

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

Gabriela Emanuelle Valeriano Soares de Souza

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
TITÂNIO-GRAFENO A PARTIR DE PASTAS PARA IMPRESSÃO 3D POR
EXTRUSÃO**

Santa Maria, RS
2023

Gabriela Emanuelle Valeriano Soares de Souza

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE TITÂNIO-GRAFENO A PARTIR DE PASTAS PARA IMPRESSÃO 3D POR EXTRUSÃO

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

Orientadora: Prof.^a Natália de Freitas Daudt

Santa Maria, RS
2023

Gabriela Emanuelle Valeriano Soares de Souza

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO-GRAFENO A PARTIR DE PASTAS PARA IMPRESSÃO 3D POR EXTRUSÃO

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

Aprovado em 21 de dezembro de 2023:

Natália de Freitas Daudt, Dra. (UFSM)
(Presidenta/Orientadora)

Fernanda Signor, Me. (UFSM)

Luis Fernando Nicolini, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2023

DEDICATÓRIA

Ao Sr. Sete Encruzilhadas, sem o senhor eu não estaria aqui!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Natália de Freitas Daudt, por todo o apoio, pelo conhecimento adquirido e principalmente pela paciência nesta jornada;

Agradeço ao Grupo de Tecnologia e Mecânica dos Materiais e a seus integrantes por todo o auxílio durante as pesquisas e a conclusão deste trabalho;

Agradeço aos meus amigos, Leonardo, Erick, Érica, Liandra, Renata, Izabeli e Gustavo, por tudo o que me ensinaram e por todo o conforto que me trouxeram durante esta jornada;

Agradeço aos meus irmãos, Isabela e Emmanuel, por todo o apoio e incentivo à mim prestados;

Agradeço ao meu pai por tudo o que ensinou e por sempre mostrar o seu amor por mim;

Agradeço à minha mãe por tudo o que sou hoje, sem ela não saberia chegar até aqui;

Por fim, agradeço à Deus e aos Nkisis por minha vida e por toda a proteção que eles me trouxeram durante os anos afastada de casa.

RESUMO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE TITÂNIO-GRAFENO A PARTIR DE PASTAS PARA IMPRESSÃO 3D POR EXTRUSÃO

AUTORA: Gabriela Emanuelle Valeriano Soares de Souza
Orientadora: Natália de Freitas Daudt

A Manufatura Aditiva (MA), também conhecida como impressão 3D, representa uma tecnologia revolucionária que tem alterado significativamente a paisagem industrial ao longo dos anos e exerce um impacto transformador em vários setores, proporcionando uma abordagem flexível e inovadora para a produção de peças e produtos de geometrias complexas. Um dos processos possíveis para fabricação de metais é a impressão 3D por extrusão de pastas. O processo é derivado da técnica de impressão de cerâmicas por extrusão de pastas. Essa técnica utiliza uma pasta composta de uma mistura de pós metálicos e aglutinantes. Essa pasta é impressa por meio do processo de extrusão, resultando em uma peça verde que posteriormente é sinterizada. O êxito da impressão 3D por extrusão de pastas está condicionado às propriedades de escoamento da pasta, à resistência da peça verde e ao procedimento de sinterização. Esse processo de MA é promissor para a fabricação de compósitos de matriz metálica. Dentre os compósitos de matriz metálicas, destaca-se os compósitos de titânio-grafeno. Os compósitos de titânio-grafeno, os quais representam uma classe avançada de materiais que combinam as propriedades excepcionais do titânio e do grafeno. Essa combinação oferece vantagens notáveis em termos de resistência mecânica, leveza, condutividade elétrica e resistência à corrosão, tornando esses materiais promissores para uma variedade de aplicações. Neste estudo, a MA de compósitos de titânio-grafeno foi realizada através da compactação de pastas metálicas seguidas de sinterização. Para isso, foram produzidas três composições de pastas de titânio e titânio-grafeno utilizando o álcool polivinílico (PVA) como aglutinante. Amostras verdes foram produzidas a partir da compactação à frio de pastas para extrusão 3D e em seguida submetidas a extração térmica do ligante e sinterização. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto as propriedades microestruturais, mecânicas e porosidade. Os resultados obtidos nas amostras fabricadas por compactação à frio de pastas de titânio-grafeno indicaram que a adição de grafeno melhora a dureza. Com a adição de 0,3% em massa de grafeno, foi alcançado um aumento de mais de 71% na microdureza e mais de 17% no módulo de elasticidade. A adição de 0,5% de grafeno apresentou um efeito fragilizador reduzindo a resistência à compressão e microdureza devido aos valores de porosidade mais elevados. Os resultados obtidos, indicam que o grafeno pode ser eficientemente utilizado como reforço para ligas de titânio quando adicionado em uma proporção adequada.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva. Nano-compósito. Pastas. Extrusão. Titânio.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM-GRAPHENE COMPOSITES FROM PASTES FOR EXTRUSION 3D PRINTING.

AUTHOR: Gabriela Emanuelle Valeriano Soares de Souza

ADVISOR: Natália de Freitas Daudt

Additive Manufacturing (AM), also known as 3D printing, represents a revolutionary technology that has significantly altered the industrial landscape over the years and has a transformative impact on various sectors. It provides a flexible and innovative approach to the production of parts and products with complex geometries. One of the possible processes for metal manufacturing is 3D printing by paste extrusion. The process is derived from the technique of ceramic printing by paste extrusion. This technique involves using a paste composed of a mixture of metal powders and binders. The paste is then printed using the extrusion process, resulting in a green part that undergoes subsequent sintering. The success of 3D printing by paste extrusion is contingent upon the flow properties of the paste, the strength of the green component, and the sintering procedure. This AM process holds promise for the manufacturing of metal matrix composites. Among metal matrix composites, titanium-graphene composites stand out. Titanium-graphene composites represent an advanced class of materials that combine the exceptional properties of titanium and graphene. This combination offers notable advantages in terms of mechanical strength, lightness, electrical conductivity, and corrosion resistance, making these materials promising for a variety of applications. In this study, AM of titanium-graphene composites was carried out through the compaction of metal pastes followed by sintering. Three compositions of titanium and titanium-graphene pastes were produced using polyvinyl alcohol (PVA) as a binder. Green samples were produced by cold compaction of pastes for 3D extrusion and then subjected to thermal binder extraction and sintering. The sintered samples were characterized for microstructural, mechanical, and porosity properties. The results obtained from samples manufactured by cold compaction of titanium-graphene pastes indicated that the addition of graphene improves hardness. With the addition of 0.3% by weight of graphene, an increase of over 71% in microhardness and over 17% in the modulus of elasticity was achieved. The addition of 0.5% graphene showed an embrittling effect, reducing compressive strength and microhardness due to higher porosity values. The results suggest that graphene can be efficiently used as a reinforcement for titanium alloys when added in an appropriate proportion.

Keywords: Additive Manufacturing. Nano-composite. Pastes. Extrusion. Titanium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Válvula do atuador de spoiler do A380 fabricado por Manufatura Aditiva. . .	13
Figura 2 – Quantidade crescente de documentos publicados por ano utilizando os termos "Metal Additive Manufacturing", "Titanium", "Graphene" e "Metal Matrix Composites".	15
Figura 3 – Nacele de aeronave.	18
Figura 4 – Figura esquemática de diferentes tipos de grafeno.	19
Figura 5 – Esquema simplificado do funcionamento da manufatura aditiva.	24
Figura 6 – Textura da pasta obtida.	29
Figura 7 – Molde cilíndrico de compactação de amostras.	30
Figura 8 – Forno sob condições de vácuo utilizado para sinterizar as amostras.	31
Figura 9 – <i>Bruker D8</i> utilizado para realizar o ensaio de difração de raios-X.	32
Figura 10 – Análise de porosidade pelo software ImageJ. (a) aplicação da ferramenta Treshold e (b) Poros após a aplicação da ferramenta.	33
Figura 11 – <i>HMV Shimadzu</i> utilizado para realizar o ensaio de microdureza Vickers. . .	34
Figura 12 – Máquina eletromecânica para realização do ensaio de compressão.	35
Figura 13 – Amostras sinterizadas de titânio e compósitos de titânio-grafeno.	36
Figura 14 – Amostra cortada a fim de visualizar boa sinterização.	36
Figura 15 – Amostras sinterizadas de titânio e compósitos de titânio-grafeno para realizar o ensaio de compressão.	37
Figura 16 – MEV das amostras. (a) Ti-CP, (b)Ti-0,3Gr e (c)Ti-0,5Gr	37
Figura 17 – Mapeamento por EDS das amostras. (a) Ti-0,3Gr e (b)Ti-0,5Gr	38
Figura 18 – DRX das amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.	39
Figura 19 – Microdureza Vickers HV das amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.	41
Figura 20 – Curvas de tensão-deformação das amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades mecânicas do titânio, ferro, níquel e alumínio.....	17
TABELA 2 – Composição da solução contendo o ligante.	28
TABELA 3 – Composição das pastas.....	29
TABELA 4 – Composição das pastas.....	38
TABELA 5 – Porosidade por imagem de MEV.	40
TABELA 6 – Dados do ensaio de compressão.....	42

