

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Jonas Felipe Pereira

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS DE Ti-%Nb
SINTERIZADAS**

Santa Maria, RS
2022

Jonas Felipe Pereira

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS DE Ti-%Nb
SINTERIZADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Engenharia Mecânica**.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Eng^ª. Natália de Freitas Daudt

Santa Maria, RS
2022

Jonas Felipe Pereira

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS DE Ti-%Nb
SINTERIZADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Engenharia Mecânica**.

Aprovado em 23 de Fevereiro de 2022.

Prof.^a. Natália de Freitas Daudt, Dr.^a. Eng.^a. (DEM/UFSM)
(Presidente / Orientadora)

Prof. Inácio da Fontoura Limberger, Dr. Eng. (DEM/UFSM)

Diego Michael Cornelius dos Santos, Me. Eng.

Santa Maria, RS
2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sorte, pelo espírito de perseverança que me deu e por todas as pessoas de boa vontade que Ele colocou no meu caminho.

Ao amor que Deus me deu para dividir a vida, a Tamy, meu melhor e mais valioso presente!

Agradeço a minha família pelo incentivo e carinho que me dedicaram ao longo dessa jornada e de todas as outras, e por nunca medirem esforços para que eu pudesse sonhar e alcançar os meus sonhos. Minha mãe, Eunice, meu irmão, Jhonnathan, minha avó, Iracy, meu saudoso pai e amigo, José Álvaro, meus tios e tias, primos, cunhados, sogros: grande parte dessa realização se deve ao seu suporte e incentivo!

Aos amigos que ombreados nesta caminhada árdua foram tão chegados quanto irmãos.

À minha orientadora, Professora Natália de Freitas Daudt, a quem eu agradeço pela paciência, confiança, presença e todos os ensinamentos nestes anos de convivência.

Ao meu coordenador, o Professor Leandro Costa de Oliveira, que sempre me ajudou e que, quando eu estava prestes a desistir, soube me trazer de volta para o caminho com as suas palavras de consolo e sabedoria.

Aos meus queridos, admiráveis e incansáveis Professores, os gigantes que me apoiaram em seus ombros e me conduziram pelo caminho do conhecimento.

À Jupira, pelo profissionalismo e boa vontade com que conduz as atividades da secretaria do nosso curso e por todo o auxílio em todos esses anos.

Aos meus parceiros de Iniciação Científica e de laboratório, de antes, Elton, Tábata e Jovani, e de agora Diego, Fernanda e Sérgio, que desbravaram o caminho.

Aos professores e técnicos dos laboratórios da UFSM e da UFRGS, em especial, ao Professor Fabrício Faita por toda atenção e gentileza com as minhas amostras.

Aos meus parceiros de trabalho da Força Aérea Brasileira que me apoiaram durante todos estes anos de graduação, na alegria e na tristeza!

Por fim, e ainda muito importante, sou grato à instituição de ensino UFSM, um dos motivos que me trouxeram para Santa Maria, por garantir-me a oportunidade de acesso à educação superior pública de qualidade.

*“O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem”*

(Guimarães Rosa, “Grandes Sertões: Veredas”.1956)

RESUMO

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS DE Ti-%Nb SINTERIZADAS

AUTOR: Jonas Felipe Pereira
ORIENTADORA: Natália de Freitas Daudt

Ligas de titânio e nióbio possuem uma fronteira ainda não totalmente conhecida ou explorada. Neste contexto, este trabalho visa contribuir para produção de conhecimento sobre processos de obtenção de microestruturas desejáveis, através de tratamento térmicos mais econômicos do ponto de vista energético. Apesar de possuir aplicação variada e integrar produtos de alto valor tecnológico devido às suas propriedades, o tratamento térmico do titânio requer processos complexos devido à sua alta reatividade em temperaturas elevadas. Através de uma revisão bibliográfica foi possível estabelecer as conexões necessárias entre a teoria e a prática e executar os experimentos com a estrutura disponível na UFSM e instituições parceiras. O presente trabalho teve por objetivo tratar termicamente utilizando uma atmosfera protetora de sal fundido (KCl) e avaliar os efeitos da têmpera em amostras de ligas Ti-10%Nb e Ti-17%Nb, anteriormente produzidas por sinterização a 1300 °C e 1500 °C em vácuo. Nesse sentido, foram tratadas quatro amostras nas combinações de composição e temperaturas descritas. As amostras foram encapsuladas em KCl, colocadas em um cadinho de material cerâmico com tampa e aquecidas em um forno do tipo mufla, tendo sua temperatura elevada da temperatura ambiente ao patamar de 1000°C e permanecendo neste patamar por 1 hora; em seguida, resfriada para o patamar de 800°C e então temperada em água. Após a preparação metalográfica, as amostras foram analisadas através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, ensaio de microdureza, análise de porosidade e análise de difração de raios-x. A análise dos resultados demonstrou que o método possibilitou obter um produto com estrutura refinada, baixa oxidação e alta dureza. Percebeu-se a presença das fases α , α' e β , e um aumento da fase β e surgimento da fase α' nas amostras temperadas. Conclui-se que o método empregado para a realização do tratamento térmico sem a utilização de vácuo, mas com a proteção por sal é eficaz para produzir peças temperadas de Ti-x%Nb sem oxidação e com características similares às descritas na literatura para aplicação em projetos de engenharia.

Palavras-chave: Titânio. Nióbio. Tratamento Térmico. Têmpera. Sal Fundido. Metalurgia do pó. Sinterização.

ABSTRACT

EVALUATION OF HEAT TREATMENT IN SINTERIZED TI-%NB ALLOYS

AUTHOR: Jonas Felipe Pereira
ADVISOR: Natália de Freitas Daudt

Titanium and niobium alloys have not yet been fully known or explored. In this context, this work aims to contribute to titanium niobium processing by introducing a cost-effective thermal treatment route. Despite titanium alloys have been used in several engineering applications, the heat treatment of titanium requires complex processes due to its high reactivity at high temperatures. Through a literature review, it was possible to establish the necessary connections between theory and practice and carry out the experiments with the structure available at UFSM and partner institutions. The present work aimed to investigate the heat treatment of Ti-Nb alloys, using as protective atmosphere a molten salt (KCl) and to evaluate the effects of quenching Ti-10%Nb and Ti-17%Nb alloys, previously produced by sintering at 1300°C and 1500°C in vacuum. In this sense, four samples were treated in the combinations of composition and temperatures described. The samples were encapsulated in KCl, placed in a ceramic crucible with a lid and heated in a muffle furnace, with the temperature raised from room temperature to 1000°C and remaining at this level for 1 hour; then cooled to 800°C and then quenched in water. After metallographic preparation, the samples were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, microhardness assay, porosity analysis and x-ray diffraction analysis. The analysis of the results showed that the method made it possible to obtain a product with little significant contamination, refined structure, low oxidation and high hardness. The presence of α , α'' and β phases was noticed, with the increase of the β phase and emergence of the α'' phase in the quenched samples. It is concluded that the method used to carry out the heat treatment without the use of vacuum, but with salt protection, is effective to produce thermal treated Ti-x%Nb parts with characteristics similar to the described in the literature for application in engineering projects.

Keywords: Titanium. Niobium. Heat Treatment. Quenching. Molten Salt. Powder Metallurgy. Sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reservas mundiais de ilmenita e rutilo e produção de minas.....	22
Figura 2 - Fluxo do processo de produção do Ti pelos processos Kroll e Hunter.	23
Figura 3 - Produção de esponja de Ti por um e dois estágios de redução de Sódio do Processo Hunter.	24
Figura 4 - Características gerais e aplicações típicas das ligas de Titânio.	27
Figura 5 - Representação das duas fases alotrópicas do Ti com os seus correspondentes parâmetros de rede. (a) fase α e (b) fase β	28
Figura 6 - Efeito de elementos de liga em diagramas de fase de ligas de titânio.....	29
Figura 7 - Diagrama de fases para ligas de Titânio.	30
Figura 8 - Diagrama esquemático de fase da liga Ti-6Al-4V (MS: temperatura inicial da martensita).	31
Figura 9 - Microestrutura de Ti-6Al-4V (a), (c), (e) após resfriamento lento (50 °C/h) e (b), (d), (f) após têmpera em água. As temperaturas de partida dos processos foram 1050 °C, 800 °C e 650 °C, conforme indicado.....	32
Figura 10 - Produção global de nióbio e depósitos de pirocloro.	38
Figura 11 - Aplicações industriais e principais indústrias consumidoras do ferronióbio e do óxido de Nb.	39
Figura 12 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb.....	41
Figura 13 - Diagrama de não-equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb.....	42
Figura 14 - Correlação entre a concentração de Nb e o módulo de Young da liga.	42
Figura 15 - Valores de Microdureza (HV) observados em relação à composição das ligas Ti-Nb.	43
Figura 16 - Valores de Resistência a flexão (MPa) observados em relação à composição das ligas Ti-Nb.....	44
Figura 17 - Valores de Módulo de Young na Flexão (GPa) observados em relação à composição das ligas Ti-Nb.	44

Figura 18 - Etapas de produção de peças por metalurgia do pó utilizando a via da compactação a frio seguida da sinterização.....	45
Figura 19 - Três estágios observáveis da sinterização conforme o modelo de esferas	46
Figura 20 - Efeito da taxa de resfriamento nas relações de fase e propriedades de uma liga de Ti α - β típica.	50
Figura 21 - Taxas relativas de transferência de calor. (a) Taxas de aquecimento para barras de aço de D=16 mm em indutor, em sal, em um forno de leito fluidizado e em um forno convencional. (b) Taxas de têmpera para barras de aço D=16 mm no ar, no óleo, na água e em um forno de leito fluidizado.	52
Figura 22 - Representação esquemática do corte longitudinal do corpo-de-prova encapsulado em sal dentro do cadinho.	54
Figura 23 - Etapas do processo de tratamento térmico: a) aquecimento da amostra encapsulada em sal (KCl) até o patamar de 1000°C; b) Resfriamento da amostra dentro do forno até o patamar de 800°C; c) Abertura do forno e resfriamento rápido – têmpera, em água fria.	54
Figura 24 - Microscopia óptica. Amostra com 10%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1300°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1300°C e d) temperada a 800°C.	59
Figura 25 - Microscopia óptica. Amostra com 10%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1500°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1300°C e d) temperada a 800°C.	60
Figura 26 - Microscopia óptica. Amostra com 17%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1300°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1300°C e d) temperada a 800°C.	61
Figura 27 - Microscopia óptica. Amostra com 17%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1500°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1500°C e d) temperada a 800°C.	62
Figura 28 - MEV de amostras sinterizadas (a), (c), (e) e (g) e temperadas (b), (d), (f) e (h)...	63
Figura 29 - Imagens obtidas por MEV e EDS com tabela de composição dos elementos encontrados nas amostras.	64

Figura 30 - Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti10Nb sinterizadas a 1300°C.....	67
Figura 31 - Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti10Nb sinterizadas a 1500°C.	67
Figura 32 - Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti17Nb sinterizadas a 1300°C.....	68
Figura 33 -Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti17Nb sinterizadas a 1500°C.	69
Figura 34 - Análise de Porosidade com o Software ImageJ®.....	71
Figura 35 - Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de Titânio. Pó de titânio (Ti grau 2, partículas esféricas com tamanho de partícula menor que 45 µm produzidas por atomização com gás argônio, lote 164713, BA 9003981 / 13.09.2013, frasco aberto em 25.09.2013, da TLS Technik).....	82
Figura 36 - Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de Nióbio. Pó de nióbio (grau HP 42175110, número do produto 1071200, partículas irregulares, tamanho de partícula entre 15 µm e 45 µm de HC Starck, lote 20171107).....	82
Figura 37 - Amostras produzidas por sinterização. Vistas a) panorâmica e b) perfil.....	83
Figura 38 - Amostras preparadas para a análises.	86
Figura 39 - Amostra temperada e cortada.	87
Figura 40 - Aparência das amostras antes a após o tratamento térmico.....	87
Figura 41 - Microscopia óptica de uma amostra de Ti_10Nb_1300 antes e após a realização dos processos.....	88
Figura 42 - Microscopia óptica de uma amostra de Ti_17Nb_1300 antes e após a realização dos processos.....	88
Figura 43 -Microscopia óptica de uma amostra de Ti_17Nb_1500 antes e após a realização dos processos.....	89
Figura 44 - Microscopia Eletrônica de Varredura de uma amostra de Ti_10Nb_1300 antes e após a realização dos processos.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Titânio.	20
Tabela 2 - Propriedades físicas selecionadas do Ti comparadas a alguns metais competidores.	28
Tabela 3 - Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Nióbio.....	36
Tabela 4 - Composição, temperatura de sinterização e tratamento térmico dos corpos-de-prova.	53
Tabela 5 - Dados de porosidade média superficial e tamanho médio dos poros das amostras.	70
Tabela 6 - Valores médios de Dureza Vickers (HV) e desvio padrão.....	71
Tabela 7 - Tamanho das Partículas dos Materiais Utilizados.....	81
Tabela 8 - Composição Química dos pós utilizados.....	81
Tabela 9 - Dados do ensaio de Microdureza.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CNANO	Centro de Nanociência e Nanotecnologia
CT	Centro de Tecnologia
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva
FBC	Fluidized Bed Chlorinator
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSC	Molten Salt Chlorinator
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa;
β	Beta;
ω	Ômega;
θ	Teta;
ρ	Densidade, Rho em g/cm ³ ;
°C	Graus Celsius;
g	Gramas;
min	Minuto;
cm	Centímetro;
μm	Micrometro;
mm	Milímetro;
K	Kelvin
kg	Quilograma
°F	Fahrenheit
A	Ampere
a	Parâmetro de rede – dimensão da estrutura cristalina;
c	Parâmetro de rede – dimensão da estrutura cristalina;
J	Joule;
W	Watt, da física;
h	Constante de Planck;
Ms	Linha Martensítica Inicial;
Mf	Linha Martensítica Final;
Ω	Ohm;
Å	Angstrom [10^{-10} m];
KCl	Cloreto de Potássio;
NaCl	Cloreto de Sódio;
CCC	Cúbico de Corpo Centrado;
HC	Hexagonal Compacto;
HNO ₃	Ácido Nítrico;
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico;
MPa	Mega Pascal;
GPa	Giga Pascal;
Sn	Elemento químico denominado como Estanho;
Zr	Elemento químico denominado como Zircônio;
Al	Elemento químico denominado como Alumínio;

O	Elemento químico denominado como Oxigênio;
N	Elemento químico denominado como Nitrogênio;
C	Elemento químico denominado como Carbono;
Mo	Elemento químico denominado como Molibdênio;
V	Elemento químico denominado como Vanádio;
Ta	Elemento químico denominado como Tântalo;
Nb	Elemento químico denominado como Nióbio;
Fe	Elemento químico denominado como Ferro;
Co	Elemento químico denominado como Cobalto;
Ni	Elemento químico denominado como Níquel;
Cu	Elemento químico denominado como Cobre;
Si	Elemento químico denominado como Silício;
H	Elemento químico denominado como Hidrogênio;
V	Elemento químico denominado como Vanádio;
Ti	Elemento químico denominado como Titânio;
Cr	Elemento químico denominado como Cromo;
Mn	Elemento químico denominado como Manganês;
Mg	Elemento químico denominado como Magnésio;
W	Elemento químico denominado como Tungstênio;
Na	Elemento químico denominado como Sódio;
HV	Dureza Vickers;
Ti-CP	Titânio comercialmente puro;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.2	JUSTIFICATIVA.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	TITÂNIO E SUAS PROPRIEDADES.....	20
2.2	UM BREVE HISTÓRICO SOBRE A DESCOBERTA DO TITÂNIO	21
2.3	PRODUÇÃO	22
2.4	APLICAÇÃO GERAL	26
2.5	LIGAS DE TITÂNIO E SUAS PROPRIEDADES.....	27
2.5.1	Ligas α	33
2.5.2	Ligas quase- α	33
2.5.3	Ligas $\alpha+\beta$	33
2.5.4	Ligas quase- β	34
2.5.5	Ligas β	34
2.6	NIÓBIO COMO ELEMENTO DE LIGA.....	35
2.6.1	Um breve histórico sobre o nióbio e suas propriedades.....	35
2.6.2	Produção e aplicação	37
2.6.3	Propriedades do nióbio como elemento de liga de titânio.....	40
2.7	LIGAS Ti-%Nb	40
2.8	PRODUÇÃO DE LIGAS DE Ti-%Nb POR METALURGIA DO PÓ	45
2.9	TRATAMENTO TÉRMICO.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	MATERIAIS DE PARTIDA	53
3.2	MÉTODOS.....	53
3.2.1	Produção dos corpos de prova.....	53
3.2.2	Caracterização	55
3.2.2.1	Preparação metalográfica das amostras.....	55
3.2.2.2	Microscopia Óptica	55
3.2.2.3	Microscopia Eletrônica.....	56
3.2.2.4	Ensaio de Difração de Raios-X	56
3.2.2.5	Avaliação de Porosidade	57

3.2.2.6	Ensaio de dureza.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	59
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA	62
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	66
4.4	POROSIDADE	70
4.5	DUREZA.....	71
5	CONCLUSÕES	73
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	ANEXO A.....	81

1 INTRODUÇÃO

O titânio (Ti) e suas ligas apresentam excelente relação resistência/peso, estão entre os materiais mais adequados ao emprego estrutural, especialmente em situações em que a redução de peso de um componente é um fator crítico (ROCHA, 2012). Devido à sua elevada resistência específica e excepcional resistência à corrosão, as ligas de Ti têm sido amplamente utilizadas na engenharia, nomeadamente nos campos aeroespacial, automobilístico e biomédico. Atualmente, a indústria de ligas de Ti parece estar amadurecida, mas novas tecnologias e aplicações para essas ligas continuam crescendo (VEIGA et al, 2012).

Outro elemento de destaque é o nióbio (Nb). As propriedades físico-químicas e mecânicas do Nb fazem dele um material que encontra cada vez mais espaço na indústria, em especial na indústria de ponta (MORAES; SEER, 2018). O Nb é um excelente elemento β -estabilizador nas ligas de Ti e contribui significativamente para uma diminuição do módulo de Young quando em liga (LAMPMAN, 1990). Ele é adicionado principalmente para melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas, além de ser um elemento não tóxico e não estar associado a nenhuma reação tecidual – características que tornam as ligas Ti-Nb ideais, por exemplo, para aplicações biomédicas (ZHAO et al., 2015).

O Ti é quimicamente ativo em temperaturas elevadas e se oxida prontamente no ar. De modo que, a oxidação é uma preocupação no tratamento térmico do Ti. A captação de oxigênio durante o tratamento térmico resulta em uma estrutura de superfície composta predominantemente de fase α e na formação de incrustações. Esta condição é prejudicial devido à natureza frágil da estrutura α enriquecida com oxigênio, que também é muito abrasiva para máquinas-ferramentas de metal duro ou aço rápido (BROOKS, 1991; GILBERT, 1991).

O tratamento térmico é uma ferramenta para controlar as propriedades mecânicas de um metal tratável termicamente e a extensão desse controle é limitada pelo processamento anterior ao qual o material foi submetido (LEYENS; PETERS, 2006). Ti e suas ligas são tratados termicamente (assim como outros metais e suas ligas) com a finalidade de otimizar propriedades especiais, como resistência à fratura, resistência à fadiga, resistência à fluência à alta temperatura, além de aliviar tensões residuais produzidas durante a fabricação, otimizar a combinação de ductilidade, usinabilidade, e estabilidade dimensional e estrutural através do recozimento (GILBERT, 1991; LEYENS; PETERS, 2006; YOGI et al., 2010).

Os processos realizados em vácuo, que é o meio que garante maior proteção contra processos de oxidação, são caros e geralmente usados apenas quando uma redução no conteúdo

de elementos indesejáveis, como o oxigênio, é realmente indispensável, a contaminação adicional por outros elementos é proibida ou as demandas que podem ser feitas para a remoção de tais elementos são insuficientes para permitir a contaminação da superfície resultante do recozimento no ar (BROOKS, 1991; GILBERT, 1991). No caso das ligas de Ti, o uso de alto vácuo é normalmente necessário nos tratamentos térmicos devido à sua alta afinidade com o oxigênio, o que torna o processamento do titânio relativamente caro. Para contornar esse problema, Dash et al. (2019) e Bromberger (2021) propuseram a sinterização do titânio e de uma liga de Ti-Nb, respectivamente, utilizando como atmosfera protetora um sal fundido. O sal fundido evitou o contato da amostra com oxigênio evitando a necessidade do uso de bombas de vácuo. Os processos realizados com proteção por sal podem ser uma alternativa técnica e economicamente viável para outros tipos de tratamento térmico do titânio e suas ligas.

Neste contexto, este trabalho propôs a realização do tratamento térmico de têmpera de componentes de Ti-x%Nb utilizando um sal fundido como atmosfera protetora. A utilização de uma atmosfera com sal fundido deve diminuir a oxidação superficial do titânio quando comparado ao aquecimento ao ar sem a necessidade de bombas de vácuo. Assim foi realizado um estudo sistemático para avaliar o tratamento térmico de ligas de Ti-10%Nb e Ti-17%Nb.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o efeito do tratamento térmico realizado em atmosfera protegida por sal fundido, sem a utilização de vácuo, de ligas sinterizadas de Ti-%Nb.

Os objetivos específicos estão definidos a seguir:

- Realizar a pesquisa e revisão bibliográfica dos conceitos que delimitam o tema tratado, tais como produção de ligas por Metalurgia do Pó, preparação e tratamentos térmicos de ligas de Ti-%Nb;
- Tratar termicamente as ligas Ti10%Nb e Ti17%Nb, anteriormente sinterizadas a 1300°C e 1500°C, através do aquecimento em atmosfera protegida por sais fundidos seguido por têmpera em água;
- Identificar através de difração de raios X as fases obtidas após os tratamentos térmicos;
- Avaliar o efeito dos tratamentos térmicos na microestrutura através de análise de microscopia óptica e eletrônica;

- Determinar os efeitos dos tratamentos térmicos na dureza das ligas de Ti-%Nb;
- Comparar e discutir os resultados;

1.2 Justificativa

Este trabalho se justifica por reunir vários dos conceitos estudados ao longo da graduação, principalmente na área do estudo das propriedades dos materiais – área de grande importância de atuação para engenheiros mecânicos.

Além do motivo anteriormente exposto, o conhecimento prático sobre a produção de ligas metálicas com base de Ti tem variada gama de aplicação, desde a indústria aeroespacial até a indústria de produção de materiais biomédicos. O Nb, material presente em grandes reservas no solo brasileiro, com importantes aplicações industriais, também é outro estímulo à busca de processos com maior agregação tecnológica.

Produtos de Ti e Nb possuem uma fronteira ainda não totalmente conhecida ou explorada, e este trabalho visa contribuir para produção de conhecimento sobre processos de produção mais econômicos do ponto de vista energético.

Cientificamente, refletir sobre resistência à corrosão, tratamentos térmicos e utilização da metalurgia do pó são exercícios dos mais variados conceitos aprendidos na engenharia e na ciência dos materiais, e um campo fértil para a descoberta de comportamentos observados.

Tecnologicamente, as ligas de Ti são de grande importância, sendo utilizadas tanto na engenharia, oferecendo novas áreas de aplicações como atuadores e amortecedores, quanto na medicina, em equipamentos operacionais e de próteses e órteses. Quando associadas ao Nb, as ligas devem apresentar alta resistência a corrosão e biocompatibilidade aceitável para a produção de biomateriais.

Economicamente, as aplicações de ligas leves à base de Ti, com propriedades especiais e de alta resistência à corrosão, têm sido efetuadas a fim de economizar peso e consequentemente energia, resultando em baixo custo no longo prazo na utilização de tais ligas. Essa característica do Ti aliada às propriedades de não toxicidade de liga quando ligado com o Nb reduz custos que podem ser ocasionados pela toxicidade de ligas de Ti com outros materiais considerados agressivos ao organismo humano como, por exemplo, o níquel, quando se trata de implantes biológicos. Ligas de Ti são difíceis de serem conformadas e usinadas devido a sua baixa ductilidade, e encontra na metalurgia do pó um processo mais “barato” para a sua produção e muitas vezes com melhor relação custo/benefício.

A técnica de encapsulamento das amostras em sal, pode se contrapor a processos mais complexos e caros como os que utilizam vácuo para tratamentos térmicos de ligas de Ti. As alternativas para proteção do titânio contra a oxidação durante a aplicação de temperaturas de trabalho elevadas como a utilização uma atmosfera que reaja com o oxigênio sem promover a formação de óxidos indesejados é uma área de pesquisa que pode ser bastante expandida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ti e suas propriedades

O Ti é um elemento químico que faz parte da classe dos metais de transição do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos Químicos; tem número atômico 22 e massa atômica 47,867 u; e possui elevado ponto de fusão (aproximadamente 1941 K) (MELLO, 2004; ROCHA, 2012). O Ti puro é um metal de cor branca que apresenta brilho e tem boa ductilidade (MELLO, 2004) e pode-se dizer é um material leve se comparado ao aço, pois sua densidade é cerca de 60% da densidade do aço (a maioria dos aços apresentam massa específica em torno de $7,87 \text{ g.cm}^{-3}$ enquanto a massa específica do Ti é cerca de $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ (BRAGA et al., 2007), ao mesmo tempo em que é extremamente resistente a esforços mecânicos, é também resistente à corrosão (ROCHA, 2012).

Quanto a sua resistência à corrosão, o Ti e suas ligas apresentam excelente resistência a processos corrosivos em água do mar e em soluções aquosas de cloretos (BRAGA et al., 2007). A maior parte das ligas é resistente a uma grande diversidade de meios oxidantes como $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ e agentes redutores como $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, e ainda é resistente à maior parte dos ácidos orgânicos (BRAGA et al., 2007).

As principais propriedades físico-químicas e mecânicas do elemento estão relacionadas na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 - Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Titânio.

Propriedades Físico-Químicas	Valores
Massa Específica	$4,500 \text{ kg/m}^3$
Número Atômico	22
Massa Atômica	47,867
Estrutura Cristalina:	
α - HC	$c = 4,6832 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ $a = 2,9504 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ $c/a = 1,5873$
β - CCC	$a = 3,28 \pm 0,003 \text{ \AA}$
Parâmetro de rede a $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$3,294 \times 10^{-10} \text{ m}$
Plano de cisalhamento.	(110)
Equivalente eletroquímico	450 kg/A/h
Eletronegatividade	1,6 (Pauling)
Resistividade elétrica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,42 - 0,565 (10^{-6} \Omega.m)$
Susceptibilidade Magnética	$2,28 \times 10^{-6}$

(Continua na próxima página)

(Continuação da Tabela 1)

Ponto de fusão	1941 K
Ponto de vaporização	4854 K
Calor de sublimação a 20 °C	7,18 x 10 ⁵ kJ/kg-atom
Calor de combustão a 20 °C	1,0 x 10 ⁴ kJ/kg
Calor de fusão	4,4 x 10 ⁵ J/kg
Calor de vaporização	7,704 x 10 ⁶ J/kg
Calor específico	272 J/kg.K
CTE, linear	(20 - 100 °C) 7.10 µm/m.K (500 °C) 7.61 µm/m.K
Condutividade térmica	(20 °C) 11.4 W/m.K
Temperatura crítica	(500 °C) 63.2 W/m.K 9,23 – 9,27 K
Propriedades Mecânicas	
Dureza, Vickers	160 (HV)
Tensão de tração, final	690 MPa
Deformação de alongação	20 - 24%
Módulo de Elasticidade	98,5 - 115 GPa
Raio de Poisson	0,34
Módulo de Cisalhamento	44 GPa

Fonte: Adaptado de JOSHI, 2006.

O Ti possui alta reatividade em temperaturas elevadas, característica que pode ser considerada como negativa do ponto de vista do seu processamento industrial. Gases como N₂ e O₂ são rapidamente dissolvidos no metal quando este está no estado líquido ou aquecido a temperaturas superiores ou próximas a 400°C, o que reduz a sua ductilidade (BRAGA et al., 2007).

