,81	44019
Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC	2,42	12,10	5,15	26838
Ti-13Nb-13Zr + 10% TiC	2,19	11,40	5,51	28944
Ti-13Nb-13Zr + 15% TiC	2,17	9,08	3,20	34726
Ti-13Nb-13Zr + 20% TiC	2,27	7,99	3,20	29747

Fonte: o autor.

O parâmetro Ra utilizado é a rugosidade média quadrática, que pode ser entendido como a rugosidade média aritmética em relação a linha média dentro de um percurso de medição, a qual representa uma superfície de maneira geral; entretanto, esta não identifica e não diferencia riscos, poros e corrosões pontuais. Foi observado que este parâmetro não teve muita disparidade entre as amostras da liga monolítica e dos compósitos, os valores variaram de 2,17 μ m a 2,42 μ m.

(66, 69-71, 73, 106, 110, 125, 126-129, 147)

O parâmetro Rz representa a soma dos valores da altura máxima do pico e da profundidade máxima do vale, inseridos em um determinado perfil de comprimento, de acordo com a norma ISO 4287 (128). Embora este parâmetro seja utilizado com frequência, a altura máxima é significativamente influenciada por arranhões, possíveis contaminações, pela oxidação e pelo ruído da medição, devido à sua dependência em valores de pico. Para estes resultados, observa-se que os compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr contendo 5% e 10% de TiC apresentaram os maiores valores: 12,10 μ m e 11,40 μ m, respectivamente, pois estas amostras sinalizaram maiores rugosidades devido à proteção que as partículas de TiC exerceram sobre a matriz durante os ensaios, conforme pode ser observado nas figuras 5.29.b e 5.29.c.

(66, 69-71, 73, 106, 110, 125, 126-129, 147)

Para as amostras monolítica e compósitos de 15% e 20% de TiC, os resultados para o parâmetro Rz foram: 7,42 μ m, 9,08 μ m e 7,99 μ m; que se caracterizam por pistas menos rugosas quando comparadas aos compósitos com composições intermediárias (5% e 10% de TiC). Estes resultados também estão condizentes com os resultados das análises morfológicas das superfícies de desgaste, da seção 5.3.2.

(66, 69-71, 73, 106, 110, 125, 126-129, 147)

O parâmetro Rv representa a profundidade máxima do vale do perfil analisado, tal parâmetro foi selecionado pois seus resultados podem confirmar a rugosidade para amostras que contém quantias intermediárias de partículas de TiC (5% e 10%) e que supõe-se que tendem a não serem arrancadas, não serem colapsadas e nem ficaram aderidas fortemente aos óxidos formados. Conforme esperado, os compósitos com 5% e 10% TiC apresentaram os maiores valores para Rv: 5,15 μ m e 5,51 μ m, respectivamente, resultados superiores ao da amostra monolítica (2,81 μ m) e dos compósitos com maiores quantidades de TiC: 15% TiC (3,20 μ m) e 20% TiC (3,20 μ m).

(66, 69-71, 73, 106, 110, 125, 126-129, 147)

Com relação à análise das áreas transversais, constatou-se que a amostra monolítica da liga Ti-13Nb-13Zr apresentou a maior perda em sua área: $44019\mu\text{m}^2$, após o ensaio tribológico, isto era esperado, pois de forma geral, o titânio e suas ligas apresentam baixa resistência aos diversos tipos de desgastes. Os compósitos contendo 5% e 10% de TiC apresentaram os menores valores entre as condições ensaiadas: $26838\mu\text{m}^2$ e $28944\mu\text{m}^2$, respectivamente. Conforme discutido anteriormente estes compósitos apresentaram as melhores combinações de resistência ao desgaste, pois suas partículas tendem a permanecerem estáveis e aderidas na matriz metálica e suportam até certo ponto os mecanismos de desgaste, protegendo a matriz metálica. Em contrapartida, as amostras com 15% e 20% de TiC apresentaram áreas transversais de desgastes intermediárias: $34726\mu\text{m}^2$ e $29747\mu\text{m}^2$; e conforme descrito anteriormente, apesar destas amostras conterem maiores quantidades de TiC, as partículas maiores são arrancadas e possivelmente aderidas nas camadas de óxidos formados, e posteriormente são retiradas pela esfera de WC-Co.

(7, 17, 28, 43, 66, 69-71, 73, 74, 106, 110, 111, 125, 126-129, 136-138, 147)

6 MODELOS PROPOSTOS

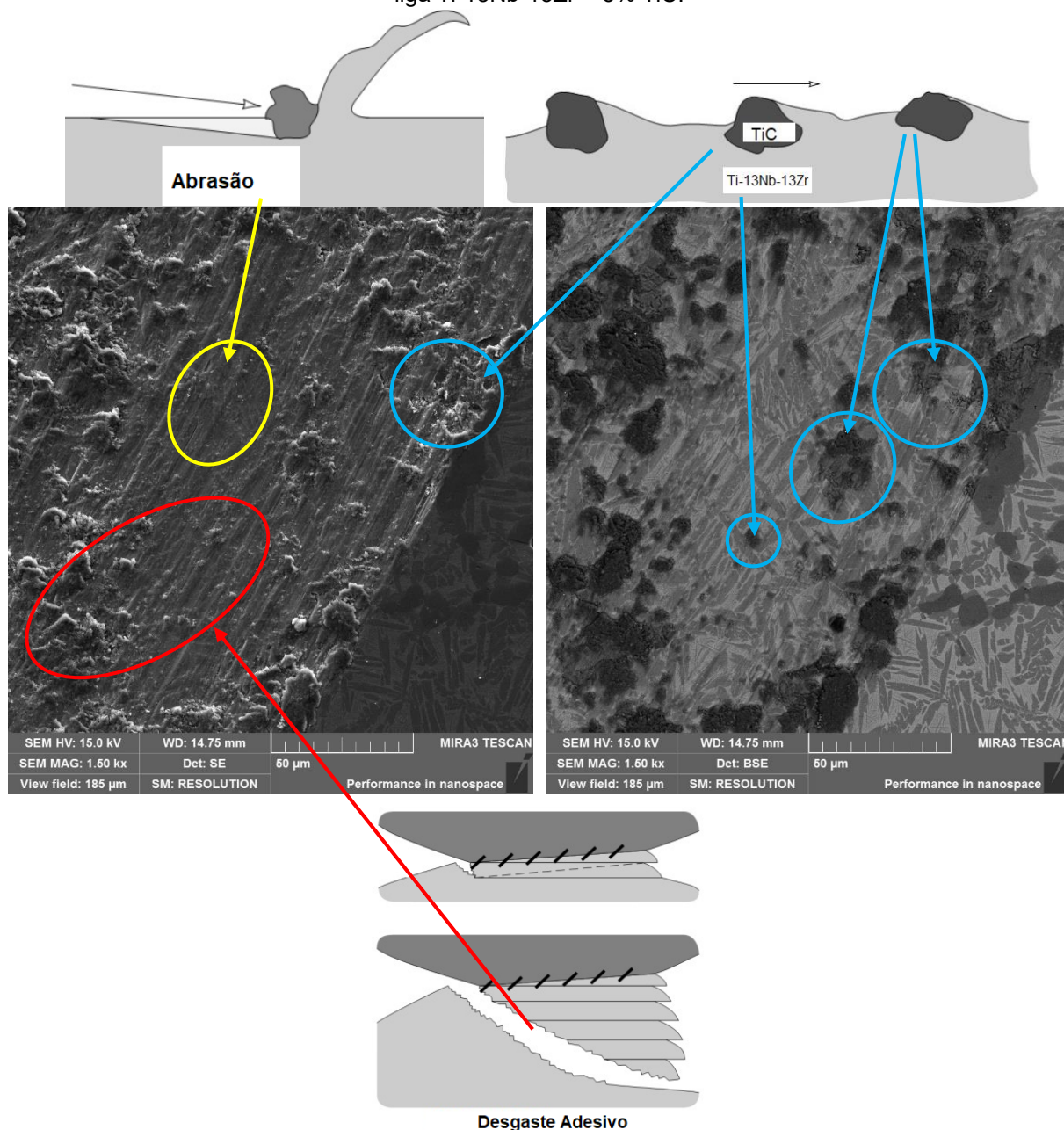
6.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

