

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Diego Michael Cornelius dos Santos

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE CHAPAS DE  
Ti-16Nb OBTIDAS POR *TAPE CASTING***

**Diego Michael Cornelius dos Santos**

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE CHAPAS DE  
Ti-16Nb OBTIDAS POR *TAPE CASTING***

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Natália de Freitas Daudt

Santa Maria, RS  
2022

Santos, Diego Michael Cornelius dos  
Avaliação microestrutural e mecânica de chapas de Ti  
16Nb obtidas por tape casting / Diego Michael Cornelius  
dos Santos.- 2022.  
86 f.; 30 cm

Orientador: Natália de Freitas Daudt  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica, RS, 2022

1. Liga de titânio 2. Ti-Nb 3. Tape casting 4. Chapas  
finas I. Daudt, Natália de Freitas II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

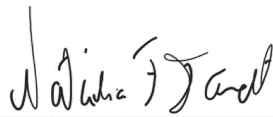
Declaro, DIEGO MICHAEL CORNELIUS DOS SANTOS, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Diego Michael Cornelius dos Santos**

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE CHAPAS DE  
Ti-16Nb OBTIDAS POR TAPE CASTING**

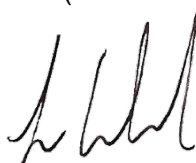
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

**Aprovado em 04 de fevereiro de 2022:**




---

**Natália de Freitas Daudt, Dra. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**



---

**Rafael Menezes Nunes, Dr. (UFRGS)**

## AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho somente foi possível devido ao auxílio, disponibilidade e dedicação de diversas pessoas. Serei eternamente grato a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste estudo e, de maneira especial, agradeço:

- A minha orientadora Natália de Freitas Daudt pela oportunidade que tive de desenvolver meu estudo junto a sua área de atuação, agradeço também pela confiança depositada e pela sua pessoa excepcional, que a todo momento me incentivou e auxiliou na busca por soluções, muito obrigado pela orientação;

- A minha companheira, Bruna Karine dos Santos, por todo o carinho, dedicação, paciência, compreensão e por todos os momentos que passamos juntos, os quais me dão forças para que eu seja uma pessoa melhor a cada dia que passa;

- A minha avó Terezinha, por ser uma fonte inesgotável de carinho, amor e dedicação para com seus filhos e netos;

- A minha mãe, meu irmão e irmãs pelos momentos que passamos juntos;

- A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por fornecer os pós de nióbio utilizados neste trabalho;

- Ao Adolfo, técnico do NAFA, por sua disponibilidade e auxílio na fabricação das peças utilizadas na bomba de vácuo;

- Ao professor Inácio por permitir a utilização do seu laboratório durante a realização do trabalho e por todo o conhecimento compartilhado extra classe;

- Ao professor Lucio por permitir a utilização do Laboratório de magnetismo e materiais magnéticos durante a sinterização e as análises por difração de raios-X;

- A Angélica Schneider, doutoranda no programa de Pós-Graduação em Física, pela disponibilidade e por sua atenção durante as análises por difração de raios-X;

- A Margiani e Mariana, do Departamento de Engenharia Química, pela realização das análises por difração de raios-X;

- A Morgana e Juliana, pelos ensaios realizados no LADIPP;

- Ao professor Carlos Roberto Cauduro, do CTISM, que auxiliou na realização dos ensaios;

- A todos os demais professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, muito obrigado por todo o conhecimento transmitido.

## RESUMO

### AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE CHAPAS DE Ti-16Nb OBTIDAS POR TAPE CASTING

AUTOR: Diego Michael Cornelius dos Santos

ORIENTADORA: Natália de Freitas Daudt

O titânio e suas ligas permitem uma vasta gama de aplicações pois apresentam uma combinação distinta de características, como baixa densidade, elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão. Além disso, permitem também a combinação de diferentes fases e microestruturas, que podem ser obtidas em função da adição de elementos de liga e por meio de diferentes parâmetros de processamento. Neste contexto, o objetivo desta dissertação consiste na avaliação microestrutural e mecânica da liga de Ti-16Nb obtida por *tape casting*, tendo como objeto de comparação as variadas temperaturas de sinterização e tamanho das partículas de nióbio. O trabalho foi realizado por meio do desenvolvimento de cinco etapas: i) preparação dos pós e aglutinantes orgânicos, que envolve a separação e mistura dos materiais; ii) moldagem e corte das amostras; iii) sinterização conforme as taxas de aquecimento e resfriamento, temperaturas e tempo de exposição; iv) preparação metalográfica, realizada por meio do lixamento e polimento das amostras v) caracterização metalográfica e mecânica, que envolve os ensaios de microscopia ótica e eletrônica, espectroscopia por energia dispersiva, difratometria de raios-X e ensaio de dureza Vickers. Em relação a avaliação das amostras, os resultados mostram que a temperatura de sinterização é um parâmetro importante, pois em temperaturas mais elevadas as amostras apresentaram maiores alterações na microestrutura e nas fases presentes na liga. O tamanho da partícula de nióbio também influenciou no estudo, sendo que as amostras com partículas menores foram as que apresentaram maior dureza e menor porosidade. De uma maneira geral, a porosidade das amostras foi entre 30,8% e 14,1% e ela diminuiu conforme a temperatura de sinterização aumentava, efeito contrário ao que ocorreu com a dureza, que aumentou conforme as amostras foram sendo sinterizadas em temperaturas superiores. A avaliação por microscopia mostrou poucas alterações microestruturais nas amostras sinterizadas a 900 °C e 1000 °C, enquanto que nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C constatou-se maior densificação da liga e um aumento do teor da fase  $\beta$  do titânio nas amostras. Já o mapeamento dos elementos realizado no ensaio de espectroscopia por energia dispersiva, permitiu determinar que a fase  $\beta$  do titânio é rica em nióbio, sendo que esta difusão ocorre de maneira mais significativa a 1200 °C. A difração de raios-X destacou a influência da temperatura e do tamanho das partículas no surgimento da fase  $\beta$ . Por fim, os ensaios de dureza Vickers mostram que as amostras sinterizadas em temperaturas superiores e com grãos menores apresentam maiores valores de dureza.

Palavras-chave: Liga de titânio. Ti-Nb. *Tape casting*. Chapas finas.

# ABSTRACT

## MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL EVALUATION OF TI-16NB SHEETS OBTAINED BY TAPE CASTING

AUTHOR: Diego Michael Cornelius dos Santos  
ADVISOR: Natália de Freitas Daudt

Titanium and its alloys allow a wide range of applications as they have a distinct combination of characteristics, such as low density, high mechanical strength and excellent corrosion resistance. In addition, they also allow the combination of different phases and microstructures, which can be obtained as a function of the addition of alloying elements and through different processing parameters. In this context, the aim of this work has been the microstructural and mechanical evaluation of the Ti-16Nb alloy obtained by tape casting, having as object of comparison the different sintering temperatures and size of the niobium particles. The work was carried out through the development of five steps: i) preparation of powders and organic binders, which involves the separation and mixing of materials; ii) molding and cutting of samples; iii) sintering according to heating and cooling rates, temperatures and exposure time; iv) metallographic preparation, performed by grinding and polishing the samples v) metallographic and mechanical characterization, which involves optical and electronic microscopy tests, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffractometry and Vickers hardness test. Regarding the evaluation of the samples, the results show that the sintering temperature is an important parameter, because at higher temperatures the samples showed greater changes in the microstructure and in the phases present in the alloy. The size of the niobium particle also influenced the study, and the samples with smaller particles were the ones that showed greater hardness and less porosity. In general, the porosity of the samples was between 30.8% and 14.1% and it decreased as the sintering temperature increased, contrary to what occurred with the hardness, which increased as the samples were sintered at higher temperatures. Microscopic evaluation showed few microstructural changes in samples sintered at 900 °C and 1000 °C, while at temperatures of 1100 °C and 1200 °C there was greater densification of the alloy and an increase in the  $\beta$  phase content of titanium in the samples. The mapping of the elements carried out in the energy dispersive spectroscopy test allowed us to determine that the  $\beta$  phase of titanium is rich in niobium, with this diffusion occurring more significantly at 1200 °C. X-ray diffraction highlighted the influence of temperature and particle size on the emergence of the  $\beta$  phase. Finally, Vickers hardness tests show that samples sintered at higher temperatures and with smaller grains have higher hardness values.

Keywords: Titanium alloy. Ti-Nb. *Tape casting*. Thin sheets.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da publicação de artigos para as palavras-chave definidas .....	16
Figura 2 - Morfologia das diferentes partículas de titânio .....	21
Figura 3 - Influência do oxigênio nas características mecânicas do titânio .....	21
Figura 4 - Temperatura de transição e fases do titânio .....	22
Figura 5 - Modelos de diagrama de fases para as ligas de titânio .....	24
Figura 6 - Microestrutura $\alpha$ de titânio comercialmente puro .....	25
Figura 7 - Liga de Ti-10V-4,5Fe-1,5Al com diferentes microestruturas de fase $\beta$ .....	26
Figura 8 - Ligas de Ti-10Nb com fase $\alpha + \beta$ .....	27
Figura 9 - Diagrama de fases para a liga binária de Ti-Nb .....	28
Figura 10 - Liga de Ti-40Nb sinterizada em diferentes temperaturas .....	29
Figura 11 - Esquema ilustrado do tape casting.....	31
Figura 12 - Etapas do processo de tape casting .....	32
Figura 13 - Influência da temperatura na porosidade e crescimento do grão.....	33
Figura 14 - Estágios da sinterização .....	34
Figura 15 - Fatores de influência presentes no processo de sinterização .....	35
Figura 16 - Etapas do procedimento experimental .....	37
Figura 17 - Características dimensionais e morfológicas dos metais utilizados .....	38
Figura 18 - Atividades a serem desenvolvidas nas etapas 1 e 2.....	39
Figura 19 - Modelo de doctor blade com reservatório, utilizado no trabalho .....	41
Figura 20 - Informações referentes a sinterização das amostras.....	42
Figura 21 - Medição de dureza Vickers nos corpos de prova .....	44
Figura 22 - Modelo de chapa obtida por tape casting .....	46
Figura 23 - Modelo de chapa com baixa quantidade de aglutinantes.....	47
Figura 24 - Porosidade das amostras .....	51
Figura 25 - Relação entre densidade e porosidade .....	52
Figura 26 - Microscopia ótica das amostras A1_900G (a), A2_900F (b), A3_1000G (c) e A4_1000F (d).....	53
Figura 27 - Microscopia ótica das amostras A5_1100G (a), A6_1100F (b), A7_1200G (c) e A8_1200F (d).....	55
Figura 28 - Amostra A6_1100F, sinterizada a 1100 °C .....	55
Figura 29 - Amostra A8_1200F, sinterizada a 1200 °C.....	56



Figura 30 - Características microestruturais: a) A2_900F, b) A4_1000F, c) A6_1100F e d) A8_1200F .....	57
Figura 31 - Amostra A1_900G: Região de contato entre partículas de Ti e Nb .....	58
Figura 32 - Identificação da fase $\beta$ .....	59
Figura 33 - Partículas de nióbio visíveis .....	60
Figura 34 - Amostra A1_900G, sinterizada a 900 °C .....	62
Figura 35 - Mapeamento da amostra A3_1000G, sinterizada a 1000 °C.....	63
Figura 36 - Mapeamento da amostra A5_1100G, sinterizada a 1100 °C .....	64
Figura 37 - Mapeamento da amostra A7_1200G, sinterizada a 1200 °C.....	65
Figura 38 - Identificação das agulhas de fase $\beta$ do titânio, ricas em nióbio.....	65
Figura 39 - Difratograma dos pós de titânio e nióbio .....	66
Figura 40 - Amostras sinterizadas a 900 °C e 1000 °C ensaiadas por difratometria por raios-X. ....	67
Figura 41 - Amostras sinterizadas a 1100 °C e 1200 °C ensaiadas por difratometria por raios-X. ....	68
Figura 42 – Posição dos picos em relação as diferentes temperaturas de sinterização.....	69
Figura 43 - Dureza Vickers apresentada pelas amostras .....	71
Figura 44 - Balança e picnômetros utilizados .....	84
Figura 45 - Princípio de ensaio e geometria do penetrador .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de oxigênio presente na matéria prima .....	39
Tabela 2 - Composição da barbotina .....	40
Tabela 3 - Espessura das chapas obtidas por tape casting .....	48
Tabela 4 - Redução da massa chapas .....	49
Tabela 5 - Avaliação da redução de espessura após a sinterização.....	50
Tabela 6 - Quantidade de oxigênio após o processo de sinterização.....	61

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características das ligas de titânio .....	23
Quadro 2 - Temperatura de sinterização de cada corpo de prova .....	43
Quadro 3 - Informações comparativas referentes a dureza Vickers .....	71
Quadro 4 - Simbologia e quantidades de materiais utilizados .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
CCC	Cúbica de corpo centrado
CP	Comercialmente puro
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de energia
FeTiO <sub>3</sub>	Ilmenita
GPa	Gigapascal
HC	Hexagonal compacta
HV	Número de dureza Vickers
HDH	Hidrogenação/Desidrogenação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	milímetros
MO	Microscopia ótica
MPa	Megapascal
MPa.s <sup>-1</sup>	Megapascal por segundo
Nb	Nióbio
Pa	Pascal
ppm	partes por milhão
Ti	Titânio
TiCl <sub>4</sub>	Tetracloroeto de titânio
TGA	Atomização a gás de titânio
Ti-Nb	Liga binária de titânio e nióbio
TiO <sub>2</sub>	Rutilo
VAR	Refusão do arco a vácuo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1	QUESTÃO DA PESQUISA .....	15
1.2	OBJETIVOS .....	15
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>15</b>
1.3	JUSTIFICATIVA .....	15
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	TITÂNIO .....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Características do titânio.....</b>	<b>22</b>
2.2	LIGAS DE TITÂNIO .....	23
<b>2.2.1</b>	<b>Classificação das ligas de titânio .....</b>	<b>24</b>
2.2.1.1	Fase $\alpha$ .....	25
2.2.1.2	Fase $\beta$ .....	26
2.2.1.3	Fase $\alpha + \beta$ .....	26
2.3	LIGAS DE TITÂNIO E NIÓBIO .....	27
2.4	PROCESSAMENTO DAS LIGAS DE TITÂNIO .....	30
2.5	<i>TAPE CASTING</i> .....	30
2.6	SINTERIZAÇÃO .....	33
<b>2.6.1</b>	<b>Influência da atmosfera .....</b>	<b>36</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
3.1	MATERIAL INICIAL .....	37
3.2	MANUFATURA DAS CHAPAS.....	39
3.3	PREPARAÇÃO DA BARBOTINA .....	40
3.4	MANUFATURA DAS CHAPAS POR <i>TAPE CASTING</i> .....	40
3.5	SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	41
3.6	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	42
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	43
<b>3.7.1</b>	<b>Caracterização microestrutural.....</b>	<b>43</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Caracterização mecânica.....</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
4.1	PROCESSO DE <i>TAPE CASTING</i> .....	46

<b>4.1.1</b>	<b>Pré-sinterização.....</b>	<b>48</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Pós-sinterização .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2</b>	<b>AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Porosidade e densidade das amostras .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Microscopia ótica .....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia por dispersão de energia .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Difração de raios-X.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Ensaio de dureza Vickers de baixa força .....</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>
	<b>APÊNDICE A - EQUAÇÕES UTILIZADAS.....</b>	<b>82</b>
	<b>APÊNDICE B - MÉTODO DO PICNOMETRO.....</b>	<b>84</b>
	<b>APÊNDICE C - ENSAIO DE DUREZA VICKERS.....</b>	<b>86</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio se caracteriza por apresentar uma combinação de propriedades que fazem com que ele seja um material muito utilizado em situações especiais. Dentre suas características destacam-se a sua baixa densidade ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), elevada resistência mecânica específica e elevada resistência a corrosão. Estima-se que aproximadamente 80% de todo o metal de titânio (Ti) produzido mundialmente seja utilizado em aplicações aeroespaciais, enquanto que os 20% restantes são destinadas as mais variadas aplicações (USDI, 2020) que vão desde o desenvolvimento de próteses biomédicas, geração de energia e desenvolvimento de componentes marítimos.

Normalmente, o titânio é combinado a outros metais, para a formação de ligas com uma combinação específica de propriedades (JOSHI, 2006). Uma das ligas de titânio que merece destaque utiliza em sua composição o nióbio (Nb), o qual faz parte de um grupo de metais refratários que apresenta boa ductilidade e elevada resistência a corrosão (GRILL e GNADENBERGER, 2006). De uma maneira geral, as ligas de titânio e nióbio (Ti-Nb) podem apresentar três fases distintas:  $\alpha$  (alfa),  $\alpha + \beta$  (alfa + beta) e  $\beta$  (beta), sendo que a transição entre estas fases ocorre em função dos parâmetros relacionados à temperatura em que a liga é processada e a sua respectiva composição.

A obtenção de peças de titânio e suas ligas se caracteriza pela complexidade, sendo necessária a utilização de uma atmosfera protetora, ou vácuo, acima de  $427 \text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, as características mecânicas destas ligas dificultam o seu processamento pelos métodos convencionais de fabricação, sendo necessária a utilização e desenvolvimento de máquinas e equipamentos especiais.

Neste contexto, a utilização de processos de fabricação que permitem a moldagem e sinterização dos pós metálicos, como a metalurgia do pó ou *tape casting*, se mostra uma via atrativa para a obtenção de lingotes, chapas ou produtos semiacabados. Como vantagens da utilização desses processos é possível obter uma redução das etapas de processamento, maior economia na fabricação de grandes lotes de peças e melhor aproveitamento da matéria prima utilizada (FROES, 2015b).

## 1.1 QUESTÃO DA PESQUISA

***Quais os efeitos da temperatura de sinterização e tamanho de partícula do nióbio na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas de uma liga contendo, em massa, 84% de titânio e 16% nióbio (Ti-16Nb)?***

## 1.2 OBJETIVOS

A definição dos objetivos apresenta a ideia central do trabalho, indicando de uma maneira mais específica os resultados que se pretendem investigar por meio da realização da pesquisa.

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a microestrutura e características mecânicas da liga de Ti-16Nb obtida por *tape casting*, relacionando suas mudanças em função da alteração dos seguintes parâmetros: temperatura de sinterização e tamanho das partículas de nióbio.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Para garantir que o objetivo geral seja atingido, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Realizar a conformação de chapas utilizando o processo de moldagem por via úmida, conhecido como *tape casting*;
- Avaliar a microestrutura dos corpos de prova por meio da utilização de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Difração de raios-X (DRX);
- Determinar as características mecânicas por meio de ensaio de dureza Vickers.

## 1.3 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento desta dissertação se justifica por duas perspectivas distintas, sendo a primeira voltada a pesquisa científica, enquanto que a segunda consiste na aplicação de uma técnica de fabricação amplamente utilizada em pós cerâmicos, mas que aqui será utilizada em pós metálicos de titânio e nióbio.

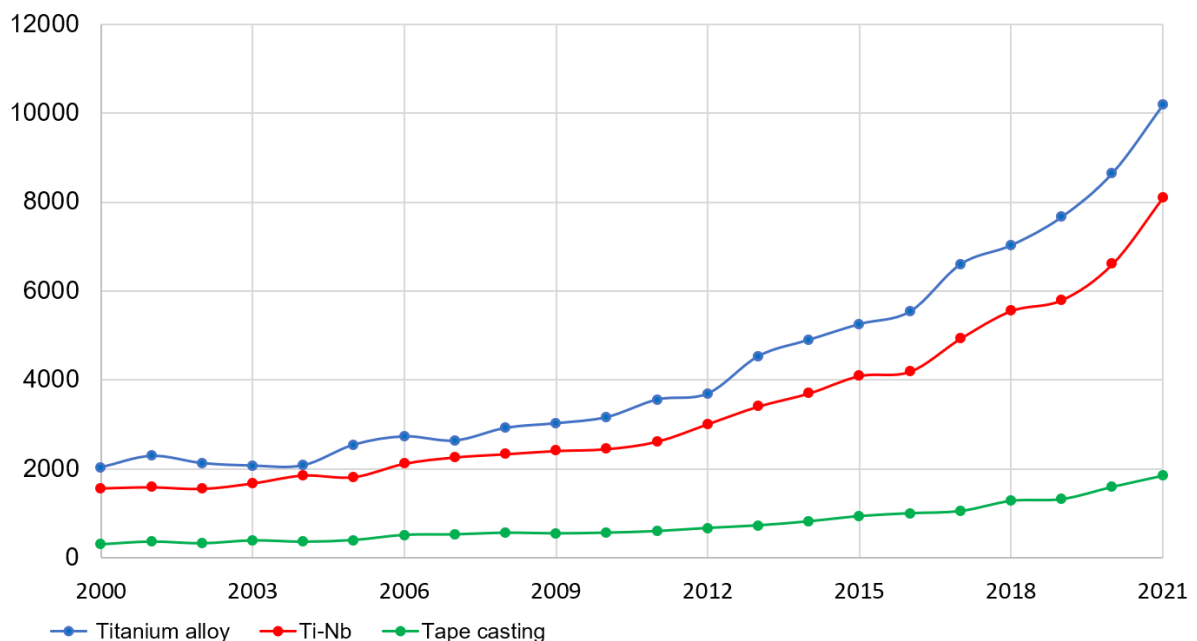


No que diz respeito a pesquisa científica, o estudo busca caracterizar uma mistura de metais contendo 84% de titânio e 16% de nióbio (Ti-16Nb), em massa, obtida pela técnica de *tape casting*, e avaliar o efeito da temperatura de sinterização e o tamanho das partículas de nióbio. Demais fatores como tempo de sinterização e taxa de resfriamento serão mantidas constantes ao longo deste trabalho.

A decisão de desenvolver um estudo que combine liga de titânio com a técnica de *tape casting* ocorreu em função do destaque que ambos os assuntos apresentam no cenário científico atual. Utilizando como base de dados a plataforma ScienceDirect e levando em consideração a quantidade de publicação nos últimos 21 anos, realizou-se uma análise da quantidade de artigos publicados para as seguintes palavras-chave: *titanium alloy*, *Ti-Nb* e *tape casting*.

Tal análise serviu como base para a determinação do tipo de liga a ser estudado, tendo em vista o constante aumento da quantidade de publicações relacionadas, tanto às ligas de titânio quanto à liga de Ti-Nb em específico, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Evolução da publicação de artigos para as palavras-chave definidas



Fonte: Adaptado de ScienceDirect (2021).

Neste contexto, busca-se preencher lacunas do conhecimento quanto a caracterização da liga de Ti-16Nb, tendo como base a variação de parâmetros

referentes a temperatura de sinterização e o tamanho das partículas de nióbio utilizadas.

Já em relação a obtenção de peças contendo titânio como elemento principal, é importante salientar suas elevadas características mecânicas e reativas, que tornam o seu processamento pelas rotas convencionais de fabricação um desafio exigindo a utilização de equipamentos específicos para a sua manufatura.

Na literatura muitos trabalhos propõe o desenvolvimento do estudo de diferentes ligas de titânio, onde alguns deles utilizam a compressão dos pós metálicos para a obtenção de peças cilíndricas (CASAGRANDE, 2011; MILANEZ, 2015), enquanto outros se propõe a obtenção de lingotes de titânio e/ou suas ligas por meio da utilização de um arco elétrico (MELLO, 2000; BÖNISCH, 2017).

Neste contexto, além do assunto referente a liga de Ti-16Nb, o desenvolvimento desta dissertação justifica-se pela adaptação de uma via alternativa, que visa a obtenção de chapas finas da liga de Ti-16Nb, por meio da utilização de uma técnica de moldagem por via úmida, conhecida como *tape casting*. Esta técnica é amplamente utilizada por ceramistas e se caracteriza por sua simplicidade e custo relativamente baixo.

Conforme exposto na Figura 1, este processo vem apresentando um aumento na quantidade de trabalhos publicados, que nos mostra a sua importância atualmente, além de indicar uma ampliação da sua utilização nos meios científicos.

#### 1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O desenvolvimento desta dissertação está dividido em quatro capítulos principais. No capítulo 2, será desenvolvida a revisão bibliográfica, que busca elucidar o estado da arte atual relacionado a obtenção, processamento e fatores que influenciam as características finais do titânio e suas ligas. Será abordada também as questões relacionadas a obtenção de chapas finas por meio do processo de *tape casting*.

No capítulo 3, referente aos materiais e métodos, são abordadas as etapas necessárias para a realização do trabalho experimental, onde serão definidos os equipamentos e instrumentos necessários, além dos ensaios e os seus respectivos parâmetros de controle.

O capítulo 4 está relacionado a avaliação dos resultados obtidos, partindo de uma avaliação referente a utilização do processo de *tape casting*, até a caracterização das amostras, correlacionando as características microestruturais e mecânicas da liga obtida, em função dos parâmetros utilizados ao longo do processamento do material.

Por fim, o capítulo 5 apresenta a conclusão do trabalho desenvolvido, levando em consideração os objetivos do trabalho e demais lições pertinentes que foram aprendidas ao longo de todo o seu desenvolvimento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão de literatura esta subdividida em três unidades e seu desenvolvimento tem o intuito de fornecer suporte conceitual ao tema desta dissertação. A revisão foi construída de forma sistemática e conceitual, buscando abordar aspectos relacionados às ligas de titânio, com ênfase em ligas de titânio-nióbio, assim como alguns processos de fabricação e os seus parâmetros de processamento.

### 2.1 TITÂNIO

O titânio se caracteriza por ser o nono elemento, assim como é o sétimo metal, mais encontrado na crosta terrestre, porém, dificilmente é encontrado em estado puro ou em elevadas concentrações, resultando em altos custos para seu processamento (PETERS et al., 2003). Para efeitos de comparação, dados disponibilizados pela USDI (*United States Department Of The Interior* - Departamento de Interior dos Estados Unidos) apontam que durante o ano de 2019 foram produzidas mundialmente aproximadamente 64.000 toneladas de alumínio e 1.900.000 de toneladas de aço bruto (aço em seu estado líquido ou fundido), enquanto que a produção de titânio foi de aproximadamente 210 toneladas (USDI, 2020).

O titânio foi descoberto no final do século XVIII, na forma de óxidos conhecidos como Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). No entanto, o isolamento do titânio ocorreu em 1910, por Matthew Albert Hunter que combinou sódio ao tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ), processo que ficou conhecido como Processo de Hunter. Já o processo Kroll surgiu em 1932, quando Justin Kroll isolou o titânio combinando o  $\text{TiCl}_4$  com magnésio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Em relação a comercialização do titânio, a partir de 1948 a empresa DuPont Company, passou a utilizar o material na fabricação de motores de aeronaves (PETERS et al., 2003). A partir deste ponto muitos processos foram desenvolvidos, sendo que atualmente a extração do titânio e seus minérios pode ser realizada de muitas outras maneiras, permitindo a obtenção de pós com partículas de diferentes tamanhos e morfologias (SEONG et al., 2009).