2.2 Um breve histórico sobre a descoberta do Titânio

O elemento de número atômico 22 foi descoberto em 1791 por Willian Justin Gregor, reverendo e mineralogista inglês, na forma de um óxido natural chamado ilimenita (FeTiO₃) (BRAGA et al., 2007; ROCHA, 2012). Em 1795, Martin Heinrich Klaproth, um farmacêutico germânico, observou um novo elemento metálico, que chamou de Titânio, no mineral rutilo (TiO₂), outro óxido natural, demonstrando ser o mesmo elemento encontrado por Gregor (ROCHA, 2012).

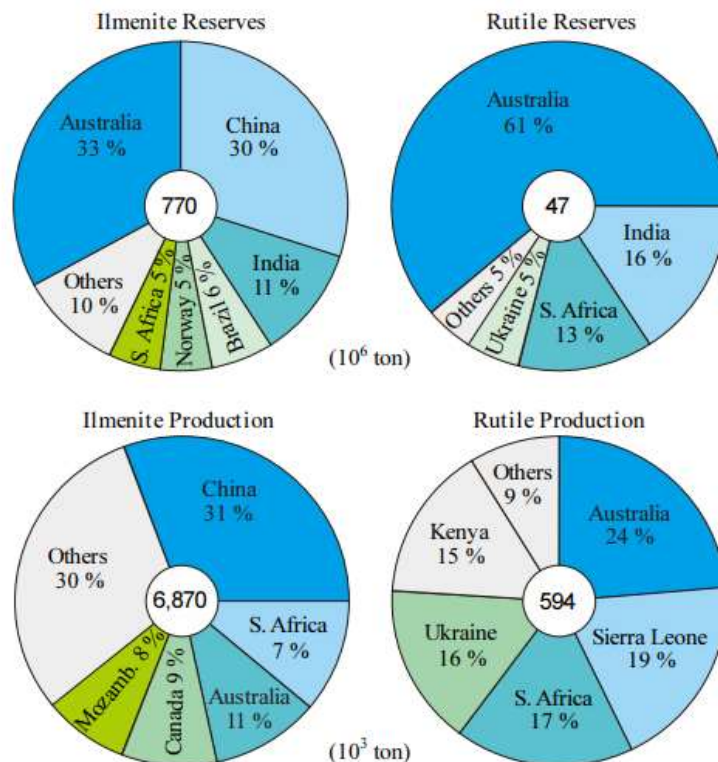
Em 1910, o Ti foi obtido como metal pela primeira vez pelo engenheiro, metalúrgico e químico neozelandês Matthew Albert Hunter, através do que ficou conhecido como Método Hunter (redução do tetracloreto de titânio (TiCl₄) pelo sódio (Na)) (OLIVEIRA, 2007). Mais tarde, em 1940, o luxemburguês William Justin Kroll criou um método industrial de obtenção de titânio, utilizado até hoje, chamado processo Kroll (OLIVEIRA, 2007).

O Ti é o quarto metal mais abundante no planeta, atrás apenas do Alumínio (Al), do Ferro (Fe) e do Manganês (Mg) (MELLO, 2004; OLIVEIRA, 2007; ROCHA, 2012). Entretanto, o custo da obtenção do Ti metálico é relativamente elevado, devido à complexidade do processo de redução e purificação que envolve a sua produção, apesar da sua abundância na crosta terrestre (MELLO, 2004).

2.3 Produção

Austrália, China e África do Sul são os principais produtores de concentrados de minerais de Ti. A China, além de ser um dos principais produtores, é também o principal consumidor desse mineral que é usado na sua indústria de transformação (OBER, 2016). A Figura 1 apresenta a distribuição mundial das reservas e a distribuição das minas de produção dos principais minérios de Ti.

Figura 1 - Reservas mundiais de ilmenita e rutilo e produção de minas.

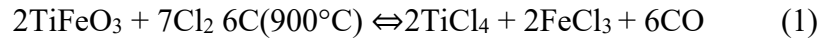


Fonte: SOHN, 2020.

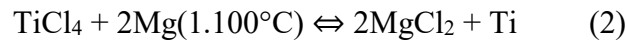
Superadas as etapas de extração mineral e logística de transporte até as plantas industriais, quando o beneficiamento não acontece na mesma localidade, é possível analisar os processos de obtenção do titânio com características trabalháveis (PERKS; MUDD, 2019).

A produção do titânio metálico pode ser obtida pelo processo Kroll (com magnésio (Mg)) ou pelo processo Hunter (com sódio (Na)), citados anteriormente.

No processo Kroll, a iliménita reage com o cloro e o carbono para produzir o tetracloreto de titânio, segundo a reação expressa na Equação 1:

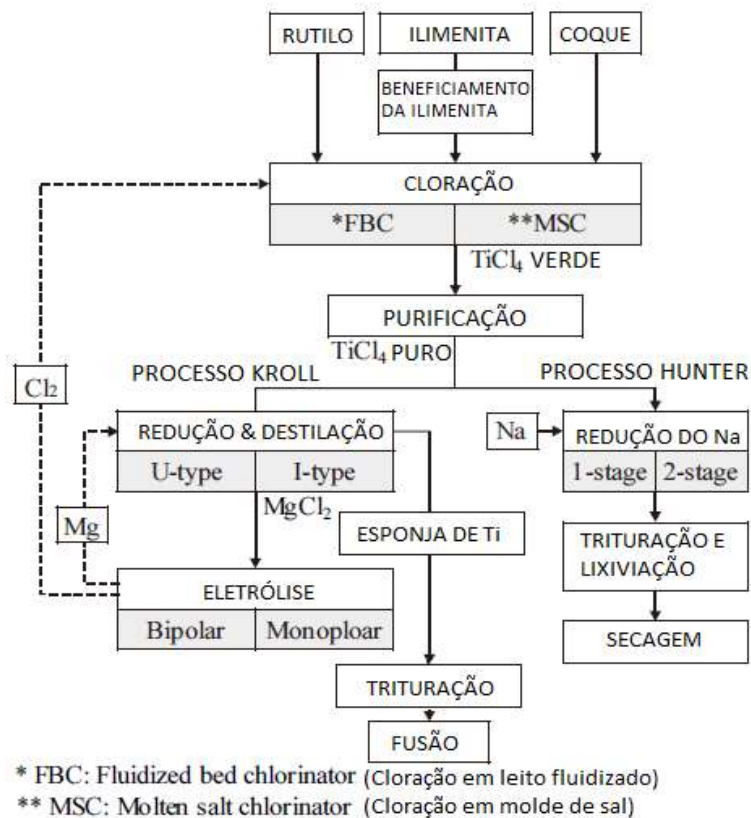


O tricloreto de ferro é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio é reduzido com magnésio, segundo a reação expressa na Equação 2:



No processo Hunter, o passo inicial envolve apenas uma redução parcial, seguida de uma segunda redução para completar a reação. O fluxograma simplificado dos processos Kroll e Hunter é apresentado na Figura 2, a seguir.

Figura 2 - Fluxo do processo de produção do Ti pelos processos Kroll e Hunter.



Fonte: Adaptado de SOHN, 2020.

Segundo SOHN (2020), “o processo Kroll pode ser dividido em quatro subprocessos” como se segue:

(1) Cloração de TiO_2 bruto com coque, pela cloração em leito fluidizado ou cloração de sal fundido;

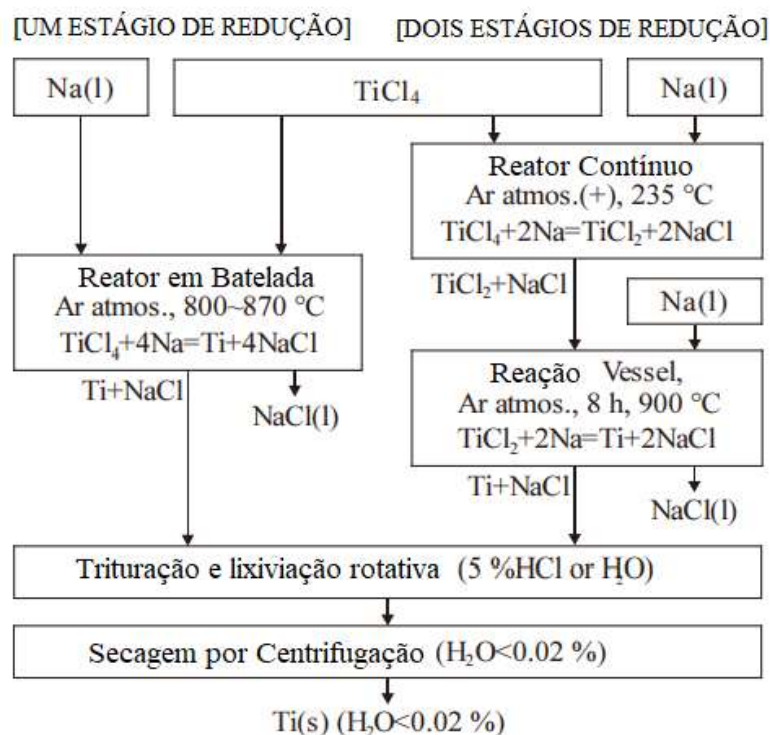
(2) Redução de magnésio de TiCl_4 e destilação a vácuo de MgCl_2 e Mg por tipo U ou tipo I reverso, com retortas (instrumento usado para destilação) integradas de redução-destilação;

(3) Processo de eletrólise de MgCl_2 por células monopolares ou células multipolares para eletrolisar em cloro gasoso e Mg .

(4) Processo de trituração e fusão em que o titânio esponjoso é triturado e, em seguida, derretido em um forno a arco a vácuo ou um forno de feixe de elétrons.

O método Hunter, precursor no beneficiamento dos minérios de Ti, é apresentado em detalhes nos esquema apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Produção de esponja de Ti por um e dois estágios de redução de Sódio do Processo Hunter.

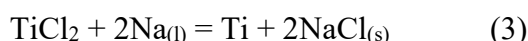


Fonte: Adaptado de SOHN, 2020.

O método Hunter inicial, era reduzido ao método de uma etapa. No entanto, havia o problema de que o tanque de reação devia suportar alta pressão devido ao calor liberado pela

reação. Posteriormente este método simplificado foi aprimorado para um método de duas etapas. Em particular, na etapa 1 entre o ponto de fusão do NaCl de 800 ° C e o ponto de ebulição do Na de 877 ° C havia o problema de operar em uma faixa estreita de temperatura. Nessa etapa, 4 mols de NaCl são produzidos para obter 1 mol de Ti. Este método ainda mantém a desvantagem de que o tanque de reação precisa ser muito grande (SOHN, 2020).

No método de duas etapas primeiro se reduz $TiCl_4$ a $TiCl_2$ conforme mostrado na Equação 3:



Nesta reação, após bombear Na líquido a 120 °C ~ 130 °C em um reator pressurizado com Ar enquanto reage continuamente, a mistura de $TiCl_2$ e NaCl é enviada para o segundo estágio do tanque de reação para que ao reagir novamente com Na, Ti metálico e NaCl sejam produzidos como mostrado na Equação 4:



O produto da reação, NaCl líquido, é periodicamente descarregado e após pulverizar a mistura de NaCl e Ti com água pura ou 0,5% de HCl faz-se a lixiviação seguida de centrifugação e secagem a vácuo, para remover a umidade. Então obtém-se o Ti metálico de 0,02% ou menos de umidade (SOHN, 2020).

O método Hunter reage a uma temperatura relativamente baixa, logo o Ti com concentração de Fe muito baixa devido à contaminação pelo reator pode ser obtido. A separação do NaCl e a remoção do excesso de Na é a última etapa realizada com água (SOHN, 2020).

Apesar do incremento tecnológico em processos e equipamentos, a produção de titânio metálico ainda é um processo caro e demorado e esta é a principal barreira para uma faixa de aplicação ainda mais ampla de Ti e suas ligas (BANERJEE e WILLIAMS, 2013; SOHN, 2020). Um grande elemento do custo do Ti é a necessidade de reduzir os óxidos ou cloretos do Ti à forma metálica. O atual processo de redução industrial, idealizado há muito tempo por Kroll (nome que batiza o processo e a principal indústria produtora), consome muita energia e é um processo em lote (quantidades limitadas). Atualmente, há vários esforços em andamento para usar métodos alternativos de redução para produzir Ti metálico ou Ti ligado por co-redução de cloretos mistos. Vários desses métodos têm se mostrado viáveis em escala de laboratório, mas

a ampliação para quantidades de produção está se mostrando mais desafiadora do que se pensava originalmente (BANERJEE e WILLIAMS, 2013; SOHN, 2020).

2.4 Aplicação geral

O Ti e suas ligas possuem propriedades importantes para diversas aplicações tais como aplicações industriais e podem ser considerados materiais de importância estratégica. As ligas de Ti encontram aplicações, desde turbinas para aviões supersônicos até próteses dentárias, sendo especialmente indicado para usos em componentes que requerem elevada resistência a situações adversas, como tubulações em água do mar e em diversos dispositivos aeroespaciais. A seguir, apresentam-se alguns exemplos de aplicações industriais do Ti e seus produtos.

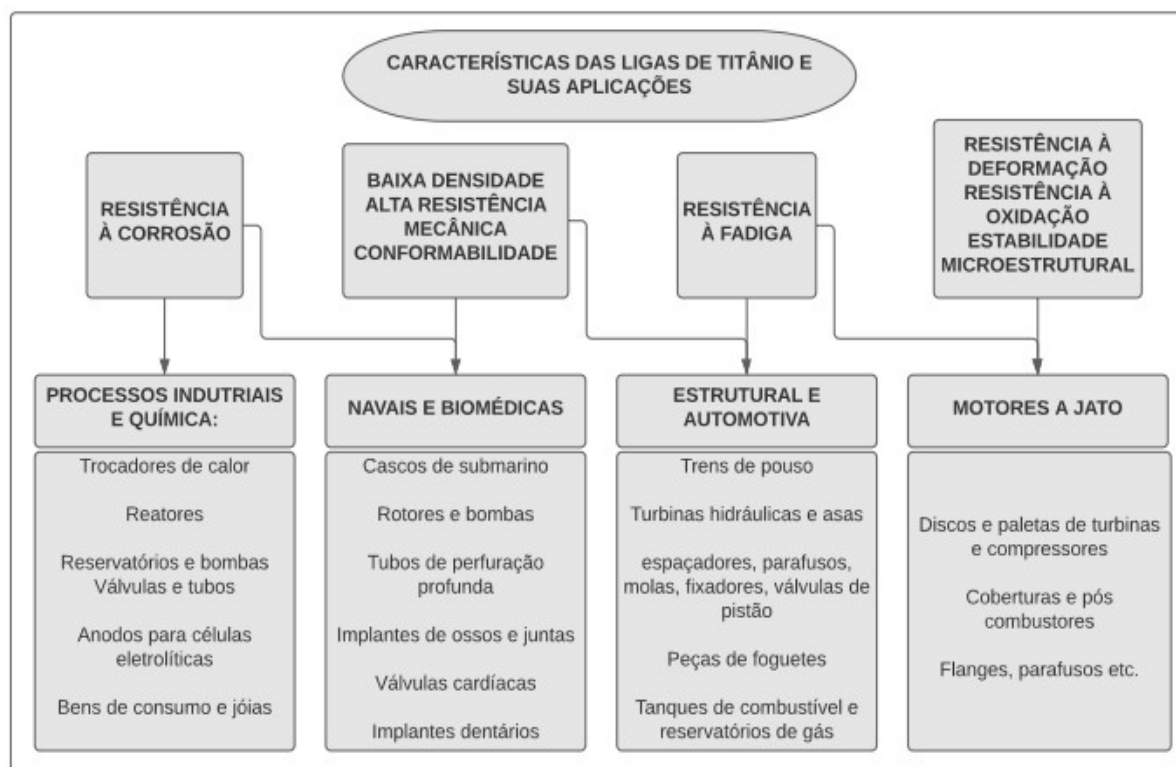
Para a indústria aeroespacial, o Ti possui uma excepcional relação resistência-peso, elevado ponto de fusão, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão e elevada resistividade elétrica. Essas importantes propriedades tornam o Ti metálico bastante requisitado para fabricação de revestimentos, de motores a jato, de componentes e estrutura de aviões, mísseis e veículos espaciais entre outras aplicações variáveis. (BALTAR et al., 2005; JOSHI, 2006; ROCHA, 2012).

O Ti apresenta boas propriedades quando o meio de atuação é água salobra ou poluída a que possam ser submetidos os trocadores de calor industriais. Equipamentos fabricados a partir de ligas de Ti destacam-se por terem grande durabilidade e eficiência, não apresentando falhas frequentes devido a possível corrosão no seu sistema de resfriamento (JOSHI 2006; ROCHA, 2012).

O Ti e suas ligas são bastante utilizados em próteses ortopédicas e implantes dentários. Por não ser tóxico, confere biocompatibilidade adequada ao corpo humano, sendo utilizado para a confecção de componentes de bombas de coração artificiais, marca-passos, válvulas cardíacas, próteses dentárias e implantes de juntas e ossos (BALTAR et al., 2005; JOSHI 2006; ROCHA, 2012).

A Figura 4 apresenta um esquema com características das ligas de Ti e suas aplicações, bem como mostra uma associação entre essas propriedades para a aplicação em determinada indústria.

Figura 4 - Características gerais e aplicações típicas das ligas de Titânio.



Fonte: Adaptado de JOSHI, 2006.

2.5 Ligas de Titânio e suas Propriedades

O Ti e suas ligas, por apresentarem excelente relação resistência/peso, estão entre os materiais mais adequados ao emprego estrutural, especialmente em situações em que a redução de peso de um componente é um fator crítico (ROCHA, 2012). Devido à sua elevada resistência específica e excepcional resistência à corrosão, as ligas de Ti têm sido amplamente utilizadas na engenharia, nomeadamente nos campos aeroespacial, automobilístico e biomédico. Atualmente, a indústria de ligas de Ti parece estar amadurecida, mas novas tecnologias e aplicações para essas ligas continuam crescendo (VEIGA et al, 2012).

Embora um grande número de ligas de Ti tenha sido desenvolvido, elas podem ser agrupadas em três categorias principais: ligas- α , ligas- β e ligas $\alpha+\beta$. Suas propriedades dependem da microestrutura que, por sua vez, depende da composição química e do processamento termomecânico (VEIGA et al, 2012).

O Ti elementar ou puro tem baixa condutividade térmica, densidade e módulo de elasticidade relativamente baixos, resistência a ruptura moderada, boa resistência à corrosão em vários ambientes e alta reatividade com uma variedade de elementos (MELLO, 2004;

OLIVEIRA, 2007; ROCHA, 2012, VEIGA et al, 2012). A Tabela 2 mostra as propriedades selecionadas deste elemento em comparação com as de alguns metais concorrentes.

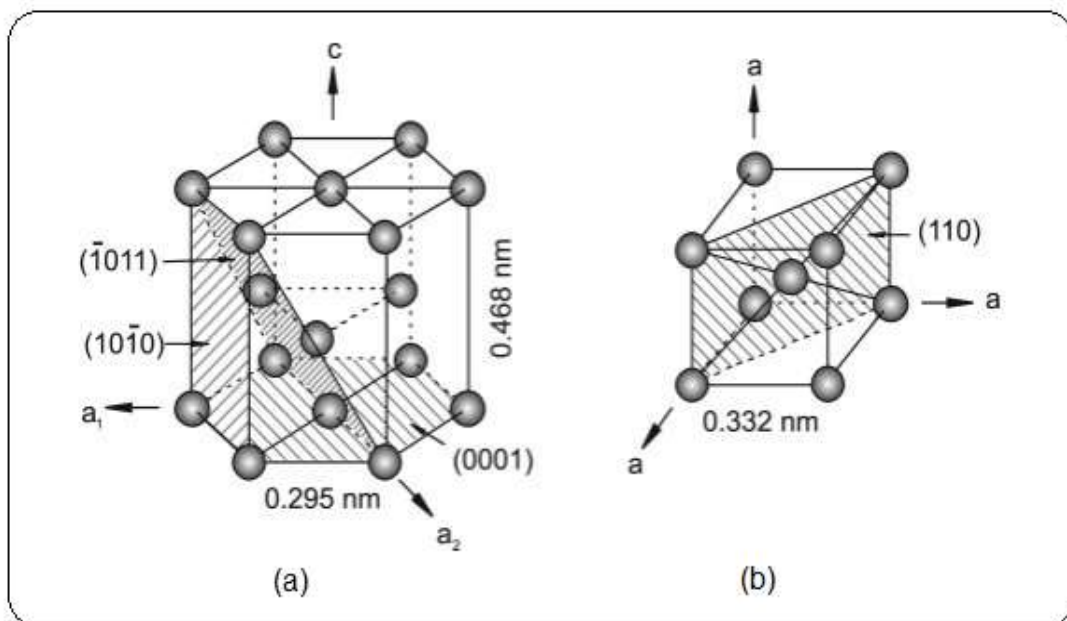
Tabela 2 - Propriedades físicas selecionadas do Ti comparadas a alguns metais competidores.

	Ti	Al	Fe	Ni
Densidade [g/cm ³]	4,5	2,7	7,9	8,9
Ponto de fusão [°C]	1670	660	1538	1455
Condutividade Térmica [W/mK]	15-22	221-247	68-80	72-92
Modulo de Elasticidade [GPa]	115	72	215	200
Reatividade com o oxigênio	alta +	alta	baixa	baixo
Resistência a corrosão	alta +	alta	baixa	médio
Custo/Preço do metal	alto +	médio	baixo	alta

Fonte: VEIGA et al, 2012.

O Ti apresenta duas fases alotrópicas. Em baixas temperaturas, o Ti puro tem estrutura Hexagonal Compacta (HC), chamada titânio α (Ti- α) ou fase α . Mas em altas temperaturas e a partir de 882 °C a estrutura estável é a Cúbica de Corpo Centrada (CCC), que é conhecida como titânio β (Ti- β) ou fase β (LEYENS e PETERS, 2006; ROCHA, 2012; VEIGA et al, 2012). As células unitárias atômicas da estrutura referida são ilustradas na Figura. 5.

Figura 5 - Representação das duas fases alotrópicas do Ti com os seus correspondentes parâmetros de rede. (a) fase α e (b) fase β .



Fonte: LEYENS e PETERS, 2006.

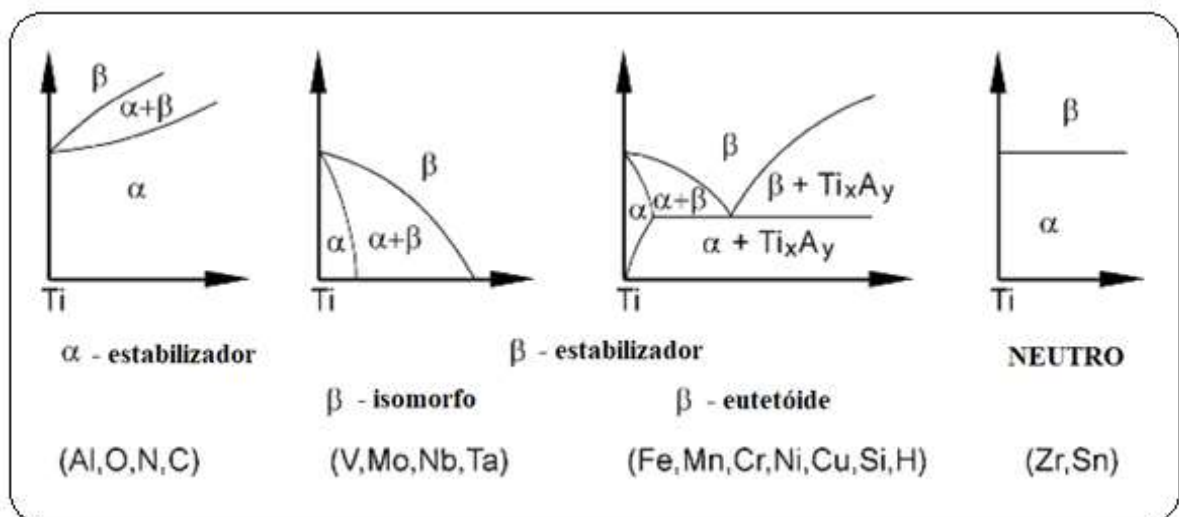
A presença de elementos substitucionais e intersticiais influenciam diretamente a temperatura de transformação de fase. Esses elementos podem ser chamados de estabilizadores α (aumentam a temperatura de transformação da fase α para a fase β) ou β (tendem a diminuir a temperatura da transformação) (ROCHA, 2012). A existência de duas estruturas cristalinas diferentes é a base para uma grande variedade de propriedades das ligas de titânio (VEIGA et al, 2012).

Os elementos de liga adicionados ao titânio são classificados como neutros, α -estabilizadores ou β -estabilizadores, de acordo com sua influência na estabilização ou fases (VEIGA et al, 2012).

Os α -estabilizadores aumentam a temperatura β -transus (T_β), enquanto β -estabilizadores diminuem essa temperatura. Os elementos neutros praticamente não tem influência na T_β . Os β -estabilizadores, são divididos em elementos β -isomorfo e β -eutetóide. O primeiro promove a estabilidade de fase ao longo de toda a composição da liga e são completamente miscíveis na fase β , enquanto o último causa transformações eutetóides de fase (MELLO, 2004; VEIGA et al, 2012).

A Figura 6 apresenta a classificação e gráficos representativos do efeito dos elementos nas ligas de titânio.

Figura 6 - Efeito de elementos de liga em diagramas de fase de ligas de titânio.



Fonte: Adaptado de LÜTJERING e WILLIAMS, 2006.

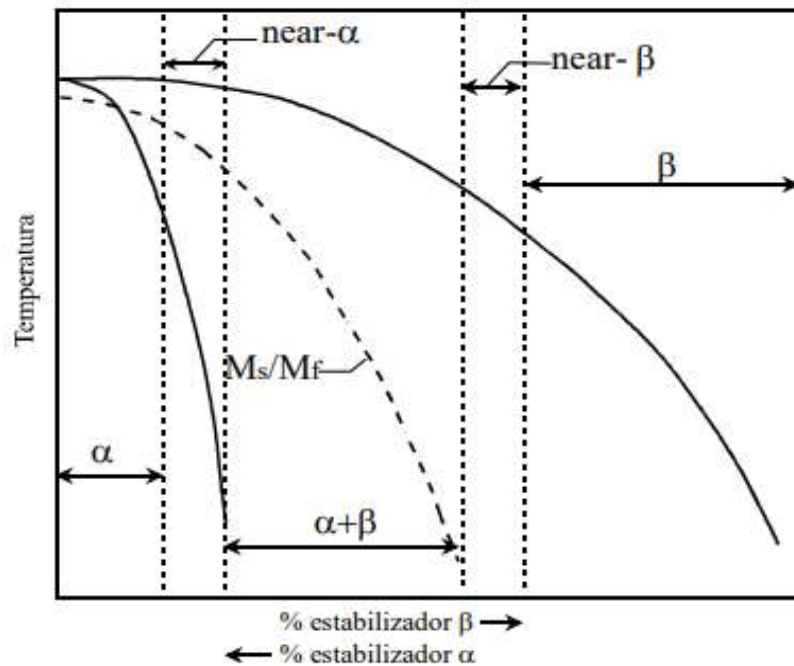
O alumínio é o principal elemento estabilizador de fase α em ligas de Ti. Carbono (C) e oxigênio (O), impurezas relativamente frequentes, também são α -estabilizadores. O oxigênio

em alguns casos pode não ser uma impureza, e nesse caso ter seu teor controlado para alterar a resistência mecânica da liga (LEYENS e PETERS, 2006; MELLO, 2004; VEIGA et al, 2012).

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial (M_s) e final (M_f), que são, geralmente, muito próximas ou quase coincidentes. Um ponto central para o tratamento termomecânico é a T_β , uma vez que separa o campo da fase β pura do campo $\alpha+\beta$ que é bifásico.