Após os ensaios tribológicos da amostra monolítica e dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, foi constatado que existem transições nas propriedades da superfície do material, as quais podem ser delimitadas pelos fenômenos tribológicos apresentados e discutidos na seção 5.3. Deste modo, foram constatados três grupos com comportamentos distintos:

1. Amostra monolítica sem reforço, onde predomina-se os desgastes intensos por abrasão, adesão, grandes perdas de massa e baixa resistência tribológica.
2. Os compósitos com quantidades intermediárias de TiC (5% e 10%) em massa, possuem as melhores propriedades e características tribológicas, ocorre desgaste por adesão e abrasão, porém é atenuado pela presença de partículas finas e dispersas de carboneto de titânio, pela matriz da liga de titânio.
3. Compósitos com quantidades em demasia de TiC (15% e 20%) em massa, ainda existe o fenômeno de desgaste adesivo, porém ocorre a incidência de oxidação intensa, as partículas maiores de TiC não são eficientes para proteger a matriz, pois tendem a colapsar, a se desprender ou ficarem aderidas aos óxidos frágeis.

Deste modo, propõe-se um modelo para o grupo 2, que reúne as melhores eficiências em termos de engenharia de superfície, este modelo está apresentado na figura 6.1, bem como apresenta imagens obtidas por MEV.

Figura 6.1. Modelo esquemático para proteção contra os fenômenos tribológicos para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC.

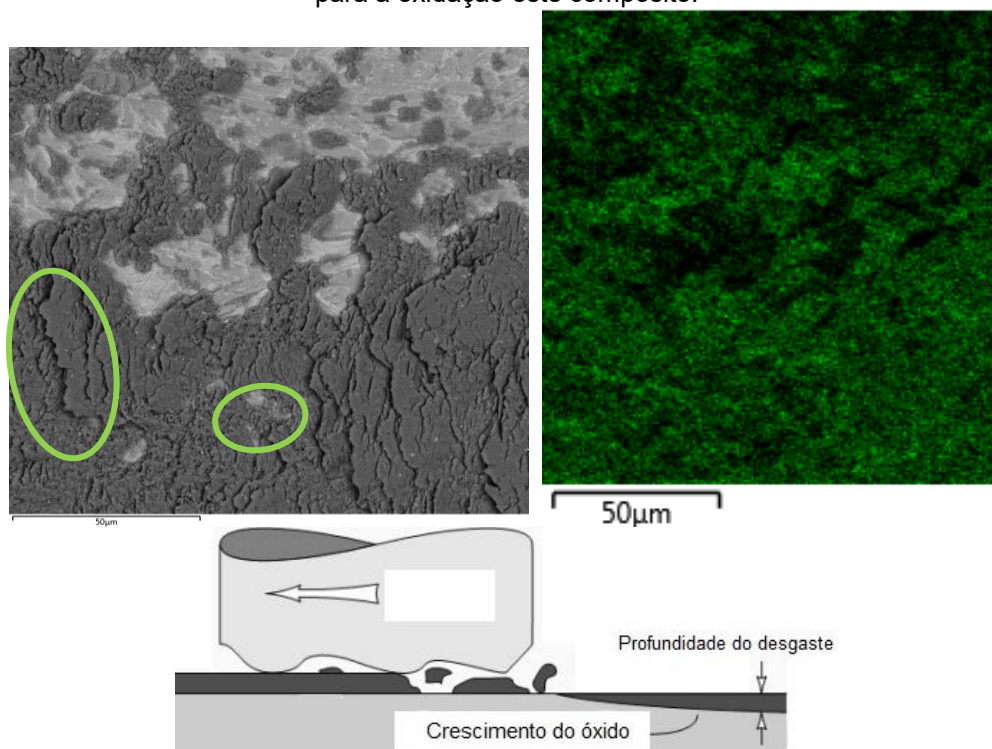


Fonte: o autor e adaptado de (147).

De acordo com o modelo esquemático na figura 6.1, os compósitos com quantidades intermediárias de reforço descontínuo de TiC, apresentaram as melhores resistências aos tipos de desgaste abrasivo (elipse amarela) e desgaste adesivo (elipse vermelha), devido à combinação de alta dureza das partículas finas, bem como sua distribuição mais homogênea pela matriz tenaz da liga Ti-13-Nb-13Zr, esta atenuação/proteção dos desgastes tribológicos está apresentado nas elipses azuis. Maiores detalhamentos e discussão mais aprofundada foram realizadas na seção 5.3.

A figura 6.2 apresenta um fenômeno de comportamento paradoxal: a oxidação de liga metálica. Pois este mecanismo, pode ser benéfico se controlado e até projetado; porém pode ser maléfico se crescer de forma desordenada, inesperada e catastrófica, que causam fragilidade. Camadas protetoras e passivadoras de óxidos estáveis são úteis contra corrosão e desgastes, de forma geral; contudo, se o material for oxidado em demasia, a sua superfície torna-se fragilizada, deste modo diminui as resistências mecânicas, tribológicas, químicas, porosidades, trincas ou ainda difusão iônica. A figura 6.2 apresenta outro modelo esquemático para a oxidação do compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC, em conjunto com resultados de MEV e EDS (mapa da distribuição do elemento químico oxigênio – em verde).

Figura 6.2. Camadas de óxidos detectadas por EDS, após os ensaios tribológicos para o compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC. O elemento oxigênio está destacado em verde. Modelo esquemático para a oxidação este compósito.



Fonte: o autor e adaptado de (147).