O processo a VAR (*Vacuum Arc Melting* - Refusão do arco à vácuo) permite a obtenção de lingotes de titânio, por meio da aplicação de um arco elétrico no material inserido no interior de um cadinho (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). O lingote obtido

pode ser destinado aos processos convencionais de fabricação ou ser transformado em pó metálico, por meio do processo de atomização a gás de titânio (*titanium gás atomization* - TGA) ou o processo de hidrogenação/desidrogenação (*Hydride/dehydride* - HDH) (SEONG et al., 2009).

O processo de TGA derrete a matéria prima elementar em um cadinho, que se encontra em uma atmosfera inerte ou sob vácuo, e o vazamento do metal derretido é direcionado a jatos com elevada pressão, permitindo a obtenção de partículas arredondadas, conforme ilustrado na Figura 2a (QIAN e FROES, 2015).

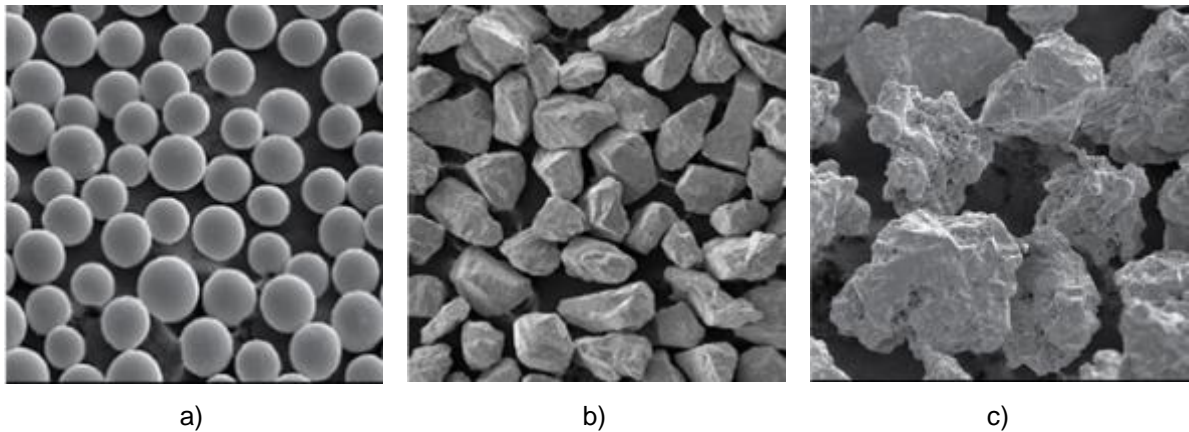
Já o processo de HDH é baseado na reação do titânio com hidrogênio, seguido da sua respectiva desidrogenação (NEIKOV et al., 2009). Este processo permite a obtenção de partículas com diferentes tamanhos e com elevada pureza, porém a morfologia da partícula apresenta formato irregular (Figura 2b) (FANG et al., 2018).

Um processo que vem sendo amplamente estudado e que apresenta um grande potencial de produção do titânio é conhecido como processo de Armstrong, que utiliza sódio durante o processamento do  $TiCl_4$  (FRAY, 2013). Diferentemente do processo de Kroll e de Hunter, o processo de Armstrong permite o processamento contínuo do titânio, porém, ele ainda não está totalmente aperfeiçoado para a produção comercial em larga escala (SEONG et al., 2009). Atualmente, este processo apresenta algumas limitações, como a quantidade de oxigênio presente no titânio (FANG et al., 2020), além de diversos outros problemas relacionados a seleção de materiais e elementos de vedação (QIAN e FROES, 2015).

Assim sendo, o processo de Kroll se destaca dos demais por ser o único a permitir a produção de titânio em escala comercial (CROWLEY, 2003). Este processo permite a obtenção de partículas de morfologia irregular (Figura 2c), e por utilizar magnésio como agente redutor se caracteriza por ter um menor custo (FANG et al., 2020).

A morfologia das partículas, a distribuição de tamanhos e a composição obtida de acordo com o processamento realizado, influencia a densidade, compressibilidade e sinterização (QIAN e FROES, 2015). Desta maneira, é fundamental que esses fatores sejam levados em consideração durante o desenvolvimento de produtos envolvendo o titânio.

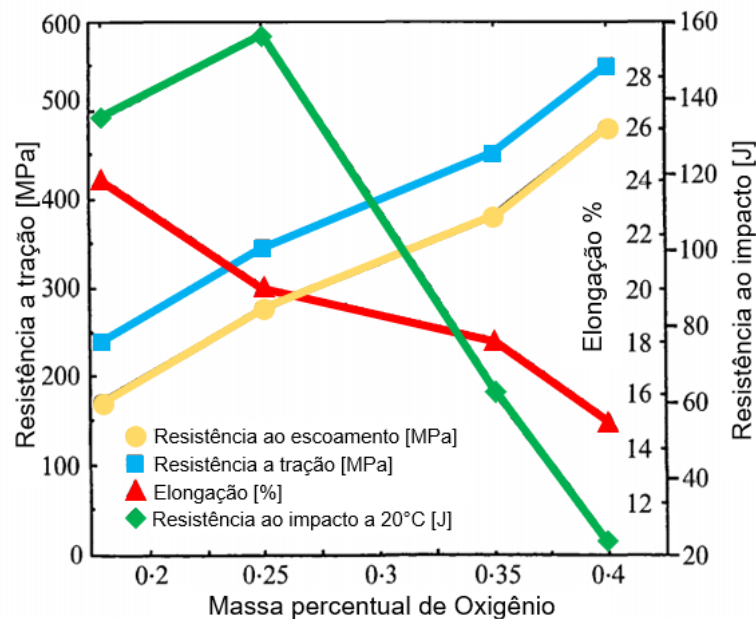
Figura 2 - Morfologia das diferentes partículas de titânio



Fonte: Adaptado de Qian e Froes, 2015.

Outro aspecto importante referente ao processamento do titânio encontra-se na sua reatividade em temperaturas mais elevadas, utilizando como exemplo de materiais reativos o oxigênio (SILVA e MEI, 2010), que é responsável por aumentar a fragilidade da liga, mesmo em pequenas adições (LINDWALL et al., 2018). Quanto maior for a quantidade de oxigênio, menor será a ductilidade do titânio processado, aumentando a resistência ao escoamento e a resistência à tração. Por outro lado, diminui a capacidade do material se alongar ao ser tensionado, além de diminuir a sua resistência ao impacto, como pode ser observado na Figura 3 (WASZ et al., 1996).

Figura 3 - Influência do oxigênio nas características mecânicas do titânio



Fonte: Adaptado de Wasz et al., 1996.

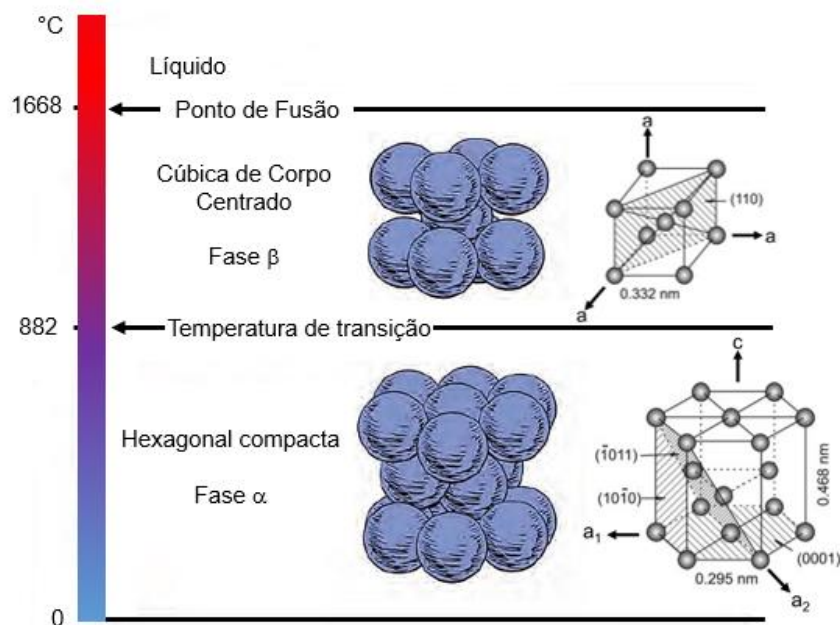
Donachie Jr. (2000) destaca que, para qualquer tratamento térmico realizado em temperaturas acima de 427°C, o titânio e suas ligas reagem com o oxigênio ou nitrogênio presente na atmosfera. Desta maneira, Froes (2015a) complementa que a sinterização e o tratamento térmico do titânio e suas ligas devem ser realizados em fornos especiais, que permitam o controle da atmosfera em que o material será processado, seja pela utilização de gases ou por meio da aplicação de alto vácuo.

### 2.1.1 Características do titânio

Em relação as características mecânicas, o titânio se destaca por sua baixa densidade ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) e elevada resistência ao escoamento, permitindo o desenvolvimento de ligas com resistência superior a 1000 MPa (JOSHI, 2006).

Como pode ser observado na Figura 4, o titânio sem elementos de liga apresenta ponto de fusão de aproximadamente 1668°C e uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) abaixo de 882 °C, também conhecida como fase  $\alpha$ . Acima de 882°C a estrutura HC se transforma em cúbica de corpo centrado (CCC), denominada como fase  $\beta$  (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Figura 4 - Temperatura de transição e fases do titânio



Fonte: Adaptado de Froes, 2015a.

No que diz respeito às características químicas do titânio, destaca-se a sua elevada resistência a corrosão, devido ao surgimento de um filme óxido de proteção superficial, que mantém a integridade do material na maioria dos ambientes oxidantes, como por exemplo, em soluções salinas, ácido nítrico ou crômico (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Apresenta também capacidade de passivação e biocompatibilidade (KAUR e SINGH, 2019; PRUITT e CHAKRAVARTULA, 2011), fazendo com que o titânio seja muito utilizado em implantes biomédicos (NIINOMI e BOEHLERT, 2015).

## 2.2 LIGAS DE TITÂNIO

A utilização das ligas de titânio vem sendo ampliada desde 1950, devido a sua rigidez e excelente relação resistência/peso (SILVA e MEI, 2010), permitindo que elas sejam aplicadas em pequenos componentes estruturais, motores a jato (LIU e SHIN, 2019), perfuração e transporte de fluidos nas estruturas *off-shore* (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007), dispositivos de fixação espinhal e placas ortopédicas (SHAH et al., 2016; NIINOMI e BOEHLERT, 2015; RATNER et al., 2013).

Estas ligas são formadas por meio da combinação de diferentes elementos, e podem ser classificadas em três fases:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\alpha + \beta$ . Como pode ser observado no Quadro 1, a combinação de diferentes elementos permite a obtenção de fases distintas, influenciando nas propriedades de cada liga (PETERS et al., 2003).

Quadro 1 - Características das ligas de titânio

Fase	Nomeclatura comercial	Temperatura de transição [°C]	Dureza [Hv]	Resistência ao escoamento (MPa)
Fase $\alpha$	Ti-CP (99,98Ti)	882	100	140
	Ti-CP (0,5 Fe; 0,4 O)	950	260	480-655
Fase $\alpha + \beta$	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890	400	1050
	Ti-6Al-6V-2Sn	945	300-400	950-1050
	Ti-6Al-4V	995	300-400	800-1100
Fase $\beta$	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	760	300-450	800-1000
	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	795	300-450	800-1200
	Ti-10V-2Fe-3Al	800	300-470	1000-1200

Fonte: Adaptado de Peters et al., 2003.

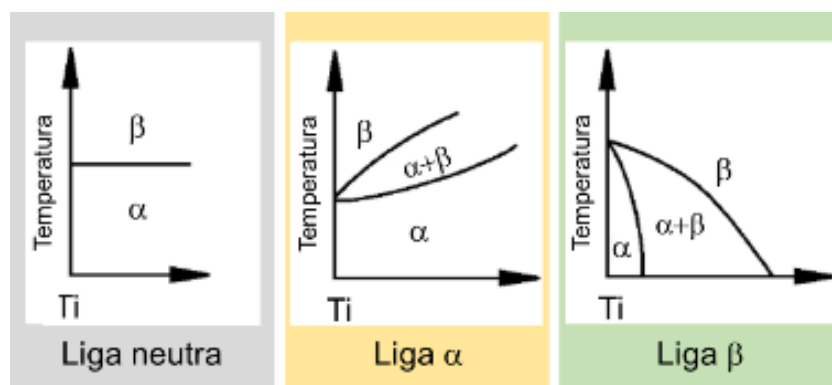


Ao observar as informações do Quadro 1, nota-se que a temperatura de transição de fase apresenta algumas variações de acordo com os elementos presentes na liga. Elementos estabilizadores de fase  $\alpha$  (alumínio, carbono, oxigênio) permitem uma transição de fase a temperaturas superiores a 882°C, enquanto que a utilização de elementos estabilizadores de fase  $\beta$  (cromo, vanádio, nióbio) permitem que a transição de fases seja realizada em temperaturas inferiores a 882 °C (SILVA e MEI, 2010).

### 2.2.1 Classificação das ligas de titânio

As ligas de titânio são desenvolvidas em função da combinação de quatro tipos de elementos:  $\alpha$ ,  $\beta$ , neutros e contaminantes. Os elementos neutros, como o zircônio e estanho, não apresentam grandes influências no diagrama de fases na liga, e os elementos contaminantes correspondem aos materiais não metálicos que podem ser encontrados na ordem de 100 partes por milhão (ppm) (PETERS et al., 2003). Assim sendo, o diagrama de fases das ligas de titânio pode apresentar diferenças de acordo com a sua composição, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Modelos de diagrama de fases para as ligas de titânio



Fonte: Adaptado de Lütjering e Williams, 2007.

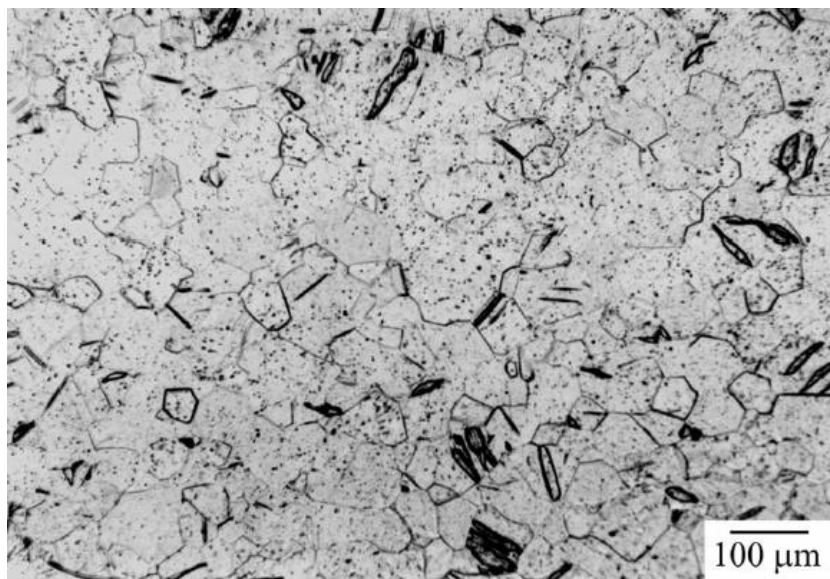
A composição e a microestrutura são dois fatores essenciais na determinação das características das ligas de titânio, sendo a composição química um fator determinante em relação as propriedades e fração de volume das fases  $\alpha$  e  $\beta$  (PETERS, 2003). De uma maneira geral, as ligas de titânio permitem a obtenção de

uma vasta gama de morfologias de fase, resultando em microestruturas variadas, além de apresentar também uma variação de características mecânicas e químicas (JOSHI, 2006).

### 2.2.1.1 Fase $\alpha$

As ligas de titânio com fase  $\alpha$  (Figura 6) estão relacionadas à utilização de titânio puro comercial ou ligas com elementos estabilizadores da fase  $\alpha$ . Essas ligas se caracterizam por sua elevada resistência à corrosão, resistência à fluência e a deformabilidade (DONACHIE JR., 2000; SEFER, 2014). Também são conhecidas como ligas monofásicas e não são passíveis de tratamento térmico para a melhoria das suas propriedades mecânicas, pois suas transformações microestruturais são limitadas (JOSHI, 2006).

Figura 6 - Microestrutura  $\alpha$  de titânio comercialmente puro



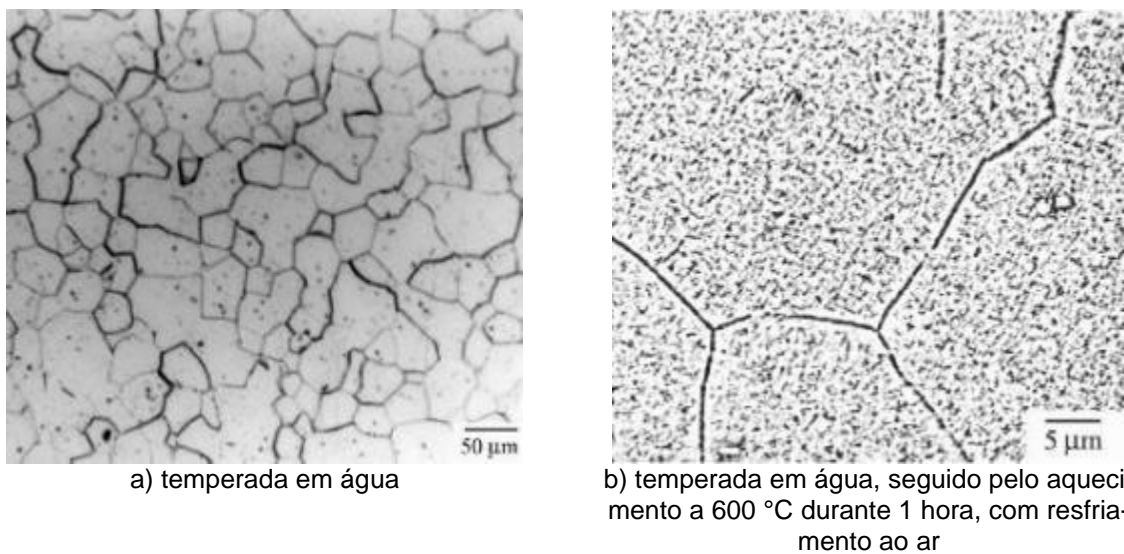
Fonte: Joshi, 2006.

Ligas  $\alpha$  de titânio apresentam microestrutura mais simples que as de fase  $\beta$  e/ou  $\alpha + \beta$  e se caracterizam por sua excelente resistência a corrosão e boa ductilidade, o que faz com que elas sejam amplamente utilizadas na indústria química, em aplicações onde a resistência mecânica seja um fator secundário (PETERS, 2003).

### 2.2.1.2 Fase $\beta$

As ligas de fase  $\beta$  (Figura 7) se caracterizam por apresentarem baixo módulo de elasticidade, elevada resistência ao escoamento e a corrosão, além de apresentar comportamento biocompatível adequado (SAKAGUCHI et al., 2005; BALAZIC et al., 2007).

Figura 7 - Liga de Ti-10V-4,5Fe-1,5Al com diferentes microestruturas de fase  $\beta$

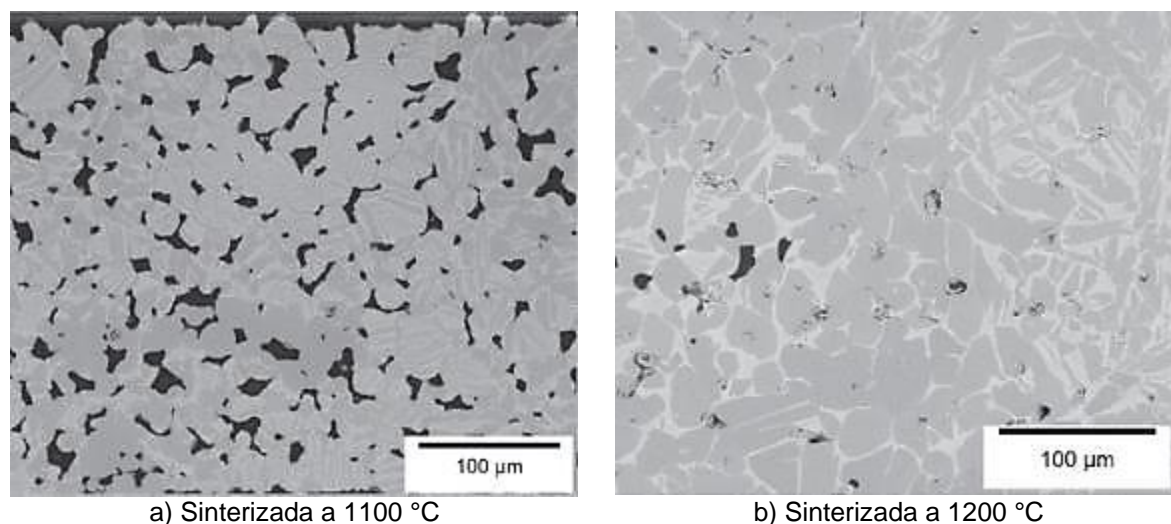


Fonte: JOSHI, 2006.

As ligas com fase  $\beta$  são basicamente constituídas por titânio com a inclusão de elementos betagênicos (molibdênio, tântalo e nióbio) e sua comercialização ainda é baixa, no entanto, seu consumo vem sendo ampliado, devido à sua elevada resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007), o que faz com que ela seja amplamente utilizada como biomaterial, mais especificamente na área ortopédica e odontológica (LOPES, 2009).

### 2.2.1.3 Fase $\alpha + \beta$

A microestrutura de fase  $\alpha + \beta$  pode ser observada na Figura 8, onde a fase  $\alpha$  é representada pela coloração cinza mais escura, enquanto que a fase  $\beta$  é definida como o cinza claro e os poros podem ser visualizados pela cor preta.

Figura 8 - Ligas de Ti-10Nb com fase  $\alpha + \beta$ 

Fonte: Adaptado de Daudt, Hackemuller e Bram, 2019.

Nas ligas de fase  $\alpha + \beta$ , tanto os estabilizadores de fase  $\alpha$  quanto os estabilizadores de fase  $\beta$  são adicionados com o intuito de aumentar a resistência da liga. Esse tipo de liga permite a realização de tratamento térmico, com a finalidade de desenvolver uma variedade de microestruturas e, por consequência, permitir a obtenção de uma combinação de propriedades (JOSHI, 2006).

### 2.3 LIGAS DE TITÂNIO E NIÓBIO

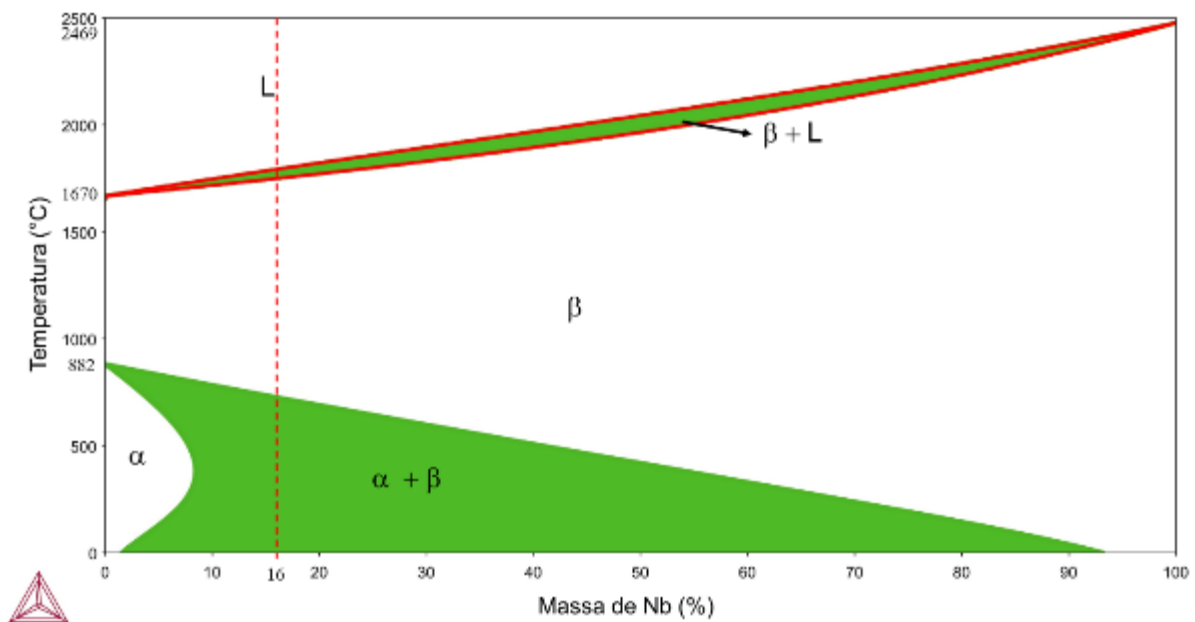
O nióbio faz parte de um grupo de materiais refratários e apresenta densidade de  $8,57 \text{ g/cm}^3$  com uma estrutura cristalina CCC, módulo de elasticidade de 102 GPa e um ponto de fusão de aproximadamente  $2468 \text{ °C}$  (DAVIS, 2001). Se destaca também pela sua boa ductilidade em temperatura ambiente e elevada resistência a corrosão (GRILL e GNADENBERGER, 2006).

Inicialmente, a utilização do nióbio estava vinculada às indústrias aeroespacial e nuclear, devido à sua elevada resistência a corrosão e ao seu desempenho a elevadas temperaturas (NIINOMI e BOEHLERT, 2015). Atualmente, estudos desenvolvidos referentes a tecnologias de superfície (GE et al., 2020) e refinamento de grãos (BOLZONI e NADENDLA, 2016) destacam que o nióbio apresenta potencial para sua utilização como biomaterial metálico implantável, devido a sua biocompatibilidade (NIINOMI e BOEHLERT, 2015), que permite uma ligação bioativa favorável ao ser inserido no organismo (HENCH, 2000).

As características das ligas de Ti-Nb podem ser adaptadas de maneira que seja possível obter uma combinação de propriedades (JOSHI, 2006), seja por meio da composição da liga (WANG et al., 2017) ou através da alteração entre os seus parâmetros de processamento (SHARMA et al., 2016), permitindo a modificação microestrutural do material (JOSHI, 2006).