A Figura 7 apresenta as linhas de transformação martensíticas e também mostra como as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes relacionadas com a retenção da fase β à temperatura ambiente, que são: ligas α , ligas quase- α (near- α), ligas $\alpha+\beta$, ligas quase- β (near- β) e ligas β . Nesta figura também é possível identificar a linha que define a temperatura T_β (LEYENS e PETERS, 2006; MELLO, 2004; ROCHA, 2012).

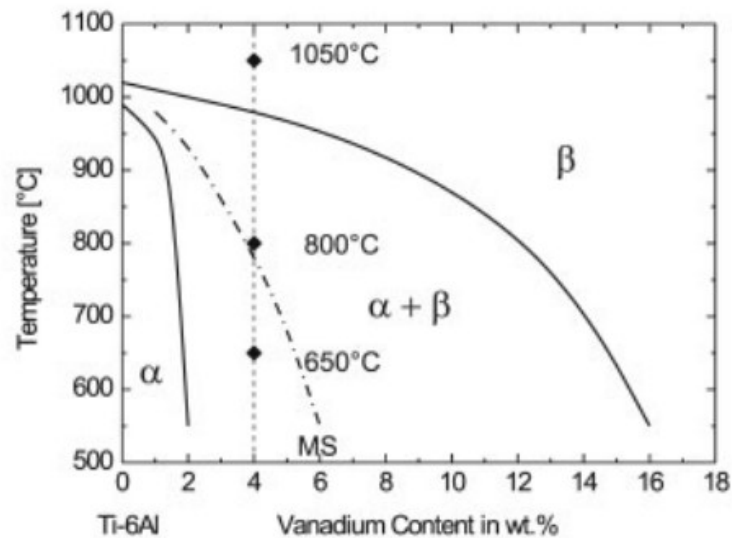
Figura 7 - Diagrama de fases para ligas de Titânio.



Fonte: FLOWER, 1990 *apud* ROCHA, 2012.

Leyens e Peters (2006) ilustram a formação da fase β como resultado da presença do Vanádio (V), que é um elemento β -estabilizador isomorfo, em um caso de análise do comportamento térmico em uma liga Ti-6Al-4V. A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático de fase ternário da liga Ti-6Al-4V.

Figura 8 - Diagrama esquemático de fase da liga Ti-6Al-4V (MS: temperatura inicial da martensita).



Fonte: LEYENS e PETERS, 2006.

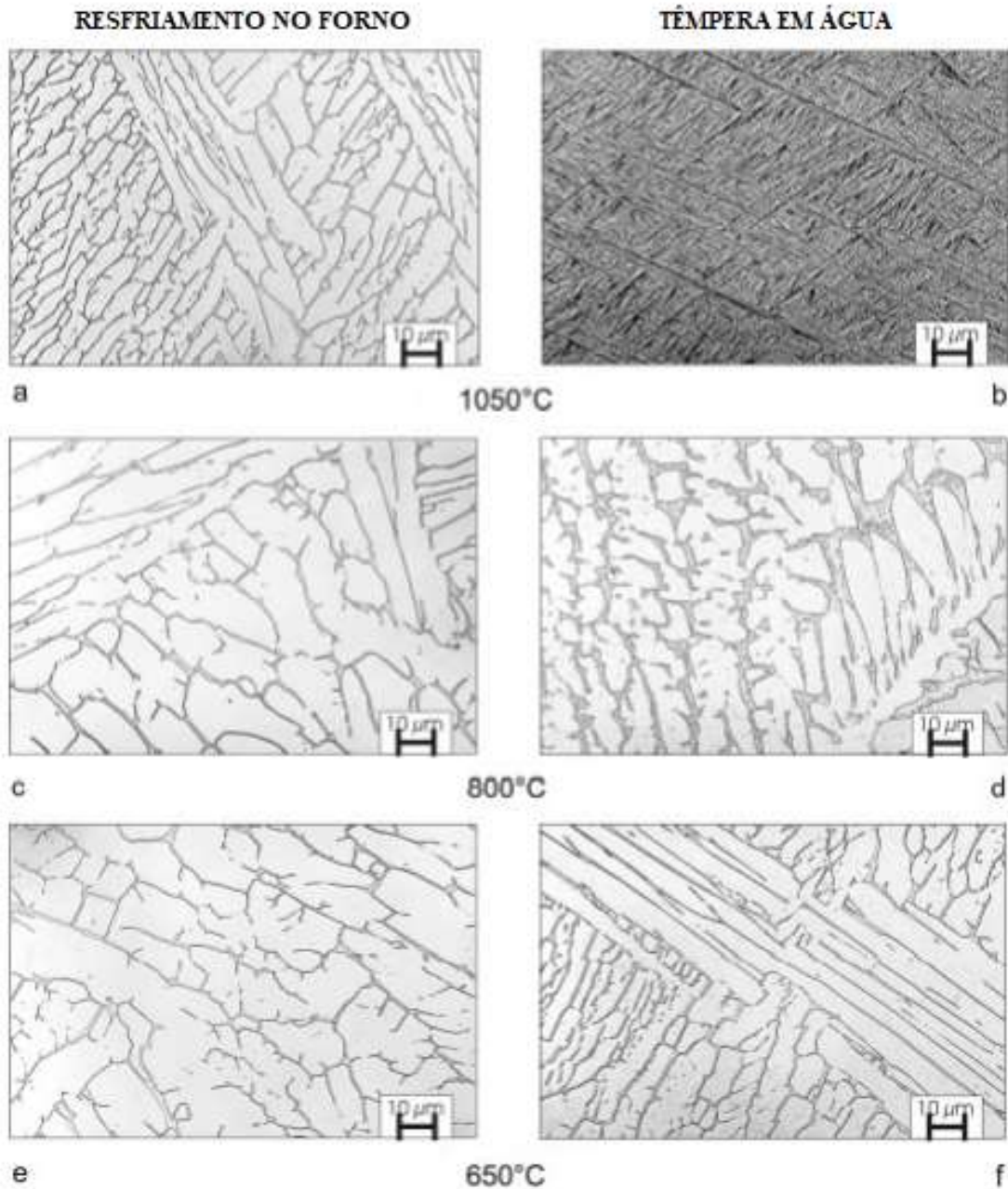
As microestruturas lamelares (concentração da fase em formato de lâminas que se distribuem em rede pela amostra estabelecendo um padrão) são resultado do simples resfriamento de temperaturas acima da T_{β} . Uma vez que a temperatura cai abaixo da T_{β} , há nucleação da fase α , seguida de um crescimento em forma de lamelas no interior da fase β (LEYENS e PETERS, 2006). Exemplos dessa estrutura são mostrados para as situações de resfriamento da liga Ti-6Al-4V na Figura 9.

Dependendo da taxa de resfriamento, as lamelas são finas ou grossas. O resfriamento lento do campo da fase beta resulta em microestruturas lamelares puras (Fig. 9.a), com as lamelas se tornando mais grossas conforme a taxa de resfriamento é reduzida. O resfriamento rápido (têmpera) leva a uma transformação martensítica, resultando em uma microestrutura semelhante a uma agulha muito fina (Fig. 9.b). Ao contrário da martensita conhecida nos aços, que leva a uma forte distorção da estrutura do cristal com aumento acentuado na dureza e resistência, o efeito de endurecimento observado para ligas de Ti na transformação martensítica é apenas moderado (LEYENS e PETERS, 2006).

As composições químicas das fases α e β mudam no campo bifásico com a diminuição da temperatura em condições de equilíbrio. O V enriquece fortemente o campo β e, assim, estabiliza esta fase em temperaturas mais baixas. As imagens metalográficas de todos os espécimes resfriados lentamente mostram a fase β como uma pequena costura ao redor das lamelas de fase α grosseiras e claras (Figuras 9. a, c, d). Com altas taxas de resfriamento de temperaturas acima da M_S e através do campo bifásico, a fase β se transforma em martensita

(Fig. 9. d). A MS varia dependendo da estrutura inicial e da homogeneidade da microestrutura. Em temperaturas mais baixas, a fração de volume β diminui ainda mais e não se transforma mais em martensita em temperaturas abaixo de MS (Fig. 9.f) (LEYENS e PETERS, 2006).

Figura 9 - Microestrutura de Ti-6Al-4V (a), (c), (e) após resfriamento lento (50 °C/h) e (b), (d), (f) após têmpera em água. As temperaturas de partida dos processos foram 1050 °C, 800 °C e 650 °C, conforme indicado.



Fonte: LEYENS; PETERS, 2006.

2.5.1 Ligas α

As ligas α são aquelas em que qualquer retenção da fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. A presença de elementos estabilizadores da fase α , como soluto na matriz de titânio elevam as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que, mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_s/M_f (Figura 7) à temperatura ambiente, sendo, então, termodinamicamente instável, transformando-se em α (MELLO, 2004).

Essas ligas têm boas propriedades em altas temperaturas, mas não permitem modificações microestruturais por tratamento térmico para melhorar as suas propriedades. Elas são usadas principalmente na indústria química e de engenharia de processo, onde o excelente comportamento de resistência à corrosão e à fluência são a principal preocupação, enquanto a alta relação resistência-peso fica em segundo lugar (VEIGA et al, 2012).

2.5.2 Ligas quase- α

As ligas quase- α também contém elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β (menos de 10%) (VEIGA et al, 2012). A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente. Isso permite a transformação martensítica da fase β em α' (martensita de estrutura HC) dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$ (MELLO, 2004; ROCHA, 2012). As ligas comerciais de titânio de alta temperatura mais amplamente utilizadas para aplicações de motores aeronáuticos pertencem a esta classe (VEIGA et al, 2012).

2.5.3 Ligas $\alpha+\beta$

As ligas $\alpha+\beta$ contém um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores. Estas ligas são formuladas para que a fase α (HC) e a fase β (CCC) co-existam à temperatura ambiente com quantidade de fase β entre 10 e 50% (LEYENS e PETERS, 2006; MELLO, 2004; ROCHA, 2012).

2.5.4 Ligas quase- β

As ligas quase- β , também conhecidas como ligas β metaestáveis, contêm pequena quantidade de estabilizadores α e de 10 a 15% de estabilizadores β . Os elementos estabilizadores da fase β estão presentes em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a linha $\beta/\alpha+\beta$ -*transus* fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro.

Os estabilizadores β promovem a retenção da fase β em condição metaestável à temperatura ambiente, e essas ligas podem ser tratadas termicamente por envelhecimento, levando à precipitação de uma fase α muito fina dispersa na matriz β . Isso significa que a cinética da nucleação e crescimento da fase estável α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem necessidade de resfriamento rápido (MELLO, 2004; ROCHA, 2012; VEIGA et al, 2012). Além disso, essas ligas permitem a otimização para alta resistência e tenacidade e podem ser endurecidas para níveis de resistência acima de 1400 MPa (VEIGA et al, 2012).

2.5.5 Ligas β

A princípio as ligas β , são ligas com concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento de α tão baixa que não há a ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β metaestável após os tratamentos térmicos convencionais. Na prática, nas ligas β comerciais, há sempre algum grau de precipitação de α durante o envelhecimento (MELLO, 200; ROCHA, 2012).

As ligas de Ti- β são a classe mais versátil de ligas de Ti. Elas oferecem as mais altas taxas de resistência e peso e combinações muito atraentes de resistência ao escoamento, tenacidade e resistência à fadiga em grandes seções transversais (LEYENS e PETERS, 2006).

As ligas de Ti do tipo β foram desenvolvidas como uma alternativa às ligas do tipo $\alpha+\beta$, pois apresentam maior facilidade de conformação e maior potencial de endurecimento (ROCHA, 2012). Por serem tratáveis termicamente, sua resistência mecânica, para temperaturas entre a ambiente e 350 °C, também é mais elevada. O aumento de resistência mecânica se dá em função da distribuição de fases obtida nos tratamentos térmicos. Na condição recozida, as ligas β apresentam alta ductilidade, que é atribuída à estrutura CCC da fase β que, neste caso, pode ser facilmente retida à temperatura ambiente. Quando tratadas termicamente

por solubilização (100% de fase β retida), as ligas β apresentam boa ductilidade, boa tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade (MELLO, 2004; ROCHA, 2012).

Quando essas ligas estão solubilizadas são inadequadas para uso em temperaturas elevadas, uma vez que precipitam a fase α a altas temperaturas. Outras desvantagens em comparação com as ligas $\alpha+\beta$ são o aumento da densidade, uma janela de processamento bastante pequena e o custo mais alto. Uma prévia estabilização das fases ou tratamento de super envelhecimento é necessário (LEYENS e PETERS, 2006; MELLO, 2004; ROCHA, 2012).

Os projetos para novas ligas de titânio tipo β com baixo módulo de elasticidade, maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão buscam conter elementos não citotóxicos, por exemplo, para fabricação de implantes, tais como Nb, Ta, Mo, Zr e Sn ao contrário de Ni, V e Al que podem apresentar resíduos ao redor de áreas ligadas aos ossos ligados aos implantes devido à baixas resistências das ligas com a presença desses materiais. As propriedades que se desejam para ligas de aplicações biomédicas como para próteses são: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência à corrosão, de fácil conformabilidade e sem a presença de elementos tóxicos (ROCHA, 2012).

2.6 Nióbio como elemento de liga

2.6.1 Um breve histórico sobre o nióbio e suas propriedades

O nióbio (Nb) é um elemento químico pertencente à classe dos metais de transição do Grupo 5 da tabela periódica; o seu número atômico é 41 e o seu número de massa atômica é 92,906 u (BRUZIQUESI et al., 2019). Trata-se de um metal sólido, leve e resistente (macio), com considerável capacidade de se deformar sem se romper e perder a sua resistência mecânica (dúctil); possui um dos maiores pontos de fusão entre os elementos listados na tabela periódica (2195 K); este elemento forma uma camada de passivação (película superficial de óxido) que o torna resistente à corrosão (SOUZA et al., 2013).

O Nb não reage com hidrogênio, ar, água ou ácidos em temperatura ambiente – com exceção para o ácido fluorídrico (HF) e sua mistura com o ácido nítrico (HNO₃). Ao ser aquecido, apresenta reação com a maioria dos elementos não metálicos e, também, é resistente ao ataque de bases fundidas, mas esta resistência não é observada quando exposto a ácidos minerais (ALVES, 2015; SOUZA et al., 2013).

O Nb, ao se combinar com outros elementos, normalmente apresenta o estado de oxidação +5 (ALVES, 2015; SOUZA et al., 2013).

As principais propriedades físico-químicas e mecânicas do Nb estão relacionadas na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Nióbio.

Propriedades Físico-Químicas	Valores
Peso molecular	92,906 kg/mol
Massa específica	8,570 Kg/m ³
Número atômico	41
Estrutura cristalina	CCC
Parâmetro de rede a 20 °C	3.294 x 10 ⁻¹⁰ m
Raio iônico cristalino	0,690 x 10 ⁻¹⁰ m (Valence +5) 1,00 x 10 ⁻¹⁰ m (Valence +1)
Plano de cisalhamento.	(110)
Equivalente eletroquímico	450 kg/A/h
Eletronegatividade	1,6 (Pauling)
Resistividade elétrica a 20 °C	13,2 – 14.8 (10 ⁻⁶ ohm.m)
Susceptibilidade Magnética	2,28 x 10 ⁻⁶
Ponto de fusão	2,195 K
Ponto de vaporização	4,854 K
Calor de sublimação a 20 °C	7,18 x 10 ⁵ kJ/kg-atom
Calor de combustão a 20 °C	1,0 x 10 ⁴ kJ/kg
Calor de fusão	2,9 x 10 ⁵ J/kg
Calor de vaporização	7,704 x 10 ⁶ J/kg
Calor específico	272 J/kg.K
CTE, linear	(20 - 100 °C) 7.10 µm/m.K (500 °C) 7.61 µm/m.K
Condutividade térmica	(20 °C) 52.3 W/m.K
Temperatura crítica	(500 °C) 63.2 W/m.K 9,23 – 9,27 K
Propriedades Mecânicas	
Dureza, Vickers	80
Tensão de tração, final	300 MPa
Deformação de alongação	30%
Módulo de Elasticidade	103 GPa
Raio de Poisson	0,38
Módulo de Cisalhamento	37,5 GPa

Fonte: Adaptado de ALVES, 2015.

O elemento de número atômico 41 foi descoberto em 1841 pelo químico inglês Charles Hatchett (1765-1847), que nomeou sua descoberta *Colúmbio*, em homenagem ao solo de onde se originaram as amostras de minério analisadas, a América (uma referência ao descobridor do continente americano, Cristóvão Colombo); o óxido do qual foi extraído foi denominado *Columbita* (BRUZIQUESI et al., 2019; SOUZA et al., 2013).

Em 1802, outro elemento com características muito semelhantes ao *Columbio* fora descoberto pelo químico sueco Anders Gustaf Ekeberg (1767-1813), que o denominou Tântalo (Ta) (BRUZIQUESI et al., 2019; SOUZA et al., 2013). Ambos os elementos chegaram a ser considerados um só devido a sua grande afinidade geoquímica (Alves, 2015), até que 1844 o químico e mineralogista germânico Heinrich Rose (1795-1864), ao estudar a *Columbita*, isolou o Ta do elemento até então chamado *Columbio* e o renomeou como Nióbio (uma alusão a personagem da mitologia grega Níobe, filha do rei Tântalo que fora a referência para a denominação do elemento químico de número atômico 73) (BRUZIQUESI et al., 2019; SOUZA et al., 2013). Em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) aprovou nióbio como o nome oficial, mais de 100 anos após a sua descoberta (SOUZA et al., 2013).

Em 1953, três anos após a oficialização do nome elemento de número atômico 41, o geólogo brasileiro Djalma Guimarães (1894-1973) encontrou os primeiros cristais de pandaíta $(\text{Ba,Sr})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2(\text{O,OH,F})_7$ no município de Araxá, em Minas Gerais, solo brasileiro (Alves, 2015). Atualmente a pandaíta é considerada um sinônimo para bariopirocloro (MORAES e SEER, 2018). Esse feito deu origem a novas descobertas que mudariam o status da utilização do Nióbio em escala mundial (BRUZIQUESI et al., 2019).

2.6.2 Produção e aplicação

A demanda e o interesse por materiais com características semelhantes às do Nb aumentou exponencialmente com o advento da corrida aeroespacial entre a URSS (União das Repúblicas Socialistas Soviéticas) e EUA (Estados Unidos da América), durante a Guerra Fria (1947 ~ 1991) (SOUZA et al., 2013). A produção em larga escala do Nb foi viabilizada (SOUZA et al., 2013) com a descoberta, no Brasil, da maior jazida mundial de um mineral de origem carbonatítica com teor máximo de 71% de óxido de Nióbio (Nb_2O_5), o pirocloro de fórmula $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb, Ti})(\text{O, F})_7$ (BRUZIQUESI et al., 2019).

Brasil e Canadá são os principais produtores de minério de Nb, sendo o Brasil detentor de 98% das reservas mundiais e responsável pela produção de 91% do Nb disponível no mercado (MORAES e SEER, 2018; SOUZA et al., 2013).

A Figura 10 ilustra a localização da produção de Nb espalhada pelo globo e os depósitos de pirocloro com base nos dados do U.S. Geological Survey (2021) e Roskill Information Services Ltd. (2009). É possível verificar locais onde há exploração ativa do minério, depósitos ainda não explorados e minas com a atividade encerrada.

Figura 10 - Produção global de nióbio e depósitos de pirocloro.



Fonte: Dados extraídos de U.S. Geological Survey (2021) e Roskill Information Services Ltd. (2009)

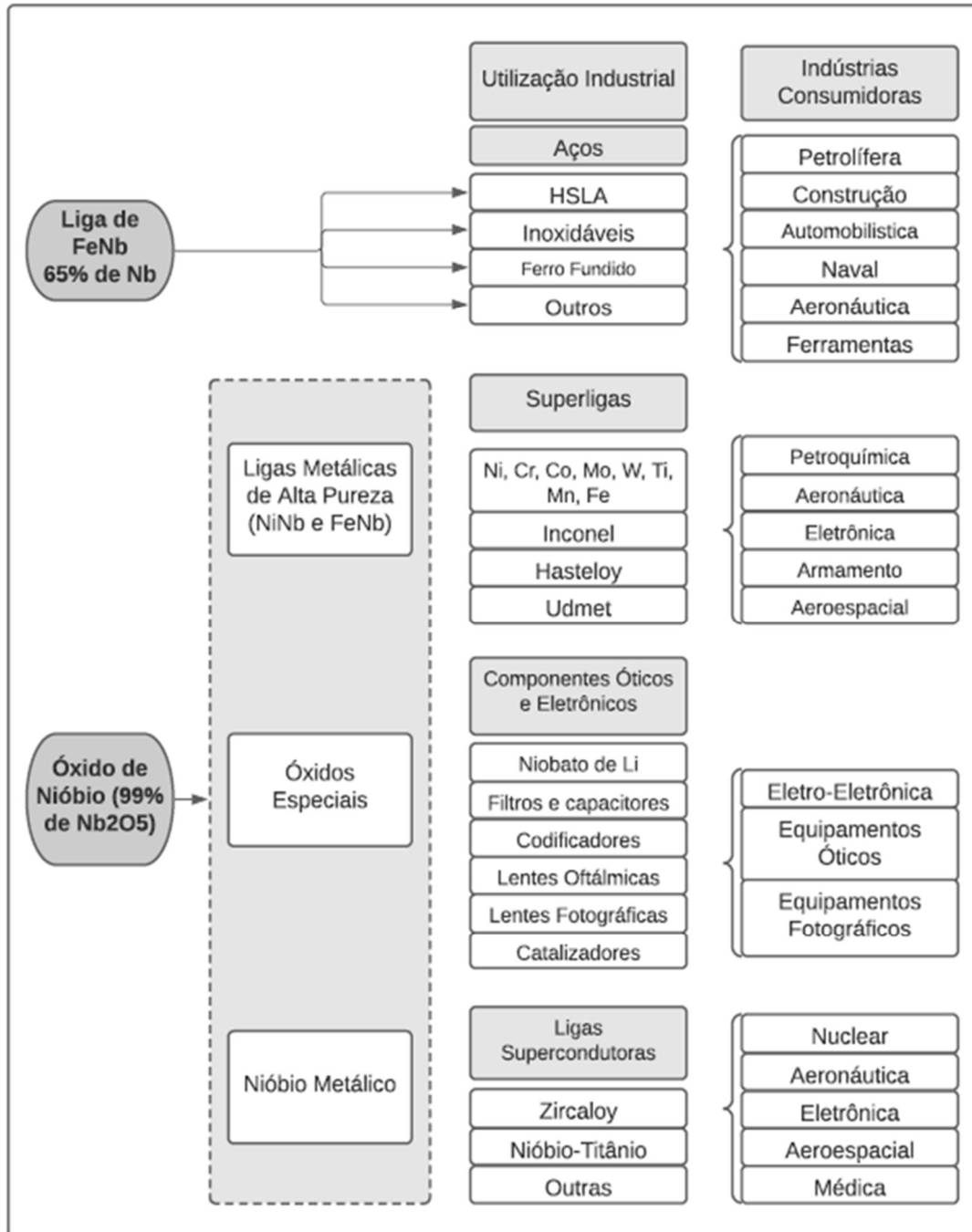
As propriedades físico-químicas e mecânicas do Nb fazem dele um material que encontra cada vez mais espaço na indústria, em especial na indústria de alta aplicação tecnológica, como a de semicondutores (MORAES; SEER, 2018). Estima-se que mais de 80% do Nb produzido é usado em ligas que vão desde aços estruturais até superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos (BRUZIQUESI et al., 2019).

Entre as principais aplicações do Nb que podem ser encontradas na literatura (ALVES, 2015; BRUZIQUESI et al., 2019; MORAES; SEER, 2018; SOUZA et al., 2013), pode-se citar as seguintes:

- Ligado ao ferro (já que aumenta a resistência do aço, mantém a sua maleabilidade característica, aumenta a tenacidade, permite a redução do teor de carbono facilitando a soldabilidade, aumenta a resistência a altas temperaturas e a corrosão): indústria automotiva; produção de aços estruturais; indústria de dutos de transporte; e aços inoxidáveis.
- Elemento de liga em superligas de níquel (Ni) e ligas supercondutoras (apresentam grande resistência a temperatura e resistência mecânica): indústria aeroespacial, petroquímica, nuclear, médica etc.
- Outras aplicações siderúrgicas: utilização de óxidos especiais para a produção de componentes ópticos e eletrônicos.

A Figura 11 apresenta um esquema que resume as principais aplicações do Ni.

Figura 11 - Aplicações industriais e principais indústrias consumidoras do ferronióbio e do óxido de Nb.



(*HSLA - *High-strength low-alloy* - Alta Resistência e Baixa Liga).

Fonte: Adaptado de ALVES, 2015.

Neste trabalho, o Nb será utilizado como elemento de liga β -estabilizador em liga de Ti e as suas propriedades, antes e após o tratamento térmico das amostras produzidas por metalurgia do pó serão avaliadas.

2.6.3 Propriedades do nióbio como elemento de liga de titânio

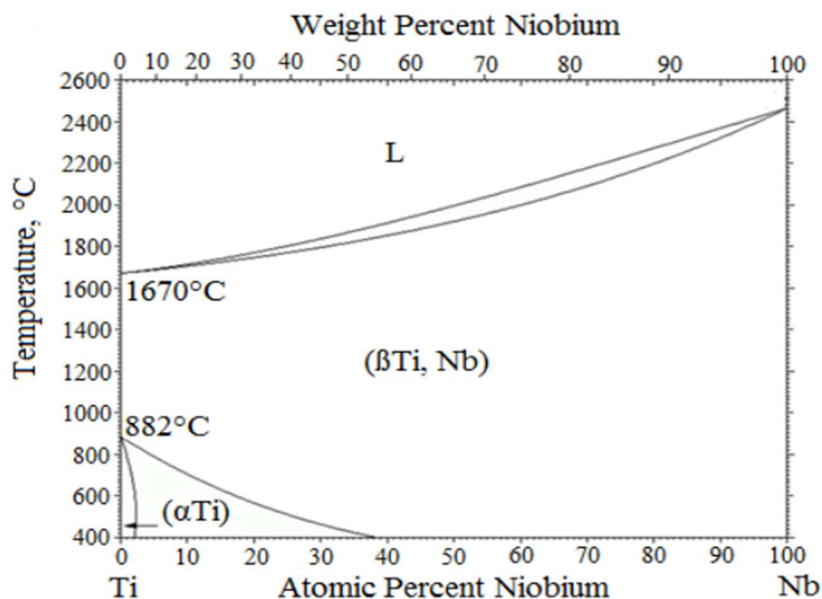
O Nb é um excelente elemento β -estabilizador nas ligas de Ti e, portanto, contribui significativamente para uma diminuição do módulo de Young quando em comparação ao titânio puro (LAMPMAN, 1990). Ele é adicionado principalmente para melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas, além de ser um elemento não tóxico e não estar associado a nenhuma reação tecidual – características que tornam as ligas Ti-Nb ideais, por exemplo, para aplicações biomédicas (ZHAO et al., 2015).

2.7 Ligas Ti-%Nb

No diagrama de fases de equilíbrio Ti-Nb, apresentado na Figura 12, é possível verificar duas fases sólidas estáveis: a fase α (HC) e a fase β (CCC). Existem os dois pontos de fusão, $T_{(Ti)} = 1670 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{(Nb)} = 2469 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de transformação alotrópica do titânio $T_{(Ti)} = 882 \text{ }^\circ\text{C}$. Com uma quantidade de Nb muito baixa (até 3%) a fase estável à temperatura ambiente é a fase α (HC). Com o aumento do conteúdo de Nb, a mistura $\alpha + \beta$ é estabilizada à temperatura ambiente. Quanto maior o teor de Nb na liga, maior é a fração da fase β (CCC) nesta mistura de fases. A uma concentração de 40% atômica Nb, a fase β torna-se estável à temperatura ambiente. Normalmente, a fase β é uma fase de alta temperatura e a temperatura de transição T_β diminui com o aumento do conteúdo de Nb (ZHURAVLEVA, 2014).