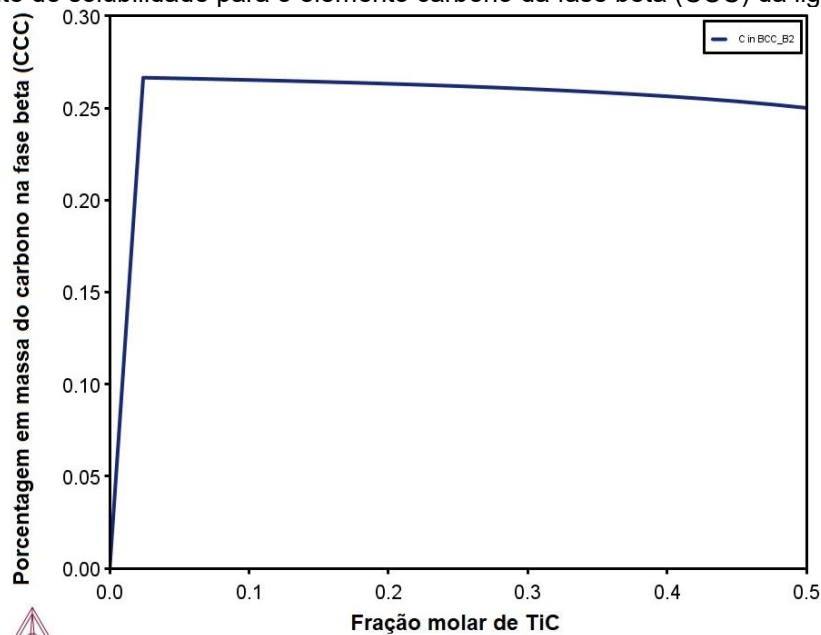
A formação das camadas de óxidos (elipses verdes) para Ti-13Nb-13Zr + 5% TiC apresentou resultado satisfatório em sua estabilidade e resistência tribológica, o que não aconteceu para composições com maiores teores de TiC, como 15% e 20%, onde existe a tendência de fratura e deslocamento dos óxidos em conjunto com as partículas grandes de TiC, as quais passaram por processamento de coalescimento durante a sinterização, conforme apresentado e discutido na seção 5.2.6.

6.2 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

Por meio das caracterizações visuais das microscopias óptica (seção 5.3.5) e eletrônica de varredura (seção 5.2.6) realizadas nos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com adições de TiC, observou-se o refinamento da microestrutura do tipo Widmanstätten, conforme aumenta-se a quantidade do reforço de carboneto de titânio. Foi observado que o grão inicial da fase beta (formado durante a sinterização) torna-se menor, conforme aumenta-se a quantidade de TiC. A fase alfa que precipita a partir do grão inicial de beta também torna-se mais refinada com aumento de TiC, bem como a precipitação desta fase alfa é suprimida em parte pela presença e aumento da quantidade do carboneto de titânio, conforme caracterizado por difração de raios X (seção 5.2.4) e MEV. Deste modo, propõe-se que este refinamento ocorra devido à presença das partículas de carboneto de titânio. Conforme as análises de tamanho de partículas (seção 5.1.1), a faixa encontrada de valores foi de 1 μ m a 10 μ m para o pó de TiC.

Durante as simulações termodinâmicas, análises de microscopia eletrônica de varredura e discussões a respeito do assunto, foi suposto que parte do carbono do carboneto de titânio poderia se solubilizar na fase beta (CCC) durante a sinterização e depois retornar a sua forma de TiC, porém com menores tamanhos de partículas. Deste modo, foi realizada no Thermocalc®, uma simulação termodinâmica onde nos extremos do gráfico para limite de solubilidade do carbono, têm-se a fase beta da liga de titânio (lado esquerdo) e na outra, o carboneto de titânio (lado direito), o intuito desta simulação foi para avaliar a solubilidade do carbono nesta fase beta, o resultado está apresentado na figura 6.3.

Figura 6.3. Limite de solubilidade para o elemento carbono da fase beta (CCC) da liga Ti-13Nb-13Zr.

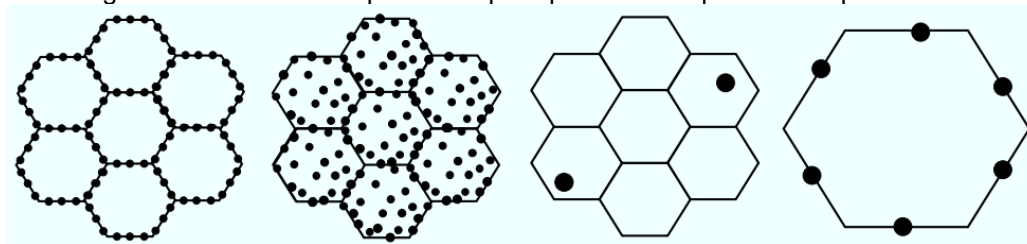


Fonte: o autor.

Para o resultado do cálculo termodinâmico da figura 6.3, a solubilidade do carbono (linha azul) na fase beta (BCC_B2), é o quanto deste carbono permaneceria na matriz de titânio ao adicionar TiC ao sistema, até que o carboneto de titânio se torne estável, constatou-se que o limite de solubilidade é de aproximadamente 25%, considerando a maior temperatura de sinterização (1400°C), pelo tempo de uma hora. Isto é, mesmo adicionando maiores quantidades de carboneto de titânio (até 0,5 em fração molar) a este sistema, existe a tendência de permanecer carbono solubilizado na fase beta durante o processo de sinterização.

Durante o resfriamento da liga, a tendência é que o carbono solubilizado reaja com a matriz metálica e seja precipitado na forma de carbonetos, não foram identificados outros carbonetos, além do TiC, ao menos pela técnica de difração de raios X. Deste modo, pode-se considerar o carboneto de titânio primário que é aquele que não perdeu o carbono na solubilização na matriz; bem como teria o carboneto de titânio precipitado após a sinterização, contudo, até o presente momento este possível carboneto não foi plenamente caracterizado ou identificado, nem o seu tamanho de partícula foi identificado. Ambos os tipos de carbonetos podem atuar no refinamento da microestrutura da matriz de titânio, principalmente pelo mecanismo de “*Grain Boundary Pinning by Particles*”. A figura 6.4 apresenta o modelo esquemático clássico para as possíveis dispersões de partículas. (144-146)

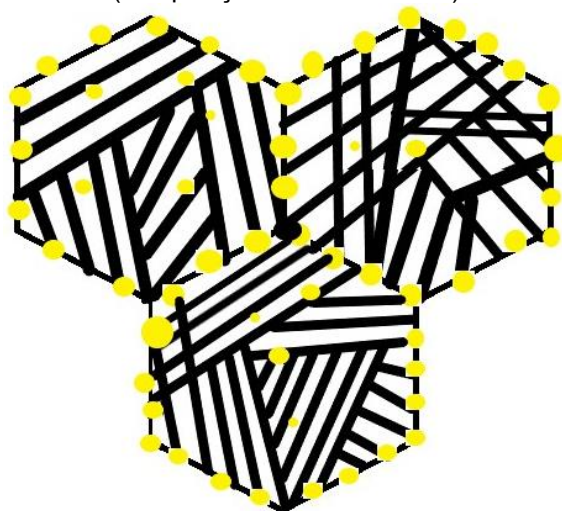
Figura 6.4. Desenho esquemático para possíveis dispersões de partículas.



Fonte: adaptado de (145).