O diagrama de equilíbrio de fases (Figura 9), para a liga binária de Ti-Nb, se caracteriza por ser do tipo isomorfa (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007), onde é possível observar que tanto o aumento na quantidade de nióbio quanto o aumento da temperatura são os responsáveis pelas mudanças de fase microestruturais (BÖNISCH et al., 2013), influenciando diretamente nas propriedades mecânicas da liga processada (BOGUCKI e HYTROS, 2019).

Figura 9 - Diagrama de fases para a liga binária de Ti-Nb

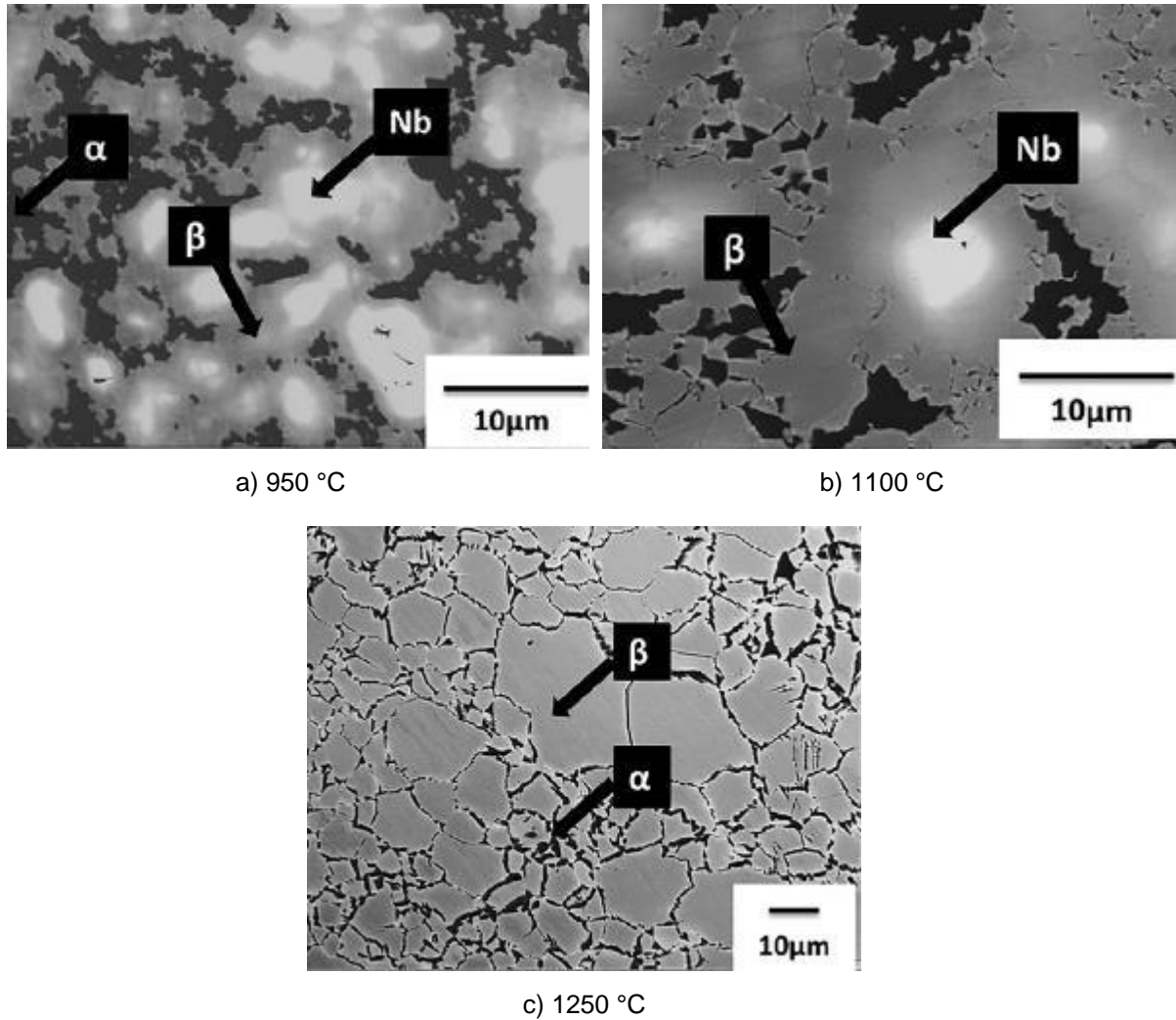


Fonte: Adaptado de Thermo-Calc Software SGTE Unary (Pure elements) version 2021a.

Ligas de Ti-Nb, com fase  $\alpha + \beta$ , podem ser observadas no estudo desenvolvido por Sharma (2016), ilustrado na Figura 10, no qual foram caracterizadas ligas com 40% de nióbio, fabricadas a partir de pós elementares e sinterizadas na faixa de 950 a 1250 °C. Neste estudo, os corpos de prova que apresentaram maior dureza foram aqueles sinterizados em maiores temperaturas (950 °C - 470 Hv, 1100 °C - 525 Hv, 1250 °C - 535 Hv). Os autores ainda destacam que os corpos de prova sinterizados

em temperaturas superiores apresentam maior quantidade de fase  $\beta$  e maior tamanho dos grãos, ao comparar com os grãos presentes na fase  $\alpha$ .

Figura 10 - Liga de Ti-40Nb sinterizada em diferentes temperaturas



Fonte: Sharma, 2016.

A questão da porosidade também é uma característica afetada pela variação de temperatura. Conforme abordado por Daudt, Hackemüller e Bram (2019), o aumento da temperatura é responsável por diminuir a porosidade e a aumentar a retração volumétrica, além de aumentar a quantidade de fase  $\beta$  presente na microestrutura.

## 2.4 PROCESSAMENTO DAS LIGAS DE TITÂNIO

O processamento do titânio e suas ligas pode ser dividido em duas etapas distintas, sendo a etapa inicial denominada como fabricação primária e consiste em transformar os lingotes em produtos de usina em geral, como barras, chapas, tarugos, tubos e arames. A segunda etapa é definida como fabricação secundária e está relacionada ao produto acabado ou semiacabado e compreende os processos de forjamento, fundição, metalurgia do pó e usinagem (DONACHIE JR., 2000).

Porém, devido às suas características mecânicas, as ligas de titânio são difíceis de processar pelos processos de fabricação convencionais (LARBALESTIER e LEE, 1995), sendo necessário o desenvolvimento de operações e equipamentos especiais, como no caso de fornos com melhor uniformidade de temperatura, prensas de forjamento, laminadores mais robustos e fornos a alto vácuo (FROES, 2015a).

Assim sendo, a utilização de processos envolvendo a moldagem e sinterização dos pós metálicos se mostram atrativos na obtenção de produtos semiacabados (TERAYAMA et al., 2013; BRAM et al., 2013). Neste contexto, tanto os processos de fundição e metalurgia do pó se destacam, ao serem comparados com os processos de fabricação convencionais, pois apresentam algumas vantagens interessantes, como a utilização mais eficiente do material, assim como uma redução nas etapas de processamento (FROES, 2015b), além de se mostrar como um método mais econômico na fabricação de grandes lotes de peças ou de componentes de estrutura complexa (OGHBAEI e MIRZAEI, 2010).

Desta maneira, tendo em vista as diversas possibilidades pelas quais são possíveis fabricar as ligas de titânio, e levando em consideração os objetivos do trabalho, o subtítulo 2.5 será focado exclusivamente nas tecnologias relacionadas a preparação dos pós, processo de *tape casting* e sinterização.

## 2.5 TAPE CASTING

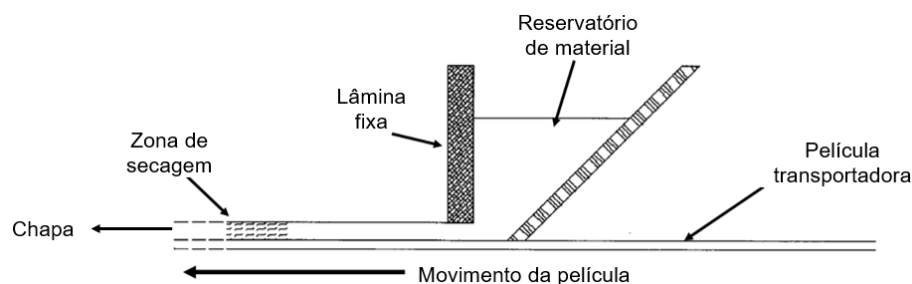
O processo de *tape casting*, também conhecido como *doctor blanding* ou *knife coating*, utiliza uma técnica de moldagem por via úmida (SLAWIK et al., 2013) e pode ser classificado como um processo de conformação de pós (KERN e GADOW, 2014). Este processo é muito utilizado na produção de chapas finas de cerâmica (SLAWIK et al., 2013), com espessuras que podem variar de 0,025 mm a 1,27 mm (MISTLER e

TWINAME, 2000). A obtenção de chapas com espessuras maiores pode ser realizada pelo empilhamento das chapas seguido da sua respectiva sinterização (LAMBRINOU et al., 2007).

Este processo pode ser utilizado em diferentes classes de materiais, como por exemplo nos materiais cerâmicos (DAS e MAITI, 2009; THOREL, 2010), compósitos (THOMAS, ABHILASH e SEBASTIAN, 2013; MANU e SEBASTIAN, 2016) e metálicos (RAK e WALTER, 2006; DAUDT, HACKEMÜLLER e BRAM, 2019). Por permitir a utilização de diferentes materiais, este processo pode apresentar diversas aplicações como por exemplo, a adesão de um filme de camada eletrolítica densa em células de combustível (TIETZ, BUCHKREMER e STÖVER, 2002), manufatura de eletrodos porosos (DICKS, 2009), baterias e reatores químicos (RAK e WALTER, 2006).

Como pode ser observado na Figura 11, o princípio básico de funcionamento deste processo consiste em utilizar uma suspensão em estado líquido viscoso denominada como barbotina (HOTZA, 1997), que é armazenada em um reservatório e vai sendo escoada por meio do movimento constante da película transportadora (MISTLER, 1995). A espessura da chapa é controlada por uma lâmina raspadora fixa, conhecida como *doctor blade*, regulada de acordo com a espessura desejada. Conforme a chapa vai sendo moldada, a mesma pode passar por uma câmara de aquecimento que acelera a sua secagem, permitindo o seu posterior corte ou armazenagem (KERN e GADOW, 2014).

Figura 11 - Esquema ilustrado do *tape casting*



Fonte: Adaptado de Mistler e Twiname, 2000.

A barbotina é o resultado da mistura dos pós com um aglutinante orgânico (solvente, dispersante, ligante e plastificante), os quais são combinados em um misturador (MISTLER e TWINAME, 2000).

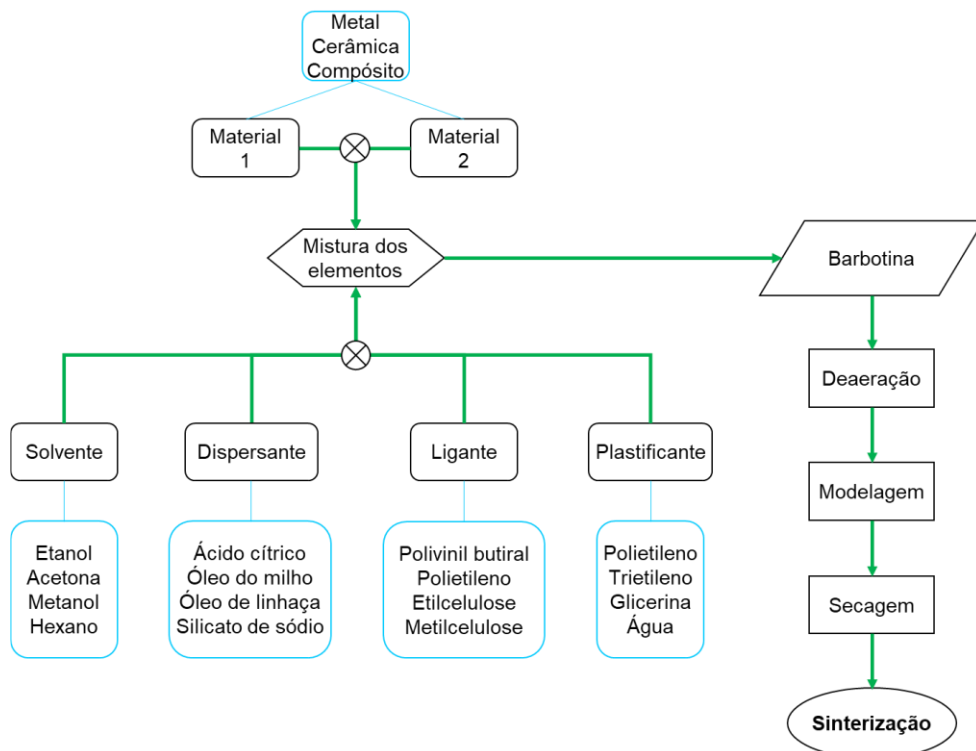


Os solventes são utilizados para dissolver os ligantes e os plastificantes devem ser quimicamente inertes em relação aos pós utilizados. Os ligantes são acrescentados com o intuito de permitir uma determinada resistência a verde (antes do material ser sinterizado), permitindo a sua manipulação e armazenamento mantendo suas dimensões inalteradas (HOTZA, 1997). Os plastificantes proporcionam flexibilidade à chapa enquanto que o dispersante é responsável por manter as partículas separadas e em suspensão (MISTLER e TWINAME, 2000).

Durante a mistura dos elementos pode ocorrer a formação de espuma, a qual deve ser eliminada antes da moldagem da chapa, desta maneira, conforme ilustrado na Figura 12, a etapa de aeração é realizada utilizando-se uma câmara a vácuo ou um equipamento de centrifugação (SLAWIK et al., 2013).

Em seguida, a barbotina está preparada para a moldagem da chapa, seguido da sua secagem, que consiste no aquecimento da chapa para evaporação do solvente em temperaturas que podem chegar até a 100°C. Por fim, é realizada a sinterização da chapa, em temperaturas que variam de acordo com os materiais utilizados (MISTLER e TWINAME, 2000).

Figura 12 - Etapas do processo de *tape casting*



Fonte: Adaptado de Mistler e Twiname, 2000.

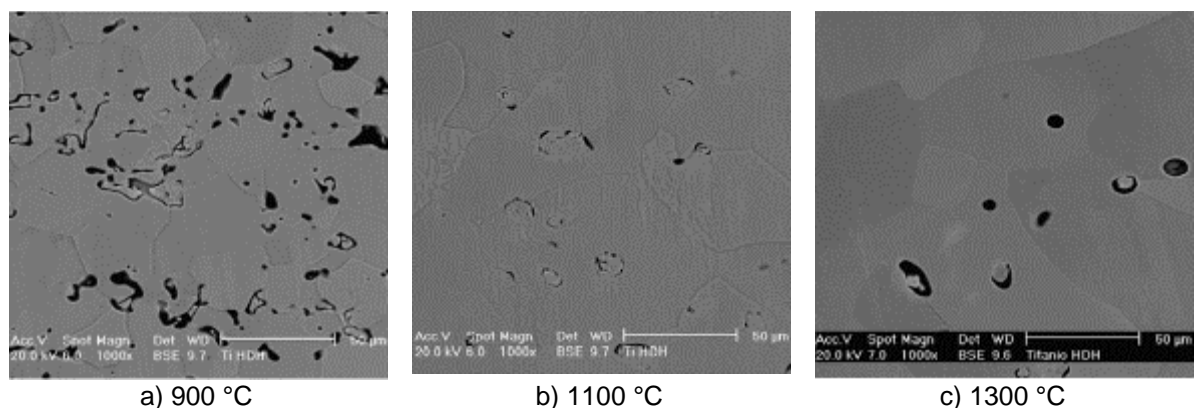
Mistler e Twiname (2000) destacam que a quantidade de cada aglutinante orgânico pode ser definida em função da experiência dos envolvidos no processo. No entanto, para auxiliar o desenvolvimento dos futuros estudos, os autores compartilham algumas formulações. Uma das formulações que merecem destaque é o procedimento para a obtenção da barbotina contendo alumineto de ferro. Nesta formulação, a composição é formada por 4,12% (em massa) de solvente, 7,05% de ligante, 0,7% de plastificante e 88,13% de Alumineto de ferro. O procedimento constitui basicamente na pesagem dos materiais, seguido pela mistura da composição em um misturador.

## 2.6 SINTERIZAÇÃO

No processo de sinterização, os pós metálicos ou cerâmicos encontram-se no formato de produtos compactados ou moldados de acordo com a necessidade (UPADHYAYA, 2002). Em seguida, é realizado o aquecimento desses corpos a temperaturas que normalmente encontram-se abaixo da temperatura de fusão do constituinte principal, permitindo a difusão e ligação química entre as partículas, fornecendo a resistência necessária ao produto acabado (TODD e SIDAMBE, 2013).

O estudo desenvolvido por Bolzoni et al. (2013), destaca a importância da temperatura no processo de sinterização. Neste estudo, um dos materiais avaliados foi o titânio comercialmente puro, sinterizado em diferentes temperaturas, em que as mudanças microestruturais são ilustradas na Figura 13.

Figura 13 - Influência da temperatura na porosidade e crescimento do grão.

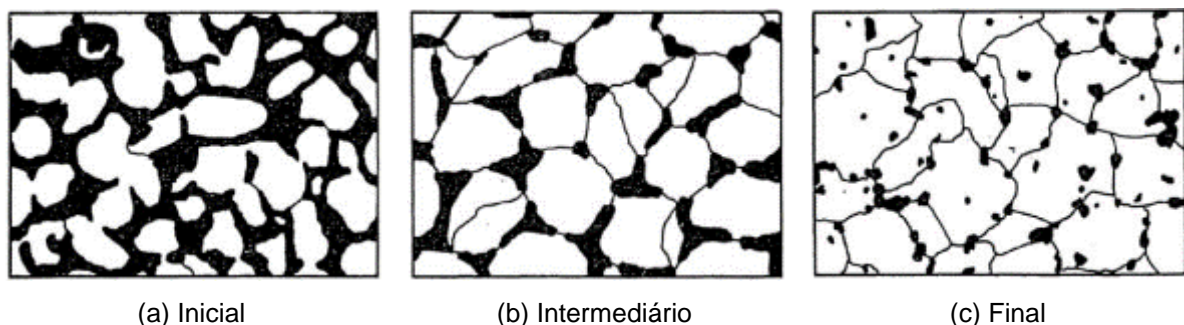


Fonte: Adaptado de Bolzoni et al., 2013.

Nota-se, em 900 °C, uma quantidade significativa de poros com formato irregular e grãos com formato equiaxial. A 1100 °C, os poros começam a assumir formato esférico e sua quantidade diminui significativamente, além de que é possível de se observar o crescimento dos grãos presentes na microestrutura. Na microestrutura sinterizada a 1300 °C, a quantidade de poros diminui, aumentando o grau de homogeneidade da microestrutura, além de se observar o crescimento acentuado dos grãos, que assumem formato irregular e mais alongados (Bolzoni et al., 2013).

Para Thummler e Oberacker (1993), o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial, a porosidade é elevada e a deformação das partículas é baixa sendo que o contato com as partículas vizinhas resulta na formação de pequenas pontes sinterizadas (Figura 14a). Já no estágio intermediário, ocorre um aumento na deformação das partículas e o crescimento dos grãos, enquanto que os poros diminuem consideravelmente (Figura 14b). Por fim, os autores complementam que no estágio final, o material atinge entre 90%-95% de sua densidade teórica com os poros assumindo formato esferoidizado (Figura 14c).

Figura 14 - Estágios da sinterização



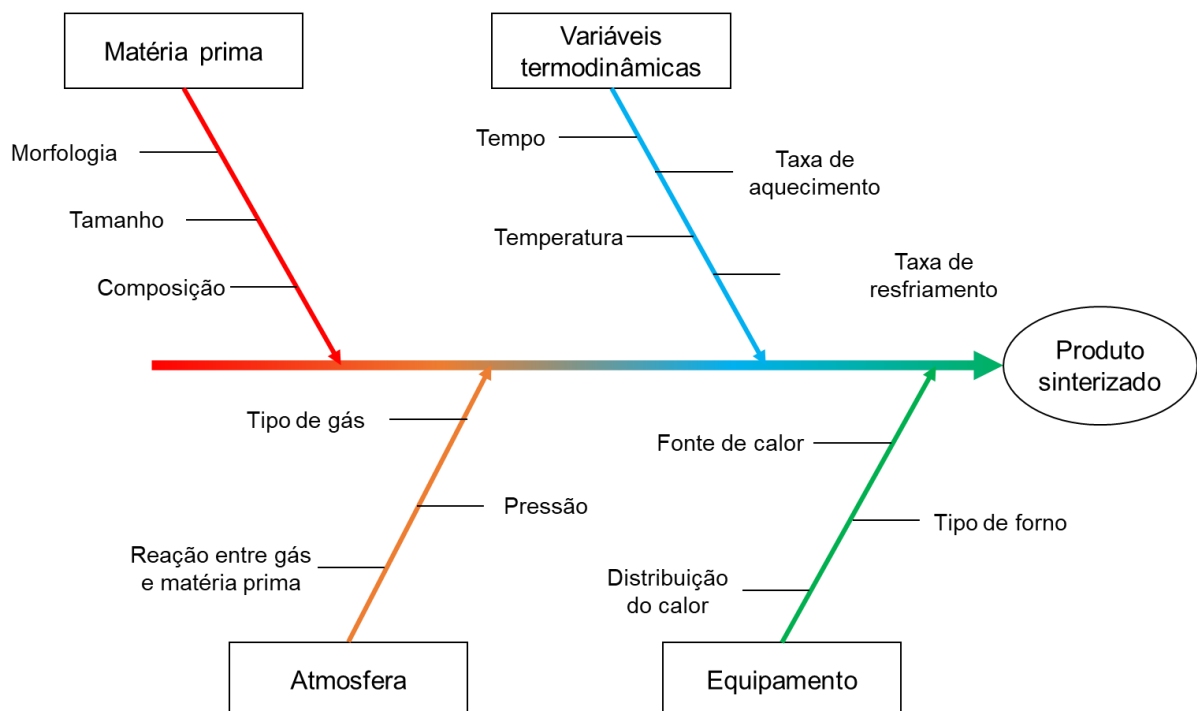
Fonte: Thummler e Oberacker (1993).

Em relação à difusão das partículas de titânio, o fator de empacotamento atômico influencia no coeficiente de difusão (SMALLMAN e NGAN, 2007). A estrutura HC apresenta maior fator de empacotamento atômico que a estrutura CCC, assim sendo a fase  $\alpha$  do titânio possui um coeficiente de difusão menor, em algumas ordens de magnitude, que o coeficiente obtido na fase  $\beta$ . Desta maneira, quanto maior for a

temperatura de sinterização, maior será a taxa de difusão entre as partículas presentes nas ligas de Ti-Nb (PETERS et al., 2003).

Conforme abordado por Todd e Sidambe (2013) na Figura 15, o processo de sinterização depende de quatro fatores principais: matéria prima, atmosfera, equipamento e variáveis termodinâmicas, sendo que cada um desses fatores possui parâmetros que influenciam diretamente nas características do produto sinterizado.

Figura 15 - Fatores de influência presentes no processo de sinterização



Fonte: Adaptado de Todd e Sidambe, 2013.

Em relação a matéria prima, partículas de pó menores apresentam sinterização mais rápida, no entanto, o nível de impurezas na peça final aumenta (QIAN e FROES, 2015). A composição química do material inicial influencia as propriedades microestruturais e mecânicas, sendo necessário reduzir ao mínimo as quantidades de contaminantes e óxidos presentes (BOŽIĆ et al., 2008).

Ao observar as variáveis termodinâmicas, se nota que tempos de sinterização maiores resultam em crescimento do grão (QIAN e FROES, 2015), da mesma forma que temperaturas de sinterização mais elevadas causam diminuição de volume e aumento da densidade, ao mesmo tempo que também causa crescimento dos grãos (TODD e SIDAMBE, 2013).

A diminuição da porosidade contribui para uma melhora das propriedades mecânicas, entretanto, longos tempos de exposição ou elevadas temperaturas durante a sinterização podem resultar em crescimento excessivo de grão, deteriorando as propriedades mecânicas do material. Neste contexto, a temperatura e o tempo ideal de sinterização é aquela que promove uma alta densificação, sem apresentar crescimento excessivo do tamanho de grão (GERMAN, 2014).

### **2.6.1 Influência da atmosfera**

A utilização de atmosferas de sinterização controlada em elevadas temperaturas busca a redução do óxido nas camadas superficiais, melhor transferência de calor e maior controle de elementos químicos intersticiais (BLAIS, 2010).

Para Todd e Sidambe (2013) a definição do tipo de atmosfera depende exclusivamente do material a ser sinterizado, de forma que o gás presente no ambiente não seja reativo com o material utilizado sob elevadas temperaturas.

O hidrogênio, por exemplo, resulta em uma baixa quantidade de óxidos ao ser utilizado na sinterização de aços inoxidáveis, ferro, tungstênio e cobalto (BLAIS, 2010). No entanto, o seu alto custo de aquisição se torna um fator limitante à sua aplicação, tendo em vista também que o seu elevado potencial explosivo exige cuidados especiais (GERMAN, 2014).

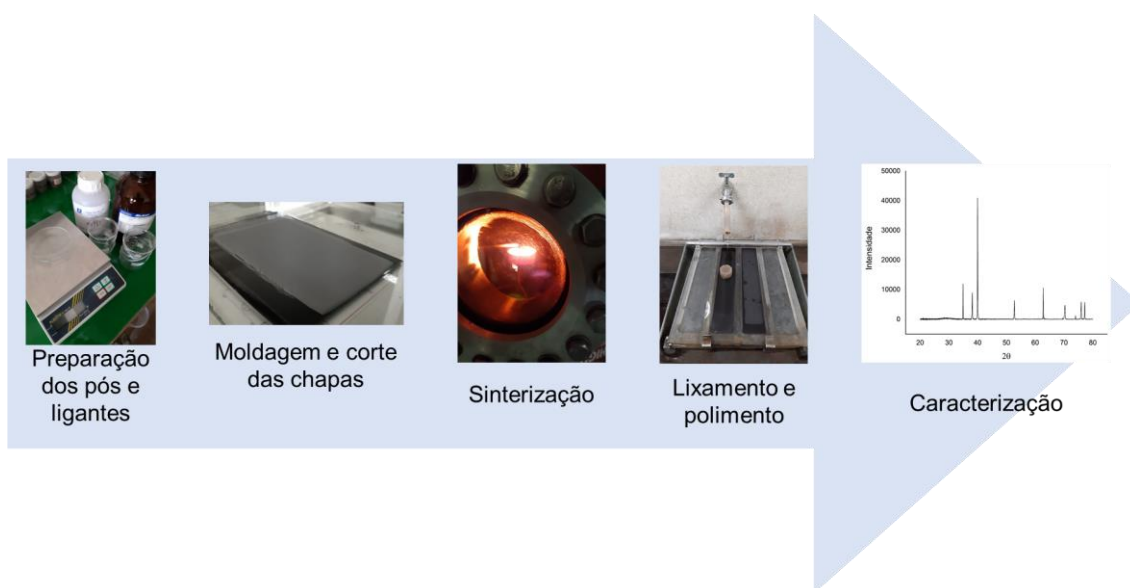
Atmosferas de nitrogênio e argônio se apresentam como inertes em relação a maioria dos metais e ligas comuns, com destaque para o argônio que é um gás não inflamável e com custo inferior (UPADHYAYA, 2002).