Em condições de não equilíbrio, existem várias fases metaestáveis que podem ocorrer no sistema Ti-Nb. Sua presença depende tanto da composição da liga (quantidade de Nb presente) quanto da taxa de resfriamento. Existem duas transformações sem difusão que ocorrem em ligas ricas em titânio durante a têmpera do campo de fase β . Essas duas fases, as martensitas α' e α'' , e a fase ω competem para se formar na matriz metaestável CCC (ZHURAVLEVA, 2014).

Figura 12 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb.



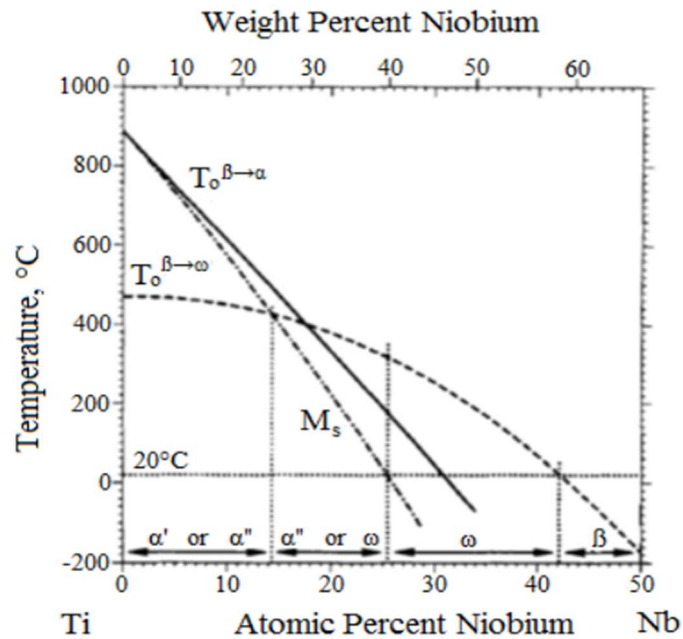
Fonte: ZHURAVLEVA,2014.

Uma curva T_0 consiste em pontos nos quais as energias livres de duas fases são iguais. Se a temperatura for menor ou igual a T_0 , uma liga monofásica de uma estrutura cristalina pode se transformar em outra estrutura cristalina sem uma mudança na composição. A temperatura de transformação da martensita T_s fica abaixo de T_0 , porque a formação das fases martensíticas α' e α'' tensionam a matriz e uma força motriz adicional é necessária para superar isso. A formação da fase ω tensiona a matriz ainda mais, então sua curva fica ainda mais baixa. Ligas com menos de 14,3% de Nb serão martensíticas em temperatura ambiente após o resfriamento rápido a partir da região da fase β (ZHURAVLEVA, 2014).

Duas fases martensíticas são conhecidas: α' (estrutura hexagonal) e α'' (estrutura ortorrômbica). A composição da liga determina qual martensita é formada. A fase ω (estrutura hexagonal) precipita durante o resfriamento lento da região da fase β ou se forma durante o envelhecimento isotérmico (ZHURAVLEVA, 2014). As curvas T_0 calculadas são mostradas na Figura 13.

Entre 14,3% e 25,5% de Nb, as ligas contêm precipitados de fase ω se resfriadas lentamente a 20 °C (temperatura ambiente) e martensita, se rapidamente resfriadas. Ligas com mais de 25,5% de Nb não podem ter uma microestrutura martensítica em temperatura ambiente. Ligas temperadas com composições entre 25,5% e 42,2% de Nb podem conter precipitação de fase ω à temperatura ambiente. Ligas com mais de 42,2% de Nb devem ser β monofásicas a 20 °C (ZHURAVLEVA, 2014).

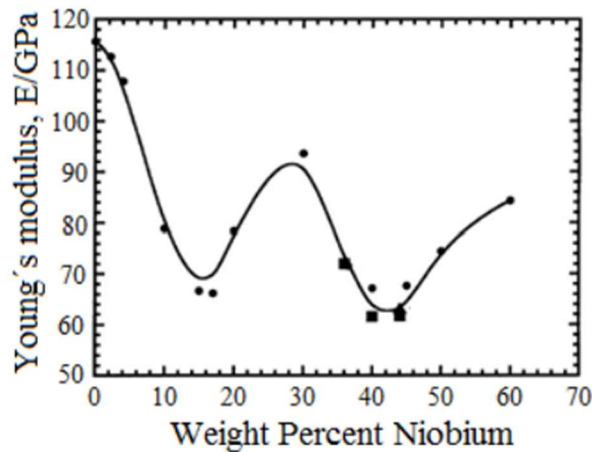
Figura 13 - Diagrama de não-equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb.



Fonte: ZHURAVLEVA, 2014.

As diferentes fases estáveis e metaestáveis têm diferentes valores de módulo de Young (E). A fase do tipo β possui menor valor do E , e a fase ω possui a maior valor. Na Figura 14 é apresentada uma correlação entre a concentração de Nb e o E da liga (ZHURAVLEVA, 2014).

Figura 14 - Correlação entre a concentração de Nb e o módulo de Young da liga.



Fonte: ZHURAVLEVA, 2014.

Com um teor de Nb muito baixo, o E da liga é próximo ao do Ti puro ($E=110$ GPa). Com o aumento do conteúdo de Nb, o E diminui devido à presença de fases α' ou α'' martensíticas. O primeiro mínimo local na curva aparece em 15% em peso de Nb e está em

torno de 70 GPa. Com o aumento do conteúdo de Nb, o E aumenta até 90 GPa a aproximadamente 30% em peso de Nb. Neste intervalo, precipitações de fase ω estão presentes na liga temperada e aumentam seu módulo de elasticidade. As ligas martensíticas com mais de 30% em peso de Nb são materiais promissores para aplicações de memória de forma biomédica.

O segundo mínimo da curva aparece em aproximadamente 40% de peso de Nb e corresponde a uma única liga de fase β (E= 62 GPa) (ZHURAVLEVA, 2014).

Em seus estudos sobre as propriedades das ligas de Ti-Nb em várias composições, Lee, et al. (2002) estabeleceu as relações entre as propriedades observadas e as estruturas presentes nas ligas notando que a estrutura e morfologia das ligas são sensíveis à percentagem de Nb presente. As Figuras 15, 16 e 17 são representação gráfica das propriedades relacionadas às composições analisadas.

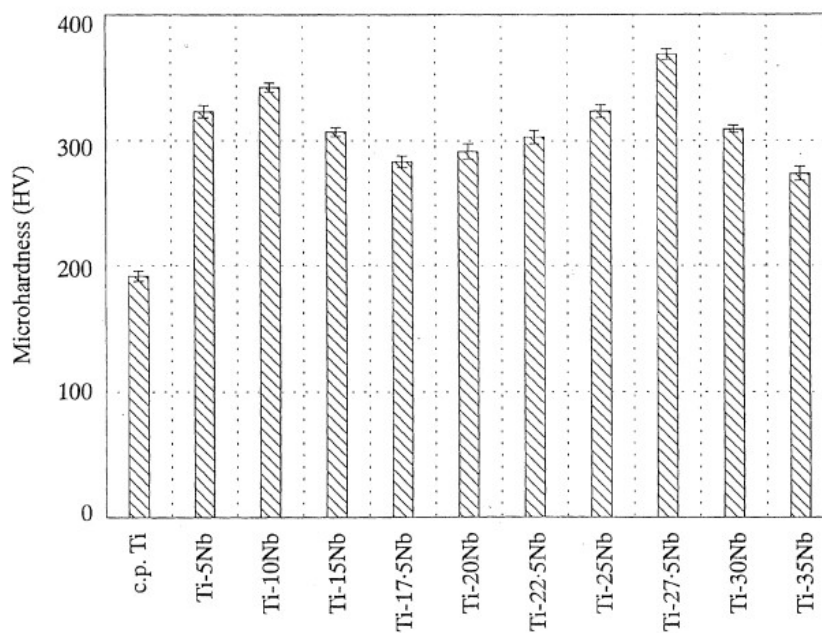
Um resumo das propriedades comparadas de diferentes fases maneira é apresentado a seguir (LEE, et al., 2002):

Microdureza (HV): $\omega > \alpha'' > \alpha' > \beta > \alpha$ (c.p. Ti)

Resistência flexão: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (c.p. Ti)

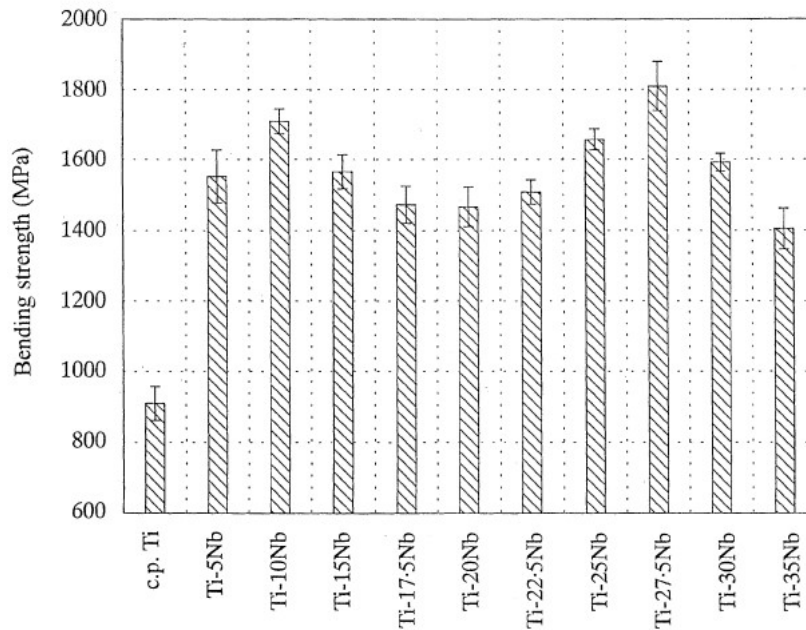
Módulo de Young na flexão: $\omega > \alpha$ (c.p. Ti) $> \alpha' > \alpha'' > \beta$

Figura 15 - Valores de Microdureza (HV) observados em relação à composição das ligas Ti-Nb.



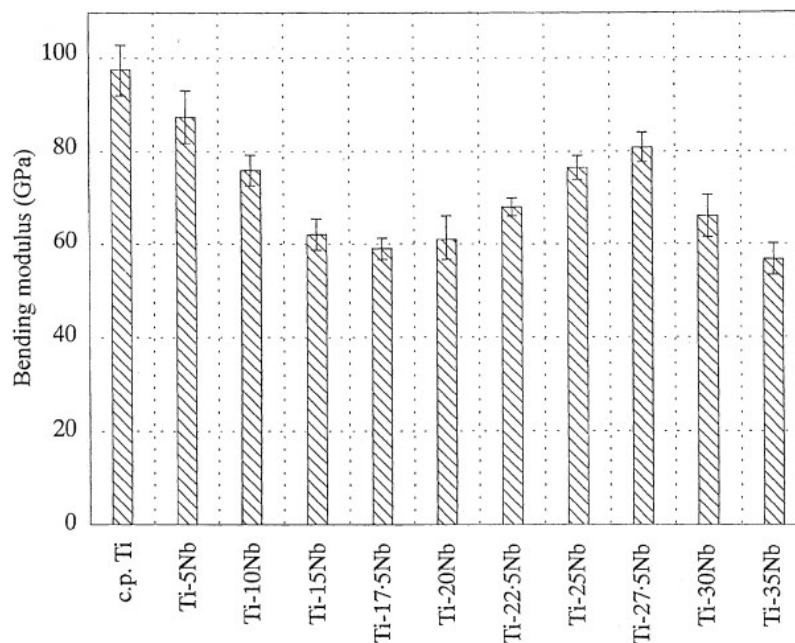
Fonte: LEE et al., 2002.

Figura 16 - Valores de Resistência a flexão (MPa) observados em relação à composição das ligas Ti-Nb.



Fonte: LEE et al., 2002.

Figura 17 - Valores de Módulo de Young na Flexão (GPa) observados em relação à composição das ligas Ti-Nb.



Fonte: LEE et al., 2002.

O sistema Ti-Nb é um sistema termodinâmico bem estabelecido, pois é de interesse para uma variedade de aplicações.

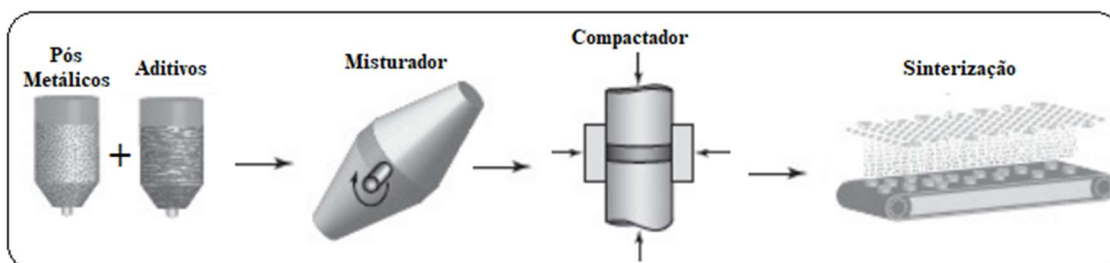
2.8 Produção de Ligas de Ti-%Nb por Metalurgia do Pó

Metalurgia do pó (PM - do inglês Powder Metallurgy) compreende um grupo de técnicas de produção de materiais que se baseiam na produção de pó seguido da sua consolidação em uma forma sólida pela aplicação de pressão e calor a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do constituinte principal (LEE, 1998).

Trata-se de um termo genérico que abrange uma variedade de processos de fabricação. Esses processos têm em comum o uso de matéria-prima em pó na fabricação de peças, e são um processo de manufatura que obtém peças quase acabadas (com pouca ou nenhuma necessidade de usinagem em relação à forma final que se pretende obter) (LEE, 1998).

A Figura 18 apresenta de maneira simplificada o processo de produção de peças por metalurgia do pó utilizando a via da compactação a frio seguida da sinterização.

Figura 18 - Etapas de produção de peças por metalurgia do pó utilizando a via da compactação a frio seguida da sinterização.



Fonte: Adaptado de HG e XAVIOR, 2018.

Em resumo, os pós metálicos são misturados com o auxílio de aditivos, que podem ser aglutinantes e lubrificantes, e em seguida compactados nas formas pretendidas. Após essas etapas pode-se implementar processos para extração dos aditivos indesejados para que enfim, seja realizada a etapa de sinterização.

A sinterização é um processo aplicado a uma peça de pó compactado para conferir resistência mecânica e integridade. A temperatura usada para sinterização está abaixo do ponto de fusão do principal constituinte (esta temperatura normalmente corresponde a 2/3 da temperatura de fusão do material) (LEE, 1998; BRAGA et al., 2007). A temperatura selecionada deve ser alta o suficiente para promover a formação de pescoços no ponto de contato entre as partículas adjacentes, embora os canais permaneçam entre os pescoços.

A sinterização possui três estágios observáveis conforme o modelo de esferas. Esses estágios são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Três estágios observáveis da sinterização conforme o modelo de esferas



Fonte: Adaptado de BONALDI; SCHAEFFER, 2008.

No estágio inicial, os contatos entre partículas iniciam a formação da continuidade de matéria e transformam em pontes sinterizadas, denominadas *necks* ou pescoços, que são como micro soldas no contato entre as partículas, porém mantendo a identidade das partículas do pó (THUMMLER e OBERACKER, 1993).

Durante o estágio intermediário, ocorre o crescimento da relação raio do *pescoço* / raio da partícula, excede certo valor após um forte crescimento do pescoço, as partículas começam a perder suas identidades (THUMMLER e OBERACKER, 1993).

Estágio final: ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros, que são fechados, perdendo sua forma irregular, o que caracteriza uma densidade entre 90 e 95% da densidade teórica e a proporção relativa de poros fechados aumenta rapidamente. Os poros isolados tornam-se esferoidizados. No entanto, nos casos em que os gases existentes no interior dos poros não apresentam difusibilidade no sólido, eles ficam presos na porosidade a qual não poderá mais ser reduzida, dificultando o aumento da densidade. Quando os poros são essencialmente vazios (sinterização a vácuo), ou os gases aprisionados difundem facilmente na matriz sólida, uma lenta densificação pode ocorrer posteriormente, especialmente em microestruturas de grãos refinados (BRAGA et al., 2007).

As técnicas de sinterização podem ser divididas em técnicas tradicionais e técnicas inovadoras. Como técnicas tradicionais, pode-se citar a sinterização em forno resistivo, a sinterização com auxílio de pressão, e a sinterização reativa. Como exemplos de técnicas aqui consideradas inovadoras pode-se citar a sinterização por microondas, a sinterização por laser e a sinterização por plasma (BRAGA et al., 2007).

A metalurgia do pó oferece uma ferramenta viável para produzir componentes complexos com pouca usinagem, mantendo os custos de produção baixos. Isso se aplica

particularmente a materiais relativamente caros como ligas de titânio, onde muitas vezes até 95% do metal tem que ser removido, dependendo da complexidade do componente (LEYENS e PETERS, 2006).

A produção por metalurgia do pó de peças de titânio abrange tanto a produção de pó com a ajuda de métodos de solidificação rápida quanto a compactação desses pós até o componente final por compactação isostática. (LEYENS e PETERS, 2006). STARKE JR et. al. (2016) afirmam que “solidificação rápida e a consolidação da metalurgia do pó podem ser consideradas uma forma de tratamento termomecânico, uma vez que combina processos térmicos e mecânicos para controlar a microestrutura e as propriedades do material”.

A solidificação rápida é um processo metaestável que resulta em um sub resfriamento significativo do metal fundido, levando a um refinamento das características macroestruturais e dos seus efeitos, como extensão dos limites de solubilidade, síntese de novas fases cristalinas e formação de vidros metálicos (LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010).

Normalmente, as propriedades mecânicas das ligas de titânio obtidas por metalurgia do pó são superiores às ligas fundidas e correspondem parcialmente às das ligas forjadas (LEYENS e PETERS, 2006). Para a produção de componentes rígidos e resistentes ao desgaste, ligas de Ti-PM podem ser uma alternativa econômica viável, conforme demonstrado pela existência de uma série de ligas comerciais. Essas ligas são usadas em várias aplicações conforme apresentado nas seções 2.1.3 e 2.1.4, bem como ao longo de todo texto deste trabalho.

No caso da fabricação das ligas Ti-%Nb, uma vez que o ponto de fusão do Nb é alto (2195 K), a metalurgia do pó é em um método econômico em detrimento do método de fusão a arco que seria escolhido para a fabricação de um lingote. Na metalurgia do pó, de ligas de Ti-%Nb, a sinterização é feita no estado sólido, sendo realizada em temperaturas mais baixas que no processo de fundição. Outra vantagem é a produção de componentes com formato quase final (TERAYAMA et al., 2013).

As técnicas de metalurgia do pó produzem componentes com porosidade, a qual pode ser ajustada ao longo das etapas de fabricação. O uso de materiais altamente porosos para aplicações estruturais é limitado pelo fato de haver uma forte redução da resistência à fadiga, uma vez que a porosidade reduz as propriedades mecânicas (DAUDT, 2015). Em alguns casos esta porosidade pode se mostrar interessante, como por exemplo, para algumas aplicações biomédicas, pois permite maior osteointegração, resultando numa fixação mecânica da prótese por tecido ósseo (BRAGA et al., 2007). Contudo a escolha adequada da porosidade é necessária para se chegar ao equilíbrio entre a biocompatibilidade e a estabilidade mecânica (DAUDT,

2015). Com o avanço dos processos de manufatura aditiva, espera-se que a metalurgia do pó experimente um crescimento na sua utilização.

2.9 Tratamento térmico

YOGI et al. (2010) afirma que a realização de tratamentos térmicos em metais é possível graças a dois fenômenos notáveis nestes materiais que são a recristalização e a modificação das fases. Para que um material apresente a recristalização ele deve apresentar um mínimo de encruamento e ser aquecido a uma temperatura adequada. Para alguns metais, a recristalização pode ocorrer à temperatura ambiente e para outros, que apresentam mudança de fases, o encruamento não é uma necessidade.

O tratamento térmico é uma ferramenta para controlar as propriedades mecânicas de um metal tratável termicamente e a extensão desse controle é limitada pelo processamento anterior ao qual o material foi submetido (LEYENS e PETERS, 2006).

O Ti e suas ligas são tratados termicamente (assim como outros metais) com a finalidade de otimizar algumas propriedades, como resistência à fratura, resistência à fadiga, resistência à fluência à alta temperatura, além de aliviar tensões residuais produzidas durante a fabricação, otimizar a combinação de ductilidade, usinabilidade, e estabilidade dimensional e estrutural através do recozimento (GILBERT, 1991; LEYENS e PETERS, 2006; YOGI et al., 2010).

Os tratamentos térmicos realizados em materiais não-ferrosos, como é o caso do Ti e de suas ligas, são ligeiramente diferentes dos que são realizados nos aços. As elevadas taxas de resfriamento não levam necessariamente à formação de uma fase dura e frágil como a martensita formada nos aços, mas possibilitam um “congelamento” da microestrutura formada em uma elevada temperatura, que pode ser em alguns, inclusive, a martensita (BROOKS, 1991). Alguns tratamentos aplicáveis ao Ti e suas ligas são descritos de forma resumida, a seguir:

Solubilização - Tratamento térmico que visa a eliminação de precipitados no material. As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos de solubilização são elevadas e mais próximas do ponto de fusão das ligas, em regiões onde existe apenas uma fase conforme os diagramas de equilíbrio (GILBERT, 1991).

A solubilização de ligas de Ti geralmente envolve o aquecimento a temperaturas ligeiramente acima da T_{β} . A temperatura de tratamento da solubilização depende do tipo de liga e suas características (BROOKS, 1991; GILBERT, 1991).

Envelhecimento - O tratamento térmico de envelhecimento visa a formação de precipitados que aumentam a resistência do material. São realizados em temperaturas onde o

diagrama de equilíbrio mostra a presença de pelo menos duas fases. A etapa final no tratamento térmico de ligas de titânio para alta resistência normalmente consiste no reaquecimento a uma temperatura de envelhecimento entre 425 e 650 ° C para otimizar a resistência à fluência (BROOKS, 1991; GILBERT, 1991).

Homogeneização - esse tratamento térmico visa homogeneizar a composição química do material. É comumente realizado em peças fundidas e seu tempo de duração é bastante longo, podendo chegar a dias. As temperaturas dos tratamentos térmicos de homogeneização são próximas das temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos de solubilização (BROOKS, 1991).

Recozimento - os tratamentos térmicos de recozimento levam a diminuição do encruamento e causam uma diminuição de dureza do material metálico. Também é conhecido como alívio de tensões e visa eliminar tensões residuais, causadas por diferentes motivos (soldagem, conformação mecânica etc.) e é comum aos materiais ferrosos e não-ferrosos (GILBERT, 1991).

O recozimento de Ti e ligas de titânio serve principalmente para aumentar a tenacidade à fratura, a ductilidade à temperatura ambiente, a estabilidade dimensional e térmica. Muitas ligas de Ti são colocadas em serviço no estado recozido. Como a melhoria em uma ou mais propriedades é geralmente obtida às custas de alguma outra propriedade, o ciclo de recozimento deve ser selecionado de acordo com o objetivo do tratamento (GILBERT, 1991).

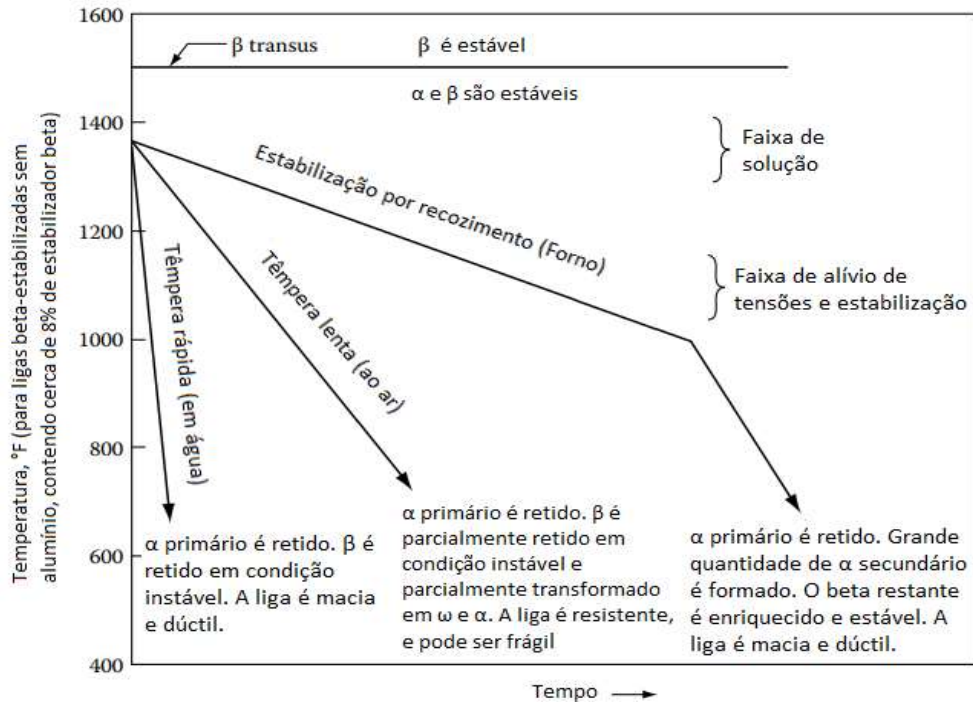
Ti e suas ligas podem ter alívio de tensões sem afetar adversamente a resistência ou a ductilidade. Os tratamentos de alívio de tensões diminuem as tensões residuais indesejáveis que resultam de processos de fabricação. A remoção de tais tensões ajuda a manter a estabilidade da forma e elimina condições desfavoráveis, como a perda de resistência à compressão, comumente conhecida como efeito Bauschinger (BROOKS, 1991).

A têmpera é uma etapa importante na solubilização por causa de seu efeito na resistência das ligas de Ti. A têmpera consiste no aquecimento do material a temperatura idêntica à de solubilização seguido de um resfriamento rápido em água, óleo, ar etc. e isso depende do material, do tamanho da peça e das propriedades que se deseja imprimir. Como o resfriamento rápido é necessário após a solubilização da maioria das ligas de Ti, a água ou uma solução de salmoura a 5% ou soda cáustica é amplamente usada como meio de têmpera (LISCIC et al., 2010).

O principal fator que influi na têmpera é a velocidade ou a taxa de resfriamento. A Figura 20 ilustra o efeito da taxa de resfriamento sobre as ligas. Se a taxa de resfriamento for muito baixa, os processos de difusão intervêm para alterar a química e/ou as proporções da fase,

e a decomposição subsequente da fase β alterada durante um processo de envelhecimento pode não fornecer um fortalecimento eficaz.

Figura 20 - Efeito da taxa de resfriamento nas relações de fase e propriedades de uma liga de Ti α - β típica.



Fonte: Adaptado de LISCIC et al., 2010, p. 97.

Uma liga fortemente β -estabilizada, como quase- β ou liga β metaestável, pode ser resfriada menos rapidamente (por exemplo, resfriamento ao ar ou por ventilador) das temperaturas de solubilização e ainda retém uma boa resposta de envelhecimento porque a decomposição da fase β é mais lenta do que nas ligas $\alpha+\beta$ estabilizadas (LISCIC et al., 2010). Por esta razão, as ligas β têm temperabilidade mais profunda do que as ligas $\alpha+\beta$ e seções mais espessas podem ser endurecidas de maneira mais uniforme através da espessura do que o que se pode comparar em ligas $\alpha+\beta$ (LISCIC et al., 2010).