Ao serem analisados, os resultados das microscopias dos compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC, poderiam ser considerados todos os modelos, dependendo da região analisada do material e da não uniformidade/heterogeneidade da distribuição do reforço, para os compósitos com maiores quantidades de TiC. Entretanto, conforme observações nas caracterizações por microscopias, para amostras com composições intermediárias (5-10% TiC), nota-se que a grande maioria das partículas de carbonetos, estão contidas nos contornos de grão iniciais da fase beta, este modelo microestrutural está apresentado na apresentada na figura 6.5.

Figura 6.5. Modelo esquemático para microestrutura do compósito da liga Ti-13Nb-13Zr + TiC (composições intermediárias).



Fonte: o autor.

As partículas de TiC estão representadas em amarelo na figura 6.5, estão contidas em sua maioria nos contornos de grão iniciais da fase beta (representada em branco), sendo que a fase alfa (cor preta) tende a se nuclear nestes contornos, pontos triplos ou até mesmo a partir de outras placas da fase alfa. Contudo algumas partículas do reforço de TiC também podem estar contidas no interior dos grãos iniciais de beta, bem como entre as placas das fases alfa + beta (microestrutura Widmanstätten).

Deste modo, as quantidades, tamanhos, localização e morfologias do reforço de carboneto de titânio promovem um refinamento microestrutural dos compósitos da matriz metálica de Ti-13Nb-13Zr.

7 CONCLUSÕES

Os pós das matérias-primas para o desenvolvimento de compósitos a base da liga de titânio, Ti-13Nb-13Zr, apresentaram características e morfologias adequadas para suas possíveis aplicabilidades e produção. O processo HDH tem se mostrado muito versátil em combinação com a metalurgia do pó, bem como a combinação das etapas subsequentes.

Os processos que envolvem a metalurgia do pó apresentaram-se satisfatórios com a combinação dos processamentos (hidrogenação, moagem/mistura, prensagem uniaxial a frio e prensagem isostática), desidrogenação e sinterização a alta temperatura de sinterização (1400°C). Foram atingidos altos valores de densificação relativa (93-95,5%), distribuição mais uniforme do reforço pela matriz para composições de 5% a 15% em massa de TiC, com dureza Vickers de 470-500HV.

Não foram detectadas impurezas de outros materiais pelas técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e EDS. Observou-se que a fase alfa (α) precipita a partir dos grãos iniciais da fase beta (β), as quais combinadas, formam a microestrutura do tipo Widmanstätten. As principais morfologias da fase alfa formada são do tipo placas paralelas primárias, que nucleiam a partir dos contornos de grãos; partículas serrilhadas, dentes de serra; alotriomorfos nos pontos triplos e em alguns contornos de grãos; e placas laterais secundárias, que nucleiam a partir dos alotriomorfos e/ou até mesmo das placas laterais primárias.

A respeito das partículas de reforço do TiC, observa-se que a morfologia inicial dos pós, que era angular/facetada, após a sinterização apresentaram uma certa esferoidização, bem como foram observados empescoçamentos/coalescimentos destas partículas. Este fenômeno ocorre pela difusão dos átomos nas superfícies da partículas e difusão dos átomos dos volumes. Como estas partículas são rígidas, duras e frágeis, não se espera um fluxo plástico durante a sinterização. Todavia, não há uma alta eficiência na sinterização entre as partículas de carboneto de titânio na faixa de temperaturas de 1200-1400°C.

De acordo com os resultados dos coeficientes de partição dos elementos de liga (α/β) por EDS, constatou-se que o elemento titânio tem preferência em permanecer na fase hexagonal compacta (α). Enquanto que o elemento de liga nióbio

tem forte tendência em estabilizar e permanecer na fase cúbica de corpo centrado (β). O zircônio que tende a ser um elemento neutro, devido a presença do nióbio, possui um particionamento favorável para a fase beta (β). Logicamente que o elemento carbono tende a permanecer no carbeto de titânio, porém foi constatado que existe uma determinada solubilidade do carbono na matriz metálica.

Com relação aos ensaios tribológicos constatou-se três comportamentos. Na amostra monolítica predomina-se desgastes intensos por abrasão e adesão que causam grandes perdas de massa e baixa resistência tribológica. Os compósitos com quantidades intermediárias de TiC (5% e 10%) possuem melhores propriedades tribológicas, ocorre desgaste por adesão, porém é atenuado pela presença de partículas finas e dispersas de TiC. Para os compósitos com altas quantidades de TiC (15% e 20%), ocorre desgaste adesivo com incidência de oxidação intensa, as partículas maiores de TiC não são eficientes para proteger a matriz, tendem a se desprenderem e/ou ficarem aderidas nos óxidos frágeis.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver compósitos da liga Ti-13Nb-13Zr com outros reforços cerâmicos descontínuos, tais como TiB, TiN, SiC, entre outros.
- Confeccionar compósitos de matriz metálica de titânio *in situ* com matérias primas ricas em carbono e/ou boro, para avaliação das cinéticas de reação e formação de carbonetos e boretos.
- Realizar acompanhamento de EBSD simultâneo ao EDS para avaliação das orientações preferenciais e particionamento dos elementos de liga após os processos de sinterização.
- Avaliar outros possíveis mecanismos de desgastes para compósitos de matriz metálica de titânio.
- Realização de outros tipos de ensaios mecânicos para avaliação dos limites de resistência, ductilidade e tenacidade à fratura.

REFERÊNCIAS

1. MOURITZ, A. P. **Introduction to Aerospace Materials**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.
2. GIALANELLA, S.; MALANDRUCCOLO, A. **Aerospace Alloys**. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020.
3. LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
4. HENRIQUES, V. A. R. Titanium Production for Aerospace Applications. **Journal of Aerospace Technology and Management**. V. 1, n. 1, p. 7-17, May. 2009.
5. AMT – Advanced Materials Technology GmbH. Titanium for Automotive engine applications. Bickenbach, 2014.
Disponível em:
<<https://www.amt-advanced-materials-technology.com/applications/automotive-titanium-engine/>>
Acesso: em 1 dez. 2021.
6. JIAO, Y. et al. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 767, p. 1196-1215, 2018.
7. DONG, H. **Surface Engineering of Light Alloys – Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010.
8. HENRIQUES, V. A. R. **Titânio no Brasil**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008. 1 CD-ROM.
9. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D G. **Materials Science and Engineering**. NY: John Wiley & Sons, 2011.
10. AMIN, A. K. M. N. **Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications**. Rijeka: InTech, 2012.
11. SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. **Modern Physical Metallurgy**. 8th ed., Oxford: Elsevier, 2014
12. ZITOUNE, R.; KRISHNARAJ, V.; DAVIM, J. P. **Machining of Titanium Alloys and Composites for Aerospace Applications**. Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2013.
13. BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó. **Quim. Nova**, V. 30, n. 2, p. 450-457, 2007.
14. HULL, D.; BACON, D. J. **Introduction to Dislocations**. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann – Elsevier, 2011.