LISTA DE SIGLAS

Ti-CP	Titânio Comercialmente Puro
Ti	Titânio
MA	Manufatura Aditiva
CAD	Design Assistido por Computador
CMMs	Compósitos de Matriz Metálica
Gr	Grafeno
APU	Unidade Auxiliar de Potência
STL	Estereolitografia
GNPs	Nanoplaquetas de Grafeno
PVA	Álcool Polivinílico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
DRX	Difração de Raios-X
PBF	Fusão de Leito em Pó
DED	Deposição de Energia Direcionada
BJ	Jato Aglutinante
ME	Extrusão de Metais
ZrB ²	Diboreto de Zircônio
SiC	Carbeto de Silício
Al ² O ³	Óxido de Alumínio
TiC	Carbeto de Titânio
TiB ²	Diboreto de Titânio
Si ³ N ⁴	Nitreto de Silício

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo geral	15
1.1.2	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	TITÂNIO	17
2.2	GRAFENO	19
2.3	COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA	20
2.3.1	Compósito de titânio-grafeno	21
2.4	MANUFATURA ADITIVA DE METAIS	23
2.4.1	Processos de MA indiretos	25
2.4.1.1	Jato Aglutinante	25
2.4.1.2	Extrusão de pastas metálicas	26
2.5	SINTERIZAÇÃO	27
3	METODOLOGIA	28
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	28
3.2	PREPARO DAS AMOSTRAS	28
3.3	COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.4	EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
3.5	CARACTERIZAÇÃO	31
3.5.1	Preparação metalográfica	31
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	32
3.7	ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	32
3.8	ENSAIO DE POROSIDADE	33
3.9	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS	33
3.10	ENSAIO DE COMPRESSÃO	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	SINTERIZAÇÃO	36
4.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	37
4.2.1	Ensaio de difração de raios-X	39
4.2.2	Porosidade	40
4.3	ENSAIOS MECÂNICOS	40
4.3.1	Microdureza Vickers	40
4.3.2	Ensaio de compressão	41
5	CONCLUSÃO	43
5.1	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	43

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 45

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva é definida pela capacidade de fabricar objetos por meio da adição de material, camada por camada, a partir de um modelo 3D, normalmente obtido por meio de um sistema CAD (Computer-Aided Design) (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). No decorrer dos anos a procura pelas tecnologias de manufatura aditiva está sendo cada vez maior, pois através dela, é possível desenvolver geometrias mais complexas com uma melhor utilização de matéria-prima. Dessa forma, em função do impacto gerado na indústria da manufatura, o surgimento da MA tem sido considerado um marco no campo de processos de fabricação.

Com o surgimento de novas técnicas de manufatura aditiva, a incorporação de metais como matéria-prima se tornou possível, representando uma revolução na indústria e abrindo caminho para inúmeras possibilidades (GOMES; WILTGEN, 2020). A utilização da MA oferece diversas vantagens em relação aos processos tradicionais de fabricação, tais como usinagem, forjamento, fundição, estampagem e soldagem. Estas vantagens incluem a produção de geometrias mais complexas a redução de custos de produção, o aumento da eficiência na produção e a diminuição de prazos de entrega. Além disso, a capacidade de fabricar peças conforme a demanda contribui para a redução do tempo de espera por componentes críticos de reposição. Entretanto, apresenta desvantagens que abrangem limitações de velocidade, tamanho, propriedades dos materiais, acabamento superficial e complexidade de projeto.

Dentre os processos de MA de metais, destaca-se a impressão 3D por extrusão de pastas (WONG; HERNANDEZ, 2012). Essa tecnologia permite a utilização de uma variedade de materiais metálicos com diferentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Esta técnica é capaz de fabricar peças com geometrias complexas, permitindo adicionar material apenas onde é necessário, reduzindo o desperdício e otimizando o uso de material, tornando o processo mais econômico e prolongando a vida útil do produto final. Além disso, pelo processo ser realizado em ambientes controlados, oferece a capacidade de controlar precisamente a microestrutura do material, permitindo ajustes específicos nas propriedades das peças fabricadas (DURAKOVIC, 2018). Essas vantagens fazem da impressão 3D por extrusão de pastas uma técnica atraente para diversas aplicações industriais, incluindo a fabricação de peças de alto desempenho e personalizadas.

O titânio é um metal conhecido por suas propriedades excepcionais, tornando-o um material valioso em diversas aplicações industriais (VEIGA; DAVIM; LOUREIRO, 2012). É um metal leve, aproximadamente 45% mais leve que o aço, mas ao mesmo tempo possui uma resistência a tração (200 MPa-1370 MPa), que comparada ao aço (400 MPa - 1100 MPa) se torna impressionante. O titânio é um material altamente resistente à corrosão, mesmo em ambientes agressivos, possui um alto ponto de fusão e resistência a altas

pressões, o que mantém sua integridade estrutural e mecânica em condições de altas temperaturas e pressões. Além disso, exibe uma resistência significativa à fadiga, o que é crucial em aplicações sujeitas a cargas cíclicas. Essas características fazem do titânio um material extremamente valioso em uma variedade de setores industriais, principalmente o setor aeroespacial.

O titânio é uma das matérias-primas mais utilizadas na indústria da manufatura aditiva voltado para o setor aeroespacial, principalmente em peças que não são tão exigidas estruturalmente (GOMES; WILTGEN, 2020). Dentro do setor aeroespacial, destacam-se duas empresas grandes que vem investindo constantemente para que haja um aumento na fabricação de componentes pela MA, a *Airbus* e a *General Electric* (GE).

A (Figura 1) mostra uma válvula do atuador de *spoiler* do A380 em titânio desenvolvida pela *Liebherr Aerospace*, que em comparação aos métodos de manufatura convencionais, obtiveram uma redução de 35% do peso do componente.

Figura 1 – Válvula do atuador de spoiler do A380 fabricado por Manufatura Aditiva.



Fonte: Adaptado de Gomes e Wiltgen (2020).

O grafeno é uma forma bidimensional do carbono, consistindo em uma única camada de átomos dispostos em uma estrutura hexagonal semelhante à de uma colmeia. Esse material tem recebido uma atenção crescente devido às suas propriedades únicas e versáteis, abrindo portas para avanços inovadores em diversas áreas da ciência e tecnologia (NGUYEN; NGUYEN, 2016). O grafeno exibe uma condutividade elétrica notável, superando os melhores condutores conhecidos. Também possui uma condutividade térmica extraordinária, além de ser resistente e leve. Apesar de sua fina estrutura, é um material forte, com uma resistência à tração de 130 GPa e um módulo de elasticidade de 1 TPa, quando comparado ao aço que exibe um módulo de elasticidade de 190-230 GPa e uma resistência à tração de 200-800 MPa. Essas propriedades tornam o grafeno um material robusto e durável. Além disso, o grafeno é flexível e pode ser dobrado ou esticado sem perder suas propriedades fundamentais. Essas propriedades únicas fazem do

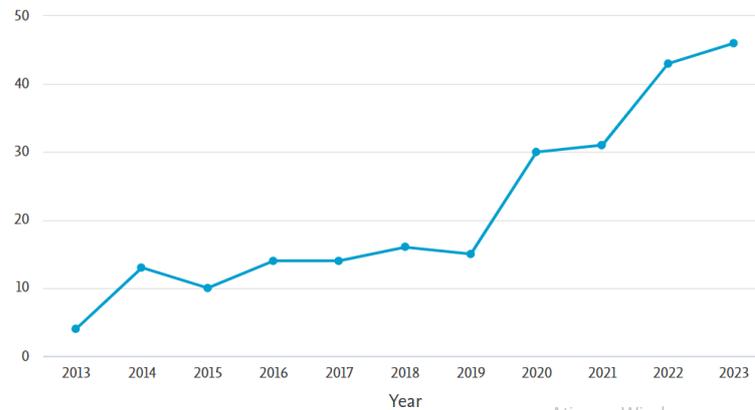
grafeno um material versátil e com um vasto potencial de aplicação. O contínuo avanço na pesquisa sobre o grafeno está desencadeando uma revolução tecnológica e científica com impactos significativos em muitos campos (TIWARI et al., 2020). Um dos campos de pesquisa relacionado ao grafeno é a sua aplicação como reforço em compósitos de matriz de metálica (CMMs).

Segundo Dong et al. (2019) a combinação de grafeno como material de reforço em compósitos de matriz de titânio representa uma abordagem inovadora. Quando o grafeno é integrado à matriz de titânio, cria-se um compósito avançado com características melhoradas. Ao ser incorporado ao titânio ocorre um aumento da resistência à tração e rigidez. A combinação de grafeno e titânio em compósitos oferece a vantagem de propriedades multifuncionais, permitindo que o material atenda a uma variedade de requisitos, desde estruturais até funcionais e elétricos.