As fases de equilíbrio são geralmente produzidas por meio de tratamentos térmicos adequados nos campos de fases apropriados das ligas, resfriados lentamente até a temperatura ambiente enquanto as fases de não-equilíbrio são formadas por processos de têmpera. As fases de equilíbrio α e β são estabilizadas pelos elementos de liga, que são chamados de estabilizadores α e β , respectivamente. Além dessas fases de equilíbrio, o sistema também exibe fases de não equilíbrio após a têmpera, como martensita hexagonal (α'), martensita ortorrômbica (α'') e fases ω (BANUMATHY, et al., 2009). A fase α'' (ortorrômbica) é uma fase martensítica,

que tem sido observada em várias ligas β de titânio após tratamento térmico e de têmpera em água, além de uma composição crítica de elementos de liga β (BANUMATHY, et al., 2009). Sua presença depende da porcentagem de Nb na liga e sua formação pode ser explicada através do movimento dos átomos devido à temperatura (BANUMATHY, et al., 2009).

A resposta do titânio e de suas ligas ao tratamento térmico depende da composição do metal e os efeitos dos elementos de liga sobre a transformação α - β do titânio (LISCIC et al., 2010). Além disso, nem todos os ciclos de tratamento térmico são aplicáveis a todas as ligas de titânio, porque as várias ligas são projetadas para diferentes finalidades (YOGI et al., 2010).

O titânio é quimicamente ativo em temperaturas elevadas e se oxida prontamente no ar. A oxidação é uma preocupação no tratamento térmico do titânio. A captação de oxigênio durante o tratamento térmico resulta em uma estrutura de superfície composta predominantemente de fase α e na formação de incrustações. Esta condição é prejudicial devido à natureza frágil da estrutura α enriquecida com oxigênio, que também é muito abrasiva para máquinas-ferramentas de metal duro ou aço rápido. Para tratamento térmico em atmosferas oxidantes a 955 ° C (1750 ° F), a estrutura α pode se estender de 0,2 a 0,3 mm abaixo da superfície e deve ser removida (BROOKS, 1991; GILBERT, 1991).

Além do oxigênio, outros elementos como o hidrogênio, o carbono, nitrogênio e cloretos, entre outros, podem causar interações indesejadas durante os processos. Com as exceções de processos realizados em alto vácuo, moldes de sal e gases quimicamente inertes, como argônio, todas as atmosferas de tratamento térmico podem conter, por exemplo, algum hidrogênio em temperaturas usadas para recozimento de titânio (GILBERT, 1991).

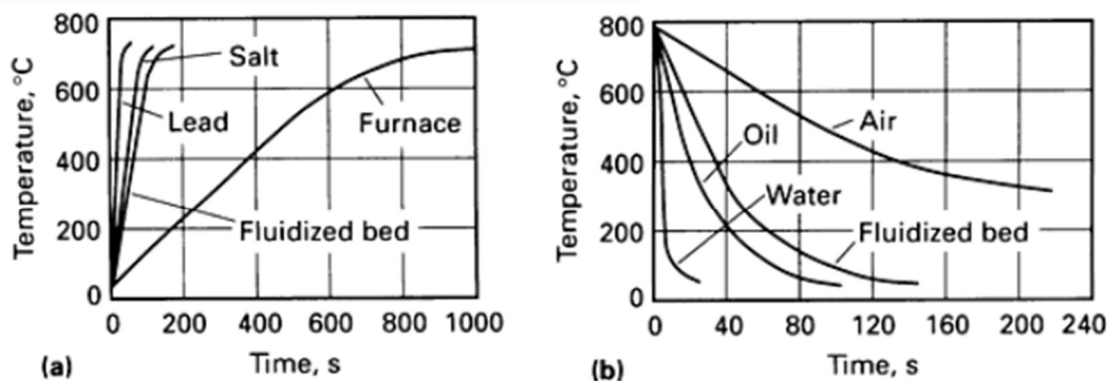
Os processos realizados a vácuo são caros e geralmente usados apenas quando uma redução no conteúdo de hidrogênio é realmente indispensável, a contaminação adicional por hidrogênio é proibida ou as demandas que podem ser feitas para a remoção do hidrogênio são insuficientes para permitir a contaminação da superfície resultante do recozimento no ar (BROOKS, 1991). Os processos realizados em sal fundido podem ser uma alternativa técnica e economicamente viável.

As peças imersas em um banho de sal fundido desenvolvem uma fina película de sal solidificado, que pode ser facilmente removido da superfície após o tratamento. Esta proteção de superfície proporcionada pelo revestimento de sal pode eliminar a formação de escamas de óxido indesejadas ou prejudiciais. Além disso, como os banhos de sal não contêm os níveis de oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água encontrados na maioria dos fornos sem vácuo (ou atmosféricos), as partes imersas são protegidas ainda mais da formação de incrustações. Os fornos a vácuo oferecem vantagens semelhantes na proteção de superfície (LAIRD, 1991).

Outra vantagem dessa técnica é oferecer uma maneira de minimizar os efeitos negativos do aquecimento não uniforme, falta de suporte e têmpera deficiente que podem causar distorção de tamanho e forma. Ao contrário das peças em uma atmosfera ou forno a vácuo, as peças imersas em sais fundidos são suportadas pela densidade do meio. Devido à sua fluidez, a flacidez ou curvatura das peças é minimizada em um banho de sal fundido (LAIRD, 1991).

O aquecimento em sais fundidos também é muito uniforme. A uniformidade da temperatura em um banho de sal fundido é em média ± 3 °C em todo o banho. A camada de sal solidificada ao redor de uma peça também pode protegê-la do rápido aquecimento inicial e do choque térmico resultante. À medida que o invólucro de sal derrete, a peça é aquecida de forma gradual e uniforme, minimizando a distorção e evitando rachaduras. A Figura 21 apresenta dois gráficos que ilustram a transferência de calor promovida pelo sal (LAIRD, 1991).

Figura 21 - Taxas relativas de transferência de calor. (a) Taxas de aquecimento para barras de aço de D=16 mm em indutor, em sal, em um forno de leito fluidizado e em um forno convencional. (b) Taxas de têmpera para barras de aço D=16 mm no ar, no óleo, na água e em um forno de leito fluidizado.



Fonte: LAIRD, 1991.

A operação do banho de sal exige requisitos especiais de manutenção dos equipamentos. Como o sal residual nas peças pode resultar em corrosão, todo o sal deve ser completamente removido, incluindo o de fendas e orifícios cegos. Além disso, o resíduo de sal da água de resfriamento deve ser reduzido ao mínimo por meio de um transbordamento constante de água ou fornecendo enxágue com água doce para todas as peças após o resfriamento. Os operadores devem ser protegidos contra respingos e pingos de sal quente e um ambiente ventilado também é necessário, uma vez que parte do sal acaba vaporizando com uma temperatura de trabalho elevada, que quase sempre é necessária durante a operação (LAIRD, 1991).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais de partida

Os materiais de partida deste estudo são corpos-de-prova cilíndricos com 11 mm de diâmetro e 6 mm de altura de duas ligas de titânio e nióbio produzidos com composições distintas: 10 e 17 % de nióbio em massa. Esses corpos-de-prova foram produzidos em um estudo prévio por compactação uniaxial seguida por sinterização. Detalhes da produção dos corpos-de-prova estão descritos no ANEXO A.

Na Tabela 4 estão detalhadas a composição, temperatura de sinterização e tratamento térmico dos corpos-de-prova utilizados neste estudo.

Tabela 4 - Composição, temperatura de sinterização e tratamento térmico dos corpos-de-prova.

Código das amostras	Composição em massa	Temperatura de sinterização	Tratamento Térmico
Ti_10Nb_1300	90 % Ti - 10 % Nb	1300 °C	Não tratadas após a sinterização.
Ti_10Nb_1500	90 % Ti - 10 % Nb	1500 °C	
Ti_17Nb_1300	83 % Ti - 17 % Nb	1300 °C	
Ti_17Nb_1500	83 % Ti - 17 % Nb	1500 °C	
Ti_10Nb_1300_TS	90 % Ti - 10 % Nb	1300 °C	Solubilização em sal a 1000°C por 1h seguida de resfriamento no forno até 800°C e têmpera em água a 12°C.
Ti_10Nb_1500_TS	90 % Ti - 10 % Nb	1500 °C	
Ti_17Nb_1300_TS	83 % Ti - 17 % Nb	1300 °C	
Ti_17Nb_1500_TS	83 % Ti - 17 % Nb	1500 °C	

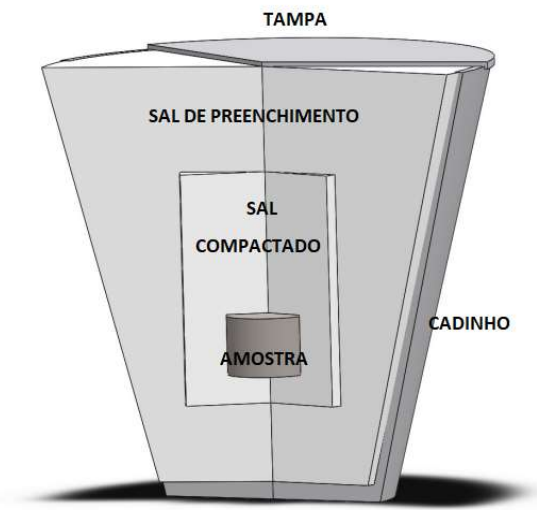
Fonte: Autor.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção dos corpos de prova

Antes do tratamento térmico, os corpos-de-prova foram encapsulados em sal. Para tal, uma pequena quantidade de cloreto de sódio foi adicionada ao molde da prensa, e então o corpo-de-prova de Ti-Nb foi colocado sob o sal no centro do molde e foi adicionado mais sal em uma quantidade suficiente para cobrir toda a amostra. Em seguida o corpo-de-prova encapsulado com sal foi compactado com uma pressão de 100 MPa por 120 segundos com aplicação de 170 °C. Os corpos-de-prova encapsulados em sal foram colocados em um cadinho cerâmico, o qual foi preenchido com sal até o topo e fechado. A Figura 22 mostra uma representação do sistema.

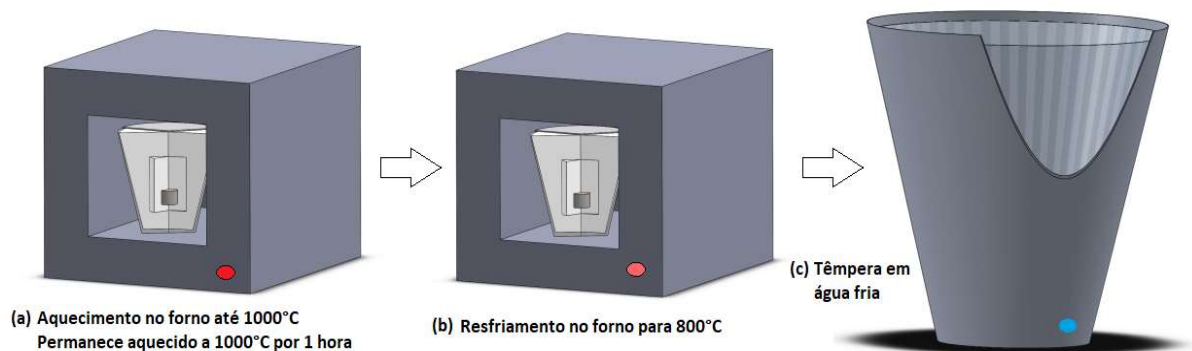
Figura 22 - Representação esquemática do corte longitudinal do corpo-de-prova encapsulado em sal dentro do cadinho.



Fonte: Autor.

Os cadinhos contendo os corpos-de-prova e sal foram colocados no forno do tipo mufla e aquecidos até 1000 °C e mantidos nessa temperatura por uma hora para completa solubilização (Figura 23a). Após atingir a temperatura e o tempo estabelecido, a temperatura do forno foi reduzida para 800 °C (ainda no campo de fase β) (Figura 23b). E então foi realizada a têmpera em água (Figura 23c). Para o tratamento de têmpera, os cadinhos contendo os corpos-de-prova em sal fundido foram retirados do forno rapidamente e imersos em um banho de água a aproximadamente 12 °C. Como esperado, os cadinhos trincaram durante a imersão em água devido ao choque térmico e parte do sal se dissolveu na água.

Figura 23 - Etapas do processo de tratamento térmico: a) aquecimento da amostra encapsulada em sal (KCl) até o patamar de 1000°C; b) Resfriamento da amostra dentro do forno até o patamar de 800°C; c) Abertura do forno e resfriamento rápido – têmpera, em água fria.



Fonte: Autor.

Após o tratamento térmico, os corpos de prova foram lavados em água para remover o excesso de sal e, então, submetidos aos testes que verificaram as suas propriedades e as mudanças microestruturais.

3.2.2 Caracterização

Os processos de caracterização das amostras foram realizados nos corpos-de-prova como sinterizados e após o tratamento térmico a título de comparação das propriedades microscópicas e mecânicas observadas.

3.2.2.1 Preparação metalográfica das amostras

Antes das análises de microscopia a superfície das amostras foi preparada metalograficamente a fim de revelar a microestrutura. A superfície das amostras foi preparada seguindo a maioria dos padrões usuais de metalografia conforme a norma ASTM E3-11 *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*.

Elas foram lixadas manualmente com lixas a base de SiC na sequência de 80, 120, 240, 400, 600 e 1200 de granulometria. Na etapa de polimento das amostras, utilizou-se o pano para polimento com uma solução de polimento a base de água, álcool e alumina. Não foi realizado ataque com ácido. As amostras passaram por um processo de limpeza em banho de ultrassom e o excesso de umidade foi removido em uma base de aquecimento a 70 °C sobre uma placa de alumina por 20 minutos.

3.2.2.2 Microscopia Óptica

A Microscopia Óptica foi realizada em um microscópio Olympus modelo B201 equipado com uma câmera Micro Shot, modelo MC55 pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do CT da UFSM.

A análise por microscopia óptica consiste em analisar através de um microscópio imagens ampliadas através da luz que após incidir sobre uma amostra, passa por um conjunto de lentes objetivas (que formam e aumentam a imagem) e oculares (que aumentam a imagem). Esta técnica é importante para registrar e avaliar alterações microestruturais visíveis no alcance da resolução dos instrumentos utilizados (FIKENI et al., 2021).

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um equipamento modelo JEOL JSM 6360 (Jeol, USA) equipado com um EDS modelo NanoCompact da Bruker, pertencente à estrutura do Laboratório de Microscopia Eletrônica do CT da UFSM.

A MEV é uma técnica utilizada para caracterização morfológica de superfícies de materiais particulados, polímeros, proteínas, sementes, fármacos, compostos inorgânicos, orgânicos e metálicos, avaliação do tamanho de partículas, análise de superfície fraturada e falhas. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura se baseia na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que são defletidos por um sistema de bobinas, guiando o feixe de modo a varrer a superfície da amostra, a explorando ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica (COSTA, 2016).

A Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Apesar da EDS ser uma técnica espectroscópica, ela pode estar associada à microscopia eletrônica. Os microscópios eletrônicos em geral possuem equipamentos para microanálise, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros, as quais (qualitativas e quantitativas) são obtidas pela detecção dos raios-X resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra. Na análise de EDS é usado um material semiconductor para detectar os raios-X e um analisador multicanal, que converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica; que resulta em um espectro que representa a análise química da amostra (COSTA, 2016).

3.2.2.4 Ensaio de Difração de Raios-X

A difração de raios-x das amostras foi realizada no CNANO (Centro de Nanociência e Nanotecnologia) da UFRGS, em um equipamento RIGAKU (Rigaku Dengi D-Max 2000) para a análise de pó, filmes finos, líquidos e nanomateriais. A análise de difração de raios X foi realizada usando a geometria θ - 2θ (Bragg Bretano) com radiação $\text{CuK}\alpha 1$ de 1,540598 Å, com uma voltagem de 45 kV e corrente do tubo de 25 mA, um passo de 0,05° e uma velocidade de 2s por passo.

A difração de raios X é uma das ferramentas mais usadas para a caracterização de Materiais (ROCHA, 2012). Trata-se de um fenômeno que consiste no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios X) com os elétrons dos átomos de um determinado material. Difratomia de raios x é o nome da técnica que

consiste em incidir uma radiação em uma determinada amostra e detectar o feixe de fótons (SILVA, 2013).

A análise usando a geometria θ - 2θ (Bragg Bretano) fornece informações sobre estruturas policristalinas, assim como também análises químicas, tais como estrutura cristalina, tamanho de grão, composição, grau de cristalinidade através das intensidades, ocorrência de texturas, posições e larguras de picos de difração (ROCHA, 2012; SILVA, 2013).

Através das análises dos dados deste ensaio é possível determinar a presença de fases características da estrutura martensítica pretendida com o tratamento de endurecimento realizado.

3.2.2.5 Avaliação de Porosidade

A porosidade resultante do processo de sinterização das amostras produzidas por metalurgia do pó pode ser avaliada através da análise das imagens resultantes da microscopia óptica através do programa de licença livre ImageJ®, disponível em <<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>>.

O estudo da porosidade de uma peça produzida por metalurgia do pó é relevante para avaliar a qualidade do processo de sinterização e também as propriedades estruturais que caracterizam a peça produzida. Para o caso deste trabalho, o tamanho médio e a quantidade dos poros das amostras na condição apenas sinterizada será comparada com o tamanho médio e a quantidade dos poros nas amostras tratadas termicamente para verificar se houve mudanças significativas em virtude dos processos realizados.

3.2.2.6 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado em um microdurômetro modelo HMV Shimadzu, Japão pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física do Centro de Tecnologia (CT) da UFSM. O ensaio foi realizado conforme as normas ASTM E92-82/2003 – Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials¹ e ASTM E384/2017 – Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. A carga utilizada no ensaio foi de 1,961 N por 15 segundos e foram realizadas 10 medidas ao longo de uma linha reta projetada sobre o diâmetro na face preparada de cada amostra. Os dados foram tabulados e foi obtido um valor médio de dureza.

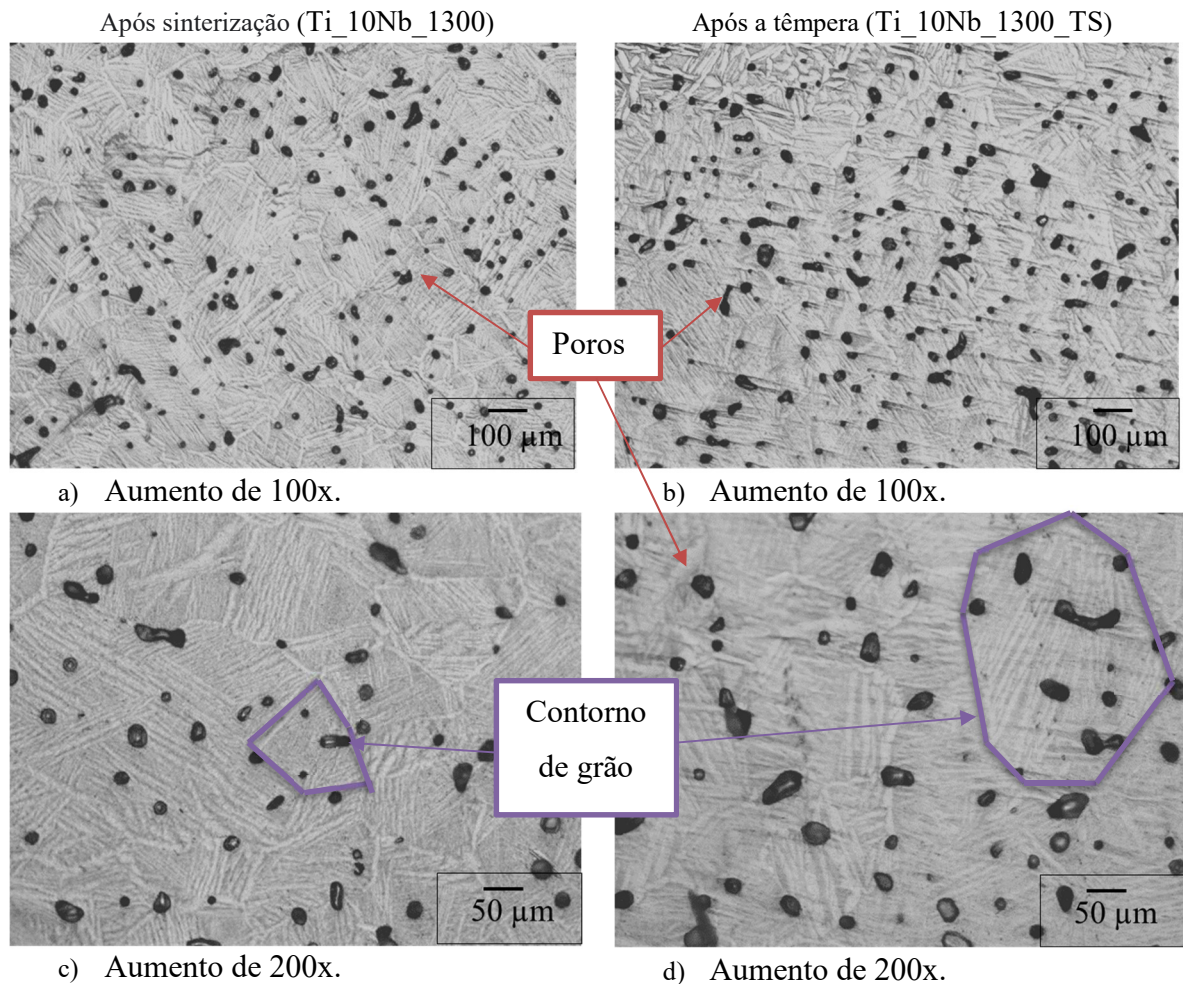
O ensaio de dureza consiste basicamente em verificar o quanto um dado material resiste à penetração de um determinado penetrador. O ensaio de dureza é empregado amplamente em pesquisa e avaliação de materiais para controle de qualidade, por ser um método menos oneroso e mais rápido para quantificação de propriedades mecânicas de materiais. O ensaio de dureza Vickers, aplicado nas amostras produzidas e analisadas neste trabalho, se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° (LETA et al., 2010).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia Óptica

As imagens da Figura 24 apresentam uma microscopia óptica de uma amostra Ti10Nb realizada após a sinterização das amostras a 1300 °C ao lado da mesma análise realizada nas amostras após o tratamento térmico, nas resoluções de aumento de 100 e 200 vezes conforme indicado. Nota-se um aumento no tamanho dos grãos após a têmpera.

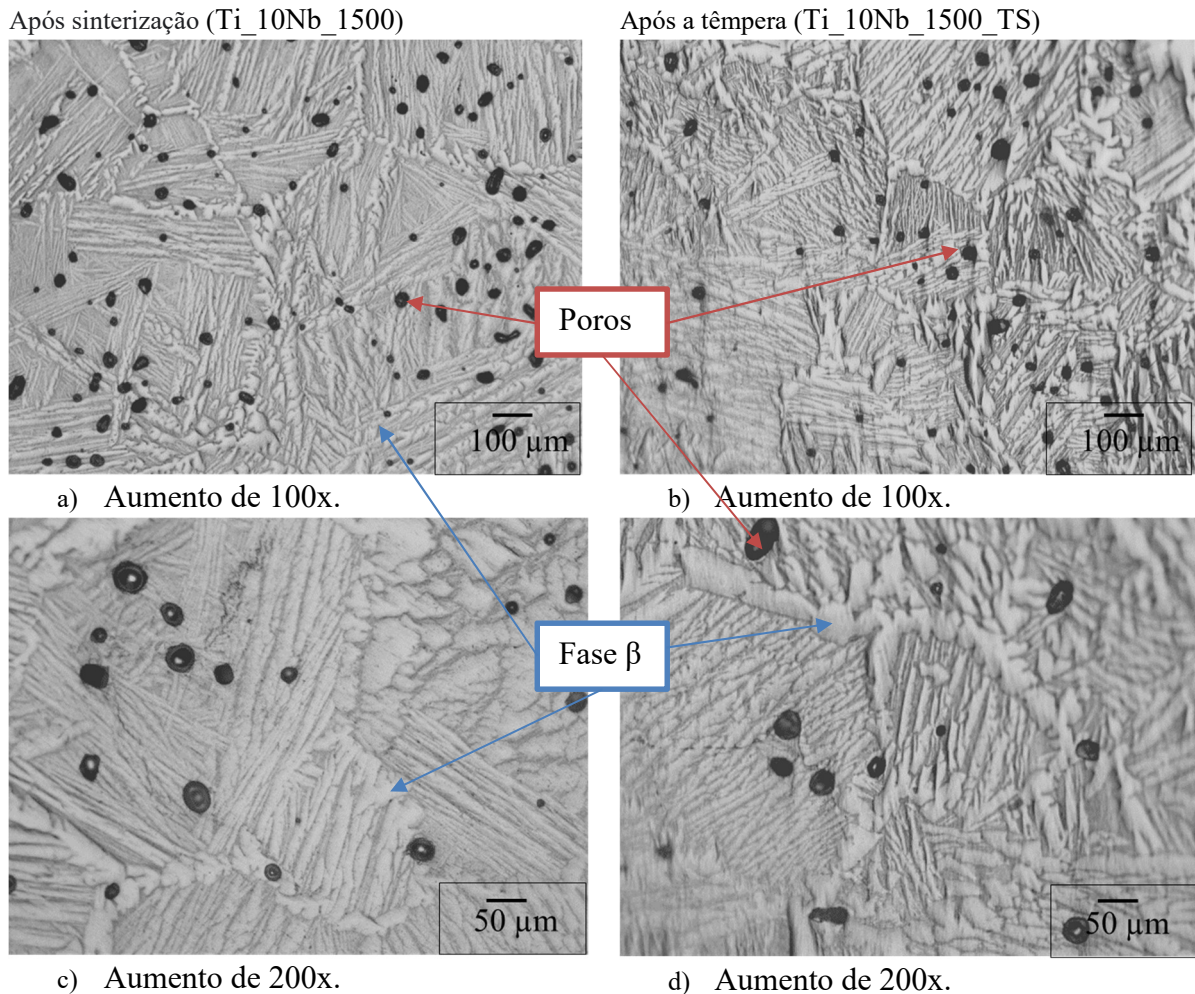
Figura 24 - Microscopia óptica. Amostra com 10%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1300°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1300°C e d) temperada a 800°C.



Fonte: Autor.

A Figura 25 apresenta microscopia óptica de uma amostra Ti10Nb realizada após a sinterização das amostras a 1500 °C ao lado da mesma análise realizada nas amostras após o tratamento térmico, com aumento de 100 e 200 vezes, conforme indicado.

Figura 25 - Microscopia óptica. Amostra com 10%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1500°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1300°C e d) temperada a 800°C.