Em relação a sinterização a vácuo, utiliza-se um mecanismo de bombeamento que realiza a extração contínua dos vapores desenvolvidos no interior do forno. Neste caso, a pressão na câmara de sinterização deve estar entre  $10^{-4}$  mbar -  $10^{-7}$  mbar, resultando em uma baixa pressão de oxigênio associada à contínua extração de vapores. Este tipo de atmosfera é muito utilizada na sinterização de materiais reativos (titânio, tântalo e berílio), materiais de alta temperatura (aços-ferramenta, molibdênio e carboneto de titânio), elementos de hidratação (urânio ou zircônio) e materiais resistentes à corrosão, como os aços inoxidáveis (GERMAN, 2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização do trabalho será baseada no desenvolvimento de cinco etapas, que se iniciam na preparação dos pós e dos ligantes, sendo concluída na caracterização dos corpos de prova, conforme delineado na Figura 16.

Figura 16 - Etapas do procedimento experimental



Fonte: Autor, 2022.

#### 3.1 MATERIAL INICIAL

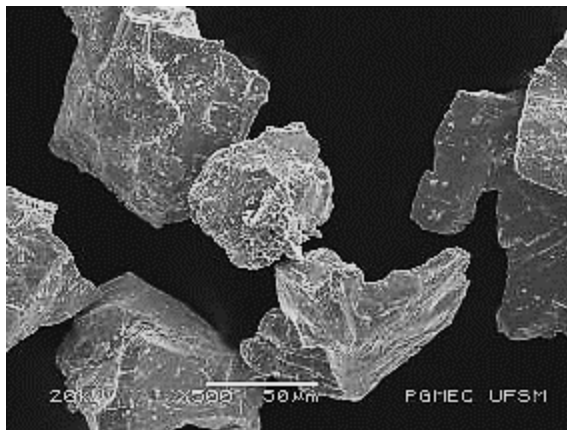
As composições estudadas envolvem a utilização de pós metálicos de titânio e nióbio, analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, para ilustrar a morfologia de cada elemento.

O titânio utilizado foi obtido pelo processo HDH fornecido pela empresa AlfaAesar (lote G30M13), com tamanho de partículas na faixa de aproximadamente de 45  $\mu\text{m}$ , apresentando morfologia e granulometria irregulares (Figura 17c).

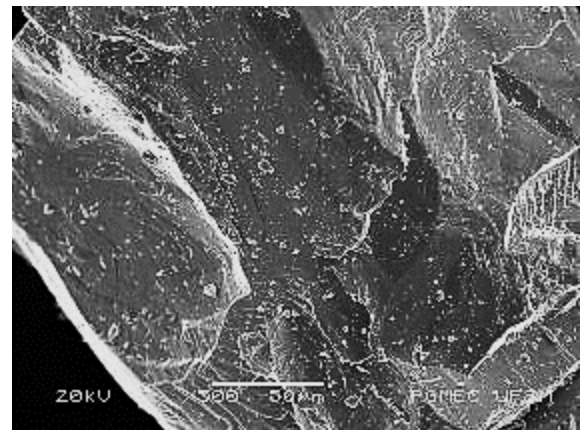
Em relação aos pós de nióbio (Figura 17a e Figura 17b), estes foram doados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), sua obtenção também foi realizada por HDH, apresentando morfologia e granulometria irregulares, com sua faixa de tamanho de partícula variando de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$  até 500  $\mu\text{m}$  (Figura 17b).

Neste trabalho foram utilizados dois tamanhos de partículas distintos para o nióbio, obtidos através de peneiramento: sendo que o pó com partículas mais finas apresenta dimensões que variam de 60  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , enquanto que o de partícula mais grossa apresenta tamanho mínimo de, aproximadamente, 350  $\mu\text{m}$  e máximo de 500  $\mu\text{m}$ .

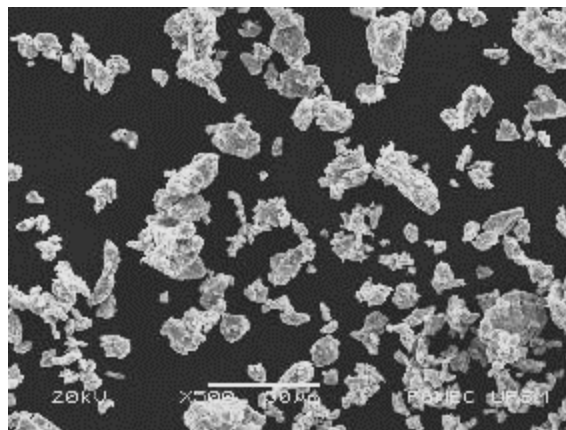
Figura 17 - Características dimensionais e morfológicas dos metais utilizados



a) Partícula de nióbio com tamanho médio variando de 60  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$



b) Partícula de nióbio com tamanho médio variando de 350  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$



c) Partícula de titânio com tamanho médio menor que 45  $\mu\text{m}$

Além do MEV, os pós de titânio e nióbio foram analisados por meio da espectroscopia por energia dispersiva quanto a presença de oxigênio em sua composição, conforme ilustrado na Tabela 1. Com isso, foi calculada a média aritmética entre estas regiões para determinar a quantidade aproximada de oxigênio presente no material inicial.

Tabela 1 - Quantidade de oxigênio presente na matéria prima

Matéria prima	#1 (%)	#2 (%)	3# (%)	Média (%)
Titânio ( $\leq 45 \mu\text{m}$ )	1,25	2,34	1,30	1,63
Nióbio (60 - 100 $\mu\text{m}$ )	0,68	2,21	2,49	1,79
Nióbio (350 - 500 $\mu\text{m}$ )	1,29	2,34	1,25	1,63

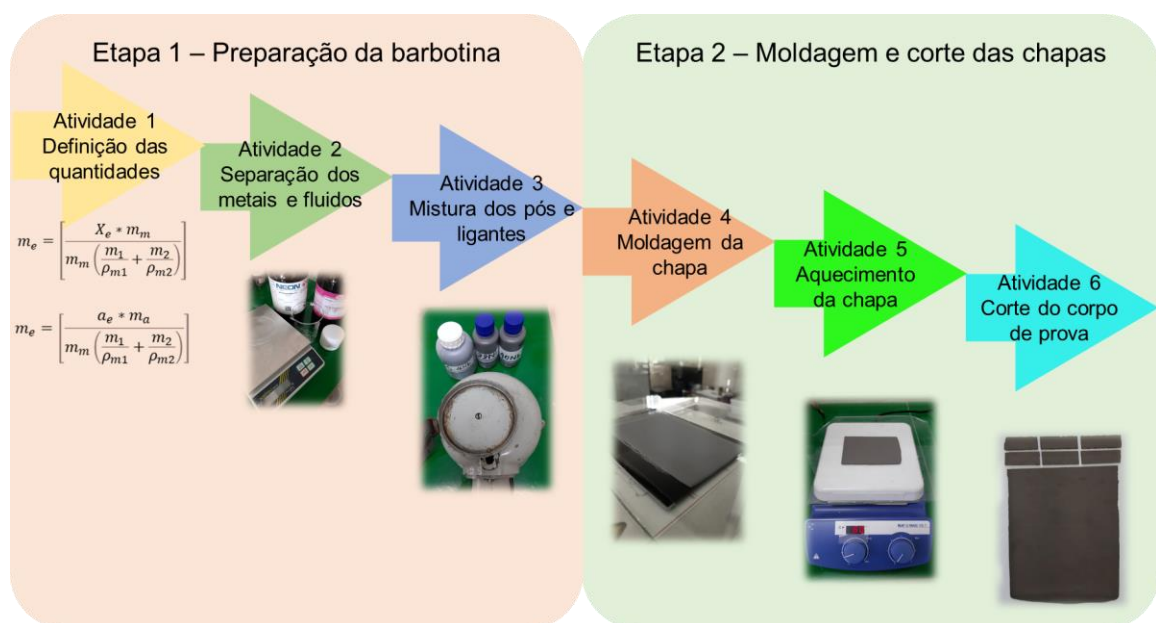
Fonte: Autor, 2022.

Além dos pós metálicos de titânio e nióbio, utilizou-se como aglutinantes orgânicos o álcool isopropílico (solvente), polietileno glicol (plastificante) e etilcelulose (ligante).

### 3.2 MANUFATURA DAS CHAPAS

Para a manufatura das chapas utilizou-se o processo de *tape casting*, que corresponde ao desenvolvimento da etapa 1 e etapa 2 do trabalho. O desenvolvimento dessas etapas depende da realização sequencial de atividades, para que seja possível obter a barbotina, moldar as chapas e realizar os cortes necessários para a obtenção dos corpos de prova, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Atividades a serem desenvolvidas nas etapas 1 e 2



Fonte: Autor, 2022.



### 3.3 PREPARAÇÃO DA BARBOTINA

A primeira atividade consiste em definir as quantidades de cada elemento a ser utilizado na composição da barbotina. A quantidade de massa utilizada em cada elemento pode ser observada na Tabela 2, enquanto que a descrição detalhada da metodologia utilizada para determinação da composição da barbotina está no Apêndice A.

Tabela 2 - Composição da barbotina

Material	Massa (g)	% em massa
Titânio	49,063	67,20
Nióbio	9,345	12,80
Etilcelulose	0,730	1,00
Álcool isopropílico	13,142	18,00
Polietileno glicol	0,730	1,00

Fonte: Autor, 2022.

A atividade 2 ocorre após a definição da quantidade de cada elemento, e ela corresponde ao controle e separação da massa dos pós metálicos e dos aglutinantes orgânicos, utilizando uma balança de precisão.

Primeiramente foi preparada uma solução homogênea contendo os aglutinantes orgânicos. Para tal foram misturados em um béquer os reagentes líquidos: polietileno glicol e álcool isopropílico e na sequência adicionada a etilcelulose. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 90 °C por 40 minutos. Após a completa dissolução da etilcelulose foram adicionados os pós metálicos.

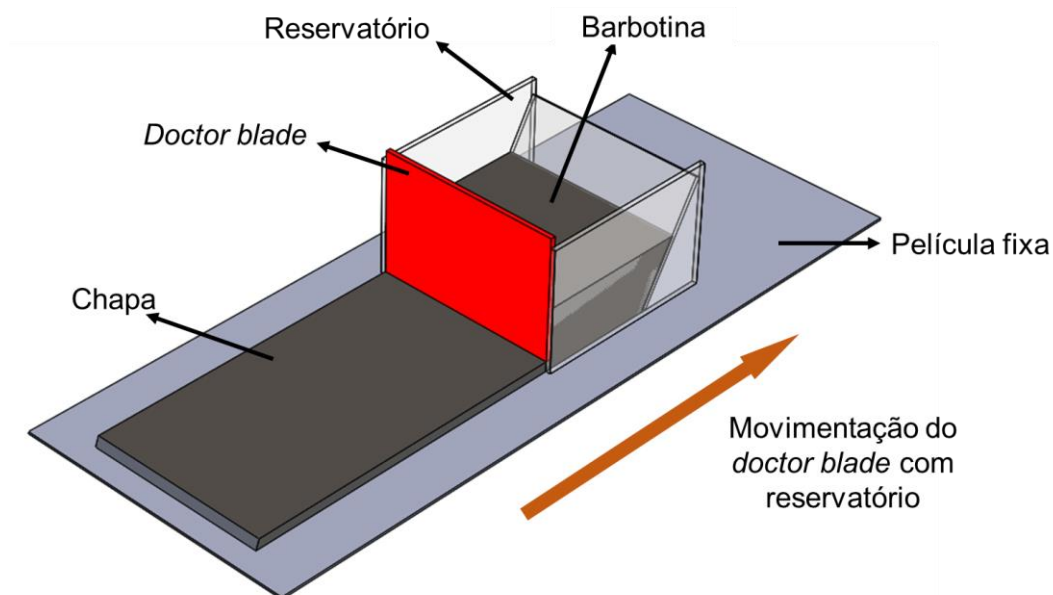
### 3.4 MANUFATURA DAS CHAPAS POR TAPE CASTING

Na atividade 3, a barbotina foi transferida para um frasco de polietileno contendo três esferas de alumina com 2,5 cm de diâmetro e então fixada em um misturador do tipo came, onde a mistura foi mantida durante 5 horas sob agitação.

Passado este período de tempo, a barbotina apresentou nível de homogeneidade adequado para a realização da moldagem da chapa. Assim sendo, a atividade 4 consiste no vazamento da barbotina no interior do reservatório (Figura 19), seguido pela moldagem da chapa, que neste caso, foi realizada pela movimentação

do reservatório, sendo o ajuste do *doctor blade* o responsável pela espessura da chapa.

Figura 19 - Modelo de *doctor blade* com reservatório, utilizado no trabalho



Fonte: Autor, 2022.

Na atividade 5, as chapas foram aquecidas em uma placa de aquecimento cerâmica, a uma temperatura de 60 °C, durante 60 minutos, com o intuito de acelerar a secagem e evaporação dos solventes, o que irá permitir a remoção da película fixa e manuseio da chapa sem fraturar ou alterar seu formato.

Por fim, a atividade 6 abrange o corte dos corpos de prova, onde suas dimensões podem variar de acordo com a necessidade do estudo a ser desenvolvido.

### 3.5 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após os cortes dos corpos de prova, a etapa seguinte consiste na sua respectiva sinterização. A sinterização foi realizada em um forno tubular horizontal (Figura 20a) da marca Sanchis, com o auxílio de duas bombas de vácuo, sendo uma delas mecânica e a outra difusora, para manter a pressão em  $7 \times 10^{-6}$  mbar. A

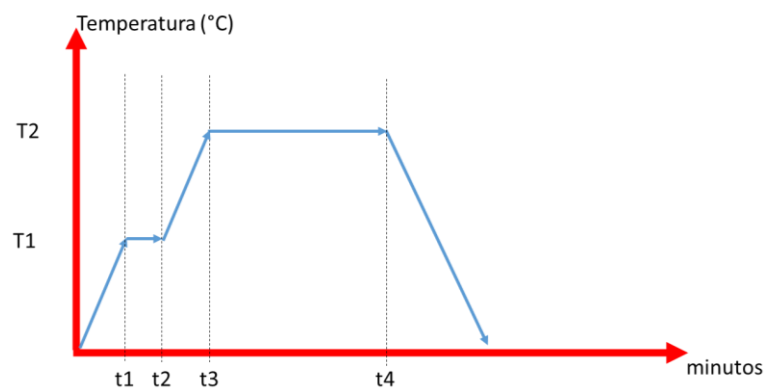
sinterização da amostra ocorre por meio do aquecimento das resistências do forno, que são fixadas em placas de fibra cerâmica.

A etapa de sinterização dos corpos de prova consiste, inicialmente, em manter o vácuo máximo no interior do forno, seguindo o gráfico de aquecimento ilustrado na Figura 20b.

Figura 20 - Informações referentes a sinterização das amostras



(a) Forno utilizado



(b) Modelo de taxa de aquecimento e resfriamento

Fonte: Autor, 2022.

Os corpos de prova foram aquecidos com uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , até atingir a temperatura do primeiro patamar a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , na qual foram mantidos por 30 minutos para remoção do aglutinante residual. Na sequência, as amostras foram aquecidas até a temperatura de sinterização final com uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e mantidos nesta temperatura por 3 horas e então resfriados no interior do forno.

### 3.6 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

A preparação das superfícies seguiu o procedimento proposto por Colpaert (2008), sendo realizado por meio do lixamento manual das amostras, utilizando uma série de lixas de carbeto de silício (SiC) e tendo como fluido refrigerante a água. O processo teve início com a lixa mais grossa (menor número), sendo que a cada troca

de lixa, a amostra mudava sua direção em 90°. A sequência de lixas escolhidas para a realização do trabalho foi: 100, 240, 400, 600 e 1200.

Após o lixamento, os corpos de prova ainda foram polidos a 300 RPM, em uma politriz metalográfica, utilizando como material abrasivo uma mistura de alumina, com granulometria de 1  $\mu\text{m}$ , água e álcool etílico.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O estudo consiste em analisar e avaliar 8 amostras distintas (Quadro 2). Em cada uma das amostras, serão utilizados três corpos de prova para caracterização microestrutural, que foi realizada por meio da Microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia e difração de raios-X. Os corpos de prova para caracterização microestrutural apresentam dimensões de, aproximadamente, 15 mm x 15 mm.

Quadro 2 - Temperatura de sinterização de cada corpo de prova

Amostra	Temperatura de sinterização [°C]	Tamanho da partícula de Nb ( $\mu\text{m}$ )	Caracterização
A1_900G	900	350 - 500	1 CP para MO e dureza 1 CP para MEV/EDS 1 CP para DRX
A2_900F	900	60 - 100	
A3_1000G	1000	350 - 500	
A4_1000F	1000	60 - 100	
A5_1100G	1100	350 - 500	
A6_1100F	1100	60 - 100	
A7_1200G	1200	350 - 500	
A8_1200F	1200	60 - 100	

Fonte: Autor, 2022.

#### 3.7.1 Caracterização microestrutural

A etapa final do trabalho consiste em avaliar as características das amostras em relação a suas propriedades mecânicas e microestruturais, levando em consideração o efeito da temperatura de sinterização e do tamanho de partícula do nióbio.

A análise microestrutural foi realizada na superfície e na seção transversal das amostras, sendo utilizado para isso um microscópio ótico da fabricante Olympus, modelo BX60M. A seção transversal das amostras foi analisada por MEV seguido pelo EDS, com o intuito de avaliar a microestrutura e identificar os diferentes elementos presentes na composição e como eles se relacionam entre si.

A porosidade foi avaliada através da análise das imagens obtidas por a microscopia ótica, utilizando o software de processamento de imagens conhecido como Image J (Schneider, Rasband e Eliceiri, 2012). Além disso, a densidade relativa também foi avaliada por meio do Método do Picnômetro (Apêndice B).

A difração de raios-X foi realizada nos corpos de prova com o objetivo de identificar as fases cristalográficas presentes na liga. Para este ensaio, foi utilizado um equipamento da marca Rigaku Miniflex, modelo 300, com radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. Quanto aos parâmetros do ensaio, se utilizou abertura primaria de  $1,250^\circ$ , colimador de  $5,0^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$  com tempo de 2 segundos, entre os ângulos de  $20^\circ$  e  $80^\circ$ .

### 3.7.2 Caracterização mecânica

Em relação ao ensaio de dureza Vickers, foram realizadas 10 medições por amostra, uma a cada 1,3 mm, partindo de uma extremidade do corpo de prova até a outra, como pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Medição de dureza Vickers nos corpos de prova



Fonte: Autor, 2022.

Para isso foi utilizado um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMU-2, e o ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR ISO 6507-1, relacionada ao ensaio de dureza Vickers de materiais metálicos (Apêndice C).

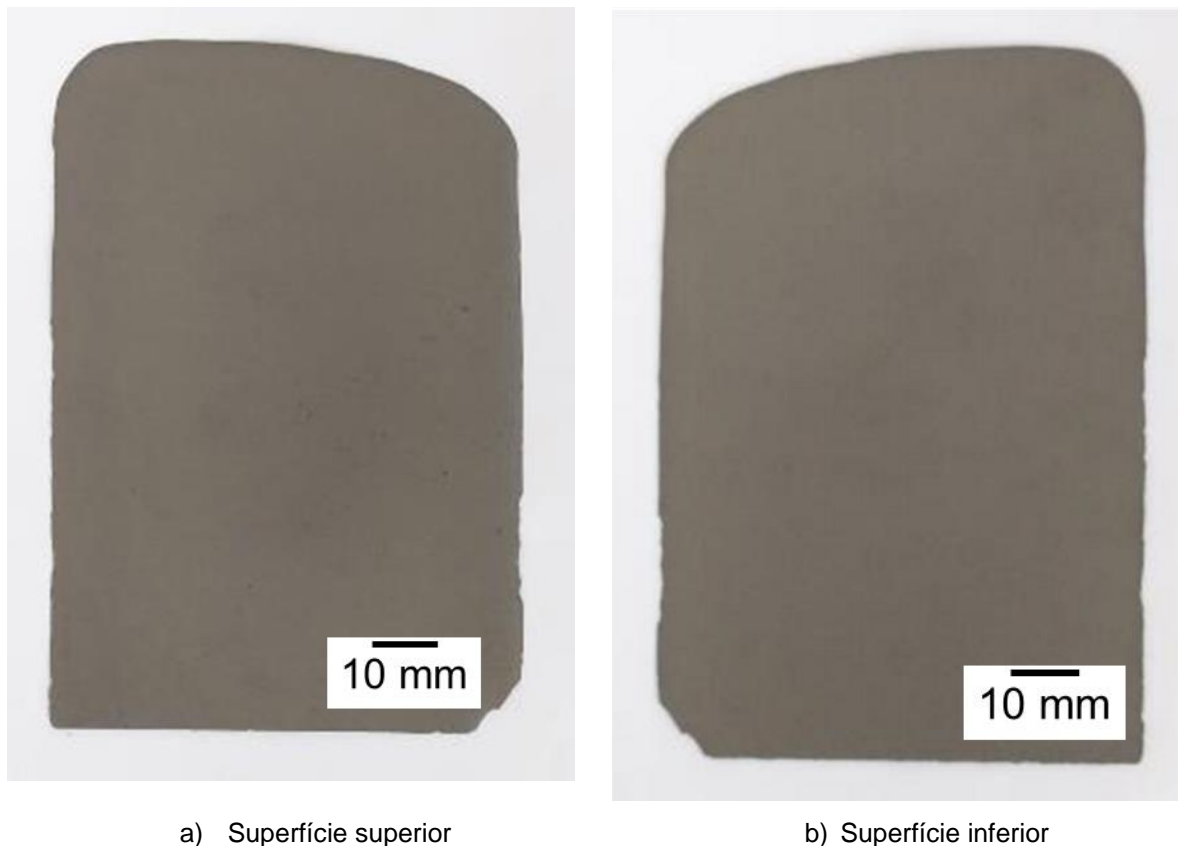
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento dos resultados terá como foco a viabilidade do processo de *tape casting*, avaliando fatores que influenciam na conformação das chapas e suas dimensões, assim como também será abordada a caracterização dos corpos de prova em função das suas alterações microestruturais e características mecânicas.

### 4.1 PROCESSO DE *TAPE CASTING*

No que diz respeito a composição da barbotina, a proporção de 80% de metal e 20% de aglutinantes foi o suficiente para permitir a obtenção de chapas com distribuição homogênea das partículas de nióbio. Como pode ser observado na Figura 22, as partículas de nióbio não ficaram visíveis em nenhuma das superfícies da chapa.

Figura 22 - Modelo de chapa obtida por *tape casting*



a) Superfície superior

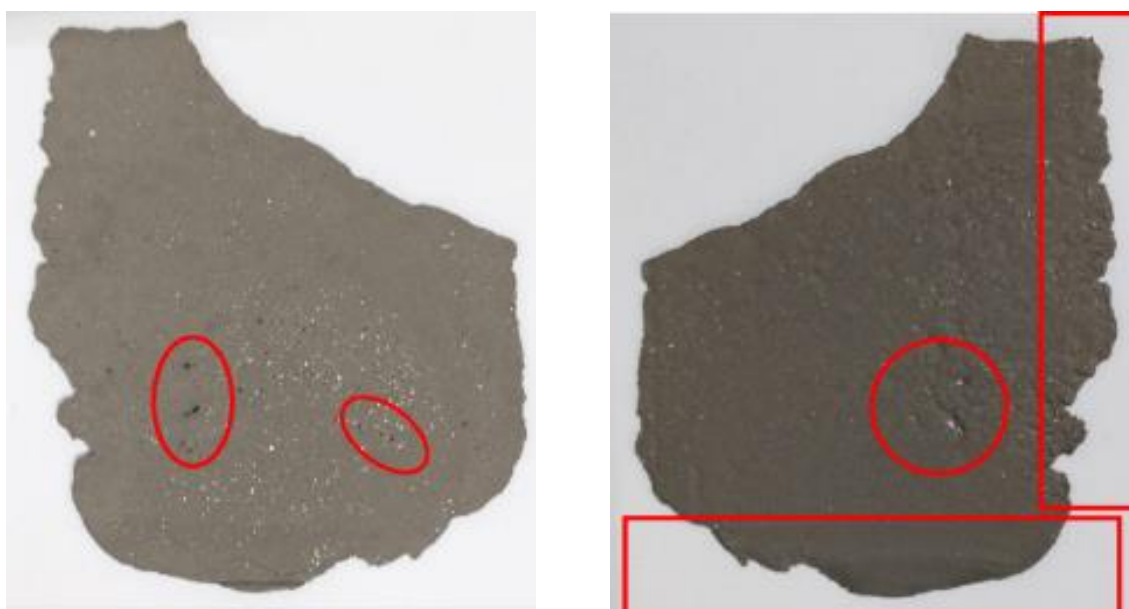
b) Superfície inferior

Fonte: Autor, 2022.

Este é um ponto importante pois a densidade do nióbio é superior à do titânio, e uma mistura com quantidade elevada de aglutinante poderia causar o acúmulo excessivo do nióbio na superfície inferior da chapa, o que não ocorreu nas chapas obtidas neste trabalho.

Por outro lado, caso a mistura apresentasse baixa quantidade de aglutinantes, a conformação da chapa ficaria comprometida, impossibilitando que ela assumisse as dimensões e o formato definido pelo *doctor blade*. Esta situação pode ser identificada na Figura 23, que foi obtida em uma tentativa de conformar a chapa com uma mistura contendo baixa quantidade de aglutinante.

Figura 23 - Modelo de chapa com baixa quantidade de aglutinantes



a) Concentração de Nb e poros, na parte inferior da chapa

b) Imperfeições na parte superior e nas laterais das chapas

Fonte: Autor, 2022.