A produção de compósitos de titânio-grafeno por manufatura aditiva oferece várias vantagens em comparação com processos convencionais como forjamento e moldagem por injeção (NASEER et al., 2019a). A MA possibilita a integração de componentes funcionais diretamente durante o processo de fabricação. Isso é relevante ao produzir compósitos de titânio-grafeno, permitindo a incorporação eficiente de características específicas à peça final. A produção de compósitos de titânio-grafeno através da MA oferece flexibilidade, eficiência e capacidade de personalização que são fundamentais em aplicações de materiais avançados, proporcionando benefícios significativos em termos de desempenho, custo e tempo, especialmente em aplicações aeroespaciais e automotivas. Dessa maneira, a fabricação de compósitos de matriz metálica reforçados com grafeno através da tecnologia de manufatura aditiva é uma grande aposta para impulsionar estudos e aplicações para esses materiais.

Para compreender a relevância e delimitação dos materiais a serem investigados, foram examinados estudos disponíveis na Science Direct. A análise baseou-se na avaliação de artigos por meio de palavras-chave específicas, visando observar a importância e a tendência de crescimento desses termos. Os termos "*Metal Additive Manufacturing*", "*Titanium*", "*Graphene*" e "*Metal Matrix Composites*" foram utilizados para buscar artigos ao longo da última década. A (Figura 2) ilustra um aumento na quantidade de artigos relacionados a esses termos nos últimos 10 anos, indicando a relevância e atualidade desse campo de estudo que apesar de ser recente, vem avançando.

Figura 2 – Quantidade crescente de documentos publicados por ano utilizando os termos "Metal Additive Manufacturing", "Titanium", "Graphene" e "Metal Matrix Composites".



Adaptado de Scopus (2023).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a viabilidade de fabricação de compósitos de titânio-grafeno a partir de pastas para manufatura aditiva por extrusão 3D e, por fim, realizar uma análise das propriedades obtidas nesse compósito.

1.1.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de cumprir o objetivo principal deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Produzir pastas de titânio puro e titânio-grafeno com características adequadas para impressão 3D por extrusão;
- Produzir peças por compactação das pastas para impressão 3D por extrusão;
- Investigar a sinterabilidade dos compósitos de titânio-grafeno e titânio puro produzidos a partir da compactação das pastas para impressão 3D por extrusão;
- Investigar o efeito da composição das pastas nas propriedades dos materiais fabricados;

- Realizar análises microestruturais e ensaios mecânicos nos componentes fabricados;
- Analisar a influência do grafeno na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos compósitos de titânio-grafeno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO

O titânio (Ti), classificado como o quarto elemento metálico mais prevalente na crosta terrestre, sucede em abundância apenas o alumínio, o ferro e o magnésio. A descoberta do titânio é creditada ao cientista Willian Gregor, no ano de 1791, durante experimentos que envolviam a manipulação da ilmenita, um mineral composto principalmente por óxido de ferro e titânio (FeTiO_3), com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. Através destes procedimentos experimentais, Gregor isolou um composto insolúvel de cor marrom, posteriormente identificado como um óxido de titânio (BALTAR et al., 2008). Atualmente, as principais fontes minerais utilizadas para a extração de titânio são a ilmenita e o rutilo (TiO_2). Estes minerais passam por um processo complexo de extração que compreende desde a separação do titânio dos minerais brutos até a obtenção de ligas de titânio e produtos finais, os quais encontram aplicação em diversas indústrias devido às suas propriedades físicas e químicas superiores (LUTJERING; WILLIAMS, 2007).

Quando se estabelece uma comparação entre o titânio e metais convencionais como ferro, níquel e alumínio, evidencia-se que o titânio demonstra uma relação mais significativa entre resistência e densidade (Tabela 1). Essa característica confere-lhe propriedades mecânicas superiores, tornando-o um material de interesse em diversas aplicações industriais e de engenharia. No entanto, apesar dessas vantagens, o alto custo de produção e processamento do titânio limita sua utilização em larga escala, tornando-o menos acessível e restringindo seu emprego a aplicações especializadas e específicas (LUTJERING; WILLIAMS, 2007). Apesar disso, tem sido utilizado em inúmeros tipos de aplicações desde a descoberta do Processo Kroll tornar a obtenção deste material a partir de minérios uma possibilidade comercial em 1936 devido as suas ótimas propriedades mecânicas (BRUNETTE et al., 2001).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do titânio, ferro, níquel e alumínio.

	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura de Fusão (°C)	1670	1538	1455	660
Módulo de elasticidade (GPa)	115	215	200	72
Dureza (MPa)	800-3400	608	640	167
Densidade (g/cm^3)	4,5	7,9	8,9	2,7
Resistência à corrosão	Muito alta	Baixa	Média	Alta
Reatividade com oxigênio	Muito alta	Baixa	Baixa	Alta

Fonte: Adaptado de Lutjering e Williams (2007).

Devido a alta reatividade do titânio com o oxigênio, ocorre a formação imediata de uma camada de óxido estável e aderente quando o titânio é exposto ao ar. Esta camada resulta na superior resistência à corrosão do titânio em diversos ambientes adversos, sobretudo quando comparado ao ferro que possui baixa resistência à corrosão (LUTJERING; WILLIAMS, 2007).

De acordo com Lutjering e Williams (2007), a superioridade na temperatura de fusão do titânio (1670 °C) em comparação com o alumínio (660 °C), seu principal concorrente em aplicações estruturais de baixo peso, confere ao titânio uma vantagem distintiva, particularmente em temperaturas de operação acima de aproximadamente 150 °C. Esta característica confere ao titânio uma notável capacidade de preservar sua estabilidade estrutural e resistência mecânica em ambientes de alta temperatura. Assim, em contextos que demandam resistência estrutural em temperaturas superiores, o titânio se revela como uma boa opção, pois mantém sua integridade e desempenho estrutural em ambientes térmicos desafiadores.

O titânio é extensivamente empregado em aplicações aeroespaciais devido à sua elevada resistência a altas temperaturas, como, por exemplo, nas naceles de aeronaves (Figura 3) e na unidade auxiliar de potência (APU) (BOYER, 1996).

Figura 3 – Nacele de aeronave.



Fonte: Adaptado de Sean Broderick (2021).

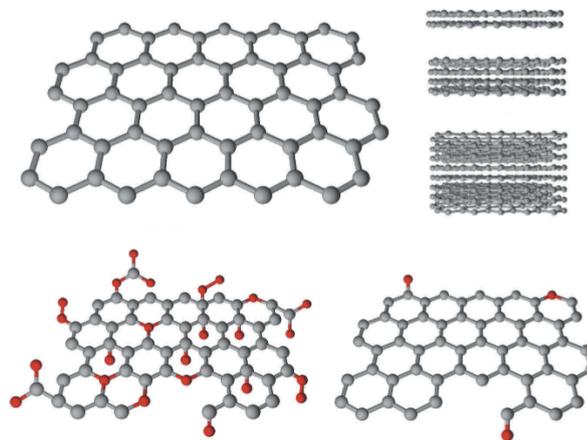
Além disso, sua aplicação é comum em sistemas antigeados para as asas em estruturas aeronáuticas. Destaca-se ainda o uso significativo do titânio em trens de pouso, onde sua resistência e densidade são cruciais para suportar as cargas aplicadas (BOYER, 1996).

2.2 GRAFENO

O grafeno (Gr) consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p e tornando o grafeno um material utilizável em várias aplicações. A estrutura única do Gr oferece várias propriedades superiores, tais como alta condutividade elétrica (80×10^6 S/m), boa resistência mecânica (até 130 GPa), excelente módulo de elasticidade (1 TPa), flexibilidade inerente e grande área superficial específica (SUN; WU; SHI, 2011).

Os elétrons em uma única camada de grafeno comportam-se como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade muito alta. O Gr é o material mais fino já conhecido, além de ter a maior resistência mecânica já medida até os dias atuais (CHEN; TANG; LI, 2010; WEI; KIVIOJA, 2013). Esses atributos conferem ao grafeno uma resistência 100 vezes superior à do aço. Além disso, a condutividade térmica do grafeno é estimada em cerca de (5×10^3 W/mK), tornando-a 10 vezes mais elevada que a do cobre (401 W/mK) (MBAYACHI et al., 2021). A elevada condutividade térmica do grafeno permite o uso deste para gerenciamento térmico em várias aplicações. A área superficial do Gr é de aproximadamente $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, maior que a área superficial do grafite. A (Figura 4) mostra a estrutura molecular de alguns tipos de grafeno, em que, as esferas cinzas representam átomos de carbono, enquanto as esferas vermelhas correspondem a grupos funcionais como OH, -COH, -COOH.

Figura 4 – Figura esquemática de diferentes tipos de grafeno.



Fonte: Adaptado de Naseer et al. (2019b).

Desde sua descoberta em 2004, o grafeno tem despertado grande interesse em várias aplicações, como transistores, células fotovoltaicas, purificação de água, sensores, baterias e supercapacitores. O progresso na comercialização de nanomateriais à base de grafeno é promissor, com pesquisas inovadoras em institutos globais para aprimorar os métodos de crescimento do grafeno visando à produção em larga escala (MBAYACHI et

al., 2021).