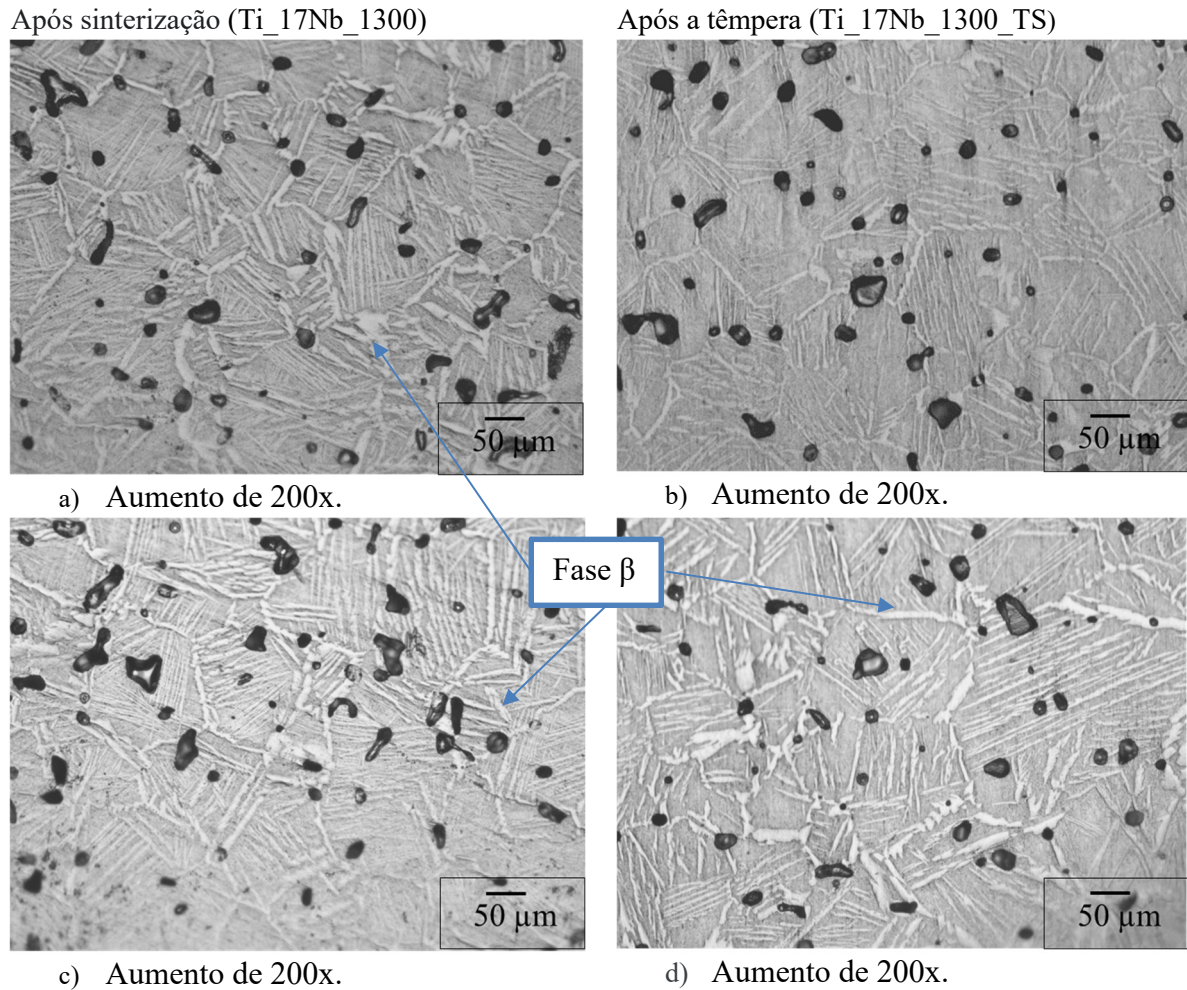


Fonte: Autor.

A Figura 26 apresenta microscopia óptica de uma amostra Ti17Nb realizada após a sinterização das amostras a 1300 °C ao lado da mesma análise realizada nas amostras após o tratamento térmico, com aumento de 200 vezes, conforme indicado. É possível notar um aparente aumento do tamanho dos grãos e uma diminuição da fase clara (β), após o processo de têmpera.

Nota-se que os veios claros distribuídos nas figuras apresentam uma considerável diminuição da sua espessura (Figuras 26-a e 26-b), quando comparadas as imagens realizadas antes da solubilização e têmpera.

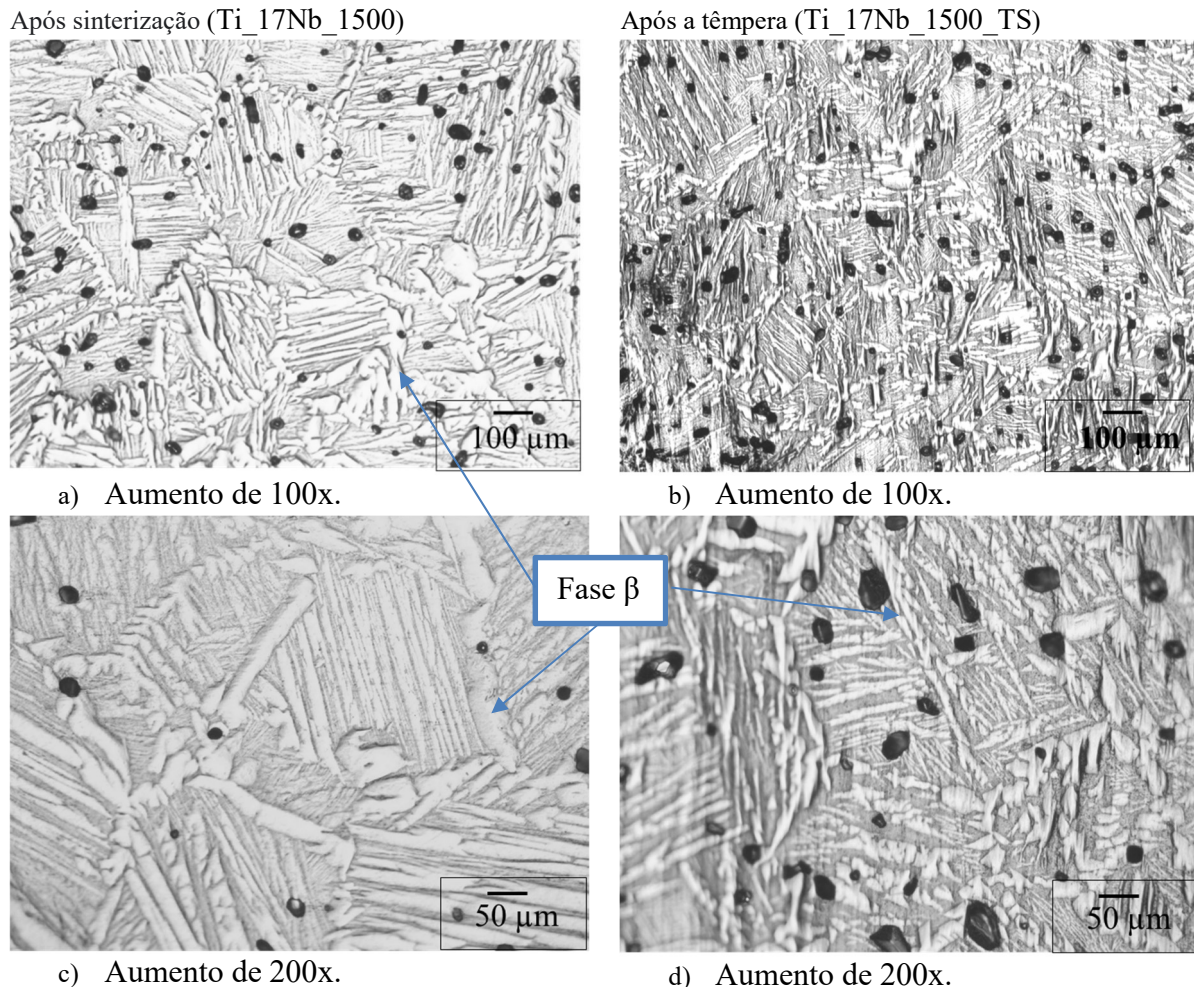
Figura 26 - Microscopia óptica. Amostra com 17%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1300°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1300°C e d) temperada a 800°C.



Fonte: Autor.

A Figura 27 apresenta microscopia óptica de uma amostra Ti10Nb realizada após a sinterização das amostras a 1500 °C ao lado da mesma análise realizada nas amostras após o tratamento térmico, com aumento de 100 e 200 vezes, conforme indicado.

Figura 27 - Microscopia óptica. Amostra com 17%Nb com aumento de 100x a) apenas sinterizada a 1500°C e b) temperada a 800°C; com aumento de 200x c) apenas sinterizada a 1500°C e d) temperada a 800°C.



Fonte: Autor.

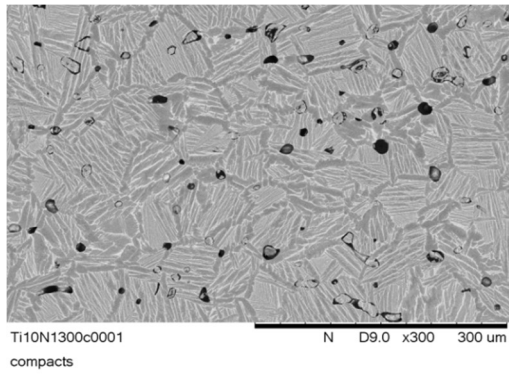
No Anexo A encontram-se figuras com referências às regiões das figuras.

4.2 Microscopia Eletrônica e Espectroscopia por Energia Dispersiva

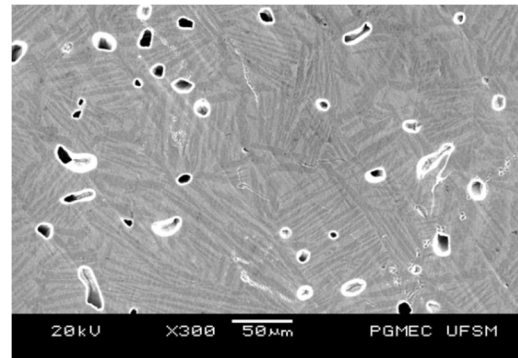
A Figura 28 apresenta um conjunto de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, à semelhança do que foi realizado na microscopia óptica, em cada composição testada.

Também foi possível perceber que houve um aparente aumento do tamanho dos grãos e uma alteração na proporção da fase β , após o processo de têmpera. Junto com essa análise foi realizada a análise da composição dos materiais presentes e impurezas por espectroscopia de energia dispersiva.

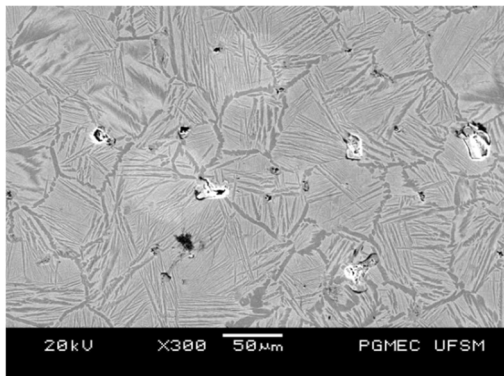
Figura 28 - MEV de amostras sinterizadas (a), (c), (e) e (g) e temperadas (b), (d), (f) e (h).



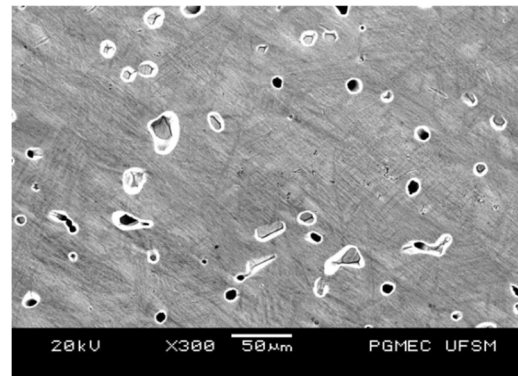
a) Ti10Nb_1300 - aumento 300x.



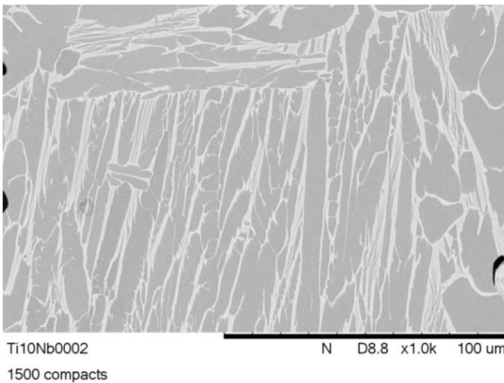
b) Ti10Nb_1300_temperada - aumento 300x.



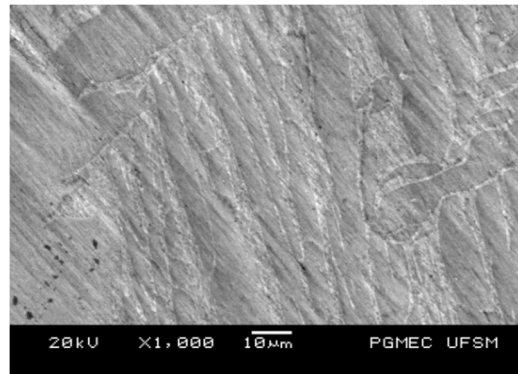
c) Ti17Nb_1300 - aumento 300x.



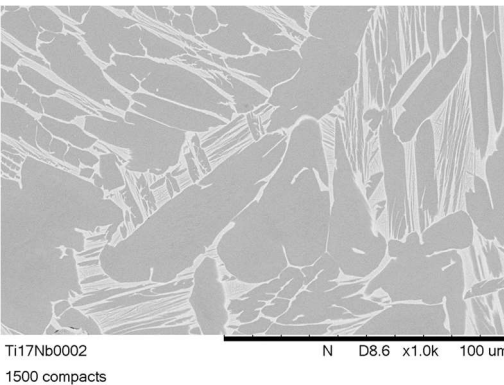
d) Ti17Nb_1300_temperada - aumento 300x.



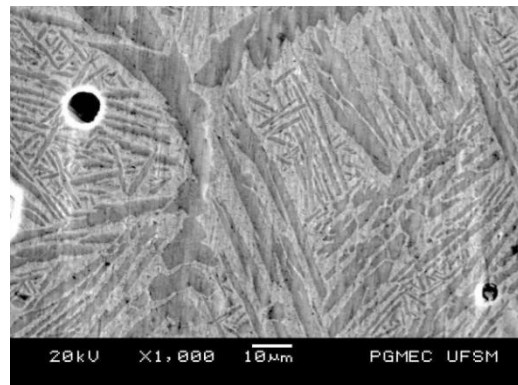
e) Ti10Nb_1500 - aumento 1000x.



f) Ti10Nb_1500_temperada - aumento 1000x.



g) Ti17Nb_1500 - aumento 1000x.



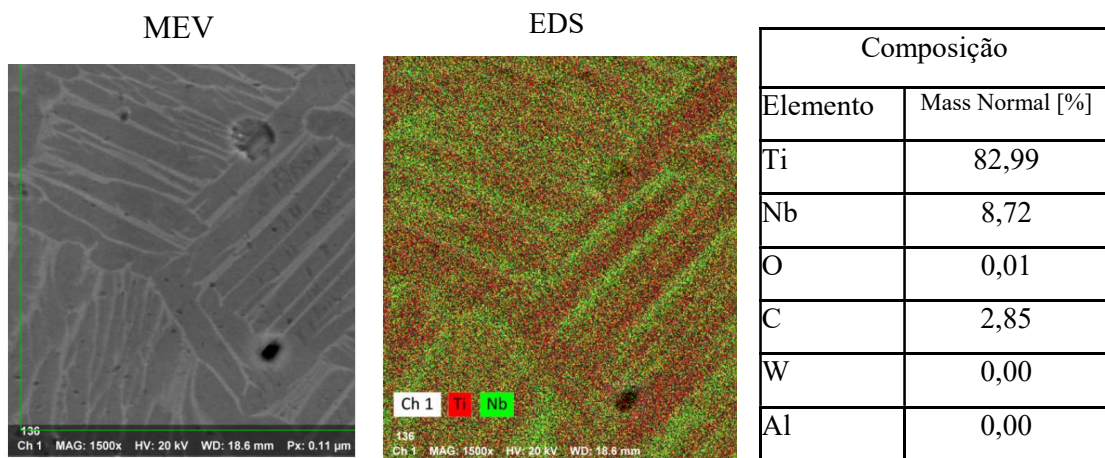
h) Ti17Nb_1500_temperada - aumento 1000x.

Fonte: Autor.

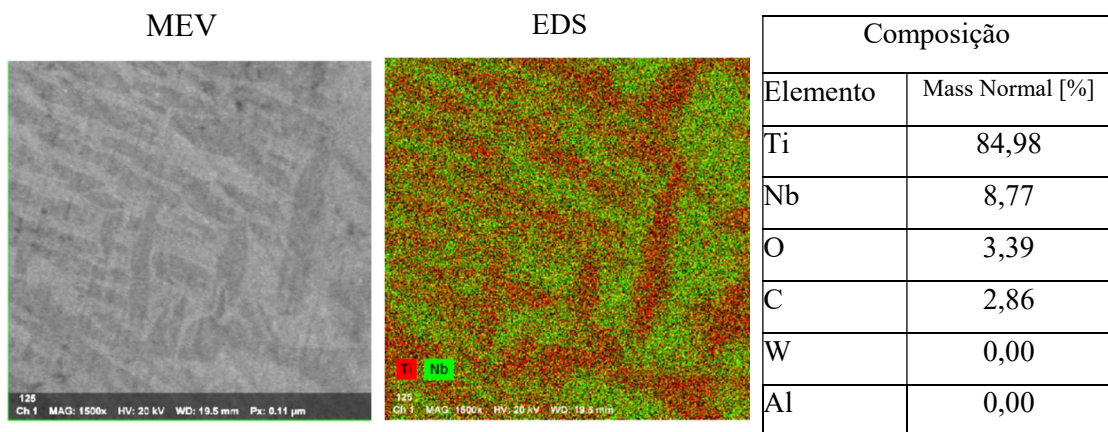
A Figura 29 apresenta um conjunto de imagens obtidas durante a microscopia eletrônica de varredura realizada nas amostras com as ampliações indicadas e as correspondes análises EDS dando destaque aos principais elementos presentes nas regiões destacadas, onde o verde representa o nióbio e o vermelho, o titânio.

Figura 29 - Imagens obtidas por MEV e EDS com tabela de composição dos elementos encontrados nas amostras.

29 – a) Ti_10Nb_1300



29 – b) Ti_10Nb_1300_TS

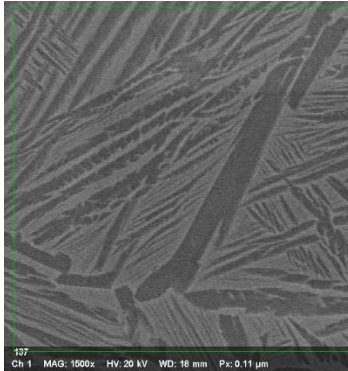


(Continua na próxima página)

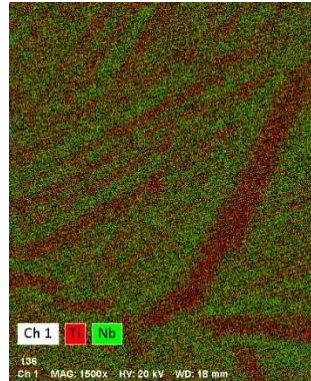
(Continuação da figura 29)

Ti_17Nb_1300

MEV



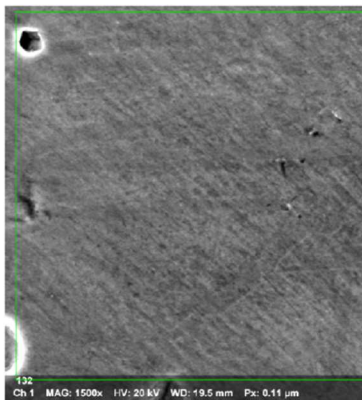
EDS



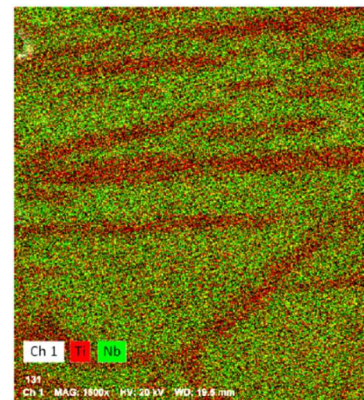
Composição	
Elemento	Mass Normal [%]
Ti	80,82
Nb	16,41
O	0,00
C	2,77
W	0
Al	0

Ti_17Nb_1300_TS

MEV



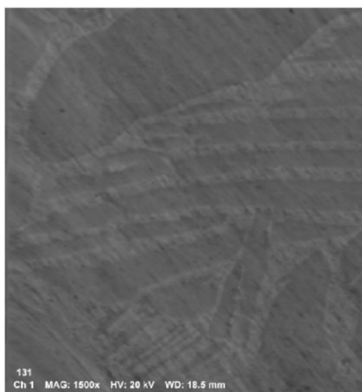
EDS



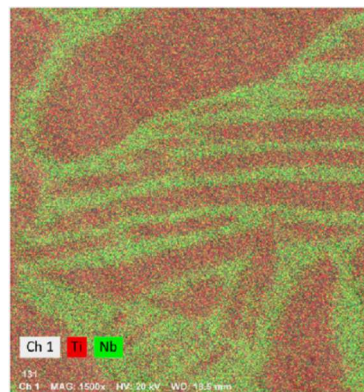
Composição	
Elemento	Mass Normal [%]
Ti	79,59
Nb	13,75
O	3,32
C	3,2
W	0,13
Al	0,00

29 – e) Ti_10Nb_1500_TS

MEV



EDS

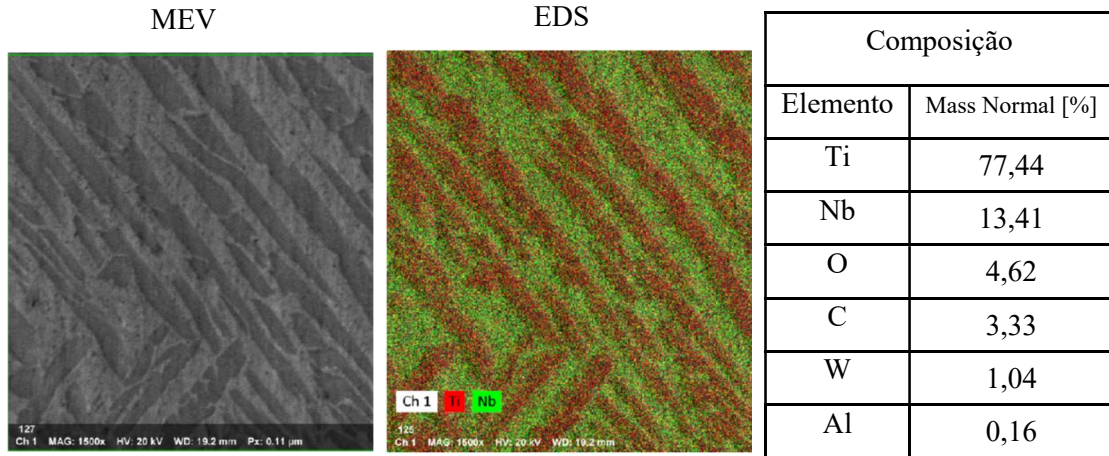


Composição	
Elemento	Mass Normal [%]
Ti	83,71
Nb	9,59
O	3,32
C	3,23
W	0,00
Al	0,15

(Continua na próxima página)

(Continuação da figura 29)

29 – f) Ti_17Nb_1500_TS



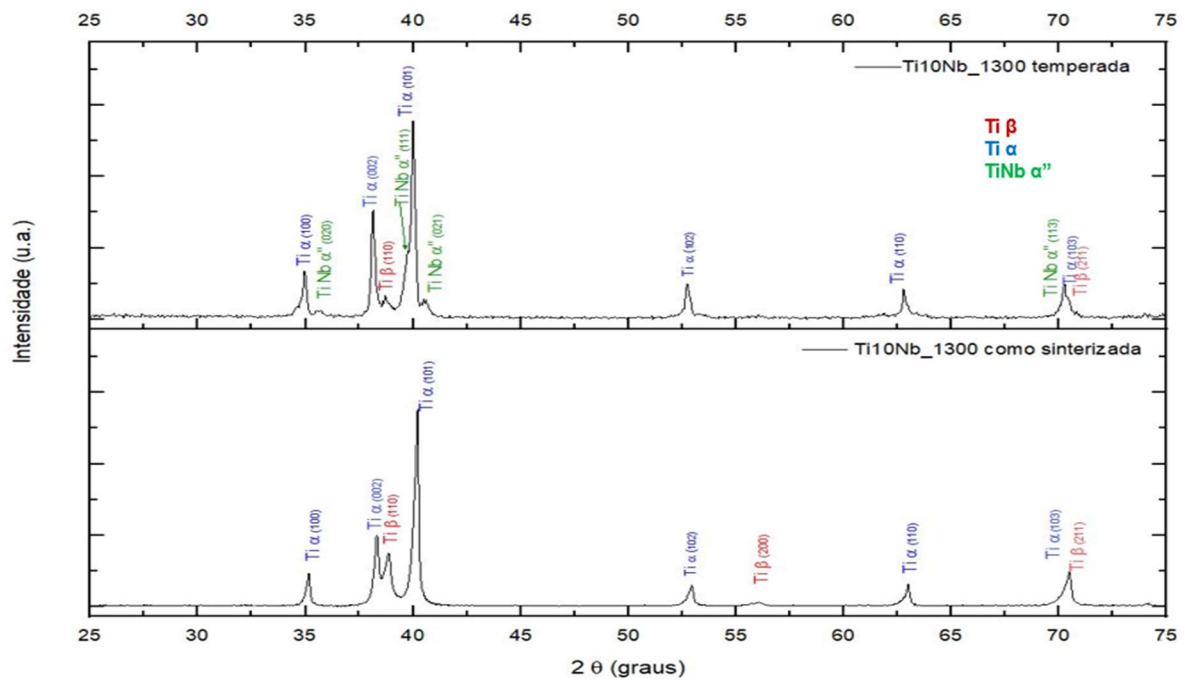
Fonte: Autor.

Nota-se que não houve contaminação com elementos presente no sal KCl, houve apenas a presença de impureza relacionadas ao processo de polimento. Os valores de oxigênio e outras impurezas observadas no EDS, como carbono e alumínio, estão relacionado ao fato do EDS ser uma análise de superfície e por isso uma maior quantidade de oxigênio é esperada devido à passivação do titânio; além disso houve contaminação da superfície das amostras, com resíduos da lixa, a solução de alumina e a fita de carbono utilizada na análise do MEV. Esses elementos estão anotados em porcentagem nas tabelas ao lado das subimagens da figura 29.

4.3 Difração de raios X

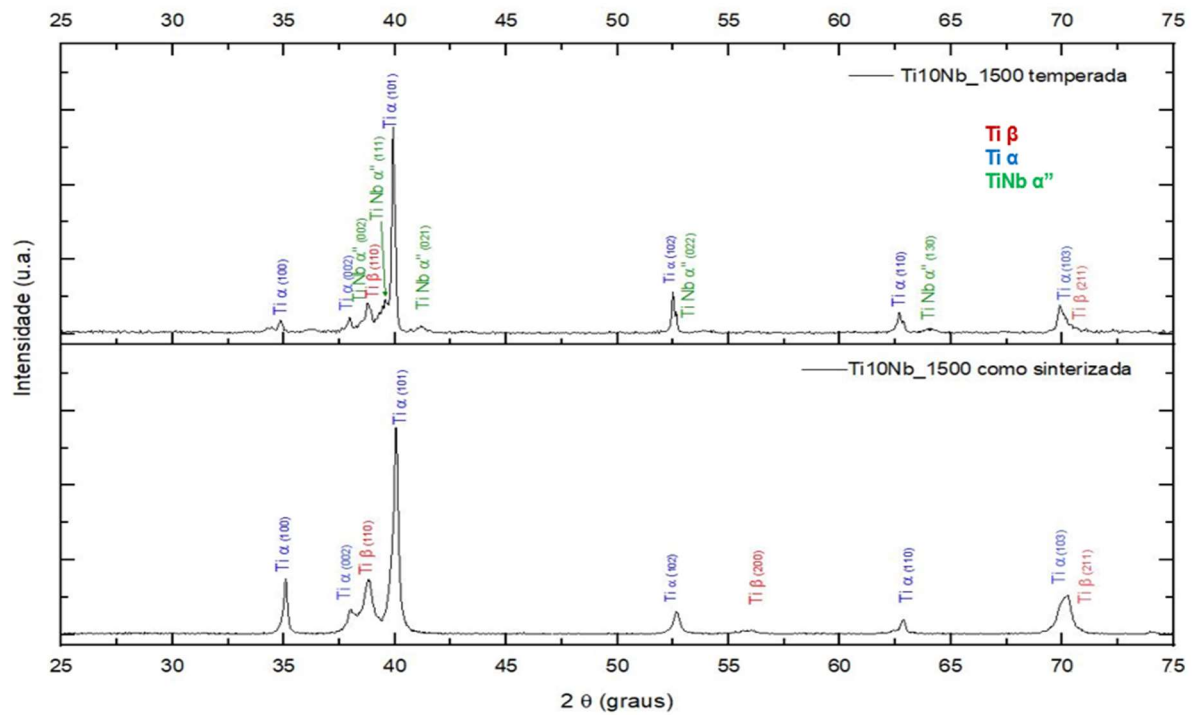
As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos da análise de difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti10Nb sinterizadas a 1300°C e 1500°C, respectivamente. Na difração de raios-X nota-se uma diminuição da fase beta e o aparecimento da fase α' (estrutura ortorrômbica).