Neste caso, devido a quantidade insuficiente de aglutinantes, a barbotina não assumiu o formato de uma chapa, apresentando deformação nas bordas, assim como também é possível de se observar imperfeições na parte superior da chapa. Na parte inferior, nota-se também o surgimento de inúmeros poros e o acúmulo das partículas de nióbio em regiões específicas, tendo em vista que uma baixa quantidade de aglutinantes resulta em uma barbotina com elevada viscosidade, dificultando a mistura dos materiais e o seu respectivo espalhamento.



De uma maneira geral, após a secagem, a barbotina preparada permitiu a obtenção de três chapas para cada composição, com aproximadamente 100 mm de comprimento, 76 mm de largura e espessura variando de 0,72 mm a 0,80 mm. Um ponto importante a ser destacado, é que devido ao espalhamento da barbotina após a chapa ser moldada, as bordas apresentam espessura menor, sendo necessário realizar o corte de aproximadamente 2 mm em cada lateral da chapa.

Desta forma, nota-se que a utilização do *tape casting*, na moldagem de materiais metálicos, se mostra uma via atrativa no que diz respeito a obtenção de chapas finas, sem que seja necessária a utilização de equipamentos especiais ao seu processamento.

#### 4.1.1 Pré-sinterização

A altura do *doctor blade* foi ajustada para a obtenção de chapas com 1 mm de espessura. No entanto, após a secagem das chapas, as medições realizadas apontam para uma redução na espessura, em relação à altura do *doctor blade*, variando de 20% a 28%, conforme dados informados na Tabela 3. Além disso, a pesagem das chapas, antes e após a sua secagem, indica também uma redução na sua massa (Tabela 4), o que já era esperado, pois a redução ocorrida é um pouco menor do que a quantidade de aglutinante utilizado, onde grande parte do solvente foi evaporado enquanto que o ligante (etilcelulose) permaneceu nas chapas.

Tabela 3 - Espessura das chapas obtidas por *tape casting*

Chapa	Medições (mm)										Média (mm)	Desvio padrão
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10		
1	0,78	0,74	0,73	0,75	0,74	0,72	0,80	0,71	0,72	0,76	0,75	0,00073
2	0,82	0,79	0,77	0,78	0,78	0,80	0,81	0,79	0,78	0,81	0,79	0,00024
3	0,69	0,76	0,74	0,68	0,74	0,76	0,73	0,72	0,73	0,75	0,73	0,00066
4	0,85	0,82	0,83	0,78	0,76	0,75	0,78	0,79	0,78	0,81	0,80	0,00090
5	0,74	0,7	0,71	0,69	0,73	0,71	0,69	0,74	0,73	0,71	0,72	0,00033
6	0,75	0,71	0,68	0,75	0,74	0,76	0,74	0,75	0,7	0,71	0,73	0,00065

Fonte: Autor, 2022.

Essas reduções ocorrem em função da evaporação dos aglutinantes utilizados, tendo em vista que as chapas são aquecidas a uma temperatura de 60°C durante 60 minutos justamente para a evaporação do solvente. Vale salientar que logo após a passagem do *doctor blade*, o material ainda se encontra com um certo grau de viscosidade, o que causa um espalhamento do material sobre a superfície, contribuindo também para a redução da espessura.

Tabela 4 - Redução da massa chapas

Chapa	Massa após conformação (g)	Massa após secagem (g)	Redução [%]
1	13,125	11,218	14,53
2	12,722	10,927	14,11
3	11,903	10,202	14,29
4	12,650	10,851	14,22
5	13,015	11,185	14,06
6	12,566	10,819	13,90

Fonte: Autor, 2022.

Desta forma, um fato importante ao ser levado em consideração ao optar pelo processo de *tape casting*, está relacionado a compensação dessas perdas dimensionais relacionadas a espessura e as bordas das chapas.

#### 4.1.2 Pós-sinterização

Após o processo de sinterização, os corpos de prova apresentaram redução na sua espessura, conforme informado na Tabela 5. De uma maneira geral, a utilização de temperaturas de sinterização mais elevadas resulta em uma maior redução das dimensões dos corpos de prova, em especial na espessura, assim como no estudo desenvolvido por Rak e Walter (2006).

Conforme descrito por Hausner e Roman (1965), a retração volumétrica que ocorre durante o processo de sinterização, é resultado da movimentação de material entre as superfícies dos grãos, proporcionando uma redução no tamanho e no volume dos poros e, conseqüentemente, um aumento na densificação da liga.

Tabela 5 - Avaliação da redução de espessura após a sinterização

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Espessura antes de sinterizar (mm)	Espessura após sinterizar (mm)	Redução (%)
A1_900G	900	0,76	0,71	6,58
A2_900F	900	0,61	0,57	6,56
A3_1000G	1000	0,76	0,69	9,21
A4_1000F	1000	0,86	0,78	9,30
A5_1100G	1100	0,78	0,68	12,82
A6_1100F	1100	0,78	0,67	14,10
A7_1200G	1200	0,78	0,66	15,38
A8_1200F	1200	0,77	0,65	15,58

Fonte: Autor, 2022.

Neste contexto, nota-se que nas temperaturas mais elevadas os corpos de prova apresentaram uma redução na espessura mais acentuada em comparação aos corpos de prova sinterizados em temperatura mais baixas. Isso reforça a necessidade de compensar estas variações dimensionais ao aplicar o processo de *tape casting*, procedimento que também é realizado em processos de metalurgia do pó.

## 4.2 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Em relação aos corpos de prova, a sua avaliação busca relacionar suas alterações microestruturais e mecânicas às suas respectivas temperaturas de sinterização e ao tamanho das partículas de nióbio utilizada em cada amostra.

### 4.2.1 Porosidade e densidade das amostras

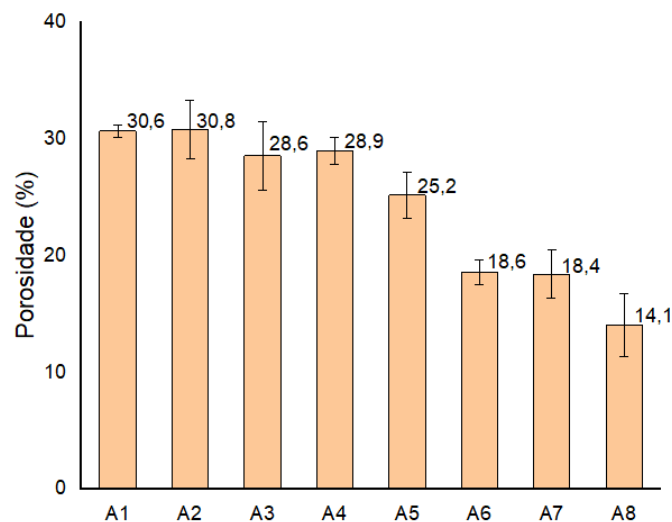
As informações referentes a análise da porosidade foram obtidas por meio da média aritmética de três regiões distintas de cada uma das amostras, e o resultado desta análise pode ser observado na Figura 24. De uma maneira geral, nota-se que o aumento da temperatura permite a obtenção de ligas com menor grau de porosidade.

As amostras sinterizadas a 900 °C (A1\_900G, A2\_900F) apresentaram valores similares de porosidade, mesmo que as amostras apresentem partículas de nióbio com diferentes tamanhos. O mesmo ocorre nas amostras sinterizadas a 1000 °C (A3\_1000G, A4\_1000F), mostrando que as temperaturas de sinterização próximas a

transição de fase  $\alpha$  para  $\beta$ , não apresentam alterações consideráveis na porosidade das amostras.

Por outro lado, nas amostras sinterizadas a 1100 °C (A5\_1100G, A6\_1100F) e 1200 °C (A7\_1200G, A8\_1200F), ocorre uma diminuição da porosidade em relação as demais amostras, com destaque para as amostras que apresentam partículas de nióbio menores (A6\_1100F, A8\_1200F), as quais apresentaram uma redução mais acentuada (26,2% e 23,5%, respectivamente) em relação as amostras com partículas de nióbio maiores (A5\_1100G, A7\_1200G).

Figura 24 - Porosidade das amostras



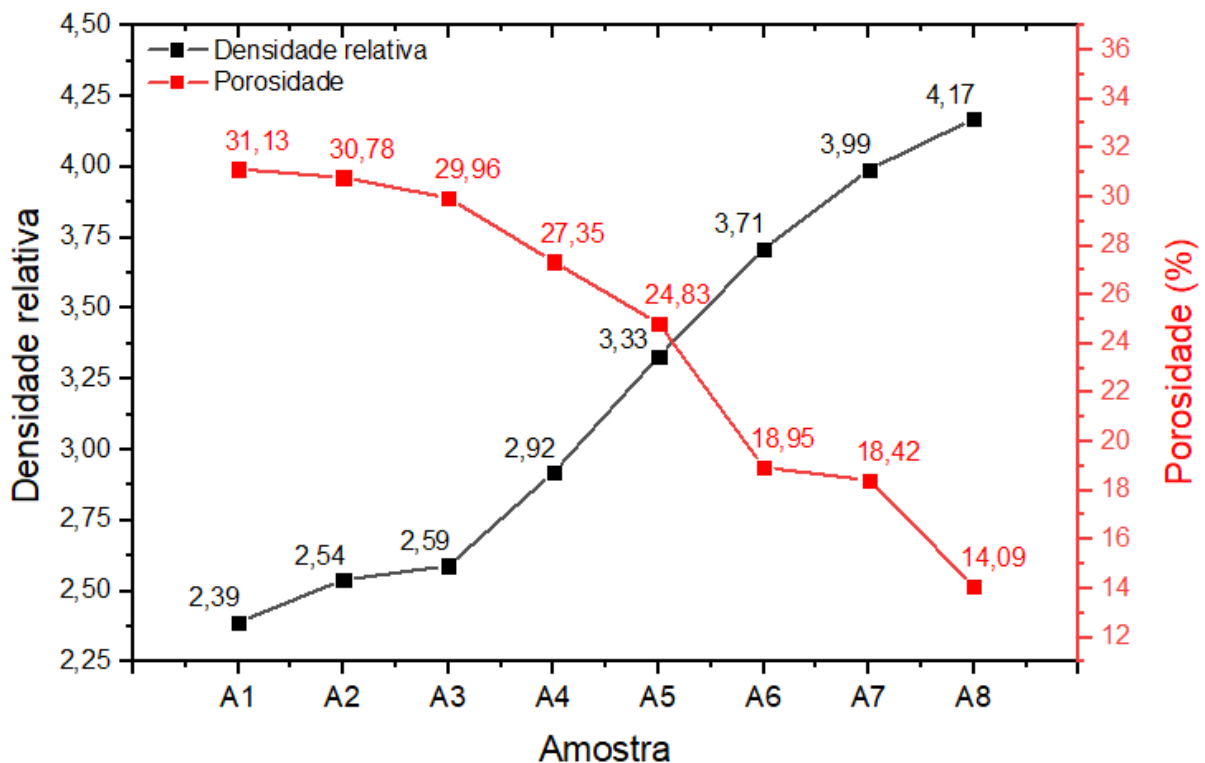
Fonte: Autor, 2022.

A amostra A6\_1100F que possui partículas de nióbio menores, foi sinterizada em 1100 °C e apresentou praticamente o mesmo grau de porosidade que a amostra 7, que possui grãos de nióbio maiores e foi sinterizada a 1200 °C. Assim sendo, constata-se que a utilização de partículas de nióbio de menores tamanhos contribui para a obtenção de uma mistura com menor grau de porosidade.

Tal fato, ainda pode ser melhor analisado por meio da realização do ensaio de picnometria, o qual permitiu a caracterização das amostras quanto a sua densidade relativa (Figura 25). Neste ensaio, a densidade relativa aumenta de acordo com o aumento da temperatura de sinterização, assim como ela também aumenta entre as amostras com partículas de titânio menores.

Nas amostras desenvolvidas neste estudo, a porosidade e densidade possuem características inversamente proporcionais, tendo em vista que a diminuição da porosidade resultou em um aumento da densidade dos corpos de prova. Além disso, ao se observar a curva de densidade se observa maior grau de inclinação no gráfico nas amostras sinterizadas a 1100 °C (A5\_1100G e A6\_1100F), de maneira similar ao que ocorre no trabalho de Martins et al. (2009).

Figura 25 - Relação entre densidade e porosidade



Fonte: Autor, 2022.

Em relação à densidade das amostras, ocorre um aumento da densificação envolvendo dois fatores distintos: temperatura de sinterização e o tamanho da partícula de nióbio. No que diz respeito a temperatura, quanto maior a temperatura de sinterização, maior a densificação dos corpos de prova, como previsto na literatura (Zhao et al., 2015). Por exemplo, a amostra A8\_1200F (sinterizada a 1200 °C) apresentou um aumento de densidade relativa de 74,4% em relação a amostra A1\_900G (sinterizada a 900 °C).

Outro ponto que merece destaque encontra-se na influência do tamanho das partículas de nióbio, sendo que os corpos de prova contendo partículas menores

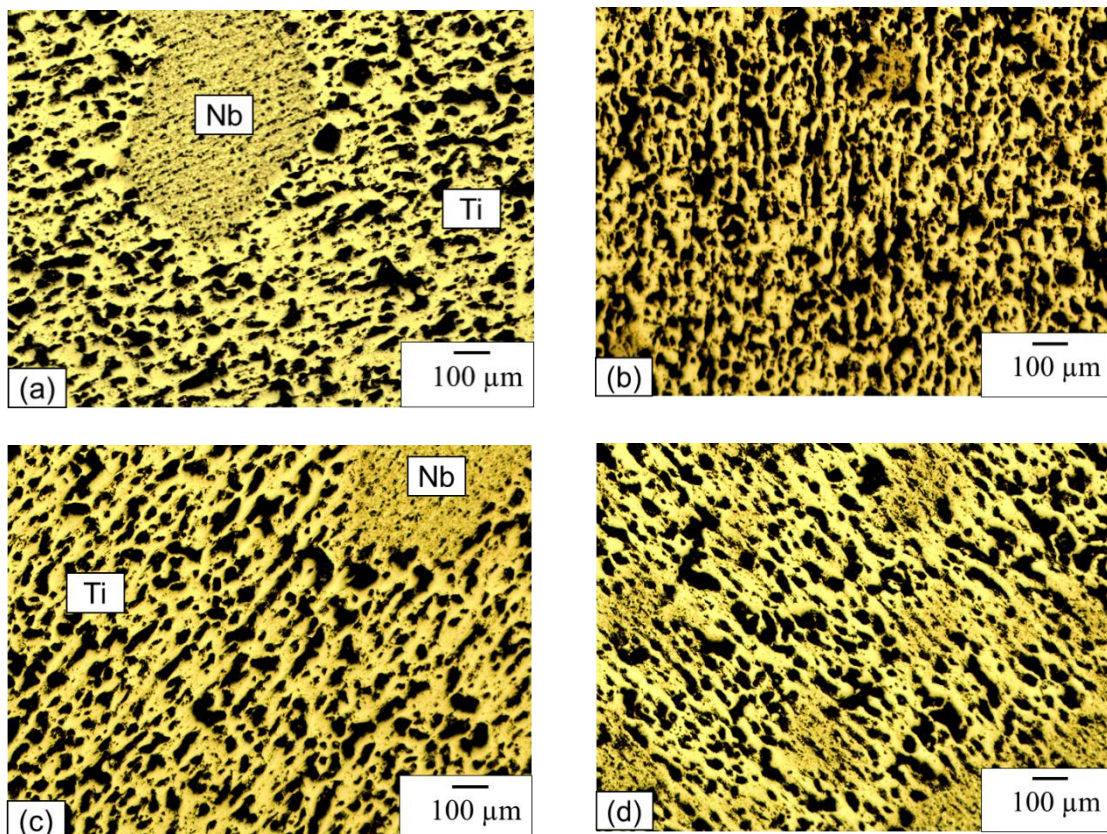
apresentaram uma maior densidade, se comparado com os corpos de prova com partículas de nióbio maiores e sinterizados as mesmas temperaturas. O que pode ser explicado pela maior área de superfície nas partículas de nióbio, resultando em uma maior taxa de difusão e conseqüentemente uma maior densificação, como discutido por Qian e Froes (2015).

#### 4.2.2 Microscopia ótica

A análise realizada no microscópio ótico permitiu avaliar os corpos de prova quanto ao nível de porosidade apresentado, identificação de fases e demais alterações microestruturais.

Na sinterização realizada em 900 °C (Figura 26a e Figura 26b), observa-se elevado nível de porosidade do material, com poros interconectados apresentando morfologia irregular e tamanhos variados, sendo possível notar o baixo nível de interdifusão entre as partículas de titânio e nióbio.

Figura 26 - Microscopia ótica das amostras A1\_900G (a), A2\_900F (b), A3\_1000G (c) e A4\_1000F (d)



Nas amostras sinterizadas em 1000°C (Figura 26c e Figura 26d), não se observam modificações relevantes, no entanto, se nota uma leve diminuição da porosidade, com os poros apresentando uma morfologia irregular e tamanhos variados.

De acordo com Thummler e Oberacker (1993), tais características indicam um estágio inicial de sinterização, com o surgimento de pescoços de sinterização nas regiões de contato entre as partículas. De forma que é possível identificar a ocorrência de modificações significativas no formato das partículas de titânio, enquanto as de nióbio permanecem com formato próximo ao seu original.

Nas amostras A5\_1100G e A6\_1100F, sinterizadas a 1100 °C, (Figura 27a e Figura 27b), é possível observar uma diminuição mais acentuada da porosidade, se comparado com as amostras sinterizadas em temperaturas inferiores, informação que vai de encontro com o gráfico ilustrado na Figura 24. Além disso, é importante salientar a mudança de tonalidade da cor observada nos contornos dos grãos de nióbio. De uma maneira similar, mas com maior intensidade, o mesmo efeito pode ser observado nas amostras A7\_1200G e A8\_1200F (Figura 27c e Figura 27d).

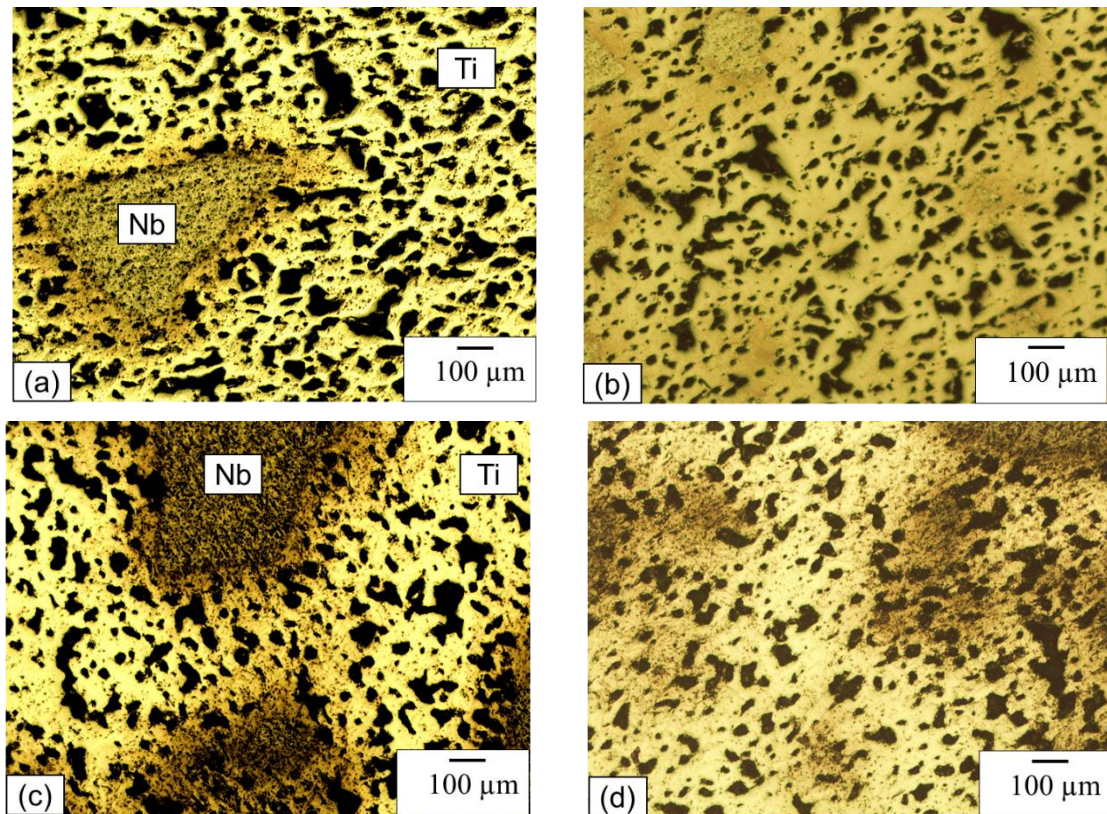
Qian e Froes (2015) explicam que este efeito corresponde a uma microestrutura heterogênea que pode ocorrer em função do tamanho das partículas ou pela distribuição irregular dos elementos presentes na composição da liga, sendo necessária a utilização de temperaturas mais elevadas para a sua melhor distribuição.

As alterações microestruturais ficaram mais evidentes nas amostras sinterizadas a 1100 °C e 1200 °C. Conforme abordado por Leyens e Peters (2003), nos casos envolvendo o titânio e suas ligas, a temperatura de sinterização ocupa um lugar de destaque, sendo ela a principal responsável pelas alterações microestruturais ocorridas na liga. Tais alterações estão diretamente relacionadas com a mudança de estrutura cristalina que ocorre no titânio a partir da temperatura de transição de fase.

Smallman e Ngan (2007) complementam que quanto maior for a temperatura de sinterização, maior será a interdifusão dos elementos presentes nas ligas de titânio e, conseqüentemente, maior será o nível de alterações microestruturais presentes na liga.



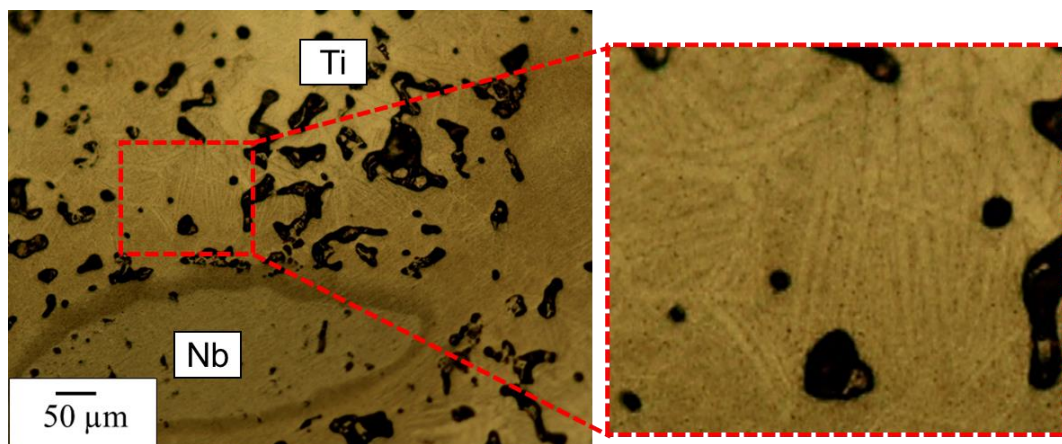
Figura 27 - Microscopia ótica das amostras A5\_1100G (a), A6\_1100F (b), A7\_1200G (c) e A8\_1200F (d)



Fonte: Autor, 2022.

Observando mais atentamente as amostras sinterizadas a 1100 °C, é possível identificar a formação da fase  $\beta$  do titânio, principalmente nas regiões próximas aos contornos das partículas de nióbio, conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Amostra A6\_1100F, sinterizada a 1100 °C

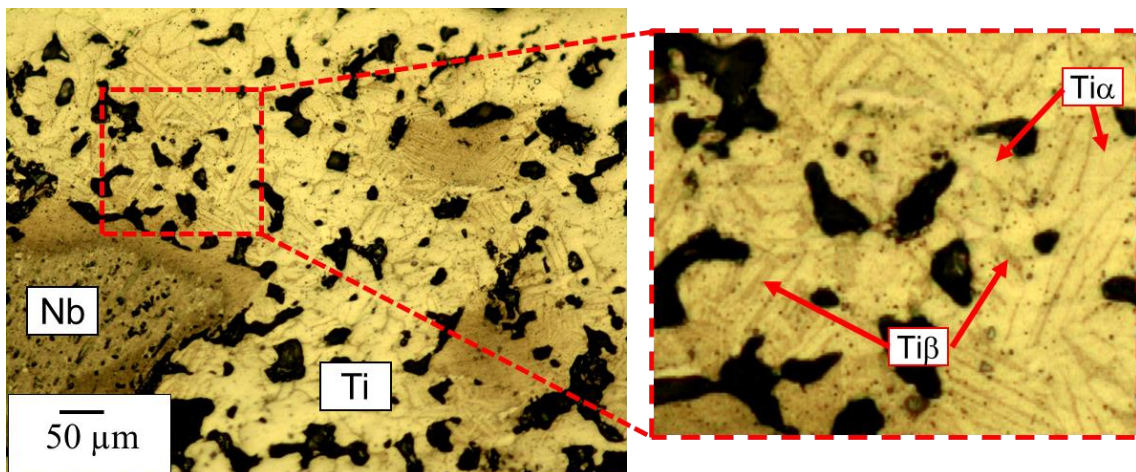


Fonte: Autor, 2022.



Já nas amostras sinterizadas a 1200 °C, pode ser observado de maneira mais nítida a presença de fase  $\beta$  do titânio, mostrada na Figura 29. Nesta imagem é possível identificar duas fases distintas para o titânio, sendo uma delas mais clara correspondente a fase  $\alpha$ , e a outra em formato de lamelas, relacionada à fase  $\beta$  (Ayodele, Babalola e Olubambi, 2022). Além disso, é possível de se identificar uma partícula de nióbio com suas regiões de contorno apresentando uma cor mais escura.

Figura 29 - Amostra A8\_1200F, sinterizada a 1200 °C



Fonte: Autor, 2022.

De uma maneira geral, a partir de 1100 °C percebe-se uma ampliação da sinterização, assim como a morfologia das partículas apresentam maiores alterações. Temperaturas de sinterização mais elevadas contribuem para a difusão do titânio e do nióbio, causando aumento na densificação da liga assim como permite a obtenção de uma maior quantidade de fase  $\beta$  (Daudt, Hackemuller e Bram, 2019).

Além disso, também é possível observar o surgimento de poros arredondados, caracterizando estas amostras em um estágio intermediário de sinterização, conforme descrito por Thummler e Oberacker (1993).