De acordo com Mbayachi et al. (2021), o desenvolvimento foca na aplicação do grafeno em dispositivos eletrônicos devido à alta demanda. A pesquisa futura visa sua utilização em displays flexíveis ultraleves, smartphones com telas transparentes sensíveis ao toque, biossensores médicos, nanorrobôs e cabos leves para aeronaves e satélites.

2.3 COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Os Compósitos de Matriz Metálica (CMMs) constituem uma categoria de materiais cujo propósito é integrar as propriedades de elevada resistência e rigidez, características de cerâmicas, com a tolerância a danos e tenacidade proporcionadas por uma matriz metálica. Esses materiais podem ser adicionalmente aprimorados para incorporar melhorias na resistência ao desgaste e na capacidade de desempenho em condições de elevada temperatura (GODFREY; GOODWIN; WARD-CLOSE., 2000).

Ao longo dos anos os estudos relacionados a CMMs vem aumentando cada dia mais, devido a otimização das propriedades dos materiais em consequência do seu processo de combinação de dois ou mais componentes. Há anos vem sendo desenvolvidas técnicas de fabricação para esses materiais, de modo que possam substituir as ligas já existentes, afim de atender as novas demandas tecnológicas (MORTENSEN; LLORCA., 2010). A fabricação dos compósitos implica na combinação de dois ou mais materiais diferentes (matriz e reforço). Essa combinação forma um novo material capaz de desempenhar melhores propriedades mecânicas, dando origem a uma nova geração de materiais.

Os compósitos são classificados de acordo com o material utilizado como matriz que envolve o reforço. O material matriz é chamado de fase contínua, já o reforço é chamado de fase dispersa. As propriedades finais dos compósitos dependem das propriedades do material da fase contínua e da geometria da fase dispersa. A fase matriz pode ser um polímero, um metal ou um cerâmico. A fase dispersa ou reforço normalmente apresenta uma maior rigidez e robustez que a matriz para que aconteça uma boa sinergia entre as duas fases (IBRAHIM; MOHAMED; LAVERNIA, 1991).

As matrizes metálicas apresentam limitações quanto a temperatura, entretanto, isto é resolvido com a aplicação de revestimentos superficiais de proteção ao reforço que envolve a aplicação de revestimentos na superfície da matriz metálica para protegê-la contra condições adversas, como altas temperaturas, corrosão, abrasão, entre outros. Esses revestimentos podem ser feitos de materiais que resistem melhor a ambientes agressivos, ou ainda, pela alteração da liga ou metal (HIHARA; LATANISION, 1994).

A maioria dos metais podem ser usados como matrizes, pois trazem ótimos benefícios para o compósito final, todavia, apenas metais com baixa densidade como o alumínio, o titânio e o magnésio apresentam propriedades relevantes para aplicações no setor aero-

espacial (GODFREY; GOODWIN; WARD-CLOSE., 2000).

Inicialmente desenvolvidos para aplicações aeroespaciais, os CMMs enfrentam desafios nos métodos de fabricação tradicional devido à baixa ductilidade. Os avanços na Manufatura Aditiva tornam-se uma rota promissora para fabricar materiais menos dúcteis, especialmente em geometrias complexas, eliminando a necessidade de conformação ou usinagem, o que impulsiona sua aplicação em setores mais amplos, como a indústria automotiva. Nessas áreas, a demanda por materiais que ofereçam uma combinação de alta resistência e rigidez, juntamente com baixa densidade e efetiva resistência ao desgaste, tem impulsionado a pesquisa e a implementação dos CMMs (GODFREY; GOODWIN; WARD-CLOSE., 2000).

Atualmente, muitos compósitos de matrizes metálicas estão em desenvolvimento e estudo constante, principalmente utilizando a liga de alumínio como matriz (VENTURA, 2009). Os compósitos de matriz metálica têm a capacidade de reduzir vibrações, uma característica de grande importância no setor aeroespacial, especialmente ao longo de toda a operação de aeronaves e foguetes.

Dessa forma, a fim de suprir a necessidade de materiais leves e de alta resistência nas estruturas aeroespaciais, este trabalho visa a fabricação de um compósito utilizando matriz metálica. O metal proposto por é o titânio, devido as ótimas propriedades como baixa densidade, boa resistência mecânica à tração e excelente resistência à corrosão, além de sua abundante aplicação no setor aeroespacial. Além disso o titânio possui baixa rigidez (baixo módulo de elasticidade) que para algumas aplicações no setor aeroespacial é um limitante. O reforço utilizado na matriz será o grafeno devido a sua rigidez, robustez, condutividade elétrica e térmica e leveza que agregado ao titânio trará propriedades ainda melhores. O principal resultado esperado do compósito de titânio-grafeno é o aumento da rigidez do titânio, visando atender às exigências das aplicações aeroespaciais, pois essa indústria está sempre em busca dos materiais que ofereçam grandes benefícios nas propriedades de redução de peso e custo, além do aumento na segurança e desempenho.

2.3.1 Compósito de titânio-grafeno

Componentes que utilizam o Ti como base, usualmente são fabricados por técnicas convencionais como conformação mecânica, fundição e metalurgia do pó. Além disso, possui necessidade de processos de pós-fabricação, como tratamentos térmicos e de superfície para melhorar as propriedades mecânicas, além de usinagem para obtenção da forma e dimensão desejada para o produto final. A baixa ductilidade do titânio é uma característica que pode apresentar desafios nos processos de fabricação convencionais. Os desafios na fundição e conformação do titânio contribuem para os custos elevados nos processos de fabricação, como o desgaste das ferramentas de corte convencionais, além

de elevadas tensões de conformação para moldá-lo em peças desejadas, o que pode exigir equipamentos mais robustos e processos mais complexos. Dessa forma, as abordagens tradicionais de fabricação normalmente envolvem gastos consideráveis de material, energia e tempo para fabricar peças de qualidade e isso torna a fabricação de materiais à base de Ti muito cara (SINGH et al., 2020).

Nos últimos anos, a manufatura aditiva de metal tem sido aplicada para uma variedade de materiais à base de Ti, principalmente em aplicações biomédicas e aeroespaciais. Na indústria aeroespacial, a impressão 3D de peças metálicas complexas pode oferecer vantagens significativas em termos de peso, desempenho e eficiência (FEREIDUNI; GHASEMI; ELBESTAWI, 2020). De acordo com Attarilar et al. (2021), na área biomédica, a capacidade de criar implantes personalizados e dispositivos médicos adaptados às características específicas do paciente é uma aplicação valiosa.

Na última década, pesquisadores têm dedicado consideráveis esforços à fabricação de compósitos de titânio reforçados com algumas cerâmicas, como ZrB_2 , SiC, Al_2O_3 , TiC, TiB_2 , Si_3N_4 , entre outras. Contudo, as partículas cerâmicas empregadas até o momento não demonstraram serem suficientes para conferir as propriedades desejadas. Desta forma, torna-se imperativo explorar novas abordagens visando aprimorar as características dos compósitos de titânio. Segundo Gurbuz, Mutuk e Uyan (2021), nos últimos anos as nanoplaquetas de grafeno (GNPs) têm emergido como uma escolha proeminente em aplicações de materiais avançados, destacando-se pelo seu desempenho superior em termos mecânicos, elétricos, térmicos e tribológicos.

Recentemente, o grafeno tem sido escolhido como elemento de fortalecimento em matrizes metálicas, notadamente em ligas de alumínio e magnésio, com o propósito de aprimorar as propriedades de compósitos. Entretanto, a quantidade de compósitos de titânio associados ao grafeno é restrita, especialmente no que diz respeito às propriedades mecânicas, de desgaste e, em particular, as características térmicas dos compósitos de titânio-grafeno.

Nos estudos de Mu et al. (2018), o uso de grafeno na matriz de Ti resultou em um aumento de 96% na nanodureza e um aumento de 16% no módulo de elasticidade. Nos estudos de Song et al. (2016), foi relatado um aumento de quase 54% na resistência à tração para 0,1% em peso de Gr. De acordo com Mu et al. (2017), compostos de Ti reforçados com grafeno apresentaram um aumento na resistência, chegando a 915 MPa. Além disso, Mutuk e Gurbuz (2017), comprovaram que a temperatura ideal de sinterização, para um tempo de 120 minutos e uma porcentagem de 0,15% em peso de grafeno, seria de 1150 °C. Para a mesma porcentagem em peso de grafeno, foi observado aumento significativo na tração (613 MPa), resistência à compressão (845 MPa), taxa de desgaste ($2,86 \times 10^{-5}$ mm³ Nm para 10 Nm) e perda de massa (0,6 mg para 10 N) (GURBUZ; MUTUK; UYAN, 2021).