15. MURRAY, J. L. Binary Phase Diagrams – Al-Ti (Aluminum - Titanium). In: **ASM Metals Handbook Alloy Phase Diagram**. ASM International, 1992, p. 327-328, V. 3.
16. MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. Introduction to Composites. In: **ASM Metals Handbook Composites**. ASM International, 2001, p. 39-67, V. 21.
17. MUHAMMAD, D. H. et al. Titanium metal matrix composites: An overview. **Composites Part A Elsevier**. V. 121, p. 418-438, 2019.
18. KIM, T. W. Microstructural aspects of titanium metal matrix composites in consolidation processing. **Materials Letters – Elsevier**. V. 59, p. 143-147, 2005.
19. ZOU, C. M. et al. Microstructure and mechanical properties of TiC/Ti–6Al–4V composites processed by *in situ* casting route. **Materials Science and Technology**. V. 27, n° 8, p. 1321-1327, 2011.
20. GIRARDINI, L.; ZADRA, M. High-performance, low-cost titanium metal matrix composites. **Materials Science & Engineering A**. V 608, p. 155-163, 2014.
21. HUANG, L.; GENG, L. **Discontinuously Reinforced Titanium Matrix Composites – Microstructure Design and Property Optimization**. Singapore: Springer, 2017.
22. EVEN, C.; ARVIEU, C.; QUENISSET, J. M. Powder route processing of carbon fibres reinforced titanium matrix composites. **Composites Science and Technology**. V 68, p. 1273-1281, 2008.
23. TJONG, S. C.; MAI, Y. W. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-reinforced titanium matrix composites. **Composites Science and Technology**. V. 68, p. 583-601, 2008.
24. DOGÄN Ö. N. et al. Wear of titanium carbide reinforced metal matrix composites. **Wear – Elsevier Science**. V. 225-229, p. 758-769, 1999.
25. GENG, L.; NI, D. R. ZHANG J.; ZHENG, Z. Z. Hybrid effect of TiB_w and TiC_p on tensile properties of in situ titanium matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 463, p. 488-492, 2008.
26. MORSI, K.; PATEL, V. V. Processing and properties of titanium–titanium boride (TiB_w) matrix composites — a review. **J Mater Sci**. V. 42, p. 2037-2047, 2007.
27. HAUSMANN, J. M. Strain rate sensitivity of titanium matrix composites under tensile loading. **Werkstofftech – WILEY-VCH**. V. 23, No. 9, p. 720-724, 2007.
28. GODFREY, T. M. T.; GOODWION, P. S. WARD-CLOSE, C.M. Titanium Particulate Metal Matrix Composites – Reinforcement, Production Methods and Mechanical Properties. **Advanced Engineering Materials**. V. 2, No. 3, p. 85-92, 2000.

29. NI, D.R.; GENG, L.; ZHANG J.; ZHENG, Z.Z. Fabrication and tensile properties of *in situ* TiB_w and TiC_p hybrid-reinforced titanium matrix composites based on Ti-B₄C-C. **Materials Science and Engineering A**. V. 478, p. 291-296, 2008.
30. MALL, S.; NICHOLAS, T. **Titanium Matrix Composites: Mechanical Behavior**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2019.
31. KURITA, H. et al. Strengthening Mechanism of Titanium Boride Whisker-Reinforced Ti-6Al-4V Alloy Matrix Composites with the TiB Orientation Perpendicular to the Loading Direction. **Materials**. V. 12, 2401, p. 1-10, 2019.
32. ZHAO, S. et al. Microstructural Modeling and Strengthening Mechanism of TiB / Ti-6Al-4V Discontinuously – Reinforced Titanium Matrix Composite. **Materials**. V. 12, 827, p. 1-24, 2019.
33. IMAYEV, V. M.; GAISIN, R. A.; IMAYEV, R. M. Microstructure and mechanical properties of titanium alloy based composites fabricated *in situ* by casting and subjected to hot forging. **Materials Science and Engineering**. V. 447, 12006, p. 1-6, 2018.
34. YANG, J. et al. Microstructure evolution during forging deformation of (TiB+TiC+Y₂O₃)/ α -Ti composite: DRX and globularization behavior. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 827, 154170, p. 1-12, 2020.
35. MORSI, K.; PATEL, V. V. Processing and properties of titanium–titanium boride (TiB_w) matrix composites - a review. **J Mater Sci**. V. 42, p. 2037-2047, 2007.
36. MORSI, K. et al. Processing of titanium–titanium boride dual matrix composites. **Journal of Materials Processing Technology**. V. 196, p. 236-242, 2008.
37. MELÉNDEZ, I. M.; NEUBAUER, E.; DANNINGER, H. Consolidation of titanium matrix composites to maximum density by different hot pressing techniques. **Materials Science and Engineering A**. V. 527, p. 4466-4473, 2010.
38. WANG, P. et al. The effect of heat treatment on mechanical properties of *in situ* synthesized 7715D titanium matrix composites. **Materials Science and Engineering A**. V 527, p. 4312-4319, 2010.
39. SHIN, H.; PARK, H. L.; CHANG, S. N. Fabrication, Microstructures and High-Strain Rate Properties of TiC-Reinforced Titanium Matrix Composites. **Metals and Materials International**. V. 8, No. 3, p. 259-264, 2002.
40. SANDEROW, H. I. Powder Metallurgy Methods and Design. In: **ASM Powder Metal Technologies and Applications**. ASM International, 1998, p. 23-43, v. 7.
41. HENRIQUES, V. A. R.; BELLINATI, C. E.; SILVA, C. R. M. Obtenção de Ligas de Titânio por Metalurgia do Pó. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – **COBEM**, 1999, Águas de Lindóia-SP, Brasil.

42. American Isostatic Presses, Inc. CIP – Cold Isostatic Ppresses. Columbus, 2022.
Disponível em:
<<https://www.aiphp.com/cip-cold-isostatic-presses/>>
Acesso em: 9 mar. 2022.
43. BLAU, P. J.; JOLLY, B. C. Relationships Between Abrasive Wear, Hardness, and Grinding Characteristics of Titanium-Based Metal-Matrix Composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**. V. 18, p. 424-432, 2009.
44. INSTITUTO DE AERONÁUTICA E ESPAÇO. DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AEROESPACIAL. Laboratório de Fusão e Refino. São José dos Campos.
Disponível em:
<<https://iae.dcta.mil.br/index.php/laboratorios/532-laboratorios-servicos-amr-lfre-laboratorio-fusao-refino>>
Acesso em: 1 fev. 2022.
45. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. Complexo de Laboratórios Multiusuários. Equipamentos. Ponta Grossa, 2014.
Disponível em:
<<https://www2.uepg.br/prospesp-clabmu/equipamentos/>>
Acesso em: 1 fev. 2022.
46. INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA. Laboratório de Estruturas. São José dos Campos, 2022.
Disponível em:
<<http://www.ita.br/labs/laboratriodeestruturas>>
Acesso em: 1 fev. 2022.
47. RAWLE, A. **Basic Principles of Particle Size Analysis**. Malvern Instruments Limited: Malvern. Technical Paper – MRK034, p. 1-8.
48. Malvern Panalytical Ltd. Products Laboratory equipment and process solutions. Malvern; Almelo, 2017.
Disponível em:
<<https://www.malvernpanalytical.com/en/products?view=product-ranges&display=grid&categories=104156>>
Acesso em: 9 mar. 2022.
49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**. C20 – 00. West Conshohocken, Pensilvânia, 2015.
50. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**. E92 –17. West Conshohocken, Pensilvânia, 2017.