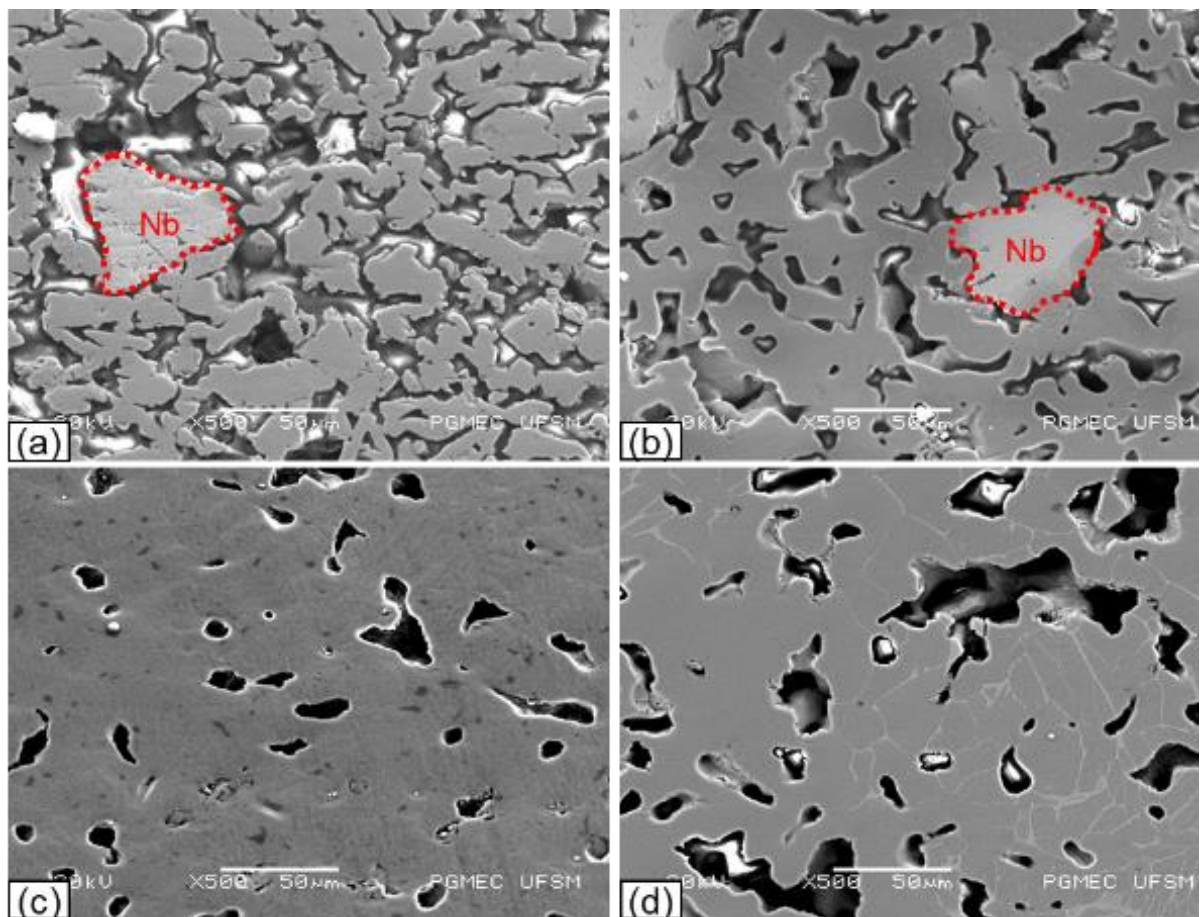
#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura apresenta maior limite de resolução se comparado a microscopia ótica, permitindo uma visualização mais detalhada dos constituintes, das microestruturas e fases presentes nas amostras. Neste trabalho, o

MEV foi utilizado em resoluções superiores às obtidas no microscópio ótico, de forma a complementar a caracterização das amostras.

A Figura 30a confirma que o corpo de prova sinterizado a 900 °C apresenta baixa interdifusão entre as partículas de titânio e nióbio, e que os poros estão todos interconectados entre si.

Figura 30 - Características microestruturais: a) A2\_900F, b) A4\_1000F, c) A6\_1100F e d) A8\_1200F



Fonte: Autor, 2022.

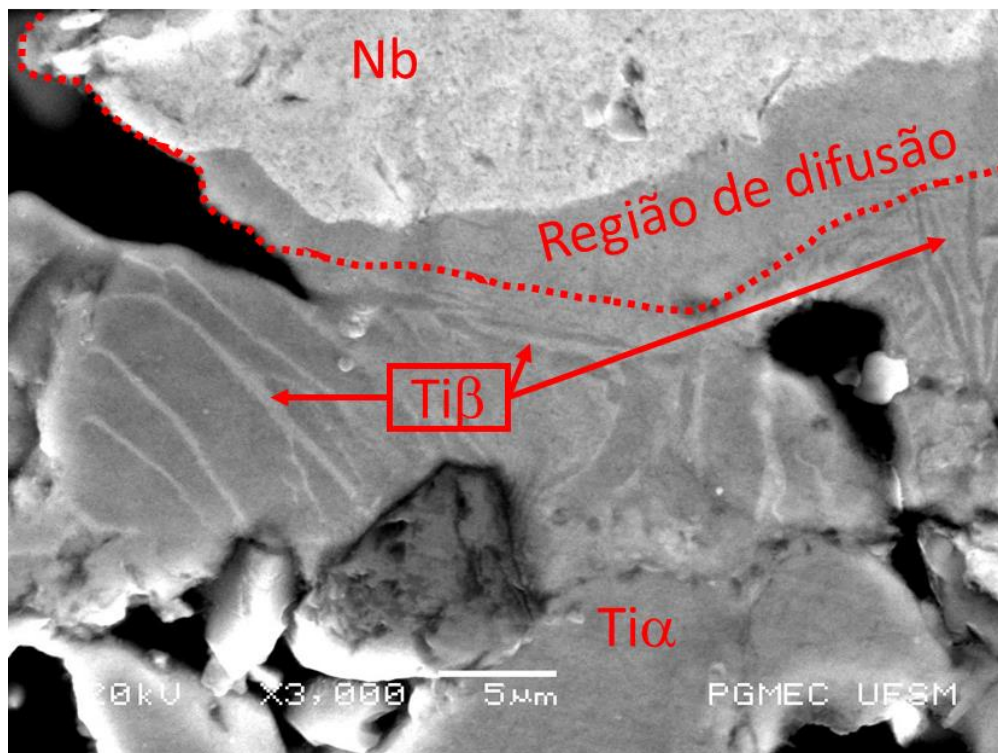
Já na Figura 30b (sinterizada a 1000 °C) se nota um maior grau de adesão entre as partículas de titânio, de forma que os poros começam a ficar isolados uns dos outros, porém a amostra continua apresentando porosidade relativamente elevada. Já na partícula de nióbio, se observa um maior grau de interdifusão com as partículas de titânio, com predominância de fase  $\alpha$  na microestrutura.

Na amostra sinterizada a 1100 °C (Figura 30c) é possível identificar um aumento de densificação, com redução acentuada da porosidade, onde os poros assumem formato regular e arredondado.

Nas amostras sinterizadas a 1200 °C, a fase  $\beta$  é observada em maior quantidade sendo caracterizada pela cor mais clara, que pode ser facilmente identificada na Figura 30d.

Por mais que a fase  $\beta$  não seja plenamente visível em imagens de menor resolução, ela se encontra presente na microestrutura mesmo nas amostras sinterizadas a 900 °C, o que é esperado segundo o diagrama de fases das ligas de Ti-Nb. Nas amostras sinterizadas em temperaturas menores, a concentração fase  $\beta$  se encontra bem próxima das partículas de nióbio, como pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - Amostra A1\_900G: Região de contato entre partículas de Ti e Nb



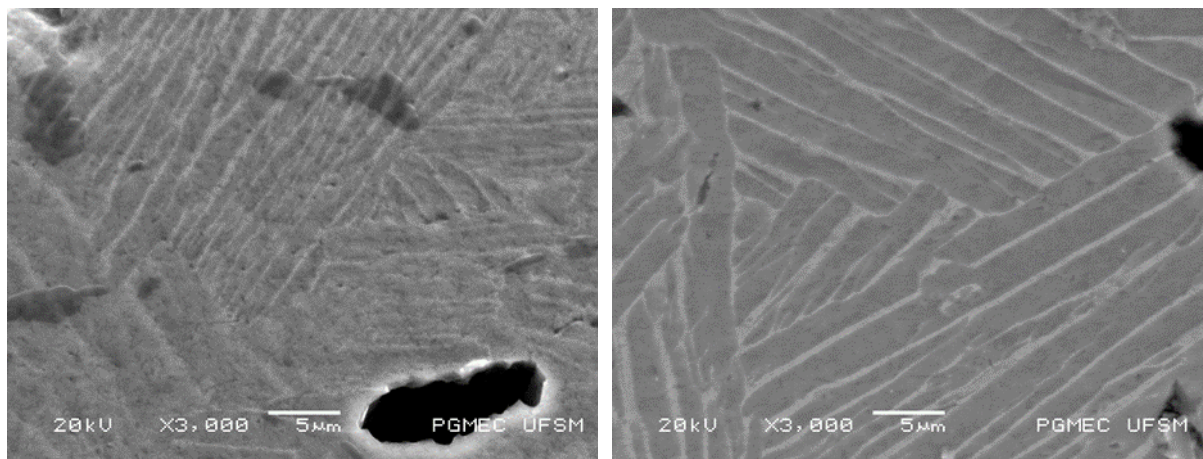
Fonte: Autor, 2022.

Além disso, o fenômeno de difusão entre as partículas de titânio e nióbio pode ser observado, com destaque para a difusão das partículas de titânio que se difundem nas regiões de contorno das partículas de nióbio. Nesta região a microestrutura apresenta aspecto mais refinado, de forma que não é possível observar a precipitação ou o surgimento de fase  $\beta$ .



Em relação as fases presentes na microestrutura, nas amostras sinterizadas a 1100 °C (Figura 32a) e 1200 °C (Figura 32b), a fase  $\beta$  se apresenta de maneira característica e em maiores quantidades, e chamam atenção pela formação de lamelas, muito similar ao trabalho desenvolvido por Daudt, Hackemüller e Bram (2019).

Figura 32 - Identificação da fase  $\beta$



a) Amostra A6\_1100F

b) Amostra A8\_1200F

Fonte: Autor, 2022.

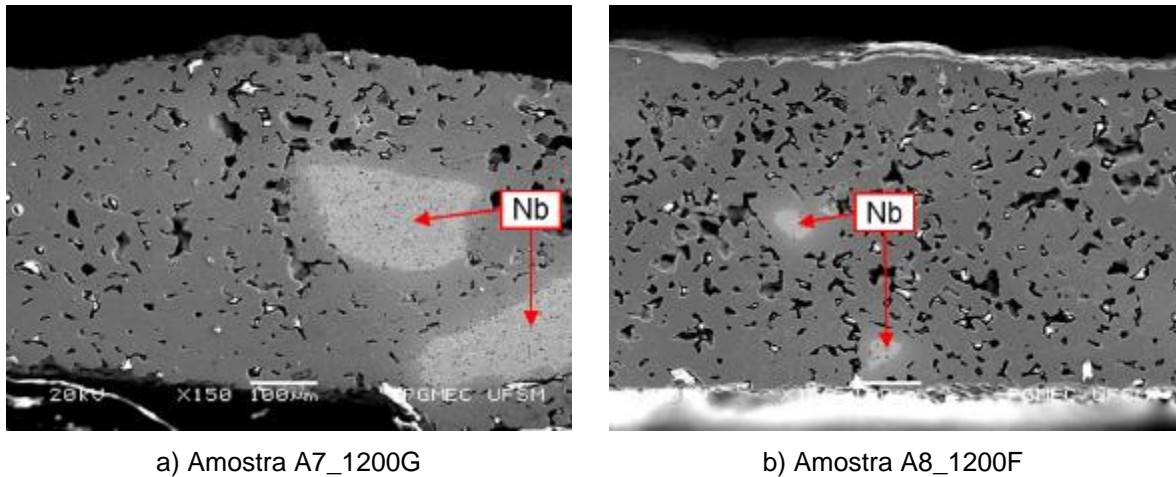
Neste ponto, é importante esclarecer que a morfologia das fases das ligas de titânio, podem ser determinadas não apenas pela transição de fase ocorrida em função da massa dos elementos, mas também por uma segunda fase sólida, denominada como transição de fase de molhamento do contorno do grão (GORNAKOVA et al., 2018).

Esta característica ocorre em função de duas fases distintas e surge a partir do contorno dos grãos, na forma de camadas semelhantes sendo elas contínuas e descontínuas, e tem como principais parâmetros de influência a temperatura, pressão e elementos presentes na liga (STRAUMAL et al., 2021).

O termo “molhamento” pode passar a ideia de que esta fase envolve o estado líquido de um dos materiais, no entanto, sua aplicação é mais ampla. Neste caso, tendo em vista que as temperaturas utilizadas neste trabalho são inferiores aos pontos de fusão dos materiais presentes na liga, o molhamento que ocorre está relacionado à fase sólida e, de acordo com Lopez, Mittemeijer e Straumal (2004), ele ocorre seguindo o mesmo contexto termodinâmico da fase líquida.

Outro ponto que merece ser destacado, possui relação com as partículas de nióbio, as quais não foram totalmente dissolvidas nas amostras sinterizadas em temperaturas de 1200 °C, conforme Figura 33.

Figura 33 - Partículas de nióbio visíveis



Fonte: Autor, 2022.

No trabalho desenvolvido por Daudt, Hackemüller e Bram (2019) as partículas de nióbio foram dissolvidas em temperaturas acima de 1200 °C, porém, o tamanho das partículas de nióbio utilizadas era similar ao das partículas de titânio. Tendo em vista que as partículas de nióbio, utilizadas neste trabalho, apresentam tamanho significativamente superior ao tamanho das partículas de titânio, é esperado que elas não sejam completamente dissolvidas na matriz de titânio.

Com isso, observa-se que quanto maior a partícula de nióbio utilizada, maior deverá ser a temperatura de sinterização para que tais partículas sejam dissolvidas. Todavia, temperaturas elevadas costumam causar outros efeitos indesejados, seja na microestrutura (crescimento de grãos) ou nas características mecânicas (diminuição da dureza e tensão de ruptura), conforme abordado por Froes (2015), sendo necessário avaliar a escolha da temperatura. No entanto, mesmo com uso de partículas grandes (350 µm - 500 µm) houve uma adesão satisfatória entre as partículas de nióbio com a matriz de titânio.

#### 4.2.4 Espectroscopia por dispersão de energia

No que se refere a quantidade de oxigênio presente nos corpos de prova após a sinterização, tendo em vista que as ligas de titânio apresentam elevada reatividade a este elemento químico, quando expostas a elevadas temperaturas. A quantidade de oxigênio presente nas amostras após a sinterização pode ser observada na Tabela 6, e elas foram quantificadas por EDS em relação a quantidade de titânio e nióbio presente em cada uma das amostras.

Como base de comparação será utilizada as informações da Tabela 1, que informa a quantidade de oxigênio presente na matéria prima onde o titânio apresenta aproximadamente 1,63% de oxigênio, enquanto que o nióbio de partícula fina e grossa apresentam, respectivamente, 1,79% e 1,63%.

Tabela 6 - Quantidade de oxigênio após o processo de sinterização

Amostra	#1 (%)	#2 (%)	#3 (%)	#4 (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
A1_900G	6,2	5,49	4,03	5,44	5,29	0,79
A2_900F	10,46	1,51	1,41	6,53	4,98	3,78
A3_1000G	1,87	6,48	7,25	7,24	5,71	2,24
A4_1000F	3,98	4,75	5,82	3,12	4,42	0,99
A5_1100G	5,36	4,36	2,25	6,01	4,50	1,42
A6_1100F	7,5	3,69	5,17	3,22	4,90	1,67
A7_1200G	5,12	3,41	3,57	7,83	4,98	1,77
A8_1200F	6,31	3,72	3,91	5,65	4,90	1,11

Fonte: Autor, 2022.

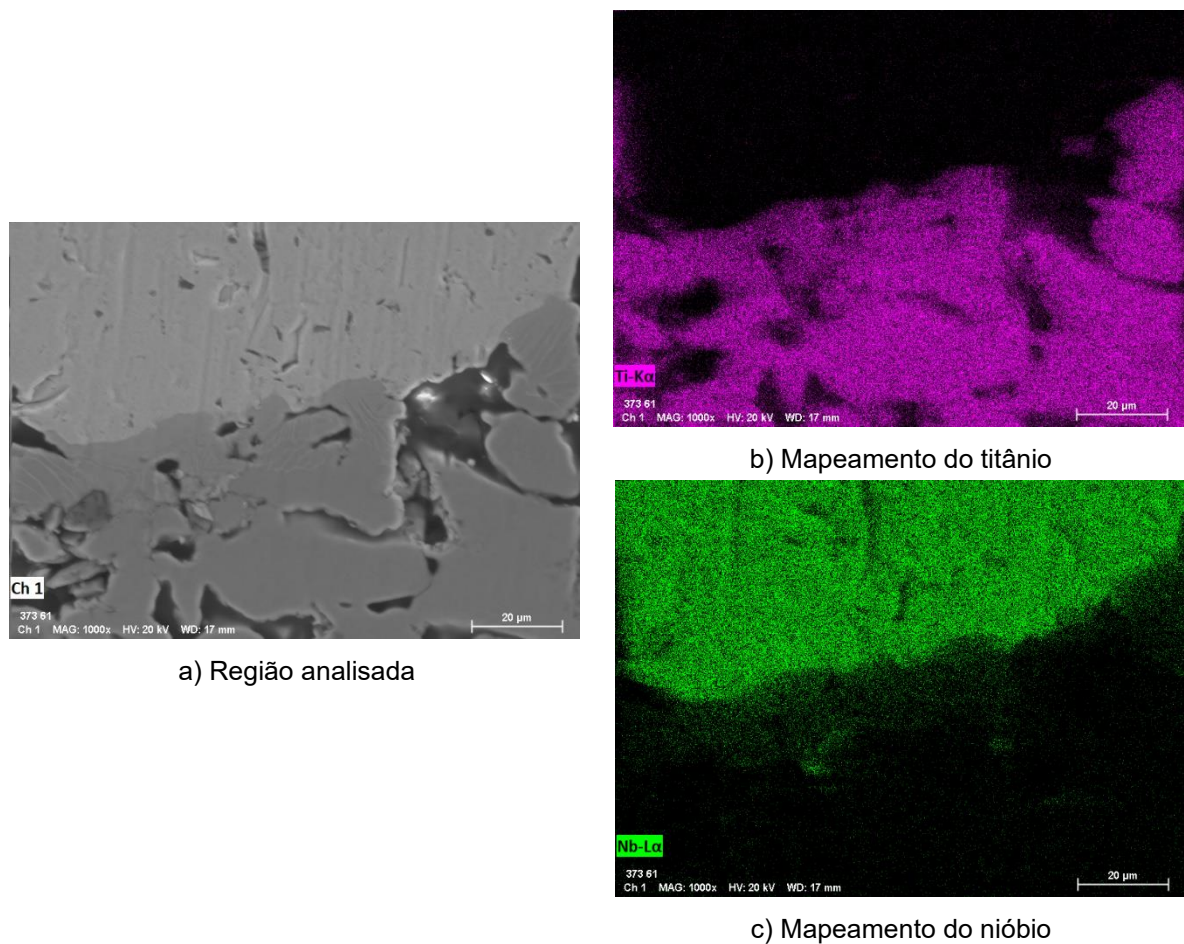
É importante destacar que normalmente os valores de oxigênio medidos pelo EDS são maiores que os valores reais devido a precisão do equipamento para elementos com número atômico menor que 16. Entretanto, após avaliar as amostras sinterizadas nota-se um aumento no teor de oxigênio, indicando a necessidade de avaliar e buscar alternativas de melhoria no sistema de vácuo utilizado no forno.

O mapeamento das partículas de titânio e nióbio foi realizado por meio do EDS, e permitiu identificar a difusão entre os elementos em função do aumento da temperatura.

A Figura 34a mostra a imagem obtida por MEV de uma amostra sinterizada a 900 °C, onde é possível de se observar parte de uma partícula de nióbio com regiões de ligação com a matriz de titânio. Na Figura 34b e Figura 34c, se observa que a

difusão entre os elementos ainda é baixa, ocorrendo de maneira mais concentrada na região de contorno da partícula de nióbio.

Figura 34 - Amostra A1\_900G, sinterizada a 900 °C

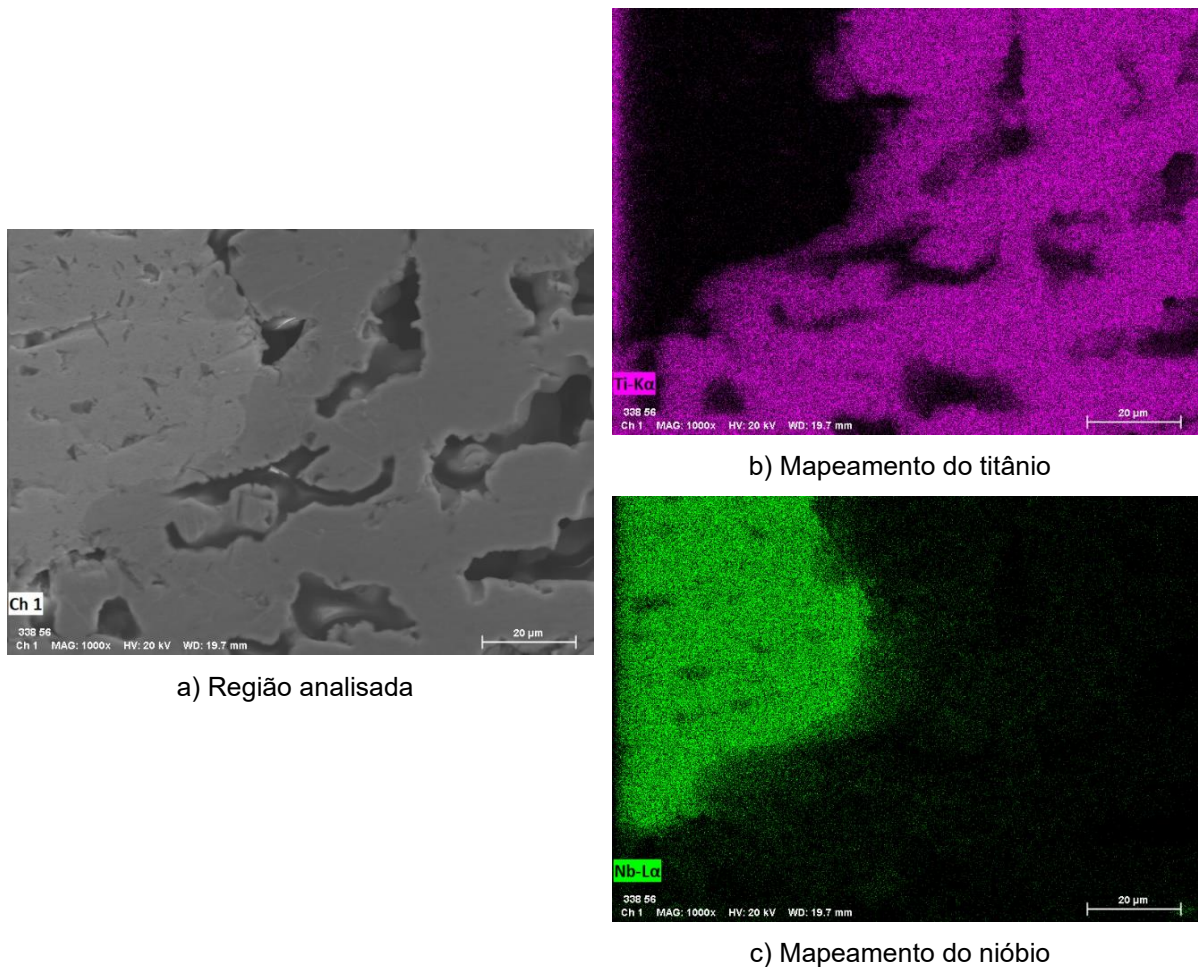


Fonte: Autor, 2022.

Na amostra sinterizada em 1000 °C (Figura 35a), a difusão continua limitada às regiões de contorno do grão de nióbio, de modo que ao observar a Figura 35b e Figura 35c não é possível de identificar grandes alterações microestruturais em relação as amostras sinterizadas a 900 °C.



Figura 35 - Mapeamento da amostra A3\_1000G, sinterizada a 1000 °C

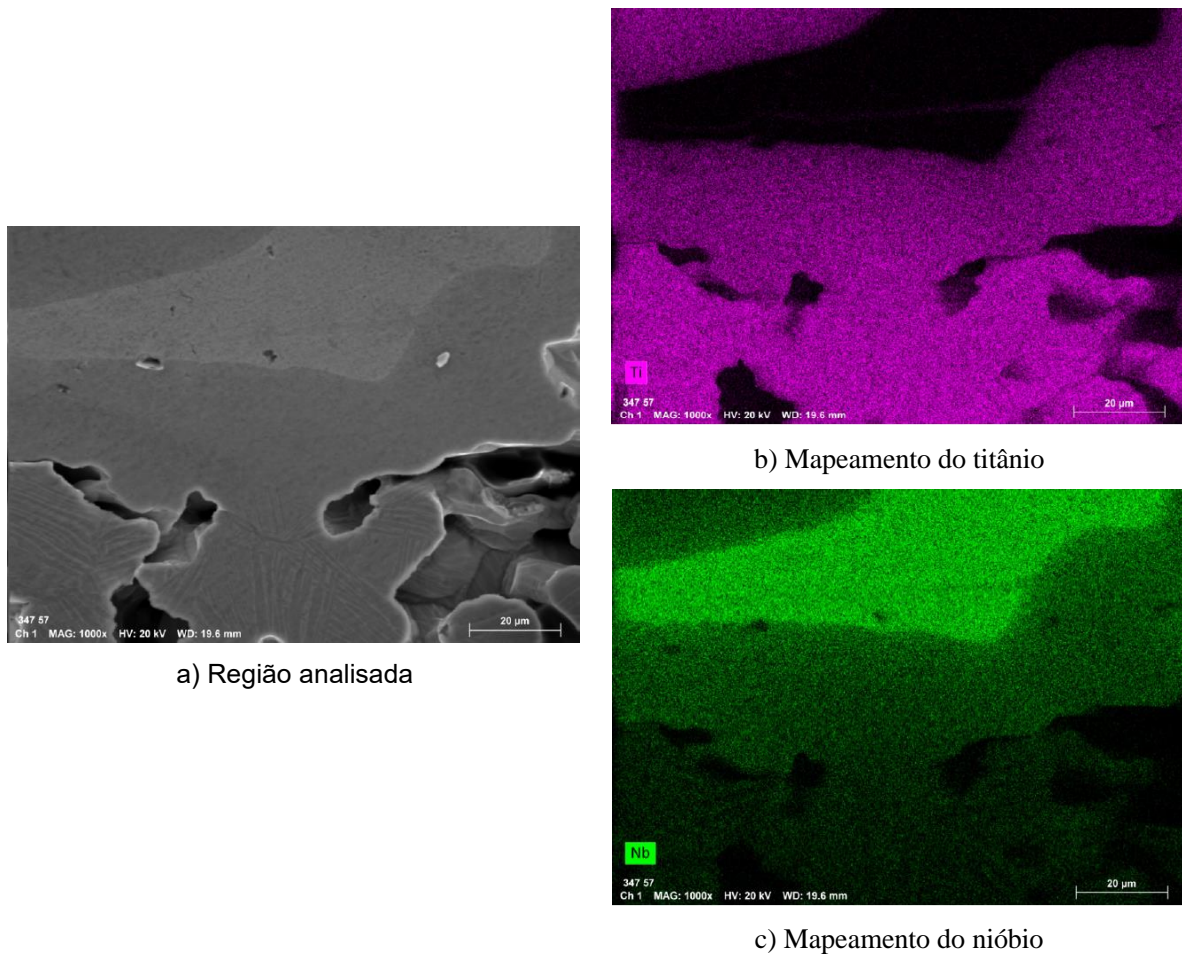


Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 36a é ilustrada uma região da amostra A5\_1100G, sinterizada a 1100 °C, e nela é possível observar uma interdifusão mais significativa entre o titânio e nióbio, assim como a formação de lamelas de fase  $\beta$  do titânio, na parte inferior da imagem. Na Figura 36b se observa um crescimento na região de difusão, em que os átomos de titânio avançam de uma maneira mais intensa para o interior da partícula de nióbio, assim o nióbio (Figura 36c) se difunde de maneira mais intensa na matriz de titânio.