2.4 MANUFATURA ADITIVA DE METAIS

De acordo com a ISO/ASTM 52900:2021 a manufatura aditiva ou impressão 3D, como é comumente chamada, é um processo de fabricação por meio da adição de material camada por camada, baseado em modelos de geometria tridimensional usando design assistido por computador (CAD), sem as restrições dos processos de fabricação convencionais, como a usinagem.

A primeira forma de fabricação do processo camada por camada de um objeto tridimensional usando CAD foi a prototipagem rápida. Contudo, a expressão prototipagem rápida demonstra inadequação ao descrever eficientemente as aplicações mais recentes da tecnologia (WONG; HERNANDEZ, 2012). A MA se tornou mais conhecida com a criação da estereolitografia (SLA) por Charles Hull em 1984. A fundação da empresa 3D Systems Inc por Hull foi um marco significativo ao ser a pioneira na transformação da tecnologia de manufatura aditiva em uma realidade comercial.

O princípio básico da tecnologia MA é que um modelo, gerado inicialmente usando um sistema tridimensional de CAD, pode ser fabricado diretamente, sem a necessidade de planejamento do processo (KUMAR; PRASAD, 2021). Embora isso não seja tão simples na realidade quanto parece à primeira vista, a tecnologia MA certamente simplifica significativamente o processo de produção de objetos tridimensionais complexos diretamente a partir de dados CAD (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). Em outras palavras, a MA permite *designs* sem as restrições dos processos tradicionais de fabricação, possibilitando um futuro de fabricação orientado pelo *designs*, permitindo a otimização de *designs* de montagem, reduzindo significativamente o número de peças e o peso final da montagem (LORES et al., 2019).

A essência do funcionamento da MA reside no método de construção das peças através da adição de material em camadas. Cada camada representa uma fina seção transversal da peça, originada dos dados CAD. No domínio físico, cada camada deve ter uma espessura finita, resultando na peça final como uma representação aproximada dos dados originais. Quanto mais fina for cada camada, mais próxima a peça final estará do original (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010). A (Figura 5) ilustra como é o processo de adição camada por camada.

Figura 5 – Esquema simplificado do funcionamento da manufatura aditiva.



Fonte: Araujo (2021).

Todo processo de desenvolvimento de produtos envolvendo uma máquina de MA requer uma determinada sequência de tarefas que geralmente seguem 8 etapas. Essas etapas geralmente são descritas como: conceituação e modelagem no CAD, conversão para formato de estereolitografia (STL), transferência e manipulação do arquivo STL, configuração da máquina, construção da peça, remoção e limpeza da peça, pós-processamento da peça e aplicação final.

De acordo com Gibson, Rosen e Stucker (2010), a sequência de etapas mencionada acima é geralmente aplicável a todas as tecnologias de MA. Haverá algumas variações dependendo da tecnologia utilizada e também no *designs* da peça específica.

Embora a manufatura aditiva tenha tido suas origens em materiais poliméricos, ao longo dos anos, observou-se um notável avanço no desenvolvimento de tecnologias de MA voltadas para metais (FRAZIER, 2014). Essas inovações foram integradas com sucesso em setores como o aeroespacial e médico, nos quais a demanda por alta capacidade de personalização e liberdade de design é essencial.

De acordo com a norma ASTM F2792-12a, existem sete tipos de processo de manufatura aditiva, entretanto as técnicas que realmente são aplicáveis a metais são quatro: fusão de leito em pó (PBF), deposição de energia direcionada (DED), jato aglutinante (BJ) e extrusão de metais (ME).

Essas quatro técnicas podem ser divididas em dois grupos: processos de MA diretos nos quais as peças são fabricadas em uma única operação, que envolve a deposição das camadas e consolidação das mesma por exemplo por feixe de elétron ou laser, onde a forma geométrica básica e as propriedades do material são alcançadas simultaneamente para o produto pretendido - PBF e DED - e processos de MA indiretos nos quais as peças são fabricadas em múltiplas operações, que envolve a impressão 3D do componente e pós processamento, normalmente debining e sinterização, para consolidação e obtenção das propriedades mecânicas - BJ e ME. Nas seções seguintes serão discutidos os processos de MA indiretos.

2.4.1 Processos de MA indiretos

2.4.1.1 Jato Aglutinante

O jato aglutinante, mais conhecido pelo termo em inglês *binder jetting*, foi desenvolvido no *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) no início da década de 1990. O método de jato aglutinante utiliza dois materiais principais: o material em pó e o aglutinante. O aglutinante é utilizado para unir o material em pó armazenado em uma cama de pó. Camadas do material são unidas ao estrategicamente jatear gotas do aglutinante sobre a cama de pó para formar o objeto desejado (LORES et al., 2019).

O processo de jato aglutinante compreende as seguintes etapas: impressão, cura do ligante, remoção do ligante, sinterização e infiltração. Inicialmente, um software de fatiamento segmenta o arquivo CAD 3D fornecido em arquivos 2D correspondentes à espessura da camada definida. Esses arquivos 2D são então empregados como entrada para a impressora.

A impressão por jato aglutinante começa espalhando uma camada fina de pó na cama de impressão. Em seguida, o cabeçote de impressão passa sobre a plataforma e deposita aglutinante apenas nos pontos relevantes com base nas informações do arquivo 2D, construindo assim a primeira camada. Quando a primeira camada é impressa, uma nova camada de pó é espalhada, e o ligante é impresso sobre ela. O processo de impressão é repetido camada por camada até que a peça esteja completa.

Ao contrário do processo de fusão de leito de pó que aplica laser ou feixe de elétrons para fundir pós metálicos, no processo de construção por jato de aglutinantes, não há fonte de calor envolvida, o que permite que o processo trabalhe com uma ampla gama de metais. No entanto, a falta de fusão local aumenta a possibilidade da presença de porosidade e dificulta atingir uma alta densidade.

Com o intuito de reduzir a porosidade, emprega-se o método de infiltração preenchendo os poros com materiais adicionais para atingir a densidade requerida na peça (MIRZABABAEI; PASEBANI, 2019). Na técnica de infiltração, o agente aglutinante é removido, criando uma peça altamente porosa. Posteriormente, essa peça é aquecida junto com um metal de baixo ponto de fusão, de modo que os espaços vazios são preenchidos por esse metal e, assim, obtém-se uma peça bimetálica. No método de sinterização, a peça é colocada em forno de alta temperatura, no qual o agente aglutinante é queimado e o metal é sinterizado, obtendo-se a peça com alta densidade (GOMES; WILTGEN, 2020).

2.4.1.2 Extrusão de pastas metálicas

A manufatura aditiva baseada em extrusão é um processo de fabricação no qual um material, geralmente na forma de um filamento, é extrudado e depositado em camadas sucessivas para construir um objeto tridimensional. No caso da extrusão de pastas, uma pasta carregada com partículas metálicas ou cerâmicas é utilizada como matéria prima no lugar do filamento.

O processo abrange etapas como modelagem geométrica, conversão, preparação, geração de trajetórias e fabricação autônoma. Inicialmente, um modelo tridimensional do objeto desejado é criado através de *software* CAD (*Computer-Aided Design*). Em seguida, ocorre a conversão do arquivo CAD para o formato STL (*Standard Tessellation Language*), que é importado para o *software* de manufatura assistida por computador. Nesse *software*, o modelo é fatiado em camadas horizontais e estruturas de suporte são adicionadas. Posteriormente, são geradas trajetórias para orientar o cabeçote de extrusão na deposição do material em cada camada. Em seguida, ocorre uma fabricação autônoma, o material é alimentado no bico extrusor, depositando-o camada por camada sobre a plataforma de construção.

O método de extrusão de pasta para material metálico e ou cerâmico comumente passam pelas seguintes etapas: preparação da pasta, impressão e deposição, *debinding* - ou extração do ligante - e sinterização. Inicialmente, um material composto por partículas metálicas ou cerâmicas e agentes ligantes orgânicos e solventes é homogeneizado para formar uma pasta que possa ser extrudada. A pasta é alimentada em um cilindro de extrusão. A extrusora deposita a pasta camada por camada até a formação da peça desejada. A peça extrudada é conhecida como peça verde, por ainda conter o agente ligante. A próxima etapa ocorre a remoção do agente ligante. O componente é aquecido em um processo chamado *debinding*, onde o ligante é gradualmente removido por meio de processos térmicos ou químicos. Por fim, a peça passa pelo processo de sinterização, onde as partículas do material se unem, eliminando os poros e fortalecendo a peça. Esse processo resulta na consolidação do material e na formação da peça final. É relevante destacar que as condições particulares inerentes a cada fase do processo, tais como temperatura e tempo de sinterização, exibem variações em função do material empregado e das propriedades almejadas para a peça resultante.

Em comparação com os métodos de manufatura aditiva que dependem de líquidos e pós, a abordagem baseada em extrusão é notavelmente simples de ser configurada. Como consequência, essa tecnologia tem sido adotada por uma variedade significativa de usuários, desde entusiastas até fabricantes em larga escala em diversos setores industriais (ALTPARMAK et al., 2022).