51. MARKOVSKY, P. E. et al. Mechanical Behavior of Titanium-Based Layered Structures Fabricated Using Blended Elemental Powder Metallurgy. **Journal of Materials Engineering and Performance**. V. 28, p. 5772-5792, 2019.
52. HENRIQUES, V. A. R. **Obtenção da Liga Ti-6%Al-7%Nb por Metalurgia do Pó**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL, Lorena, 2001.
53. NERY, F.; GEMELLI, E.; CAMARGO, N. H. A.; HENRIQUES, V. A. R. Preparação e caracterização de um biocompósito obtido pela mistura de hidreto de titânio com nitrato de cálcio para implantes dentários. **Revista Matéria**. V. 21, No. 3, p. 742-755, 2016.
54. ROSSI, M. C. et al. Evaluation of the Physical and Biological Properties of Ti-34Nb-6Sn/Mg Alloy Obtained by Powder Metallurgy for Use as Biomaterial. **Materials Research**. V. 25, p. 1-15, 2022.
55. PATEL, V. V. et al. Pressure-less and current-activated pressure-assisted sintering of titanium dual matrix composites: Effect of reinforcement particle size. **Materials Science and Engineering A**. V. 507, p. 161-166, 2009.
56. FENG, H. Microstructure and mechanical properties of in situ TiB reinforced titanium matrix composites based on Ti-Fe-Mo-B prepared by spark plasma sintering. **Composites Science and Technology**. V.64, p. 2495-2500, 2004.
57. CARTER, B. C.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials – Science and Engineering**. Springer Science Business Media: New York, 2013.
58. BABAPOOR, A. et al. Effects of spark plasma sintering temperature on densification, hardness and thermal conductivity of titanium carbide. **Ceramics International**. V. 44, p. 14541-14546, 2018.
59. FU, Z.; KOC, R. Pressureless sintering of submicron titanium carbide powders. **Ceramics International**. V. 43, p. 17233-17237, 2017.
60. GAMBOGI, J. **Titanium Mineral Concentrates**. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, p. 178-179, January 2022.
61. GAMBOGI, J. **Titanium and Titanium Dioxide**. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, p. 177-177, January 2022.
62. The Materials Project. Materials Explorer. Multi-institution – Multi-national, 2013. Disponível em:
<<https://materialsproject.org/materials/mp-631/>>
Acesso em: 12 set. 2022.
63. The Materials Project. Materials Explorer. Multi-institution – Multi-national, 2013. Disponível em:
<<https://materialsproject.org/materials/mp-24161/>>
Acesso em: 12 set. 2022.

64. BATHINI, U. et al. A Study of the Tensile Deformation and Fracture Behavior of Commercially Pure Titanium and Titanium Alloy: Influence of Orientation and Microstructure. **JMEPEG**. V 19 (8), p. 1172-1182, November 2010.
65. LAMPMAN, S.; Wrought Titanium and Titanium Alloys. In: **ASM Metals Handbook Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**. ASM International, 1992, p. 1782-1886, V. 2.
66. KARADENIZ, S.; ARSLAN, E. Microstructural Characterization and Wear Behavior of Porous Equimolar TiNbZr Medium-Entropy Alloys Scaffolds Produced by Mechanical Alloying. **Materials Research**. V. 25, p 1-7, 2022.
67. DAVIDSON, J. A. et al. New surface-hardened, low modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. **Bio-Medical Materials and Engineering**. V. 4, p. 231-243, 1994.
68. SCHNEIDER, S. A. **Obtenção e Caracterização da Liga Ti-13Nb-13Zr para Aplicação como Biomaterial**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP, São Paulo, 2001.
69. FERNANDES, F. A. P. **Estudo do Comportamento Tribológico das Ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V ELI para Aplicação Biomédica**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de Lorena-USP, Lorena, 2007.
70. GUO, J. et al. Preparation and Tribological Properties of a Superhydrophobic TB6 Titanium Alloy. **Materials Research**. V. 26, p. 1-9, 2023.
71. ARUN, K. K. et al. Applications of Artificial Neural Network Simulation for Prediction of Wear Rate and Coefficient of Friction Titanium Matrix Composites. **Materials Research**. V. 26, p. 1-12, 2023.
72. OKAMOTO, H. Binary Phase Diagrams – H-Ti (Hydrogen - Titanium). In: **ASM Metals Handbook Alloy Phase Diagram**. ASM International, 1992, p. 989, V. 3.
73. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. G-99–17. West Conshohocken, Pensilvânia, 2017.
74. DAVIDSON, J. A. Kovacs, P. **Biocompatible Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implants**. Patent Number: 5.169.597. USA. 8 Dec. 1992.
75. DONACHIE, Jr., M. J. **Titanium: A Technical Guide**. Metals Park, OH: ASM International, 1988.
76. DUVAIZEM, J. H. **Obtenção de Ligas à Base de Titânio-Nióbio-Zircônio Processados com Hidrogênio e Metalurgia do Pó para Utilização como Biomateriais**. 2013. (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP, São Paulo, 2013.

77. MATTOS, F. N. et al. Wear Behavior of Ti-xNb Biomedical Alloys by Ball Cratering. **Materials Research**. V. 27, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0494>, 2024.
78. SANTOS, D. M. C. Powder Metallurgical Manufacturing of Ti-Nb alloys Using Coarse Nb Powders. **Materials Research**. V. 27, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0478>, 2024.
79. SCHIAVONA, F. L. et al. Prediction of Elastic Parameters of Particle Reinforced Composites Using Finite Element Simulations. **Materials Research**. V. 26, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0475>, 2023.
80. FRYKHOLM, R. BRASH B. Densification Study of TiH₂ Powder Compacts. In: **PowderMet**, San Diego-USA on May 18, 2015.
81. SANTOS, R. F. M.; REIS, C. N.; AFONSO, C. R. M. Influence of Zr Content in Ti-40Nb-xZr Alloys on the Microstructure, Elastic Modulus and Microhardness **Materials Research**. V. 26, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0592>, 2023.
82. SANTOS, R. F. M. et al. Influence of Hot Rolling on β Ti-Nb-Zr(-Ta) Multiprincipal Alloys for Biomedical Application. **Materials Research**. V. 26, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0214>, 2023.
83. LIANG, S. X. et al. Development of a new β Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material. **Materials Science and Engineering C**. V. 61, p. 338-343, 2016.
84. TOKUNAGA, T. et al. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System. **Materials Transactions - The Japan Institute of Metals**. V. 48, No. 2, p. 89-96, 2007.
85. STARCK, L. F. et al. Intergranular and Intragranular Precipitation on Continuous Cooling in Metastable β Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn Alloy. **Materials Research**. V. 26, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0091>, 2023.
86. LEMOS, G. **Estudo da Precipitação de Fases Secundárias em um Aço Inoxidável Duplex UNS S32750 (ASTM 2507)**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020.
87. The Materials Project. Materials Explorer. Multi-institution – Multi-national, 2013. Disponível em:
<<https://next-gen.materialsproject.org/phasediagram>>
Acesso em: 8 abr. 2024.
88. The Materials Project. Materials Explorer. Multi-institution – Multi-national, 2013. Disponível em:
<<https://next-gen.materialsproject.org/materials?chemsys=Nb-H>>
Acesso em: 8 abr. 2024.