Figura 36 - Mapeamento da amostra A5\_1100G, sinterizada a 1100 °C

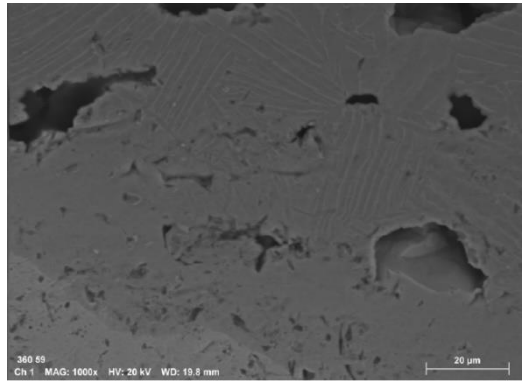


Fonte: Autor, 2022.

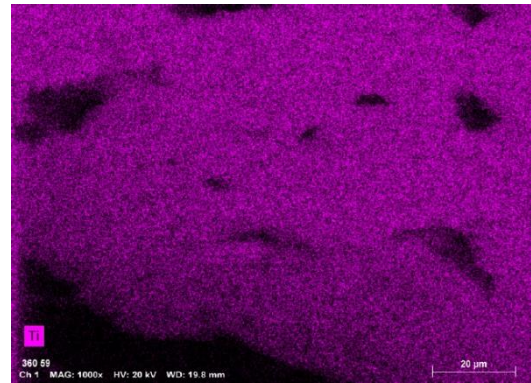
Na amostra A7\_1200G (Figura 37a), sinterizada a 1200 °C, se nota uma diminuição da porosidade nas regiões de contorno do grão de nióbio assim como pode ser observada a morfologia da fase  $\beta$  do titânio. Na Figura 37b, o mapeamento do titânio mostra que, por mais que a sua difusão tenha aumentando, ele ainda não se dissolveu nas partes mais centrais das partículas de nióbio, as quais apresentam dissolução parcial, em função de seu tamanho elevado (Figura 37c).

Na amostra A8\_1200F contendo as partículas menores de nióbio e que foi sinterizada a 1200 °C, o mapeamento do nióbio indica algumas regiões com concentração mais elevada, mais especificamente nas regiões de fase  $\beta$  do titânio (Figura 38). Essas regiões são identificadas na imagem de MEV com a coloração mais clara e esse resultado sugere que a fase  $\beta$  do titânio é enriquecida com nióbio.

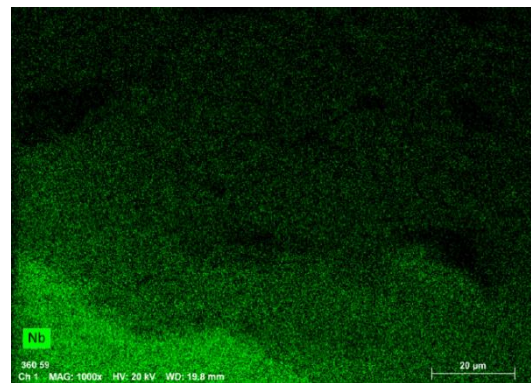
Figura 37 - Mapeamento da amostra A7\_1200G, sinterizada a 1200 °C



a) Região analisada

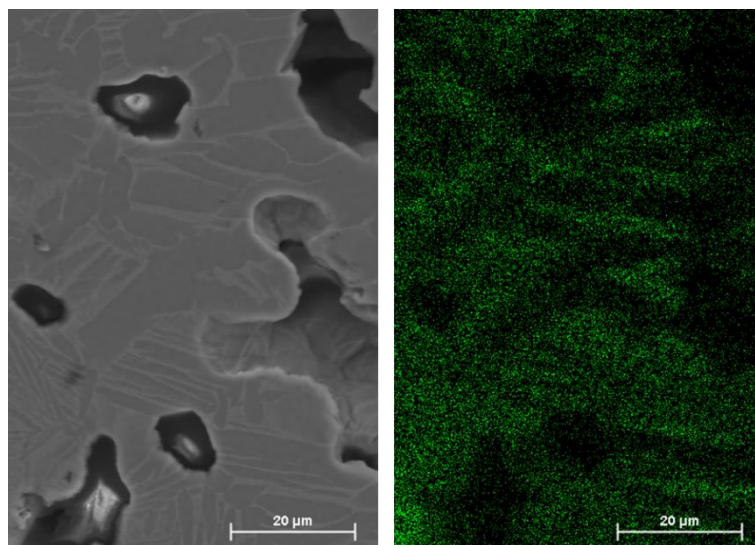


b) Mapeamento do titânio



c) Mapeamento do nióbio

Fonte: Autor, 2022.

Figura 38 - Identificação das agulhas de fase  $\beta$  do titânio, ricas em nióbio

Fonte: Autor, 2022.

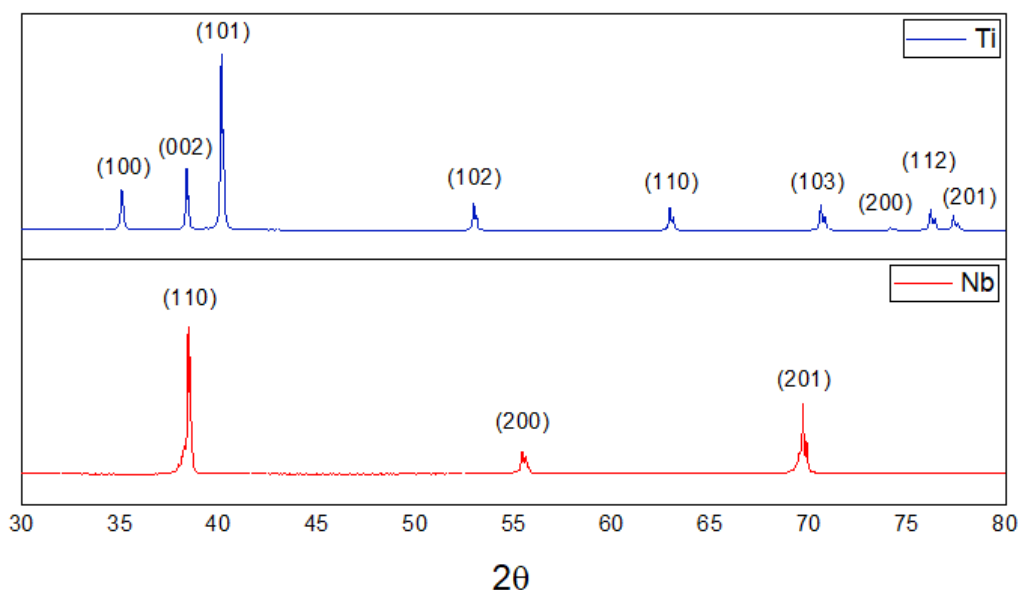
Ou seja, a fase  $\beta$  do titânio é caracterizada como uma solução sólida de nióbio em titânio CCC, indicando que esta fase é rica em nióbio e que a sua distribuição ocorre ao redor da fase  $\alpha$ , por meio de camadas contínuas e descontínuas.

#### 4.2.5 Difração de raios-X

Os difratogramas indicam as fases presentes nas amostras de Ti-16Nb, as quais foram identificadas através dos picos de difração dos planos cristalográficos. Em relação a este ensaio, ele parte da caracterização dos pós elementares (Figura 39), buscando ilustrar as mudanças ocorridas entre os picos das amostras, tendo como base de comparação as diferentes temperaturas de sinterização.

Partindo de uma análise mais generalizada do gráfico, se destacam três fases principais: nióbio CCC, fase  $\alpha$  e  $\beta$  do titânio. No difratograma do pó de titânio foram identificados nove picos correspondentes aos picos de difração do titânio  $\alpha$  (HC), localizados em  $35,07^\circ$ ,  $38,37^\circ$ ,  $40,14^\circ$ ,  $52,96^\circ$ ,  $62,93^\circ$ ,  $70,61^\circ$ ,  $74,14^\circ$ ,  $76,17^\circ$  e  $77,33^\circ$ , valores muito próximos da carta de referência 01-089-2762. Enquanto no difratograma do pó de nióbio observou-se os picos em  $38,45^\circ$ ,  $55,43^\circ$  e  $69,68^\circ$  relacionados a fase CCC do nióbio, que também se encontram muito próximos dos valores informados na carta de referência 00-035-0789.

Figura 39 - Difratograma dos pós de titânio e nióbio



Fonte: Autor, 2022.

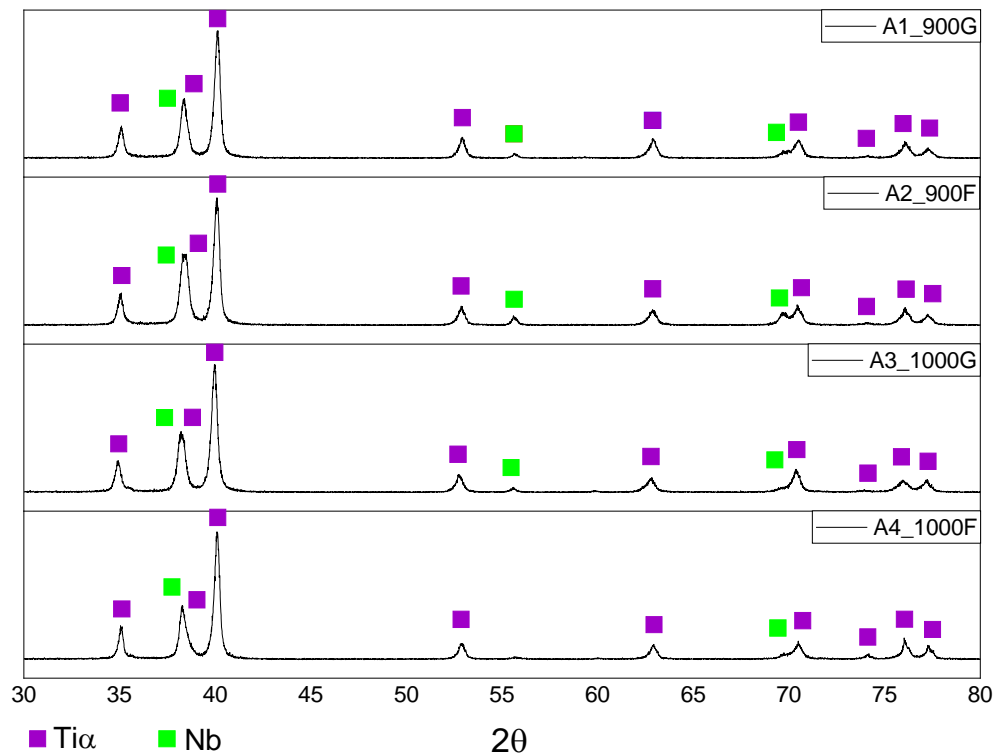
Um ponto que merece destaque está relacionado a fase  $\beta$  do titânio que apresenta picos em  $38,76^\circ$ ,  $55,97^\circ$  e  $70,16^\circ$ , que são muito próximos dos picos do nióbio CCC, o que pode causar a sobreposição dos picos.

Nas amostras A1\_900G, A2\_900F, A3\_1000G e A4\_1000F foram observados picos correspondentes ao nióbio CCC em  $55,43^\circ$  e  $69,68^\circ$ , sem a presença de picos correspondente à fase  $\beta$  do titânio. Este resultado está de acordo com a análise de microscopia ótica e eletrônica que indicaram baixa concentração da fase  $\beta$  do titânio nas temperaturas de  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ .

Além disso, se observa na Figura 40 que a partir da amostra A2\_900F até a amostra A4\_1000F, os picos do nióbio localizados em  $55,43^\circ$  e  $69,68^\circ$  diminuem de intensidade, confirmando os resultados observados na microestrutura.

Para explicar essa diminuição da fase do nióbio CCC é preciso destacar que o nióbio se difunde mais lentamente que o titânio, em uma razão aproximada de 2:3 (DIVINSKI, 2006), dando a entender que as superfícies das partículas de nióbio se encontram repletas de átomos de titânio, resultado que ocorre devido a difusão atômica que ocorre entre os materiais, resultando em uma diminuição da intensidade dos picos característicos do nióbio.

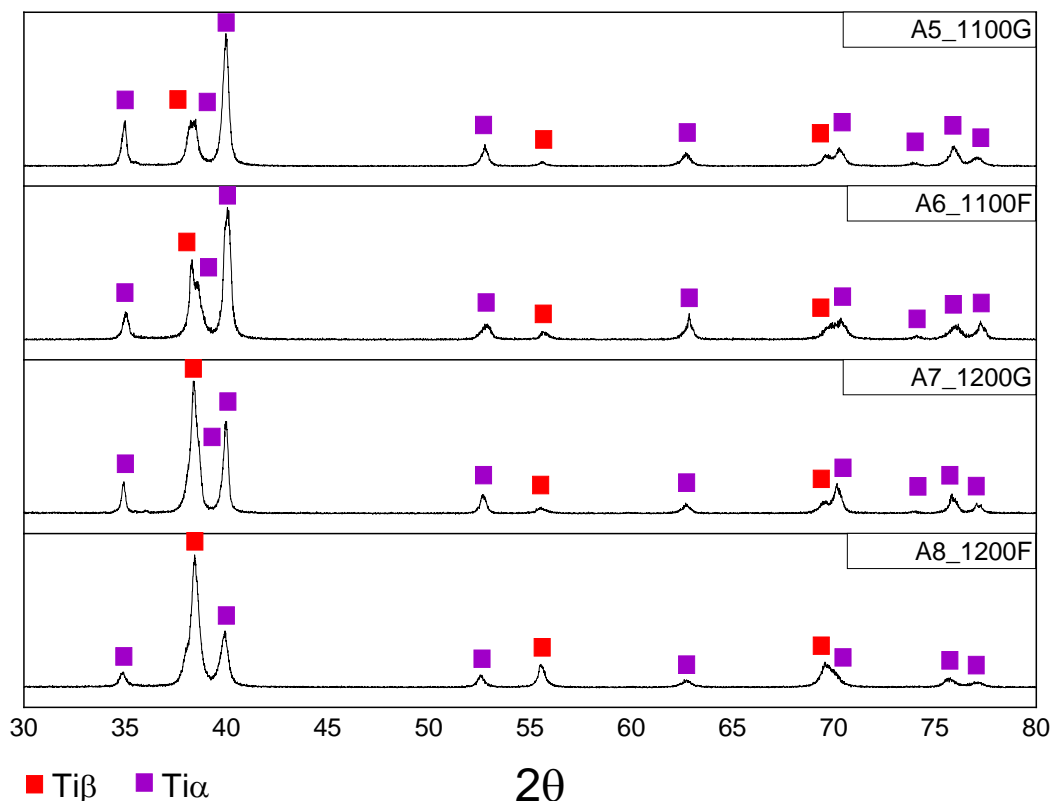
Figura 40 - Amostras sinterizadas a  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  ensaiadas por difratometria por raios-X.



Na Figura 41, os picos em  $38,25^\circ$ ,  $55,54^\circ$  e  $69,63^\circ$  relacionados aos picos de difração (1 1 0), (2 0 0) e (2 0 1) da fase  $\beta$  do titânio aumentam de intensidade, conforme a temperatura de sinterização aumenta, indicando um aumento na quantidade da fase  $\beta$ , como observado nas microestruturas.

Enquanto que os picos relacionados a fase  $\alpha$  nas amostras A5\_1100G, A6\_1100F, A7\_1200G e A8\_1200F, diminuem sua intensidade conforme a temperatura de sinterização aumenta e o tamanho da partícula de nióbio diminui. Esse resultado, como discutido na seção de microscopia, está relacionado a maior difusão entre os átomos de titânio e nióbio e, conseqüente, maior formação de fase  $\beta$ , uma vez que o nióbio é um estabilizador da fase  $\beta$  do titânio.

Figura 41 - Amostras sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  ensaiadas por difratometria por raios-X.



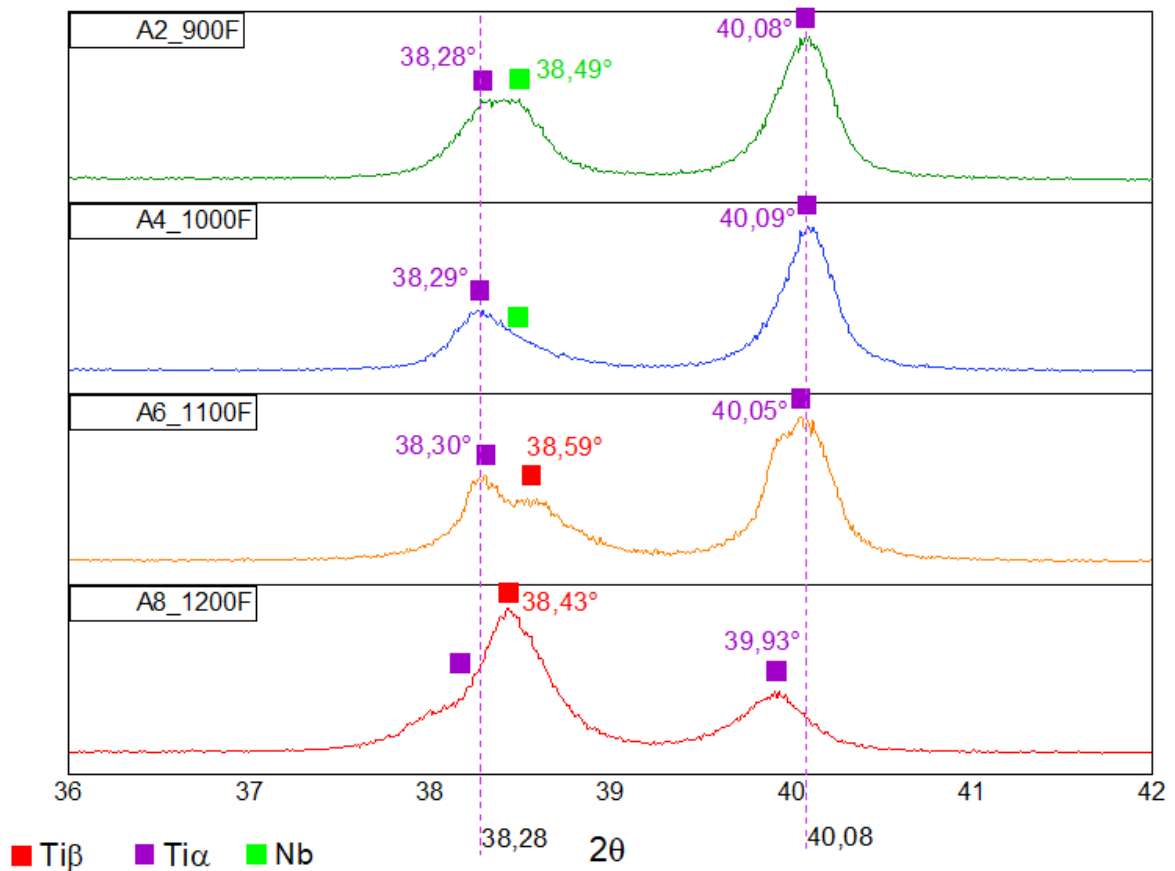
Fonte: Autor, 2022.

Nas amostras A7\_1200G e A8\_1200F, sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ , o pico localizado em  $38,25^\circ$ , da fase  $\beta$  do titânio, aumenta de intensidade de forma que ele se torna o mais intenso, enquanto que a intensidade dos picos do titânio  $\alpha$  diminuem

consideravelmente. Ou seja, os picos de fase  $\beta$  se tornam maiores que os picos de fase  $\alpha$ , indicando que a quantidade de fase  $\beta$  na microestrutura aumentou consideravelmente nas amostras sinterizadas a 1200 °C.

Realizando uma avaliação mais específica nas amostras que contém as partículas de nióbio mais finas, se observa na região entre 36° e 42° que os picos de  $Ti\alpha$  apresentam um deslocamento mais acentuado nas amostras sinterizadas a 1200 °C, conforme ilustrado na Figura 42. Já os picos de nióbio apresentam uma diminuição na sua intensidade, impossibilitando até mesmo a sua respectiva identificação nas amostras sinterizadas a partir de 1100 °C. Em relação ao pico de  $Ti\beta$ , o seu surgimento ocorre nas amostras sinterizadas em 1100 °C e 1200 °C, sendo que em 1200 °C ele apresenta um aumento considerável de intensidade além de se observar um deslocamento na sua posição.

Figura 42 – Posição dos picos em relação as diferentes temperaturas de sinterização



Fonte: Autor, 2022.



Por fim, vale salientar que não foram identificados picos de compostos intermetálicos nas amostras, além disso, apesar dos resultados de EDS sugerirem um aumento na quantidade de oxigênio, não foram observados picos de óxidos ou carbetos, o que pode ser visto como positivo, pois o seu respectivo surgimento pode influenciar negativamente nas propriedades mecânicas, como a tenacidade à fratura do material.

#### **4.2.6 Ensaio de dureza Vickers de baixa força**

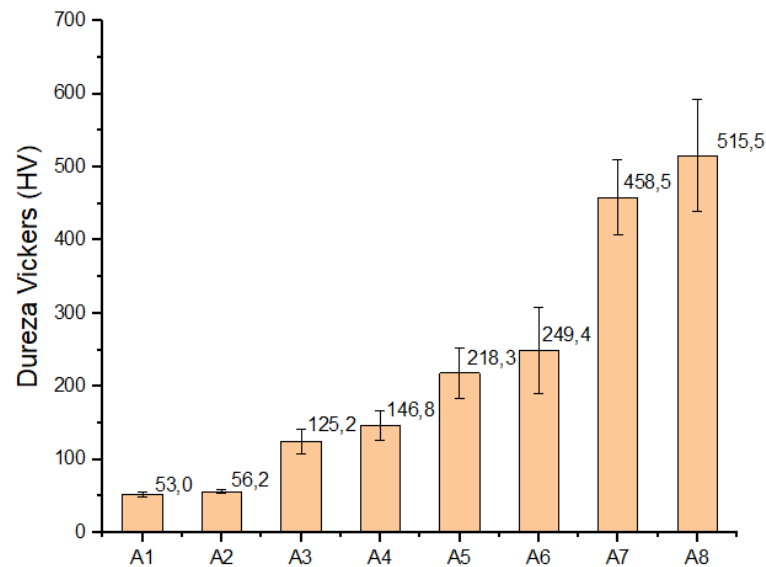
De uma maneira geral poucos trabalhos relatados na literatura avaliam ligas de Ti-Nb obtidas por *tape casting*, sendo que nenhum deles avalia as amostras em relação à sua dureza. Neste sentido, este trabalho realizou uma comparação entre as durezas das ligas obtidas por *tape casting* com a dureza de amostras obtidas por meio de outros processos de fabricação.

Tanto a temperatura de sinterização como tamanho da partícula influenciam os valores de dureza. Temperaturas de sinterização maiores permitiram a obtenção de maiores valores de dureza, sendo que as amostras com partículas menores apresentaram dureza mais elevada que as amostras com partículas maiores e que foram sinterizadas à mesma temperatura.

O gráfico ilustrado na Figura 43 apresenta as médias aritméticas relacionadas às 10 leituras realizadas em cada uma das amostras, permitindo que seja observada a evolução da dureza das amostras em relação ao aumento da temperatura e dos diferentes tamanhos das partículas de nióbio.

O aumento da dureza das amostras pode ser explicado utilizando o estudo desenvolvido por Padilha, Machado e Plaut (2005) que contempla a influência do nióbio nas ligas, e estabelece que a presença do nióbio na liga tende a diminuir sua ductilidade, em função da dissolução de finas partículas de nióbio nos demais materiais, que por consequência causa um endurecimento significativo da liga. É importante destacar também, o aumento da densidade dos corpos de prova, assim como o aumento da fase  $\beta$  do titânio presente na microestrutura.

Figura 43 - Dureza Vickers apresentada pelas amostras



Fonte: Autor, 2022.

Para efeitos de comparação foram encontrados na literatura alguns trabalhos voltados ao estudo das ligas de Ti-Nb, conforme o Quadro 3.

Quadro 3 - Informações comparativas referentes a dureza Vickers

Autoria	Composição	Processo de fabricação	Dureza Vickers (Hv)
Sharma, Vajpai e Ameyama (2016)	Ti-40Nb	Compactação dos pós, sinterizados por plasma em 1250 °C	535
Casagrande (2011)	Ti-30Nb	Compactação dos pós, sinterizados em atmosfera controlada em 1450 °C	350
	Ti-35Nb	Compactação dos pós, sinterizados em atmosfera controlada em 1450 °C	293
Martins et al. (2009)	Ti-10Nb	Compactação dos pós, sinterizados em vácuo a 1500 °C	320
	Ti-15Nb	Compactação dos pós, sinterizados em vácuo a 1500 °C	370

Fonte: Autor, 2022.

Assim sendo, é possível afirmar que os valores obtidos no estudo condizem com aqueles obtidos na literatura, sendo superior em diversos casos. Um ponto que



chama atenção no Quadro 3 é que nos trabalhos que utilizaram temperaturas de sinterização superiores a 1250 °C a dureza encontrada foi menor.