De acordo com Rane e Strano (2019), novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e adaptadas para o uso de metais através da produção de pastas metálicas para fabricação de peças por meio do processo de extrusão.

Nos estudos de Cañadilla et al. (2022) foram produzidos componentes de cobre de alta densidade, com 95% de densidade relativa, foram fabricados com sucesso usando a tecnologia de extrusão de material. Xu et al. (2023) utilizaram pó de aço inoxidável e polipropileno como ligante para produzir amostras metálicas. O desempenho das peças impressas atingiu uma densidade relativa de 95,78% e uma resistência à tração de 484 MPa após um processo de sinterização de 6 horas a 1280 °C.

Agrawal et al. (2019) produziram pastas contendo uma liga de Titânio-Níquel misturada com um gel à base de álcool, além de empregar a liga Ti-6Al-4V com um aglutinante de parafina. Eles investigaram a viabilidade do método de impressão utilizando impressoras poliméricas para a realização de impressões de materiais metálicos. Pastas altamente carregadas com pó de cobre foram estudadas por Danaci et al. (2018), para produção de estruturas de suporte em treliça para aplicações catalíticas.

2.5 SINTERIZAÇÃO

Sinterização pode ser definida como um processo físico que consiste na consolidação de pós soltos ou fracamente ligados a temperaturas elevadas, próximo da temperatura de fusão com ou sem pressão adicional (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007). Durante o processos de sinterização, um material particulado é convertido em um corpo sólido e compacto. No nível macroscópico, pode-se observar uma alteração nas propriedades mecânicas em que um material adquire uma certa resistência mecânica, uma alteração na geometria e no volume e um aumento da densidade aparente, devido a retratação volumétrica (ROJEK et al., 2017).

Conforme mencionado por Missiaen (2002), a sinterização é compreendida por três fases distintas. Na primeira fase, as partículas interagem entre si, formando pescoços de sinterização que reduzem a porosidade do material. Na segunda fase, observa-se um maior arredondamento dos poros, indicando uma intensificação na densificação do material. Na última fase, os poros assumem a forma de esferas fechadas e diminuem em tamanho, alcançando o máximo de densificação.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, serão apresentados os procedimentos experimentais, abordando os materiais empregados, suas respectivas proporções e o método de preparação das pastas destinadas à compactação das pastas. Posteriormente, serão discutidos o processo de sinterização e os ensaios executados.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O pó de titânio utilizado possui teor de pureza de 99,5% com formato irregular e tamanho de partícula inferior a $45 \mu\text{m}$, fornecido pela empresa *Alfa Aesar* e lote R18G010. O pó de grafeno também fornecido pela empresa *Alfa Aesar* é composto por agregados de nanoplaquetas de grafeno (GNPs), que são nanopartículas individuais compostas por pequenas folhas de grafeno sobrepostas. Já o álcool polivinílico (PVA) foi fabricado pela empresa ACS.

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, procedeu-se a preparação da solução contendo o agente ligante. O álcool polivinílico foi dissolvido em água destilada, seguindo as proporções de cada componente (Tabela 2).

Tabela 2 – Composição da solução contendo o ligante.

Componente	Proporção em massa (%)
Álcool polivinílico	Água destilada
2	98

Fonte: Fonte: Autora.

A homogeneização destes componentes foi realizada utilizando um agitador magnético a uma temperatura de 80°C , durante um período de 30 minutos, PVA se dissolvesse completamente na água destilada. Posteriormente, o ligante foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente.

O pó de grafeno, com proporções de 0,3% e 0,5%, foi incorporado ao titânio e homogeneizado em um moinho de bolas, QUIMIS Q298-2, durante um período de 5 horas. Após esse procedimento, os compósitos de Ti-xGr foram obtidos. Posteriormente, pó de

titânio e os compósitos de Ti-xGr adicionados à solução contendo o agente ligante para formação das pastas para impressão por extrusão 3D.

As proporções dos pós metálicos com o ligante foi definida de maneira experimental (Tabela 3) de acordo com cada amostra.

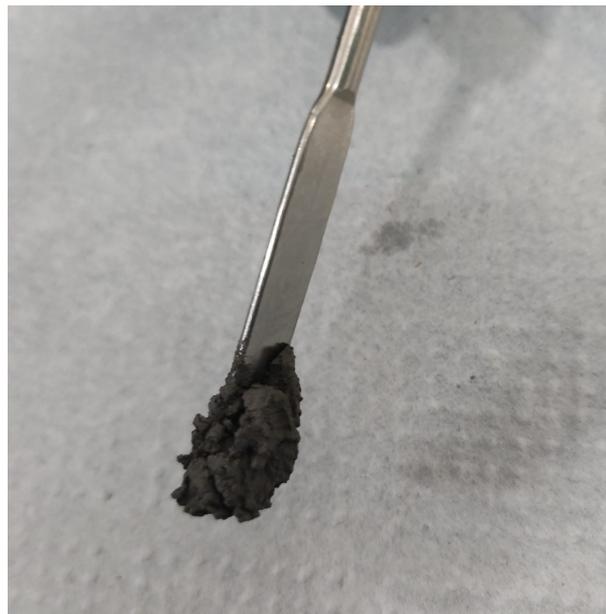
Tabela 3 – Composição das pastas.

Composição	Proporção em g (%)
Ti / PVA	80:20
Ti+0,3%Gr / PVA	80:20
Ti+0,5%Gr / PVA	80:20

Fonte: Fonte: Autora.

A combinação dos pós metálicos com o agente ligante resultou na obtenção das pastas desejadas (Figura 6).

Figura 6 – Textura da pasta obtida.



Fonte: Autora.

3.3 COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas foram produzidas por compactação a frio das pastas metálicas, a partir da deposição das mesmas em um molde cilíndrico de 9,5 mm de diâmetro (Figura 7). Em seguida foi aplicada uma pressão de 300 MPa por um período de 3 minutos a fim de obter amostras verdes de altura entre 11 e 14 mm.

Figura 7 – Molde cilíndrico de compactação de amostras.



Fonte: Autora.

Conforme apresentado (Figura 7), foi possível perceber que houve perda das pastas quando estas foram compactadas, acredita-se que isso ocorre devido separação da solução de ligante dos pós metálicos durante a aplicação da pressão.

3.4 EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de extração térmica ocorreu no mesmo ciclo que o processo de sinterização. As amostras foram aquecidas em um forno tubular sob condições de vácuo, (Figura 8), alcançando gradualmente a temperatura de 500 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. As amostras foram mantidas nessa temperatura por 60 minutos para a remoção de qualquer ligante residual. Posteriormente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de sinterização de 1200 °C. As amostras permaneceram nessa temperatura por 120 minutos. O resfriamento das amostras ocorreu no interior do forno sob vácuo, com a temperatura diminuindo gradualmente até atingir a temperatura ambiente.

Figura 8 – Forno sob condições de vácuo utilizado para sinterizar as amostras.



Fonte: Autora.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização microestrutural das amostras foi feita a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS). Foram realizados, também, ensaios de microdureza, porosidade, difração de raios-X e compressão.

3.5.1 Preparação metalográfica

As amostras utilizadas para realizar a microdureza, micrografia e porosidade foram cortadas no sentido transversal por uma cortadeira de disco *Isomet Buehler 1000* refrigerada. O corte foi realizado com uma frequência de 100 rpm. Após o corte, as amostras foram embutidas em uma resina fenólica - *Baquelite* a fim de facilitar o processo de lixamento. Dessa maneira, amostras passaram, então, pelo lixamento com lixas de granulometria de 400, 600, 800 e 1200. Em seguida foi realizado o polimento das amostras em uma politriz *Teclago PL02 E*, utilizando alumina em solução com água. As amostras utilizadas para o ensaio de difração de raios-X (DRX) passaram apenas pelo lixamento a fim de obter superfície plana. As amostras utilizadas para o ensaio de compressão foram lixadas a fim de obter nivelamento da superfície.

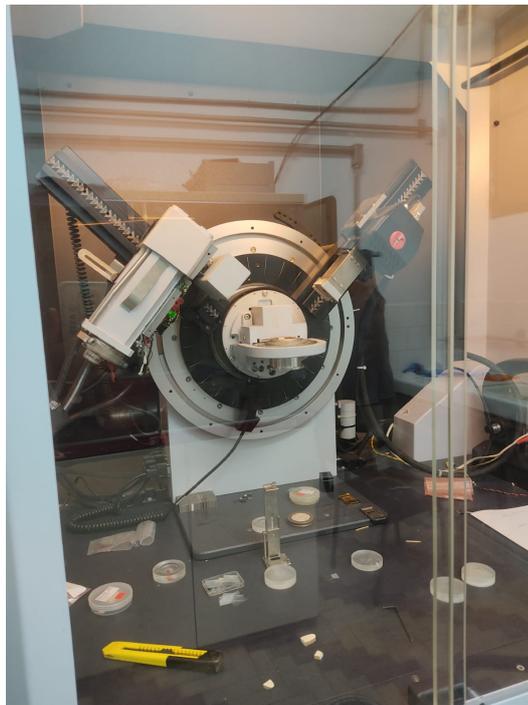
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após o processo de polimento, as amostras foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio modelo JSM6360 (JEOL). Foram adquiridas diversas imagens com detectores de elétrons secundários e retroespalhados em diferentes níveis de ampliação e posições da amostra utilizando uma tensão de 20 kV. Foi analisada, ainda, a composição elementar das amostras, através, do ensaio de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) integrado ao microscópio de varredura eletrônico. Para os ensaios de EDS foi utilizado espectrômetro Bruker Quantax 75 e para processamento dos dados software Esprit (Bruker).