89. The Materials Project. Materials Explorer. Multi-institution – Multi-national, 2013. Disponível em:
<<https://next-gen.materialsproject.org/materials?chemsys=Zr-H>>
Acesso em: 8 abr. 2024.
90. RAJAGOPAL, K. P. N. et al. Investigation of Physical and Mechanical Properties of Ti Alloy (Ti-6Al-4V) Under Precisely Controlled Heat Treatment Processes. **IJMET**. V. 6, Issue 2, p. 116-125, 2015.
91. FESTAS, A. J. et al. Comparative study of titanium alloys machinability used for medical applications. **Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering**. V. 236, Issue 5, p. 1845-1856, <https://doi.org/10.1177/09544089221074852>, 2022.
92. AHMED, Y. M. et al. Titanium and its Alloy. **International Journal of Science and Research (IJSR)**. V. 3, Issue 10, p. 1351-1361, 2014.
93. VEIGA, C.; DAVIM, J. P.; LOUREIRO, A. J. R. Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review. **Rev. Adv. Mater. Sci.** V. 32, p. 133-148, 2012.
94. TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**. V. 24, p. 683-687, 2004.
95. HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A.; GALVANI, E. T. Ti-13Nb-13Zr Production for Implant Applications. In: Seventh International Latin American Conference on Powder Technology – **PTECH**, 2009, Atibaia-SP, Brazil.
96. SALIHU, S. A.; SULEIMAN, Y. I.; EYINAVI, A. I. Classification, Properties and Applications of titanium and its alloys used in automotive industry - A Review. **American Journal of Engineering Research (AJER)**. V. 8, Issue 8, p. 92-98, 2019.
97. SILVA, A. M.; HENRIQUES, V. A. R. Produção de Compósitos com Matriz de Titânio. In: **Iniciação Científica – ITA**, 2019-2020, São José dos Campos-SP, Brasil.
98. SILVA, A. M.; HENRIQUES, V. A. R. Produção de Compósitos com Matriz de Titânio. In: **Iniciação Científica – ITA**, 2021-2022, São José dos Campos-SP, Brasil.
99. PAUZER, L. C.; HUPALO, M. F.; LEMOS, G. Caracterização de Compósitos de Ligas de Titânio com Reforço de Carbetto de Titânio. **Iniciação Científica – UEPG**, 2021-2022, Ponta Grossa-PR, Brasil.
100. PRADO, C. S.; HENRIQUES, V. A. R. Produção de Compósitos com Matriz de Titânio. In: **Iniciação Científica – ITA**, 2021-2022, São José dos Campos-SP, Brasil.

101. HENRIQUES, V. A. R.; CAIRO, C. A. A.; SILVA, C. R. M.; BRESSIANI, J.C. Microstructural Evolution of Ti-13Nb-13Zr Alloy During Sintering. **Materials Science Forum**. Vols. 498-499, p. 40-48, 2005.
102. BOLZONI, L.; RUIZ-NAVAS, E. M.; GORDO, E. Quantifying the Properties of Low-Cost Powder Metallurgy Titanium Alloys. **Materials Science & Engineering A**. V. 687, p. 47-53, 2017.
103. BOLZONI, L.; BABU, N. H.; RUIZ-NAVAS, E. M. GORDO, E. Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes. **Key Engineering Materials**. V. 551, p. 161-179, 2013.
104. GOMEZ-GALLEGOS, A. et al. Studies on Titanium Alloys for Aerospace Application. **Defect and Diffusion Forum**. V. 385, p. 419-423, 2018.
105. SALIHU, S. A.; SULEIMAN, Y. I.; EYINAVI, A.I. Classification, Properties and Applications of titanium and its alloys used in automotive industry - A Review. **American Journal of Engineering Research (AJER)**. V. 8, Issue 8, p. 92-98, 2019.
106. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. Laboratório C²MMA. Equipamentos. Ponta Grossa, 2020.
Disponível em:
<<https://www.utfpr.edu.br/pesquisa-e-pos-graduacao/laboratorios-multiusuarios/laboratorios/centro-de-caracterizacao-multiusuario-em-pesquisa-e-desenvolvimento-de-materiais-c2mma/equipamentos>>
Acesso em: 10 mai. 2024.
107. REN, J. et al. Deformation Behavior of Pure Titanium with a Rare HCP/FCC Boundary: An Atomistic Study. **Materials Research**. V. 23 (1), DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0638>, 2020.
108. MANTIONE, J. et al. Properties of Novel High Temperature Titanium Alloys for Aerospace Applications. In: The 14th World Conference on Titanium – **MATEC Web of Conferences**, 2020, V. 321, 04006, DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032104006>.
109. RAMESH, A.; BANOTH, S. Influence of Thermo Mechanical Properties Parameters on Titanium Metal Matrix Composite and Ti-6Al-4V for Aerospace Applications. In: Proceedings of the Intl. Conf. on Information, Engineering, Management and Security – **ICIEMS**, p. 172-179, 2014.
110. Michigan Metrology, LLC. Measuring Wear. Livonia, 1994.
Disponível em:
<<https://michmet.com/surface-issue/wear/>>
Acesso em: 4 jun. 2024.

111. BERA, T.; MANNA, I.; MAJUMDAR, J. D. Titanium carbide (TiC) dispersed surface on titanium based alloy (Ti-13Nb-13Zr) by in-situ laser composite surfacing and its wear performance. **Journal of Materials Processing Tech.** V. 328, 118394, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118394>, 2024.
112. NAWAYA, T.; BECK, W.; HEHL, A. Tensile properties of α -titanium alloys at elevated temperatures. In: The 14th World Conference on Titanium – **MATEC Web of Conferences**, 2020, V. 321, 04016, DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032104016>.
113. RAJU, M. S.; KRISHNA, S.; RAMESH, C. M. A Comparative Study of Aluminium Alloy and Titanium Alloy. **International Journal on Recent Technologies in Mechanical and Electrical Engineering (IJRMEE)**. ISSN: 2349-7947, V. 2, Issue 8, p. 85-88, 2015.
114. BABAREMU, K. O. et al. Mechanical, Corrosion Resistance Properties and Various Applications of Titanium and Its Alloys: A Review. **Revue des Composites et des Matériaux Avancés-Journal of Composite and Advanced Materials**. V. 32, N. 1, p. 11-16, 2022.
115. BILOBROV, I.; TRACHEVSKY, V. Approach to modify the properties of titanium alloys for use in nuclear industry. **Journal of Nuclear Materials**. V. 415, p. 222-225, 2011.
116. BOOSTANI, A. F. et al. Heat Treatment of Alpha+Beta Titanium Alloys. **Contributed Papers from Materials Science and Technology (MS&T18)**. p. 656-658, DOI: [10.7449/2018/MST_2018_656_658](https://doi.org/10.7449/2018/MST_2018_656_658), 2018.
117. BACHE, M. Titanium Alloys: Processing and Properties. **Metals – MDPI**. V. 11, N. 1426, DOI: <https://doi.org/10.3390/met11091426>, 2021.
118. GUAN, R. G. et al. Effect of microstructure on deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy during compressing process. **Materials and Design**. V. 36 p. 796-803, 2012.
119. SIMKA, W. et al. Electrochemical polishing of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Surface & Coatings Technology**. V. 213, p. 239-246, 2012.
120. STRUERS S. A. S. **Electrolyte Data Sheet – A3** – To be used in electrolytic polishing and etching equipment. Champigny sur Marne, France, 2009. Disponível em: [<https://www.struers.com/en/Knowledge/Electrolytic-preparation#>](https://www.struers.com/en/Knowledge/Electrolytic-preparation#>)
Acesso em: 4 jun. 2024.
121. HU, H. Y. et al. Microstructure evolution, mechanical properties, and enhanced bioactivity of Ti-13Nb-13Zr based calcium pyrophosphate composites for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C**. V. 98, p. 279-287, 2019.