Figura 30 - Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti10Nb sinterizadas a 1300°C.



Fonte: Autor.

Figura 31 - Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti10Nb sinterizadas a 1500°C.

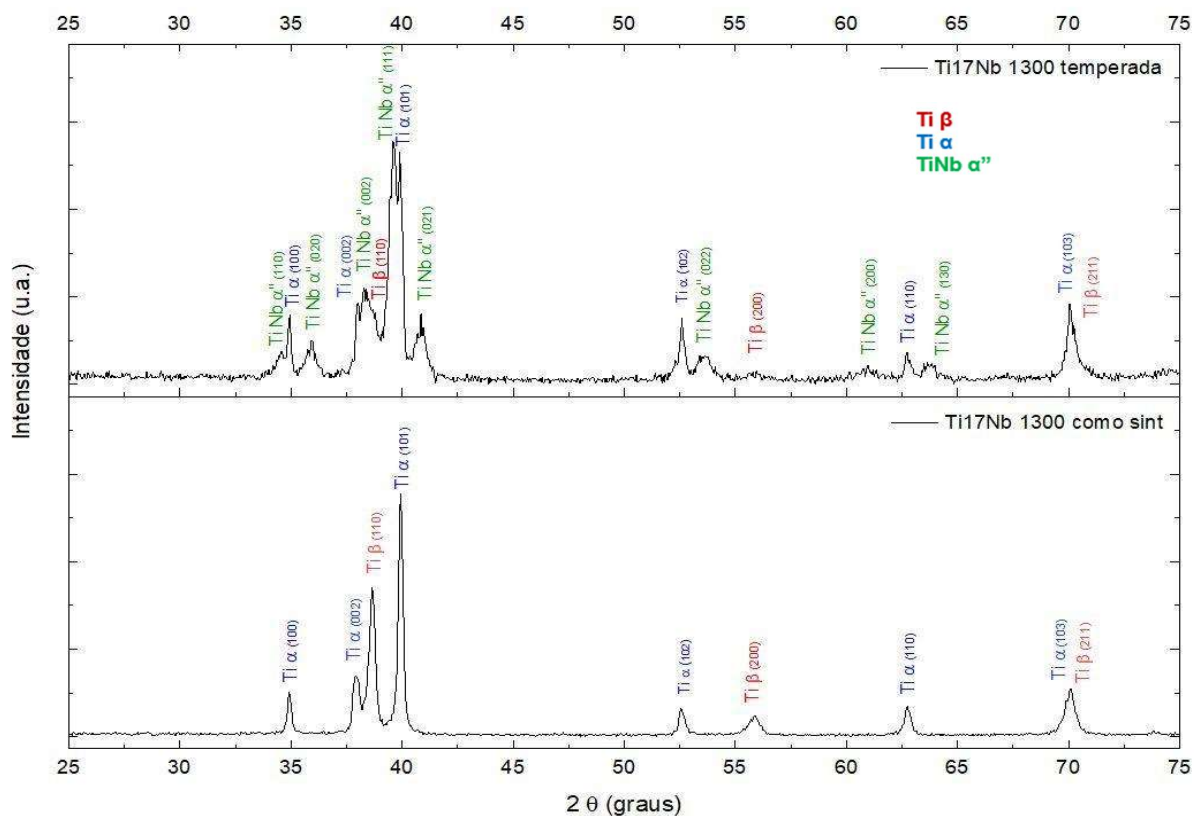


Fonte: Autor.

As Figuras 32 e 33 apresentam os gráficos da análise de difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti17Nb sinterizadas a 1300°C e 1500°C, respectivamente.

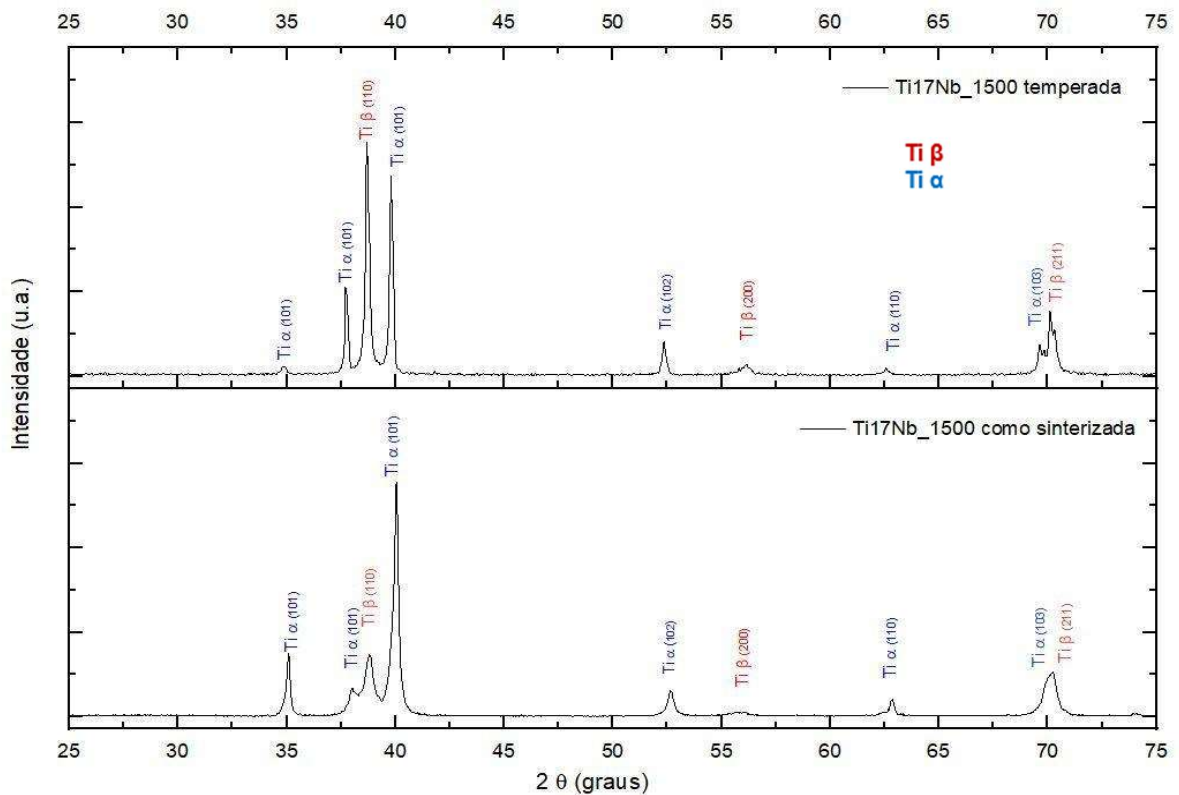
No caso da Figura 32, o gráfico de difração de raios-X também demonstra uma diminuição da fase beta e o aparecimento da fase α'' (estrutura ortorrômbica). BÖNISCH et al. (2020) afirma que fase β -metaestável produzida por têmpera pode precipitar fase ω e α para atingir o equilíbrio energético, mas quando essa condição não é favorecida, pode haver a precipitação de fase α'' intermediária. Contudo, este comportamento não é observado no gráfico apresentado na Figura 33. Percebe-se ali, um aumento dos picos relativos à presença da fase β , indicando que o processo de têmpera para a amostra analisada, naquele caso, não foi capaz de favorecer o aparecimento da fase α'' .

Figura 32 - Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti17Nb sinterizadas a 1300°C.



Fonte: Autor.

Figura 33 -Difração de raios-X realizadas nas amostras de composição Ti17Nb sinterizadas a 1500°C.



Fonte: Autor.

Fatores que podem ter influenciado essa aparente discrepância no padrão dos resultados podem ser associados a combinação da composição da liga da amostra, 17% de Nb, com a alta temperatura de sinterização à qual foi submetida antes da têmpera; ou uma diferença na taxa de resfriamento dessa amostra, em especial. A primeira hipótese é melhor apresentada a seguir.

A maior quantidade de Nb, que é um elemento β -estabilizador, nas amostras Ti17%Nb em temperaturas mais altas, como a de 1500 °C, pode ter favorecido a interdifusão entre os átomos de Ti e de Nb produzindo uma liga com composição mais homogênea. A maior concentração de Nb combinada com a sua distribuição mais homogênea promoveu o deslocamento das curvas M_s/M_f para a esquerda (diagrama de fases apresentado na Figura 7) aumentando a estabilidade da fase β .

O aumento da quantidade de fase β após o tratamento térmico dessa amostra, em especial, pode ser relacionado ao tratamento de solubilização, que contribui ainda mais para a interdifusão dos átomos de Ti e Nb.

4.4 Porosidade

A porosidade média da superfície preparada e o tamanho médio dos poros foram mensurados para verificar se houve alteração significativa na quantidade dos poros e de suas dimensões. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos.

Tabela 5 - Dados de porosidade média superficial e tamanho médio dos poros das amostras.

Amostra	Porosidade superficial média da seção transversal (%)	Ø(µm) médio dos poros
Ti_10Nb_1300	7,46	5,188(3,653)
Ti_10Nb_1500	4,08	4,756(2,599)
Ti_17Nb_1300	6,03	5,135(3,390)
Ti_17Nb_1500	2,71	4,612 (2,699)
Ti_10Nb_1300_TS	4,65	4,134(2,430)
Ti_10Nb_1500_TS	3,79	4,617(2,264)
Ti_17Nb_1300_TS	4,95	5,021(2,804)
Ti_17Nb_1500_TS	2,92	4,861(3,231)

Fonte: Autor.

Nas amostras sinterizada a 1500 °C o tratamento térmico praticamente não teve influência na porosidade o que indica que a temperatura de sinterização foi suficientemente alta para promover uma densificação de cerca de 97% nas amostras, a qual não foi alterada pelo tratamento térmico.

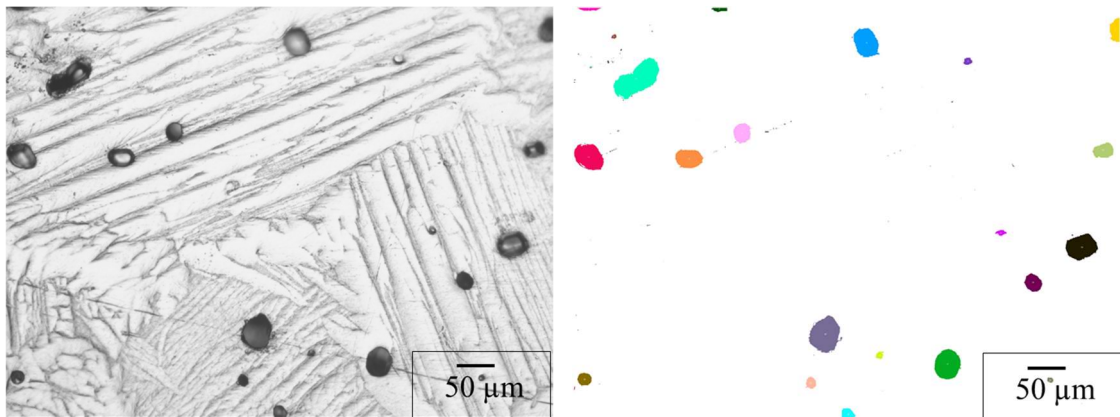
Os dados encontrados nesta análise sugerem que as temperaturas de trabalho utilizadas nos tratamentos térmicos das amostras sinterizadas a 1500 °C não foram suficientemente altas para provocarem alteração significativa dos tamanhos dos poros e nem de sua quantidade. O tamanho dos poros presentes nas amostras antes e após o processo de têmpera são bastante semelhantes e o formato predominante é de poros arredondados.

Por outro lado, as amostras sinterizadas a 1300 °C apresentaram um maior teor de porosidade residual, cerca 7,5 % para amostras Ti_10Nb e 6,0 % para as amostras Ti_17Nb esses valores reduziram após o tratamento térmico para 4,6 e 4,9 % respectivamente. Esses resultados indicam que o tratamento térmico de solubilização (a 1000 °C em sal fundido) contribuiu para o aumento da densificação das amostras sinterizadas a 1300 °C. Entretanto a densificação das Ti_10Nb_1300_TS e Ti_17Nb_1300_TS continua abaixo dos 97 % alcançados nas amostras sinterizadas a 1500 °C.

As amostras sinterizadas com maior temperatura apresentaram porosidade em menor porcentagem. A porosidade será analisada como um fator de influência na análise da dureza do material, realizada na próxima seção, no entanto, BIDAUX et al., (2014) afirmam que a têmpera em si não é capaz de provocar alteração na porosidade, mas a solubilização realizada antes da têmpera, sim. A Figura 34 apresenta duas imagens utilizadas no software ImageJ® para fazer as comparações de porosidade.

Figura 34 - Análise de Porosidade com o Software ImageJ®.

(a) Micrografia óptica da amostra Ti_17Nb_1500 com aumento de 200x. (b) Imagem gerada pelo recurso de análise de partículas do ImageJ®.



Fonte: Autor.

4.5 Dureza

A Tabela 6 apresenta os valores médios de dureza Vickers (HV) e os desvios avaliados durante os ensaios das amostras sinterizadas e nas amostras logo após o processo de têmpera.

Tabela 6 - Valores médios de Dureza Vickers (HV) e desvio padrão.

COMPOSIÇÃO	Ti10%Nb		Ti17%Nb	
	Apenas Sinterizada	Após Temperada	Apenas Sinterizada	Após Temperada
Temperatura de sinterização 1300 °C	299,70 +/- 58,34	230,30 +/- 39,32	382,70 +/- 57,00	234,80 +/- 22,40
1500 °C	393,80 +/- 86,08	358,40 +/- 29,13	425,50 +/- 63,07	340,90 +/- 51,04

Fonte: Autor.

Percebe-se que nas amostras apenas sinterizadas, quanto maior a temperatura de sinterização, maior foi o valor da dureza observada. Esta variação pode ser atribuída a diminuição da quantidade e do tamanho dos poros. Já o aumento da dureza nas amostras com maior teor de Nb, é resultado do aumento da quantidade de fase β . Além disso o Nb promove o endurecimento por solução sólida das ligas de Ti. De fato, ao analisar a composição de fases presentes através do gráfico de difração de raios-X das amostras apenas sinterizadas, é possível perceber uma maior concentração de fase β nas amostras com 17% Nb em comparação com as amostras com 10% Nb.

O comportamento mecânico é fortemente dependente da microestrutura e das fases presentes na liga (LOPES et al., 2011). Apesar de se poder estabelecer uma relação entre a composição e dureza, esta não é a única variável no processo. A temperatura e o tempo de sinterização também estabeleceram características particulares aos resultados do experimento.

Houve uma redução na dureza nas amostras temperadas a qual pode ser relacionada ao tratamento de solubilização a 1000 °C realizado antes da têmpera. A solubilização promoveu uma maior interdifusão entre os átomos de titânio e nióbio levando a redução na quantidade de fase beta e um aumento no tamanho dos grãos. A redução na quantidade de fase beta e principalmente o aumento no tamanho de grãos resultou na redução nos valores de dureza. De modo que os valores de dureza se tornam mais similares a aqueles reportados na literatura para ligas produzidas por fundição (LEE et al. 2002).

Leet et al., (2002) reporta que a fase α'' formada durante a têmpera das ligas Ti%Nb possui uma dureza maior do que as fases β e α do titânio, entretanto nesse estudo não observou-se um aumento de dureza com a formação de fase α'' . De modo que pode-se concluir que o crescimento de grão promovido durante a solubilização teve uma influência maior nos valores de dureza do que formação de fase α'' .

O aquecimento em sal fundido durante a solubilização promove um aquecimento mais homogêneo da amostra e provavelmente um tempo menor de solubilização é necessário para evitar o crescimento de grão excessivo.

5 CONCLUSÕES

Após a revisão bibliográfica e aplicação da metodologia experimental estabelecida, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que foi possível realizar tratamento térmico e produzir, a partir do estado sinterizado, têmpera de ligas de Ti-Nb, em um sistema que usou sal fundido (KCl) como atmosfera de proteção contra a alta reatividade do Ti em altas temperaturas.

As microscopias óptica e eletrônica apresentaram imagens com texturas típicas das microestruturas confirmadas nos demais ensaios, como estruturas α e β , mostrando ainda que houve um refinamento da estrutura em relação à estrutura anterior ao tratamento térmico e um crescimento dos grãos.

Foi possível identificar, através de difração de raios-X, a alteração das fases da microestrutura com a transformação de estruturas geradas no processo de sinterização, como fases α e β , para estruturas com dureza maior como as do tipo α' e acentuação dos picos de β onde não houve o surgimento de α'' .

A maior quantidade de Nb nas amostras Ti17%Nb promoveu o endurecimento por solução sólida e um aumento na quantidade de fase beta resultando em um aumento nos valores de dureza. As amostras sinterizadas em temperaturas mais altas apresentaram maiores valores de dureza, o que foi atribuído a diminuição da porosidade. Observou-se, também, que o tratamento de solubilização contribuiu para diminuição da porosidade nas amostras sinterizadas a 1300 °C e teve pouca influência nas amostras sinterizadas a 1500 °C.

O aumento do tamanho de grão durante a solubilização em sal fundido promoveu uma diminuição na dureza após o tratamento térmico tanto nas amostras com 10% como nas amostras com 17% de Nb. Os valores de microdureza avaliados antes (maiores) e após (menores) o tratamento térmico sugerem que o aquecimento no forno do tipo mufla pode ter causado uma solubilização, diminuindo os valores de dureza. Com a têmpera, esses valores alcançaram patamares próximos aos obtidos em trabalhos que estudaram composições semelhantes de liga (ainda que tenham sido analisadas a partir de elementos completamente fundidos), apesar de menores que os anteriores. A própria mudança da microestrutura, constatada nos outros ensaios, corroboram esta hipótese.

Com a análise do EDS foi possível verificar, também, que não houve contaminação significativa por impurezas. Esse efeito foi o principal evento esperado neste trabalho, uma vez que se afirmou que a proteção no sal fundido seria um método eficiente para proteger o sistema de oxidação e contaminação em geral. Por outro modo, como a utilização de vácuo, a execução

da têmpera poderia ter a sua operacionalidade prejudicada, uma vez que a extração da amostra do local de aquecimento protegido para o local de resfriamento necessitaria de um sistema complexo para ser realizado. A utilização de atmosfera em sal fundido é uma alternativa promissora para o tratamento térmico de ligas de titânio. Sendo necessários mais estudos para estabelecer os parâmetros ideais para esse processo.

Por fim, a estrutura da UFSM e instituições parceiras e o ambiente disponível nos laboratórios possibilitaram a realização deste trabalho que reuniu vários dos conceitos estudados ao longo da graduação, principalmente na área do estudo das propriedades dos materiais – área de grande importância de atuação para engenheiros mecânicos. O conhecimento prático sobre a produção de ligas metálicas com base de Ti e sua variada gama de aplicação junto com o Nb, material presente em grandes reservas no solo brasileiro, foram grandes estímulos à busca de processos úteis e possivelmente aplicáveis em escala.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se verificar, a partir das amostras tratadas, outros efeitos como os de resistência à tração, superelasticidade, memória de forma, biocompatibilidade e resistência à corrosão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, A. R. (2015). **Proposição de um modelo para a avaliação do ciclo de vida do nióbio**. Tese de Doutorado. Universidade Metodista de Piracicaba. Piracicaba.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. de. **Titânio: minerais de titânio**. 2005. Artigo. CETEM/MCT. Brasil.
- BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. (2009). **Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys**. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 9, p. 093518.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. (2013). **Perspectives on titanium science and technology**. *Acta Materialia*, v. 61, n. 3, p. 844-879.
- BIDAUX, J. E.; PASQUIER, R.; RODRIGUEZ-ARBAIZAR, M.; GIRARD, H.; CARREÑO-MORELLI; E. (2014) **Low elastic modulus Ti–17Nb processed by powder injection moulding and post-sintering heat treatments**. *Powder Metallurgy*, 57:5, 320-323
- BONALDI, Patrik O.; SCHAEFFER, L. (2008). **Moldagem de pós metálicos por injeção—uma revisão**. *Revista Brasil Engenharia* n°589, p. 164.
- BÖNISCH, M.; STOICA, M.; CALIN, M. (2020). **Routes to control diffusive pathways and thermal expansion in Ti-alloys**. *Scientific reports*, v. 10, n. 1, p. 1-9.
- BRAGA, N. D. A., FERREIRA, N. G., & CAIRO, C. A. A. (2007). **Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó**. *Quimica Nova*, 30(2), 450–457.
- BROMBERGER, D. A. (2021). **Sinterização de ligas de Ti-Nb protegida por sal fundido**. TCC. Repositório UFSM. p. 51.
- BROOKS, C. R. (1991). **Principles of heat treating of nonferrous alloys**. *ASM Handbook*, v. 4, p. 823.
- BRUZIQUESI, C. G. O., BALENA, J. G., PEREIRA, M. C., SILVA, A. C., & OLIVEIRA, L. C. A. (2019). **Niobium: A strategic chemical element for Brazil**. *Quimica Nova*, 42(10),

1184–1188.

COSTA, F. R. T. da. **Microscopia Eletrônica de Varredura: potencialidades e aplicações.** UFMA. 2016.

DAUDT, N. F. (2015). **Processing of highly porous titanium parts by Metal Injection Moulding in combination innovative Plasma Treatment.** In *REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL UFRN* (Vol. 1, Issue 1). UFRN.

DASH, A., VABEN, R., GUILLON, O., & JULIAN, J. (2019). **Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air.** *Nature Materials*, vol 18, p. 465-470.

FIKENI, L., ANNAN, K. A., MUTOMBO, K., & MACHAKA, R. (2021). **Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys.** *Materials Today: Proceedings*, 38, 913–917.

FROES, F. H. (Ed.). (2015). **Titanium: physical metallurgy, processing, and applications.** ASM international.

GILBERT, R. (1991). **Heat treating of titanium and titanium alloys.** *Asm Handbook*, p. 913-923.

GONÇALVES, F. A. R., TAKAHASHI, R. J., & REIS, D. A. P. (2021). **Estudo do tratamento de oxidação em diferentes microestruturas da liga de titânio.** *Tecnologia Em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 18, e2125.

GONÇALVES, F. A. R.; TAKAHASHI, R. J.; REIS, D. A. P. (2021). **Estudo do tratamento de oxidação em diferentes microestruturas da liga de titânio.** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 18, p. 0-0.

HO-SANG SOHN. (2020). **Production Technology of Titanium by Kroll Process.** *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 29(4), 3–14.

JOSHI, V. A. (2006). **Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features.** Crc Press.

LAIRD JR., W. J. (1991). **Salt Bath Heat-Treating Equipment**. The Metal Works Industrial Furnaces, Inc., ASM Handbook, v. 4, p. 1047.

LAMPMAN, S. (1990). **Wrought titanium and titanium alloys**. Metal handbook, v. 2, p. 592-633.

LAVERNIA, E. J.;SRIVATSAN, T. S. (2010). **The Rapid Solidification Processing of Materials: Science, Principles, Technology, Advances, and Applications**. Journal of Materials Science 45.2: 287-325.

LEE, C. M.; JU, C. P.; LIN, J. H. (2002). **Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys**. Journal of Oral Rehabilitation. 29 (4): 314-322.

LEE, P. W. (1998). **Powder Metal Technologies and Applications**. In *ASM Handbook*.

LETA, F. R.; MENDES, V. B.;& SOARES DE MELLO, J. C. C. B. (2010). **Medição De Identações De Dureza Com Algoritmos De Visão Computacional E Técnicas De Decisão Com Incertezas**. *Engevista*, 6(2), 15–35.

LEYENS, C.; PETERS, M. (2006). **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. Wiley-vch.

LISCIC, B.;TENSI, H. M.; CANALE, L. C.; TOTTEN, G. E. (Eds.).(2010). **Quenching theory and technology**. CRC Press.

LOPES, E. S. N.; CREMASCO, A.; AFONSO, C. R. M.; CARAM, R. (2011). **Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys**. *Materials characterization*, 62(7), 673-680.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. (2007). **Titanium**. Springer Science & Business Media.

MANTANI, Y.; KUDOU, K. (2013). **Effect of plastic deformation on material properties and martensite structures in Ti–Nb alloys**. Journal of Alloys and Compounds, v. 577, p. S448-S452.

MELLO, G. M. R. (2004). **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. In *Tese de D.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil*.

MORAES, L. C. DE, & SEER, H. J. (2018). **Nióbio 3**. *CODEMGE – MG.Nióbio*, 27.

OBER, J. A. (2016). **Mineral commodity summaries 2016**. US Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>

OLIVEIRA, H. C. P. DE. (2007). **Análise da estrutura das ligas de ti – Nb – 3% Al temperadas e sua alteração à temperatura**. In *UENF*. UENF.

PERKS, C.; MUDD, G. **Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review**. *Ore Geology Reviews*, v. 107, p. 629-646, 2019.

HG, Prashantha Kumar; XAVIOR, Anthony. **Processing of Graphene/CNT-Metal Powder**. *Powder Technology*, 2018.

ROCHA, R. C. DA S. (2012). **Propriedades tribomecânicas de superfícies de titânio carbonitretadas por plasma**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

RODRIGUES HENRIQUES, V. A., DE CAMPOS, P. P., ALVES CAIRO, C. A., & BRESSIANI, J. C. (2005). **Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy**. *Materials Research*, 8(4), 443–446.

SILVA, A. L. (2013). **Caracterização Mineralógica por Difração de Raios X e Determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. *Universidade Federal de Minas Gerais*, 13–46.

SOHN, H. S. (2020). **Production Technology of Titanium by Kroll Process**. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 29(4), 3-14.

SOUZA, R. M. F. DE, FERNANDES, L. E., & GUERRA, W. (2013). **Nióbio**. *Química Nova Na Escola*, 35(1), 68–69.

STARKE JR, E. A.; KHALFALLA, Y.; BENYOUNIS, K. Y. (2016). **Aluminum Alloys: Thermomechanical Processing**. In Encyclopedia of Materials: Science and Technology; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 118–121.

TERAYAMA, A., FUYAMA, N., YAMASHITA, Y., ISHIZAKI, I., & KYOGOKU, H. (2013). **Fabrication of Ti-Nb alloys by powder metallurgy process and their shape memory characteristics**. *Journal of Alloys and Compounds*, 577(SUPPL. 1), S408–S412.

THUMMLER, F., OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: Institute of materials, 1993.

VEIGA, C.; DAVIM, J. P.; LOUREIRO, A. J. R. (2012). **Properties and applications of titanium alloys: a brief review**. *Rev. Adv. Mater. Sci*, v. 32, n. 2, p. 133-148.

YOGI, L. M., PIORINO NETO, F., REIS, D. A. P., & MOURA NETO, C. (2008). **Avaliação do tratamento térmico na fluência da liga Ti-6Al-4V por caracterização microestrutural**. 14º ENCITA.

ZHAO, D., CHANG, K., EBEL, T., NIE, H., WILLUMEIT, R., & PYCZAK, F. (2015). **Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti-Nb binary alloy as biomaterial**. *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 393–400.

ZHURAVLEVA, K. (2014). **Porous β -type Ti-Nb alloy for biomedical applications**. Tese de Doutorado. Universidade Técnica de Dresden. Alemanha.