Padilha, Machado e Plaut (2005) explicam que essa diminuição de dureza pode estar relacionada devido ao crescimento dos grãos contendo nióbio, o que pode ocorrer em temperaturas mais elevadas ou em tempos de sinterização mais prolongados. Os autores ainda explicam que o aumento da dureza, que ocorre com o aumento da temperatura, está relacionado com a diminuição dos poros e com aumento da fase  $\beta$ .

## 5 CONCLUSÃO

De uma maneira geral, a metodologia empregada na obtenção das chapas e na caracterização das amostras, foi satisfatória, pois permitiu a obtenção de diversos corpos de prova da liga de Ti-16Nb, assim como realizar a sua respectiva caracterização, conforme planejado inicialmente.

Em relação ao processo de *tape casting*, ele se mostrou atrativo no que diz respeito à obtenção de chapas finas de Ti-16Nb, tendo em vista que o dispositivo adaptado permitiu a moldagem das chapas com bom controle dimensional. Com isso, novas oportunidades de estudo envolvendo outros tipos de metais se tornam interessantes, tendo em vista o baixo custo e a simplicidade com que as chapas puderam ser obtidas. O processo de *tape casting* é especialmente utilizado para obtenção de chapas com porosidade funcional.

No que diz respeito à escolha do processo de *tape casting*, é importante destacar que a sua escolha deve vir acompanhada de um estudo que compense a diminuição da espessura que ocorre em função da evaporação do solvente e da sinterização dos corpos de prova.

A composição de aglutinantes permitiu uma boa resistência verde das chapas, de tal forma que elas puderam ser manuseadas e até mesmo cortadas sem a ocorrência de quebras ou deformações. A dispersão das partículas de nióbio e titânio se mostrou satisfatória, pois não foram identificadas regiões com acúmulo de partículas de nióbio.

A influência da temperatura e do tamanho das partículas de nióbio nas características das amostras foi demonstrada. O aumento da temperatura permitiu uma diminuição da porosidade e aumento na quantidade de fase  $\beta$  do titânio, resultando na obtenção de uma liga com maior densidade e dureza.

As amostras que continham em sua composição partículas de nióbio menores, apresentaram características microestruturais superiores àquelas com partículas maiores e que foram sinterizadas a mesma temperatura. Isso mostra que a utilização de partículas menores é importante para potencializar as características da liga, auxiliando em uma maior dissolução entre os elementos, de forma a se obter uma liga mais homogênea, sem que ocorra a concentração de partículas em regiões específicas das amostras.

Em relação as partículas de nióbio, as amostras com as maiores partículas apresentaram valores de dureza relativamente próximos aos valores de dureza das amostras com partículas finas, apesar de suas características microestruturais serem inferiores.

Na análise por microscopia ótica e eletrônica mostrou que as temperaturas de 900 °C e 1000 °C influenciam de maneira muito discreta nas fases e na microestrutura da mistura, sendo necessária a utilização de temperaturas superiores a estas para que ocorram transformações consideráveis no material.

O ensaio de espectroscopia de dispersão de energia, indicou que a fase  $\beta$  do titânio é rica em nióbio. Assim sendo, nota-se que a combinação entre a fase  $\beta$  do titânio com o nióbio é um fator essencial para a obtenção de melhores características mecânicas para esta mistura.

Na amostra A8\_1200F, sinterizada a 1200 °C e que continha em sua composição as partículas finas de nióbio, foi a que apresentou maior dureza e maiores alterações microestruturais.

Por fim, fica claro que o desenvolvimento de estudos aplicados para as ligas de Ti-Nb precisam levar em consideração as temperaturas envolvidas e o tamanho das partículas utilizadas, pois tais fatores possuem relação direta com as características microestruturais e mecânicas da liga obtida.

## 6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Utilizando o processo de *tape casting*, buscar desenvolver chapas de maior espessura, por meio da adesão de camadas subseqüentes de barbotina ou pelo posterior empilhamento das chapas.

Desenvolver estudos semelhantes com diferentes aglutinantes orgânicos a fim de se obter uma mistura com menor grau de porosidade.

Avaliar a mistura de Ti-16Nb utilizando partículas de nióbio com tamanho igual ou inferior que as partículas de titânio, com os mesmo parâmetros de processamento utilizados neste trabalho.

## 7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6507-1**: Materiais metálicos - Ensaio de dureza Vickers: Parte 1- Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2019.

AYODELE, O. O.; BABALOLA, B. J.; OLUBAMBI, P. A. **Microstructures and mechanical properties of ceramics reinforced titanium matrix fabricated by pulsed electric current sintering**. Journal of Materials Research and Technology, Volume 17, p. 2807 - 2817, 2022.

BALAZIC, M.; KOPAC, J.; JACKSON, M. J.; AHMED, W. **Review: titanium and titanium alloy applications in medicine**. Int. J. Nano and biomaterials, vol. 1, n. 1, p. 3-34, 2007.

BLAIS, C. **Atmosphere sintering**. In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Sintering of Advanced Materials, Woodhead Publishing, p. 165-188, 2010.

BOGUCKI, R.; HYTROS, E. **Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of titanium alloy grade Ti6Al4V**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 706, 2019.

BOLZONI, L.; NADENDLA, H. **Heterogeneous Nb-based nuclei for the grain refinement of Al-Si Alloys**. The Journal of the minerals, metals e material society, vol. 68, n. 5, p. 1301-1306, 2016.

BOLZONI, L.; NADENDLA, H.; RUIZ-NAVAS, E.; GORDO, E. **Comparison of Microstructure and Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy Processed by Different Powder Metallurgy Routes**. Key Engineering Materials. Vol. 551. p. 161-179, 2013.

BÖNISCH, M.; CALIN, M.; WAITZ, T.; PANIGRAHI, A.; ZEHETBAUER, M.; GEBERT, A.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. **Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti-Nb alloys**. Sci. Technol. Adv. Mater. Vol. 14, n. 5, 2013.

BÖNISCH, M.; PANIGRAHI, A.; STOICA, M.; CALIN, M.; AHRENS, E.; ZEHETBAUER, M.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. **Giant thermal expansion and  $\alpha$ -precipitation pathways in Ti-Alloy**. Nat Commun Vol. 8, 2017.

BOŽIĆ, D.; SEKULIC, D.; STASIC, J.; RAJKOVIC, V.; JOVANOVIC, M. T. **The influence of microstructural characteristics and contaminants on the mechanical properties and fracture topography of low cost Ti6Al4V alloy**. International Journal of Materials Research, vol. 99., p. 1268-1274, 2008.

BRAM, M.; EBEL, T.; WOLFF, M.; CYSNE BARBOSA, A.P.; TUNCER, N. **Applications of powder metallurgy in biomaterials**. In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Advances in Powder Metallurgy, pp. 520-554, 2013.

CASAGRANDE, Joeci. **Estudo das propriedades mecânicas da liga de Ti-Nb sinterizada para aplicação na área biomédica**. Dissertação (Mestrado em Minas,

Metalúrgica e de materiais) - Escola de engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 93, 2011.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.

CROWLEY, G. **How to Extract Low-Cost Titanium**. Advanced Materials and Processes. Vol. 161, p. 25-27, 2003.

DAS, N.; MAITI, H.S. **Ceramic membrane by tape casting and sol-gel coating for microfiltration and ultrafiltration application**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 70, n. 11, p. 1395-1400, 2009.

DAUDT, N. F.; HACKEMÜLLER, F. J.; BRAM, M. **Manufacturing of Ti-10Nb based metal sheets by tape casting**, Materials Letters, Vol. 237, 2019, p. 161-164, 2019.

DAVIS, J. R. **Alloying: understanding the basics**. Ohio, 2001.

DICKS, A.L. **Fuel cells - Molten carbonate fuel cells: Overview**. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, p. 446-453, 2009.

DIVINSKI, Sergiy. HISKER, Frank; KLINKENBERG, Christian; HERZIG, Christian. **Niobium and titanium diffusion in the high niobium-containing Ti-54Al-10Nb alloy**. Intermetallics, Vol. 14, p. 792 - 799, 2006.

DONACHIE JR., M. J. **Titanium: A technical guide**. 2<sup>a</sup> ed. Materials Park, Ohio : ASM International, 2000.

FANG, Z. Z.; LEFLER, H. D.; FROES, F.H.; ZHANG, Y. **Introduction to the development of processes for primary Ti metal production**. Extractive Metallurgy of Titanium, p. 1-10, 2020.

FANG, Z. Z.; PARAMORE, J. D.; SUN, P.; RAVI CHANDRAN, K. S.; ZHANG, Y.; XIA, Y.; CAO, F.; KOOPMAN, M.; FREE, M. **Powder metallurgy of titanium - past, present, and future**. International Materials Reviews, vol. 63, n. 7, p. 407-459, 2018.

FRAY, D. J. **Novel methods for the production of titanium**. International materials reviews, vol. 53, n. 6, p. 317-325, nov. 2013.

FROES, F. H. **Titanium: Physical metallurgy processing and applications**. Ohio: ASM International, 2015a.

FROES, F. H. **A historical perspective of titanium powder metallurgy**, in Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Application, ed. M. Qian, F.H. Froes, Elsevier, Oxford, pp. 1-19, 2015b.

GE, J.; WANG, F.; XU, Z.; SHEN, X.; GAO, C.; WANG, D.; HU, G.; GU, J.; TANG, T.; WEI, J. **Influences of niobium pentoxide on roughness, hydrophilicity, surface energy and protein absorption, and cellular responses to PEEK based composites for orthopedic applications**. Journal of materials chemistry B, vol. 8, p. 2618-2626, 2020.

GERMAN, R. M. **Sintering - from empirical observations to scientific principles**. Oxford: Elsevier, 2014.

GORNAKOVA, A. S.; STRAUMAL, B. B.; NEKRASOV, A. N.; KILMAMETOV, A.; AFONIKOVA, N. S. **Grain boundary wetting by a second solid phase in Ti-Fe alloys**. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018.

GRILL, R.; GNADENBERGER, A. **Niobium as mint metal: Production-properties-processing**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 24, n. 4, p. 275-282, 2006.

HAUSNER, H.H., ROMAN, O.V. **Linear shrinkage of metal powder compacts during sintering**. Powder Metall Met Ceram 3, 180-184 (1965)

HENCH, L. L. **The challenge of orthopaedic materials**. Current Orthopaedics, vol. 14, p. 7-15, 2000.

HOTZA, Dachamir. **Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas**. Cerâmica [online], vol.43, n.283-284, p.159-166, 1997.

JOSHI, V. A. Titanium alloys - **An atlas of structures and fracture features**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

KAUR, M.; SINGH, K. **Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications**. Materials Science and Engineering: C, vol. 102, p. 844-862, 2019.

KERN, F.; GADOW, R. **Advanced manufacturing of hard ceramics**. Comprehensive Hard Materials. Vol. 2, p. 207-228, 2014.

LAMBRINOU, K.; LAUWAGIE, T.; CHALVET, F.; DE PORTU, G.; TASSINI, N.; PATSIAS, S.; LUBE, T.; VAN DER BIEST, O. **Elastic properties and damping behaviour of alumina-alumina/zirconia laminates**. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, p. 1307-1311, 2007.

LARBALESTIER, D. C.; LEE, P. J. **New developments in niobium titanium superconductors**. Proceedings Particle Accelerator Conference, Vol. 2, pp. 1276-1281, 1995.

LINDWALL, G.; WANG, P.; KATTNER, U. R.; CAMPBELL, C. E. **The effect of oxygen on phase equilibria in the Ti-V system: impacts on the am processing of ti alloys**. The Journal of the minerals, metals e materials society, vol. 70, n. 7, p. 1692-1705, jul. 2018.

LIU, Shunyu; SHIN, Yung C. **Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review**. Materials & Design, vol. 164, 2019.

LOPES, Éder S. N. **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade estadual de Campinas, Campinas, SP, p. 169, 2009.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium: Engineering materials and processes**. 2 ed. Manchester: Springer, 2007.

MARTINS, D. Q.; SOUZA, M. E. P.; ANDRADE, D.C.; FREIRE, C. M. A.; CARAM, R. **Solute segregation and its influence on the microstructure and electrochemical behavior of Ti-Nb-Zr alloys**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 478, n. 10, p. 111-116, 2009.

MANU, K.; SEBASTIAN, M. T. **Tape casting of low permittivity Wesselsite-Glass composite for LTCC based microwave applications**, Ceramics International, Vol. 42, n.1, Part B, p. 1210-1216, 2016.

MELLO, Gisela M. R. **Transformações de fase e características microestruturais de ligas de Ti-Al e Ti-Nb**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade estadual de Campinas, Campinas, SP, P. 136, 2000.

MILANEZ, Mateus. **Avaliação da resistência ao desgaste da liga mecânica de TiNb obtida por metalurgia do pó**. Dissertação (Mestrado em Minas, Metalúrgica e de materiais) - Escola de engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 72, 2015.

MISTLER, R.E. **The principles of tape casting and tape casting applications**. In: Terpstra R.A., Pex P.P.A.C., de Vries A.H. (eds) Ceramic Processing. Springer, p. 147-173, 1995.

MISTLER R. E.; TWINAME, E. R. **Tape casting: Theory and practice**. Westerville: The American Ceramic Society, 2000.

NEIKOV, O.; LOTSKO, D.V.; GOPIENKO, V.G.; NABOYCHENKO, S.S.; FRISHBERG, I.V.; MURASHOVA, I.B. **Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications**. Oxford: Elsevier, 2009.

NIINOMI, M.; BOEHLERT, C. J. **Titanium Alloys for Biomedical Applications**. In: Niinomi M., Narushima T., Nakai M. Advances in Metallic Biomaterials. Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, vol. 3. Springer: Berlim, 2015.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. **Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications**. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 494, pp. 175-189, 2010.

PADILHA, A. F.; MACHADO, I. F.; PLAUT, R. L. **Microstructures and mechanical properties of Fe-15% Cr-15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages**. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 170, p. 89 - 96, 2005.

PETERS, M.; HEMPTENMACHER, J.; KUMPFERT, J.; LEYENS, C. **Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys**. In Titanium and Titanium Alloys (eds C. Leyens and M. Peters), p. 01-36, 2003.

PRUITT, L. A.; CHAKRAVARTULA, A. M. **Mechanics of biomaterials - Fundamentals principles for implant design**. New York: Cambridge University Press, 2011.



QIAN, M.; FROES, F. H. **Titanium powder metallurgy: science, technology and applications**. Oxford: Elsevier, 2015.

RAK, Z. S.; WALTER, J. **Porous titanium foil by tape casting technique**. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 175, p. 358-363; 2006.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science - An introduction to materials in medicine**. 3<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2013.

SAKAGUCHI, N.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; TAKEDA, J.; TODA, H. **Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr system alloys**. Materials Science and Engineering: C, Vol. 25, n. 3, p. 363-369, 2005.

SCHNEIDER, Caroline A.; RASBAND, Wayne S.; ELICEIRI, Kevin W. **NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis**. Nature methods, Vol. 9, n. 7, pp. 671-675, 2012.

SCIENCEDIRECT. **Journals & books**. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/search>. Acesso em: 10 março 2022.

SEFER, B. **Oxidation and Alpha-Case Phenomena in Titanium Alloys used in Aerospace Industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V**. Licentiate dissertation. 2014.

SEONG, S.; YOUNOSSI, O.; GOLDSMITH, B. W.; LANG, T.; NEUMANN, M. **Titanium - Industrial base, price trends, and technology initiatives**. Santa Mônica: RAND Project Air Force, 2009.

SHAH, F. A.; TROBOS, M.; THOMSEN P.; PALMQUIST, A. **Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants - Is one truly better than the other?**. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., vol. 960, p. 960-966, 2016.

SHARMA, B., VAJPAI, S., AMEYAMA, K. **Microstructure and Properties of Beta Ti-Nb Alloy Prepared by Powder Metallurgy Route using Titanium Hydride Powder**. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 656, pp. 978-986, 2016.

SILVA, André L. C.; MEI, Paulo R. **Aços e ligas especiais**. 3 ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SLAWIK T., MORITZ T., SCHOLL R., MICHAELIS A. **Multilayerd metal-ceramic composites made by coating technologies**. In: Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing. Springer, Cham, 2013.

SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. **Physical Metallurgy and Advanced Materials**. Butterworth-Heinemann, 2007.

Straumal, B. B.; Korneva, A.; Kuzmin, A.; Lopez, G. A.; Rabkin, E.; STRAUMAL, A. B.; Gerstein, G.; Gornakova, A. S. **The grain boundary wetting phenomena in the Ti-containing high-entropy alloys: a review**. Metals, Vol. 11, n. 11, 2021.

TERAYAMA, A.; FUYAMA, A.; YAMASHITA, N.; ISHIZAKI, I.; KYOGOKU, H. **Fabrication of Ti-Nb alloys by powder metallurgy process and their shape**

**memory characteristics**, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 577, Supplement 1, pp. 408-412, 2013.

Thermo-Calc Software SGTE Unary (Pure elements) version 2021a (acessado em 26 de abril de 2021).

THOMAS, D.; ABHILASH, P.; SEBASTIAN, M. T. **Casting and characterization of LiMgPO<sub>4</sub> glass free LTCC tape for microwave applications**, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33, n. 1, p. 87-93, 2013.

THOREL, Alain. **Tape casting ceramics for high temperature fuel cell applications**. Ceramic materials, 49-67, 2010.

TIETZ, F.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. **Components manufacturing for solid oxide fuel cells**. Solid State Ionics, Vol. 152-153, p. 373-381, 2002.

TOOD, I.; SIDAMBE, A. T. **Developments in metal injection moulding (MIM)**. In Advanced in powder metallurgy: properties, processing and applications. Vol. 60, p. 109-144, 2013.

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

UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002.

UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR. United States geological survey. **Mineral commodity summaries 2019**. Virginia, 2020.

WANG, Q.; HAN, C.; CHOMA, T.; WEI, Q.; YAN, C.; SONG, B.; SHI, Y. **Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting**. Materials & Design, Vol. 126, pp. 268-277, 2017.

WASZ, M. L.; BROTZEN, F. R.; MCLELLAN, R. B.; GRIFFIN, A. J. **Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium**. International Materials Reviews, vol. 41, p. 01-12, 1996.

ZHAO, D.; CHANG, K.; EBEL, T.; NIE, H.; WILLUMEIT, R.; PYCZAK, F. **Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti-Nb binary alloy as biomaterial**. Journal of alloys and compounds, vol. 640, p. 393-400, 2015.

## APÊNDICE A - EQUAÇÕES UTILIZADAS

As quantidades, em massa, de titânio, nióbio foram definidas utilizando a Equação 1, enquanto que para as quantidades de aglutinantes orgânicos se utilizou a Equação 2. Estas equações levam em consideração os parâmetros informados no Quadro 4. o volume total da mistura, a densidade de cada um dos materiais utilizados, assim como a sua respectiva percentagem, em massa.

$$metal(x) = V_t \left[ \frac{x * m}{m \left( \frac{Ti}{\rho_{Ti}} + \frac{Nb}{\rho_{Nb}} \right) + a \left( \frac{A}{\rho_A} + \frac{P}{\rho_P} + \frac{E}{\rho_E} \right)} \right] \quad (1)$$

$$aglutinante(y) = V_t \left[ \frac{y * a}{m \left( \frac{Ti}{\rho_{Ti}} + \frac{Nb}{\rho_{Nb}} \right) + a \left( \frac{A}{\rho_A} + \frac{P}{\rho_P} + \frac{E}{\rho_E} \right)} \right] \quad (2)$$

Quadro 4 - Simbologia e quantidades de materiais utilizados

Parâmetro	Símbolo	Quantidades
Volume total	$V_t$	30 cm <sup>3</sup>
Porcentagem dos metais	$m$	80%
Porcentagem de Ti	Ti	84%
Porcentagem de Nb	Nb	16%
Porcentagem dos aglutinantes	$a$	20%
Porcentagem Etilcelulose	E	90%
Porcentagem álcool isopropílico	A	5%
Porcentagem PEG	P	5%
Densidade titânio	$\rho_{Ti}$	4,506 g/cm <sup>3</sup>
Densidade nióbio	$\rho_{Nb}$	8,57 g/cm <sup>3</sup>
Densidade etilcelulose	$\rho_{Etil}$	1,14 g/cm <sup>3</sup>
Densidade álcool isopropílico	$\rho_{Iso}$	0,786 g/cm <sup>3</sup>
Densidade PEG	$\rho_{PEG}$	1,13 g/cm <sup>3</sup>

Nestas equações, as constantes “x” e “y” merecem destaque, por estarem relacionadas ao material que se deseja determinar a quantidade. Por exemplo, quando se deseja determinar a massa de titânio, a constante x assume o valor

relacionado a quantidade de titânio presente na barbotina, que neste caso será de 84%, enquanto que para o nióbio, x assumirá valor de 16%. O mesmo ocorre com a constante y, quando se deseja determinar a quantidade de álcool isopropílico, y assumirá o valor de 90%, para etilcelulose e PEG será de 5%.

Tendo em vista os valores informados, é possível determinar a massa de cada um dos materiais utilizados, como pode ser observado a seguir.

Titânio:

$$m_{Ti} = 30 \left[ \frac{84 * 80}{80 \left( \frac{84}{4,506} + \frac{16}{8,57} \right) + 20 \left( \frac{90}{1,14} + \frac{5}{1,13} + \frac{5}{0,786} \right)} \right] = 49,087 \text{ g}$$

Nióbio:

$$m_{Nb} = 30 \left[ \frac{16 * 80}{80 \left( \frac{84}{4,506} + \frac{16}{8,57} \right) + 20 \left( \frac{90}{1,14} + \frac{5}{1,13} + \frac{5}{0,786} \right)} \right] = 9,35 \text{ g}$$

Etilcelulose:

$$m_{Etil} = 30 \left[ \frac{5 * 20}{80 \left( \frac{84}{4,506} + \frac{16}{8,57} \right) + 20 \left( \frac{90}{1,14} + \frac{5}{1,13} + \frac{5}{0,786} \right)} \right] = 0,730 \text{ g}$$

Álcool isopropílico:

$$m_{Iso} = 30 \left[ \frac{90 * 20}{80 \left( \frac{84}{4,506} + \frac{16}{8,57} \right) + 20 \left( \frac{90}{1,14} + \frac{5}{1,13} + \frac{5}{0,786} \right)} \right] = 13,148 \text{ g}$$

Polietilenoglicol:

$$m_{Ti} = 30 \left[ \frac{5 * 20}{80 \left( \frac{84}{4,506} + \frac{16}{8,57} \right) + 20 \left( \frac{90}{1,14} + \frac{5}{1,13} + \frac{5}{0,786} \right)} \right] = 0,730 \text{ g}$$

## APENDICE B - MÉTODO DO PICNOMETRO

Este método consiste em determinar a densidade relativa de sólidos, utilizando um instrumento conhecido como picnômetro. Como pode ser observado, este método utiliza um recipiente de vidro com fundo chato acompanhando de uma rolha de vidro. Para este estudo utilizou-se um picnômetro de 100 ml e uma balança analítica com precisão de 0,1 mg, conforme Figura 44.

Figura 44 - Balança e picnômetros utilizados



Fonte: Autor, 2022.

Para determinar a densidade ( $d$ ) dos corpos de prova, utilizou-se a Equação 3, que faz uma relação entre a massa do volume da amostra e a massa de mesmo volume de água, a uma mesma temperatura.

$$d = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{massa da água}} = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 - A_1) - (A_3 - A_2)} \quad (3)$$

Assumindo que:

A<sub>1</sub>: massa do picnômetro (*g*);

A<sub>2</sub>: massa do picnômetro + amostra (*g*);

A<sub>3</sub>: massa do picnômetro + amostra + água destilada (*g*);

A<sub>4</sub>: massa do picnômetro + água destilada (*g*).

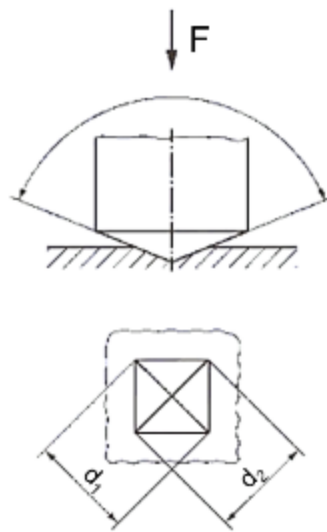
Este procedimento pode ser realizado conforme o desenvolvimento das etapas abaixo, lembrando sempre de realizar as pesagens com a rolha devidamente inserida no picnômetro:

- Etapa 1 - pesagem do picnômetro vazio (A<sub>1</sub>): realizar a limpeza do picnômetro, eliminando sujeiras e líquidos, tanto no seu interior quanto na parte externa.
- Etapa 2 - pesagem do picnômetro + amostra (A<sub>2</sub>): adicionar a amostra no interior do picnômetro, tampar com a rolha e realizar a pesagem.
- Etapa 3 - pesagem do picnômetro + amostra + água destilada (A<sub>3</sub>): inserir a água destilada e a amostra no interior do picnômetro.
- Etapa 4 - pesagem do picnômetro + água destilada (A<sub>4</sub>): encher completamente o picnômetro com água destilada até transbordar e fechar ele com a rolha de vidro, secando toda a água presente na superfície externa.

## APÊNDICE C - ENSAIO DE DUREZA VICKERS

A dureza dos corpos de prova foi definida utilizando como base os parâmetros abordados na norma NBR ISO 6507 - 1, referente ao ensaio de dureza Vickers de materiais metálicos. Este ensaio consiste em pressionar um penetrador de diamante, com formato de pirâmide reta de base quadrada, sobre a superfície do corpo de prova. Um esquema ilustrado deste ensaio pode ser observado na Figura 45.

Figura 45 - Princípio de ensaio e geometria do penetrador



Fonte: Autor, 2022.

A dureza Vickers é definida em função da utilização da Equação 4, que leva em consideração a força aplicada ( $F$ ) na superfície do corpo de prova, assim como a média aritmética, em milímetros, dos dois comprimentos diagonais,  $d_1$  e  $d_2$ .

$$HV = 0,1891 * \left[ \frac{F}{(d_1 * d_2)} \right] \quad (4)$$

De acordo com a norma, os ensaios realizados para esta dissertação se classificam como “Ensaio de dureza Vickers com força baixa”, com faixas de força variando entre  $1,961 \text{ N} < F < 49,03 \text{ N}$ . Conforme indicado na norma, o ensaio foi realizado em uma superfície lisa e plana, sendo a superfície da amostra devidamente lixada e polida, onde a força aplicada foi de 4,903 Newton, durante 10 segundos.