122. DUBÉ, C. A.; AARONSON, H. I.; MEHL, R.F. La Formation de Ferrite Proeutectoïde dans les Aciers au Carbone. **Revue de Metalurgie**, Paris, V. 55, N. 3, p. 201-210, 1958.
123. AARONSON, H. I. The Proeutectoid Ferrite and the Proeutectoid Cementite Reactions. In: ZACHAY, V. F., AARONSON, H. I. Decomposition of Austenite by Diffusional Process. **Interscience Publishers**, p. 387-546, 1962.
124. KOIKE, M. et al. Evaluation of Titanium Alloys Fabricated Using Rapid Prototyping Technologies – Electron Beam Melting and Laser Beam Melting. **Materials**. V. 4, p. 1776-1792, 2011.
125. HOLZMANN, H. A. **Avaliação da Resistência à Cavitação de Revestimentos Depositados pelo Processo de Soldagem MIG com Posterior Nitretação por Plasma**. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2022.
126. Olympus IMS – Evident Corporation. Medição da rugosidade de superfícies – Parâmetros. Tokyo, 2022.
Disponível em:
<<https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/>>
Acesso em: 1 out. 2024.
127. ISO 25178-604. **Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface Texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters**. 2012.
128. ABNT NBR ISO 4287. **Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade**. 2005.
129. KANSERT, S.I. Conversor de Durezas. Navarra, 1974.
Disponível em:
<<https://kansert.es/mme/utilidades/conversor-de-durezas/>>
Acesso em: 1 out. 2024.
130. LIU, K. et al. Effect of Annealing on Microstructures and Properties of TC4 Heat Dissipation Structure Prepared by LPBF. **Materials Research**. V. 27, p.1-15, DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2024-0123>, 2024.
131. TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **International Biometric Society**. V. 5, N. 2, p. 99-114. DOI: <https://doi.org/10.2307/3001913>, 1949.
132. FROES, F. H. et al. The Technologies of Titanium Powder Metallurgy – Overview Titanium. **JOM - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**. p. 46-48, November 2004.

133. TONDELA, P. S T. **Filmes Finos de Titânio-Zircônio Nanoestruturados para Osteointegração**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde – Medicina Dentária – Prótese Fixa). Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
134. ZHAO, et al. Trace Carbon in Biomedical Beta-Titanium Alloys: Recent Progress. **JOM - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**. V. 67, N. 10, p. 2236-2243, 2015.
135. UWANYUZE, R. S. et al. A review on alpha case formation and modeling of mass transfer during investment casting of titanium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 865, N. 158558, p. 1-19. 2021.
136. ABE, J. O.; POPOOLA, O. M.; POPOOLA, P. A. Nanomechanical and Tribological Properties of Hexagonal-Boron Nitride-Enhanced Sintered Titanium Alloy Matrix Composites. In: 23rd Annual International RAPDASA Conference joined by RobMech, PRASA and CoSAAMI – **MATEC Web of Conferences**, 2022, V. 370, 03005, DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/202237003005>.
137. UMEDA, J. et al. Tribological Behavior of Titanium-Sintered Composites with Ring-Shaped TiN Dispersoids. **Lubricants – MDPI**. V. 10, N. 254, DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants10100254>, 2022.
138. LEE, T. et al. Tribological and corrosion behaviors of warm and hot-rolled Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated body fluid conditions. **International Journal of Nanomedicine**. V. 10, p. 207-212, 2015.
139. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58130)**. F1713 – 08. West Conshohocken, Pensilvânia, 2008.
140. BOTTINO, M. C. et al. Processing, characterization, and in vitro/in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti-13Nb-13Zr alloys. **Journal of Biomedical Materials Research Part A – Wiley InterScience**. p. 689-696, DOI: 10.1002/jbm.a.31912, 2008.
141. BOTTINO, M. C. et al. Histomorphologic evaluation of Ti-13Nb-13Zr alloys processed via powder metallurgy. A study in rabbits. **Materials Science and Engineering C**. V. 28, p. 223-227, 2008.
142. OZALTIN, K. et al. Microstructure and Texture Evolutions of Biomedical Ti-13Nb-13Zr Alloy Processed by Hydrostatic Extrusion. **Metallurgical and Materials Transactions A**. DOI: 10.1007/s11661-017-4278-4, 2017.
143. AZMAT, A. et al. Comparative Study of Biocompatible Titanium Alloys Containing Non-Toxic Elements for Orthopedic Implants. **Crystals – MDPI**. V. 13, N. 467, DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13030467>, 2023.

144. RIOS, P. R. A. THEORY FOR GRAIN BOUNDARY PINNING BY PARTICLES. **Acta Metall – Pergamon Journals Ltd.** Overview N. 62, V. 35, N. 12, p. 2805-2814, 1987.
145. RIOS, P. R.; FONSECA, G. S. GRAIN BOUNDARY PINNING BY PARTICLES. **Materials Science Forum – Trans Tech Publications.** V. 638-642, p. 3907, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.3907, 2010.
146. VOLKERT, W. A. V. et al. Grain Boundary Pinning in Doped Hard Sphere Crystals. **The Royal Society of Chemistry – Soft Matter.** V. 5, 2448-2452, DOI: 10.1039/b817255b, 2009.
147. PUKASIEWICZ, A. G. M. **Tribologia** – PPGEM UTFPR-PR. Ponta Grossa, 2024. PDF com anotações e explicações de aula.
148. Galvani, E.T. **Obtenção de revestimentos de nitreto de titânio por meio de deposição física de vapores em ligas de titânio obtidas por metalurgia do pó.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos, 2011.
149. WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Material Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1, p. 134-137, Aug. 1996.
150. DAVIDSON, J. A.; KOVACS, P. **Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants.** US Patent 5.545.227, 1994.
151. MISHRA, A. K. et al. Ti-13Nb-13Zr: a new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopedic implants. In: SYMPOSIUM ON BETA TITANIUM ALLOYS, 1993, Denver, **Proceedings.** Warrendale, Pa.: Minerals, Metals & Materials Society, 1993. p. 61-72.
152. LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement- a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p.1621-1639, Sept. 1998.
153. KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, v. 20, n. 7, p. 631-637, Apr. 1999.