ANEXO A

Os corpos-de-prova utilizados neste estudo foram produzidos em um trabalho anterior por compactação uniaxial e sinterização no Forschungszentrum Jülich, na Alemanha.

Pós metálicos

Os materiais utilizados para a confecção das amostras analisadas neste trabalho foram pós de titânio e nióbio com as características listadas na tabela 7. O tamanho de partícula foi obtido por granulometria a laser (HORIBA LA 950, Retsch GmbH, Alemanha).

Tabela 7 - Tamanho das Partículas dos Materiais Utilizados.

Pó	Fabricante	Lote	Faixa de tamanho de partícula fabricante	D ₁₀ [µm]	D ₅₀ [µm]	D ₉₀ [µm]
Niobium	H.C. Starck	20171107	15 - 45 µm	23,794	40,595	58,151
Titanium	TLS Technik	164713	< 45 µm	9,638	17,763	33,335

As propriedades dos materiais utilizados foram discutidas no Capítulo 2.

A composição química dos pós foi analisada por espectroscopia de infravermelho (LECOTCH/CS600) e está apresentada na tabela 8 deste anexo, a seguir. Tal composição será comparada com a composição presente após os processos de fabricação das amostras e dos tratamentos realizados.

Tabela 8 - Composição Química dos pós utilizados.

Amostra	Captação Máxima de Impureza		
	O	N	C
Pó de Nióbio	0.1763 ± 0.0011	< 0.0045	< 0.0008
Pó de Titânio	0.2193 ± 0.0006	0.0129 ± 0.0019	0.0064 ± 0.0003

As Figuras 35 e 36 deste anexo apresentam respectivamente a microscopia eletrônica de varredura dos pós de Ti e Nb. Pode-se perceber a irregularidade do formato das partículas do pó de nióbio em comparação com as partículas do pó de titânio, que apresenta partículas esféricas. No entanto, ambos estão dentro de uma mesma faixa de tamanho, como descrito na tabela 7.

Figura 35 MEV das partículas de Titânio. Pó de titânio (Ti grau 2, partículas esféricas com tamanho de partícula menor que 45 μm produzidas por atomização com gás argônio, lote 164713, BA 9003981 / 13.09.2013, frasco aberto em 25.09.2013, da TLS Technik).

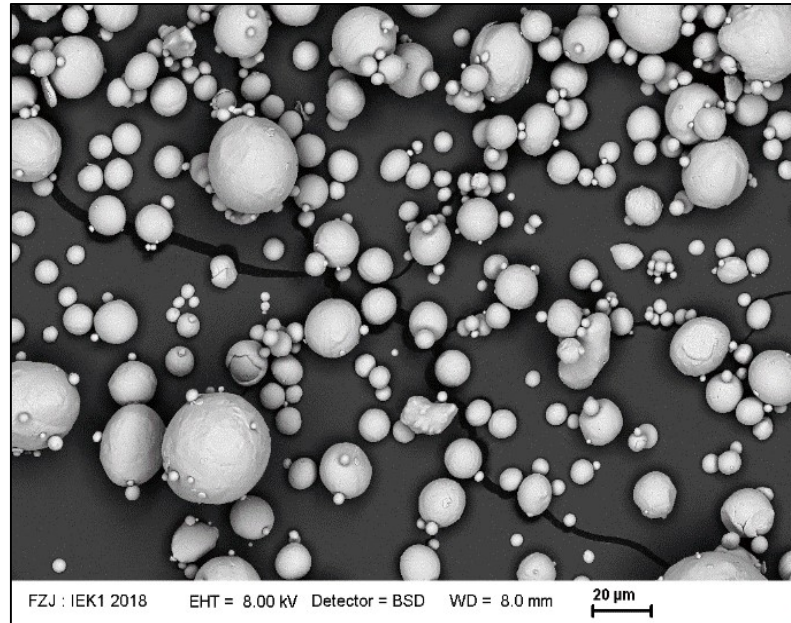
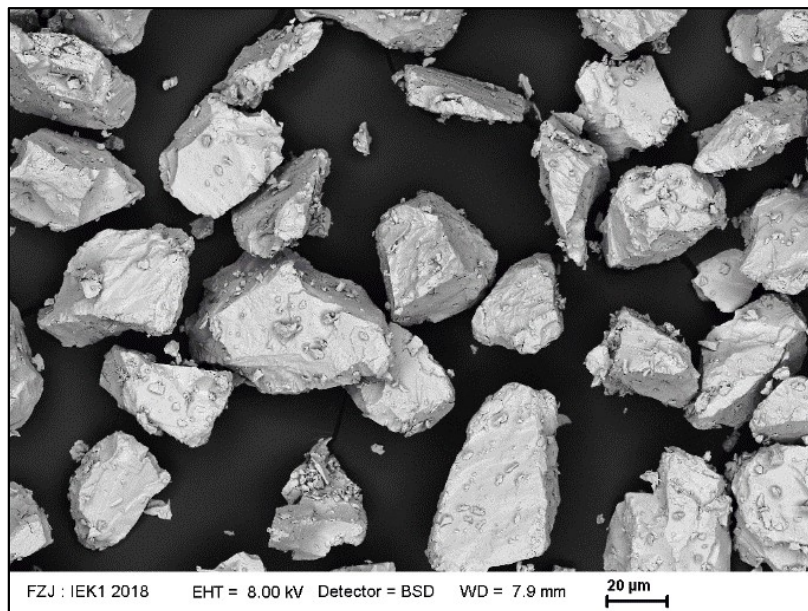


Figura 36 - MEV das partículas de Nióbio. Pó de nióbio (grau HP 42175110, número do produto 1071200, partículas irregulares, tamanho de partícula entre 15 μm e 45 μm de HC Starck, lote 20171107).



Manufatura dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova utilizados neste estudo foram produzidos em um trabalho anterior por compactação uniaxial e sinterização no Forschungszentrum Jülich, na Alemanha.

Foram produzidos corpos-de-prova com duas composições em massa: 90 % Ti 10 % Nb e 83% Ti 17 % Nb.

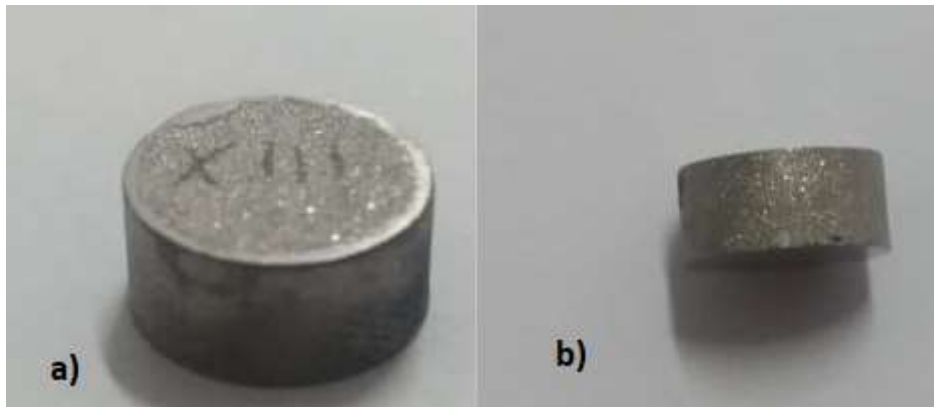
Para a manufatura dos corpo-de-prova contendo 17 % de nióbio, aproximadamente 2,16 g de titânio foram misturados manualmente com 0,44 g de nióbio. Para as amostras com 10 % de nióbio cerca de 2,25 g de titânio foram misturadas manualmente a 0,25 g de nióbio. As misturas de pós foram colocadas em molde cilíndrico com 13 mm de diâmetro. Na sequência os corpos-de-prova foram compactados com uma pressão de 100 MPa por 60 segundos.

Os corpos-de-prova foram então sinterizados sob vácuo ($\leq 10^{-3}$ Pa) em forno modelo 121212 WM, Thermal Technology GmbH, Bayreuth.

Para a sinterização, as amostras foram aquecidas com uma taxa de 10 °C por minuto até a temperatura de sinterização na qual permaneceram por 3 horas. Duas temperaturas de sinterização foram aplicadas nos corpos-de-prova de ambas composições: 1300°C e 1500 °C.

A Figura 37 apresenta uma imagem das amostras após a sinterização.

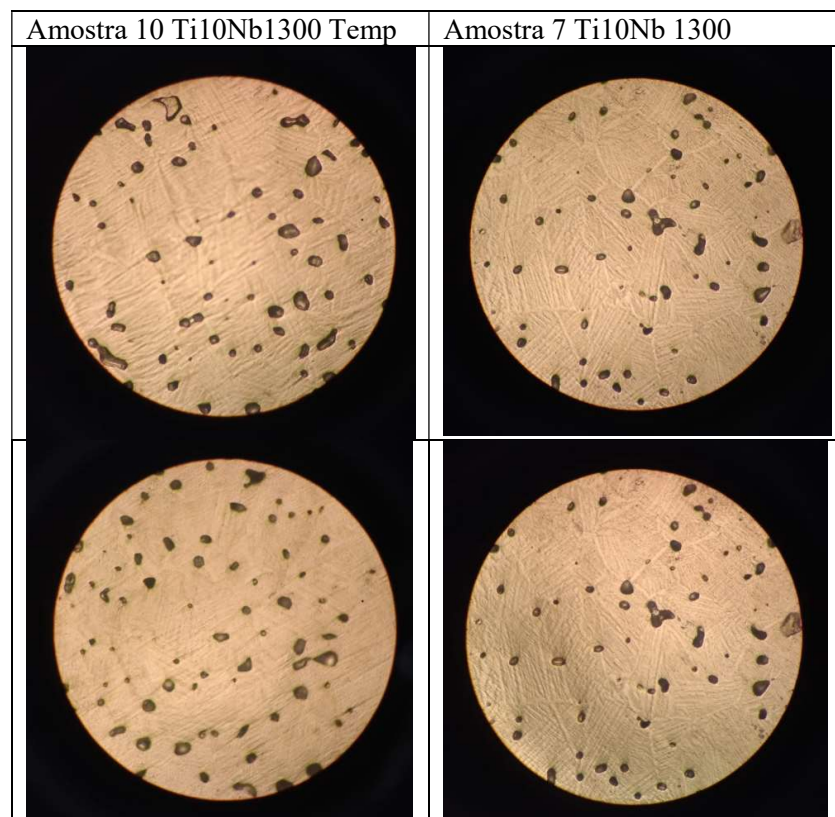
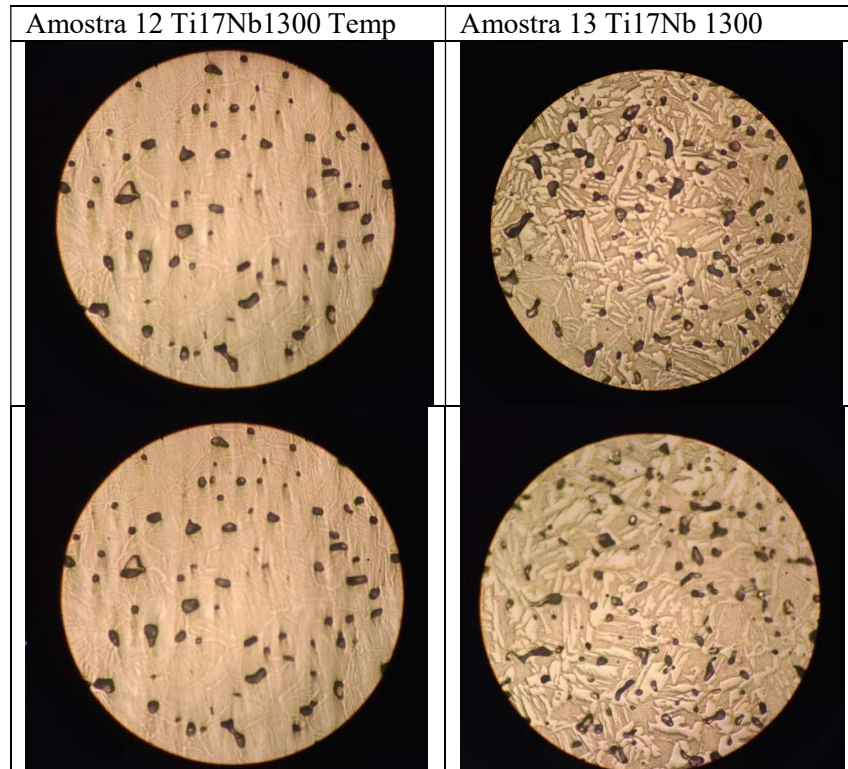
Figura 37 - Amostras produzidas por sinterização. Vistas a) panorâmica e b) perfil.



Fonte: Autor.

Dados e Informações adicionais.

Imagens adicionais de microscopia óptica realizadas com auxílio da câmera de celular em um microscópio óptico com aumento de 200x.



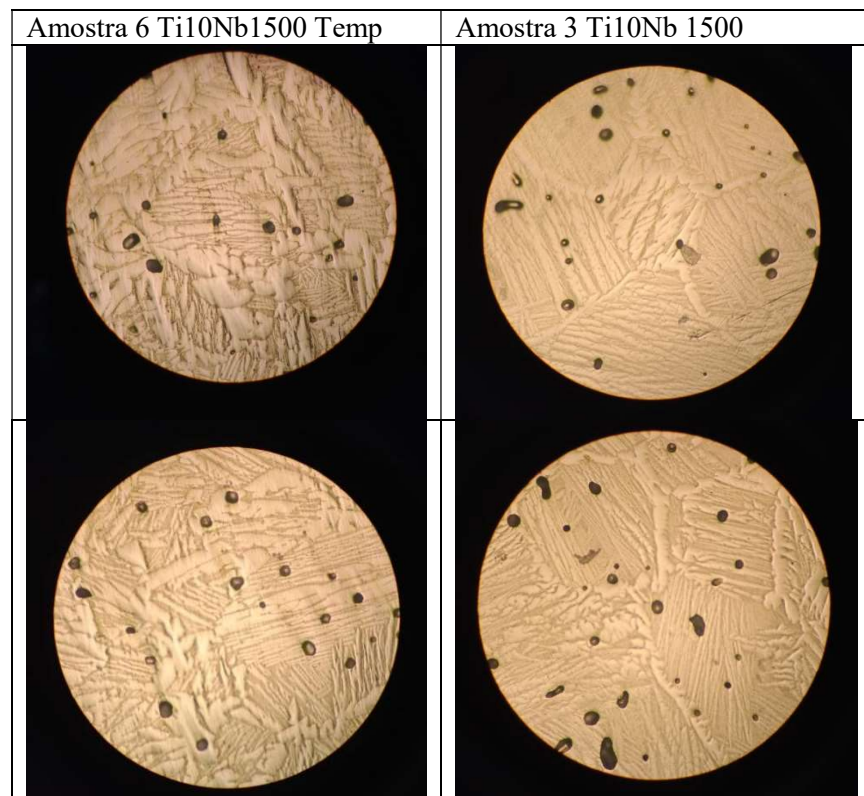
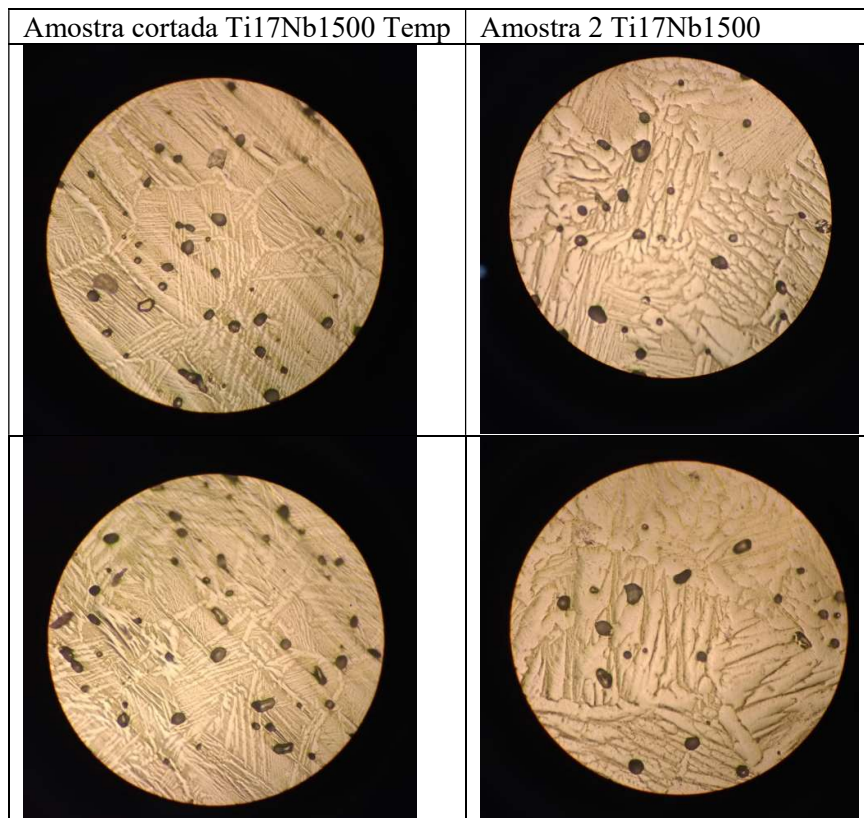


Tabela 9 - Dados do ensaio de Microdureza.

13/02/21	AMOSTRA	Ti10Nb 1300 SINTERIZADA Amostra 11	Ti17Nb 1300 SINTERIZADA Amostra 13	Ti17Nb 1500 SINTERIZADA Amostra 2	Ti10Nb 1500 SINTERIZADA Amostra 3	Ti10Nb 1500 TEMPERADA Amostra 6	Ti10Nb1300 TEMPERADA Amostra 10	Ti17Nb 1300 TEMPERADA Amostra 12	Ti17Nb 1500 TEMPERADA Amostra C
MEDIDA	DISTÂNCIA DA BORDA (mm)	HV 1	HV 3	HV 4	HV 5	HV 6	HV 7	HV 8	HV 9
1	0	404	375	505	537,00	355	283	216	258
2	1	252	393	370	543,00	358	253	200	313
3	2	342	362	466	461,00	394	229	234	407
4	3	198	396	369	442,00	372	227	257	292
5	4	296	449	452	398,00	331	240	276	329
6	5	271	423	380	279,00	399	216	250	364
7	6	312	461	543	331,00	389	178	215	360
8	7	358	375	418	428,00	327	264	224	410
9	8	329	270	380	374,00	339	258	238	378
10	9	276	323	372	345,00	320	155	238	298
	MÉDIA	303,80	382,70	425,50	413,80	358,4	230,3	234,8	340,9
	DESVIO	58,61891996	57,00497054	63,07006686	86,08109871	29,1288326	39,31652183	22,39940475	51,03691474

Fonte: Autor.

Amostras preparadas para a análise:

Figura 38 - Amostras preparadas para a análises.



Fonte: Autor.

Figura 39 - Amostra temperada e cortada.



Fonte: Autor.

Microscopia de amostras comparadas:

Figura 40 - Aparência das amostras antes a após o tratamento térmico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

APARÊNCIA

Amostras antes da têmpera

Figura 11 – Amostra após o tratamento térmico.
Fonte: Autor.

Aparência da amostra após o tratamento térmico:

Amostra tratada sem proteção.

Figura 12 – Amostra após o tratamento térmico sem proteção.
Fonte: Autor.

Superfície aparentemente com efeitos de oxidação e restos de sal.

Seção Transversal da amostra aparentemente protegida da oxidação.

Figura 13 – Amostra após o tratamento térmico com proteção de sal.
Fonte: Autor.

Figura 41 - Microscopia óptica de uma amostra de Ti₁₀Nb₁₃₀₀ antes e após a realização dos processos.

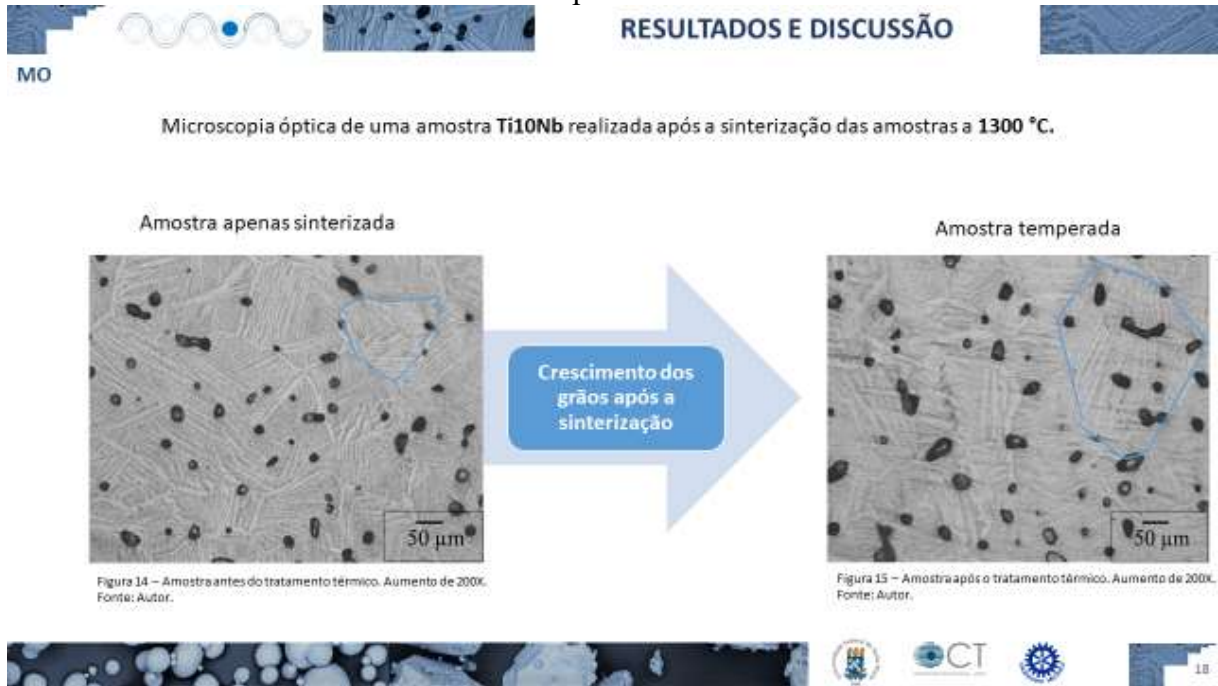


Figura 42 - Microscopia óptica de uma amostra de Ti₁₇Nb₁₃₀₀ antes e após a realização dos processos.

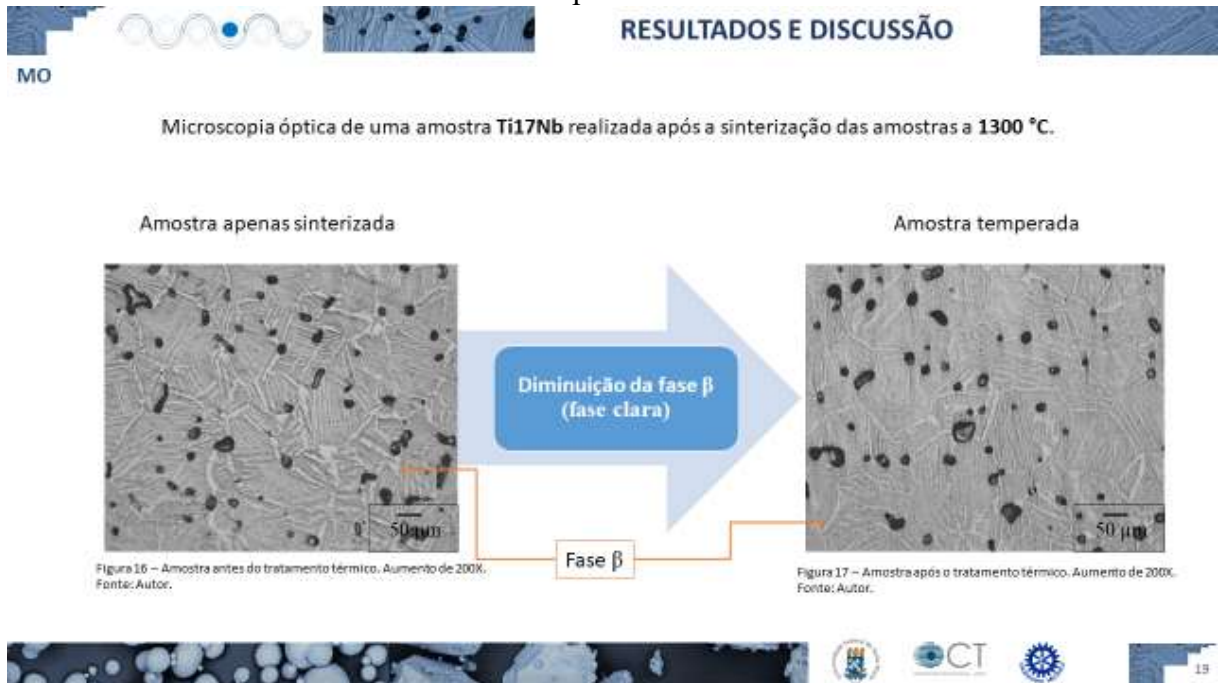


Figura 43 -Microscopia óptica de uma amostra de Ti_17Nb_1500 antes e após a realização dos processos.

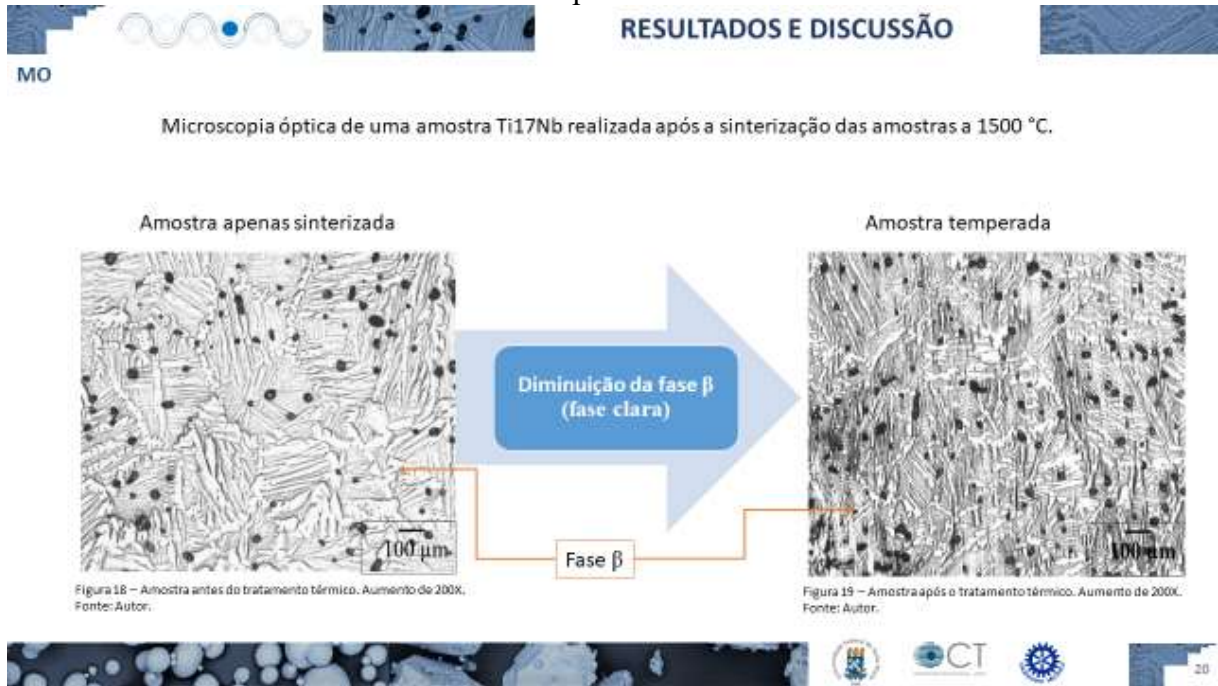


Figura 44 - Microscopia Eletrônica de Varredura de uma amostra de Ti_10Nb_1300 antes e após a realização dos processos.