3.7 ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a realização do ensaio de difração de raios-X, foi utilizado um *Bruker D8*, (Figura 9) com filamento de tungstênio, tubo de cobre e absorvedor de níquel. Foi utilizada fonte de energia com 40 kV e 40 mA, com ângulos de 5° à 80° e passo de 0,02° e velocidade do passo de 1,5 segundos. Após o ensaio, foram utilizadas cartas de cristalografia para identificar os materiais presentes nas amostras. Para identificação foram utilizadas as cartas JCPDS de referência PDF 00-044-1294 e PDF 03-065-5941.

Figura 9 – *Bruker D8* utilizado para realizar o ensaio de difração de raios-X.

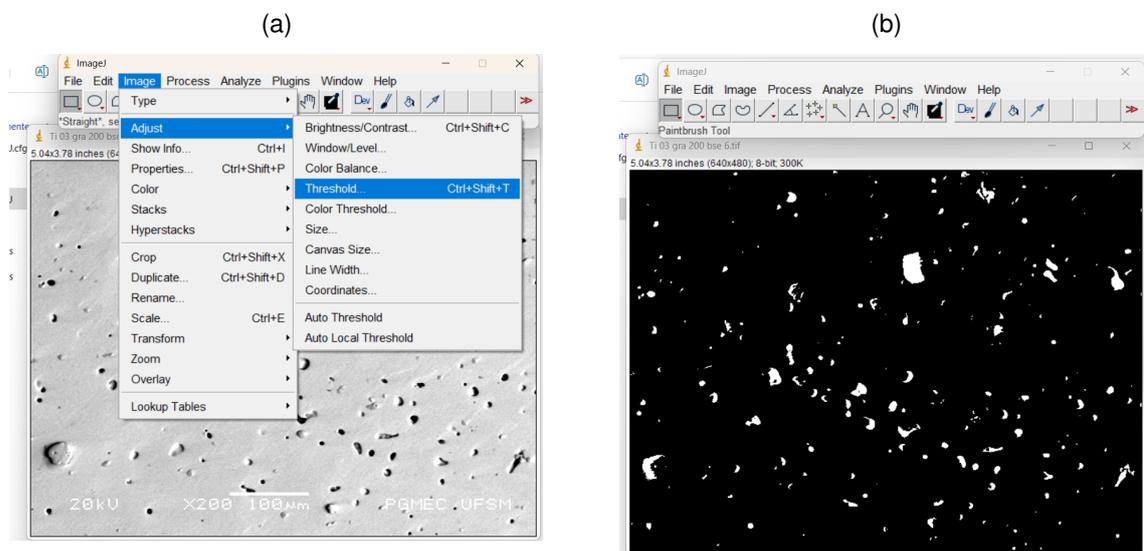


Fonte: Autora.

3.8 ENSAIO DE POROSIDADE

A porosidade das amostras foi medida por meio de análise de imagens usando o *software* ImageJ, aplicando a ferramenta chamada "Treshold", (Figura 10a). Para a contagem dos poros foram utilizadas cinco micrografias obtidas por MEV com detector de elétrons retroespalhados de diferentes regiões de cada amostra com uma ampliação de 200 vezes. A (Figura 10b) é um ilustrativo de como os poros aparecem após a aplicação da ferramenta Treshold.

Figura 10 – Análise de porosidade pelo software ImageJ. (a) aplicação da ferramenta Treshold e (b) Poros após a aplicação da ferramenta.



Fonte: Autora.

3.9 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Para realizar o ensaio de microdureza Vickers foi utilizado o microduromômetro - *HMV Shimadzu* (Figura 11). O ensaio foi realizado com uma força pré-estabelecida de 9,8 N por um período de tempo de 15 segundos, de acordo a norma ASTM 6507. Foram realizadas 5 medidas de dureza distribuídas em uma linha central ao longo da amostra. Por fim, foram feitos cálculos de média e desvio padrão.

Figura 11 – *HMV Shimadzu* utilizado para realizar o ensaio de microdureza Vickers.



Fonte: Autora.

3.10 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Para realizar o ensaio de compressão foram utilizadas 2 amostras de cada grupo (Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr) com uma variação de 10 mm à 14 mm de altura e aproximadamente 8,45 mm de diâmetro. O ensaio foi realizado com uma máquina eletromecânica EMIC 23, (Figura 12), com capacidade máxima de 100 kN.

Figura 12 – Máquina eletromecânica para realização do ensaio de compressão.



Fonte: Autora.

O ensaio foi realizado com a carga máxima setada para 70 kN e a temperatura ambiente em 22 °C, a uma velocidade de deformação constante de 1 mm/minuto. Durante o ensaio foram obtidos dados de tempo, deformação e força de compressão. A partir destes dados é possível determinar a tensão de ruptura das amostras ensaiadas (Equação 3.1).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Em que:

- σ é a tensão de ruptura;
- F é a força de compressão do teste;
- A é a área da seção das amostras.

Além disso, é possível estimar módulo de elasticidade usando a Equação 3.2.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.2)$$

Em que:

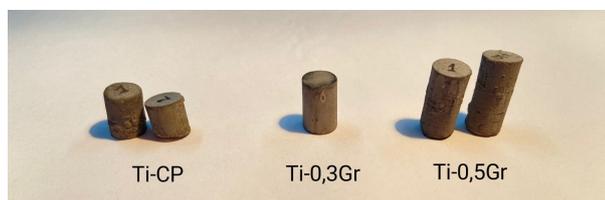
- σ é a tensão de ruptura;
- ε é a deformação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SINTERIZAÇÃO

Após a sinterização no forno sob vácuo, foi obtido o primeiro grupo de amostras de titânio metálico e compósitos de titânio-grafeno. As amostras sinterizadas para realizar os ensaios de MEV, EDS, DRX, porosidade e microdureza estão são mostradas na (Figura 13).

Figura 13 – Amostras sinterizadas de titânio e compósitos de titânio-grafeno.



Fonte: Autora.

As amostras apresentaram algumas irregularidades na superfície (Figura 13). Essas irregularidades podem ter sido formadas durante a extração térmica do ligante. Entretanto os cortes transversais mostraram uma sinterização adequada e uma boa homogeneidade, como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Amostra cortada a fim de visualizar boa sinterização.



Fonte: Autora.

Para realizar o ensaio de compressão foram obtidas o segundo grupo de amostras sinterizadas de titânio metálico e compósitos de titânio-grafeno (Figura 15).

Figura 15 – Amostras sinterizadas de titânio e compósitos de titânio-grafeno para realizar o ensaio de compressão.



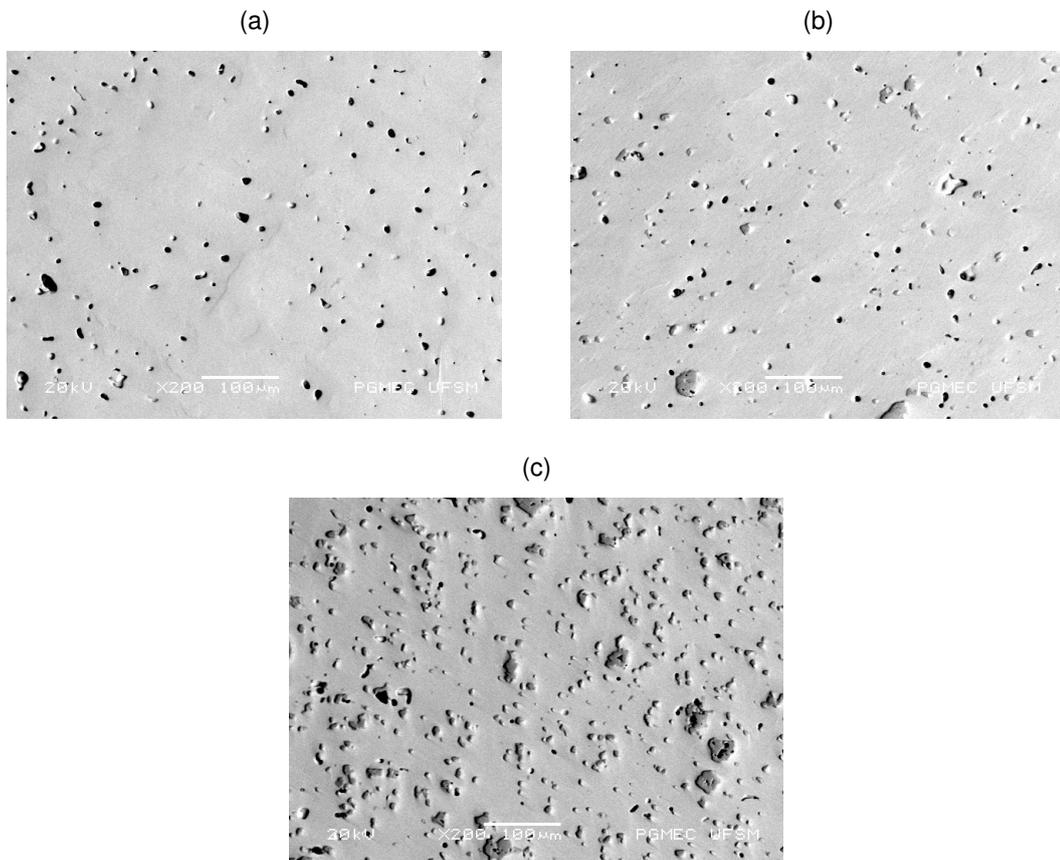
Fonte: Autora.

Essas amostras formaram irregularidades na superfície como uma camada aparentemente rica em carbono proveniente do *debinding*, a qual foi parcialmente removida para realização dos ensaios mecânicos.

4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A (Figura 16) apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de seções transversais dos corpos de prova sinterizados de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.

Figura 16 – MEV das amostras. (a) Ti-CP, (b) Ti-0,3Gr e (c) Ti-0,5Gr



Fonte: Autora.

Ao examinar a imagem da amostra de Ti-CP, não é possível discernir a direção do lixamento, sugerindo uma boa preparação metalográfica. Essa observação estende-se igualmente às amostras de Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.

A amostra de Ti-0,3Gr não exibiu alterações substanciais em sua microscopia quando comparada à imagem de Ti-CP, apenas a presença de uma pequena quantidade de uma segunda fase. Entretanto, a microscopia eletrônica de varredura da amostra Ti-0,5Gr sugere a presença de uma segunda fase em quantidade significativa, indicando a formação potencial de carbeto ou aglomerados de grafeno em sua composição.

Os dados obtidos na análise de EDS para as amostras Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr são mostrados na (Tabela 4).

Tabela 4 – Composição das pastas.

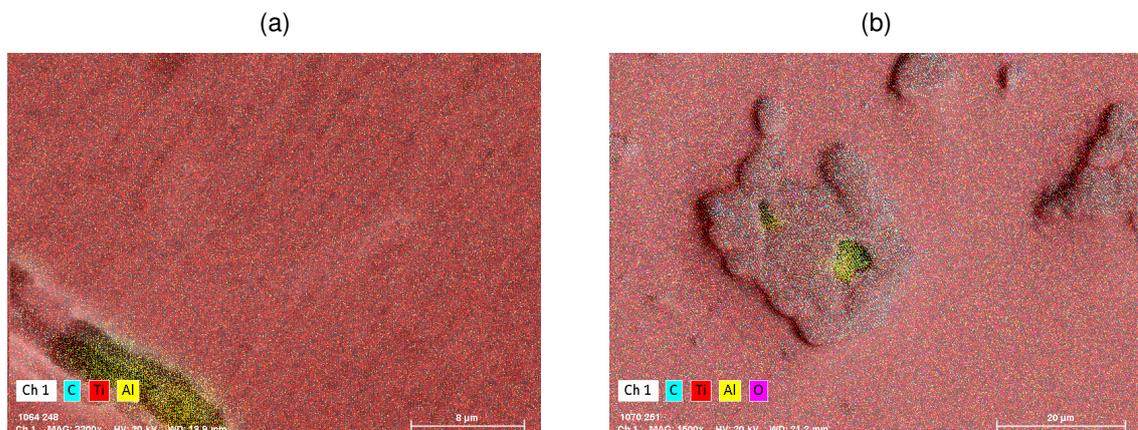
Composição	Ti	C	O	Al
Pó de Ti	96,18	2,55	1,27	-
Ti-CP sinterizado	94,93	3,26	1,82	-
Ti-0,3Gr sinterizado	94,88	3,06	1,94	0,12
Ti-0,5Gr sinterizado	93,57	3,71	2,44	0,28

Fonte: Autora.

Os resultados obtidos pelo mapa de EDS (Tabela 4), sugerem que não houve aumentos significativos de oxigênio nas amostras, esse fato se dá devido à sinterização sob vácuo realizada. Além disso, a presença de alumínio nas amostras está intrinsecamente ligada à fase de polimento das amostras.

A (Figura 17) mostra as imagens do mapa de EDS para as amostras Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.

Figura 17 – Mapeamento por EDS das amostras. (a) Ti-0,3Gr e (b)Ti-0,5Gr



Fonte: Autora.

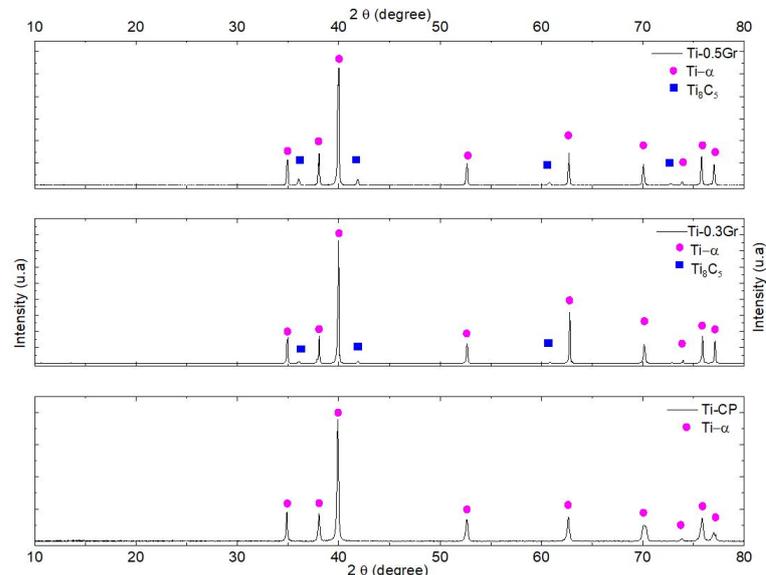
O mapa de EDS da amostra Ti-0,5Gr mostra que a segunda fase encontrada na

análise MEV é de fato rica em carbono mostrando que realmente há presença de carbeto ou agregados de grafeno na estrutura.

4.2.1 Ensaio de difração de raios-X

Os resultados provenientes da difração de raios-X (DRX) para as amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr são retratados na (Figura 18). No padrão de DRX da amostra de Ti-CP, os picos estão associados à fase alfa do titânio, indicando que a amostra é composta pela fase alfa do titânio, caracterizada por uma estrutura hexagonal compacta.

Figura 18 – DRX das amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.



Fonte: Autora.

Contrastando com isso, nos padrões de DRX de Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr, além dos picos relativos à fase alfa, observam-se picos próximos de 36° , 41° e 60° , os quais são característicos da fase carbeto de titânio (Ti_8C_5). A detecção de picos associados ao carbeto de titânio foi restrita às amostras com adição de grafeno, corroborando os resultados obtidos por (CAO et al., 2017). Notavelmente, a intensidade dos picos de carbeto foi mais pronunciada na amostra Ti-0,5Gr, devido a maior presença de grafeno nessa amostra. Esses resultados confirmam que a segunda fase identificada na microscopia eletrônica de varredura é, de fato, um carbeto.

Os dados de DRX e MEV indicam que o grafeno se difundiu na matriz de titânio, resultando na formação do carbeto.

4.2.2 Porosidade

Os resultados da porosidade das amostras são mostrados na (Tabela 5). Cinco micrografias de microscopia eletrônica de varredura de diferentes regiões de cada amostra foram utilizadas para contar os poros.

Tabela 5 – Porosidade por imagem de MEV.

Amostra	Porosidade (%)
Ti-CP	1,87 ± 0,70
Ti-0,3Gr	1,91 ± 0,58
Ti-0,5Gr	2,87 ± 0,47

Fonte: Autora.

A análise de imagem realizada nas amostras evidenciou que a inclusão de grafeno não influenciou significativamente a porosidade na amostra de Ti-0,3Gr. No entanto, os dados mostraram um aumento na porosidade para a amostra Ti-0,5Gr. Esse aumento na porosidade para a amostra Ti-0,5Gr pode ser atribuído à incorporação de quantidades mais elevadas de grafeno no titânio, o que pode dificultar a sinterização exigindo temperaturas ou tempos de sinterização mais altos para alcançar uma maior densificação do compósito.

É importante enfatizar que a densificação do compósito é um processo crucial para minimizar a porosidade e aprimorar as propriedades mecânicas do material. Assim, o aumento da porosidade na amostra Ti-0,5Gr sugere a necessidade de otimizar as condições de preparação das amostras e sinterização para garantir a obtenção de compósitos com uma maior densificação e, conseqüentemente, com uma porosidade reduzida.

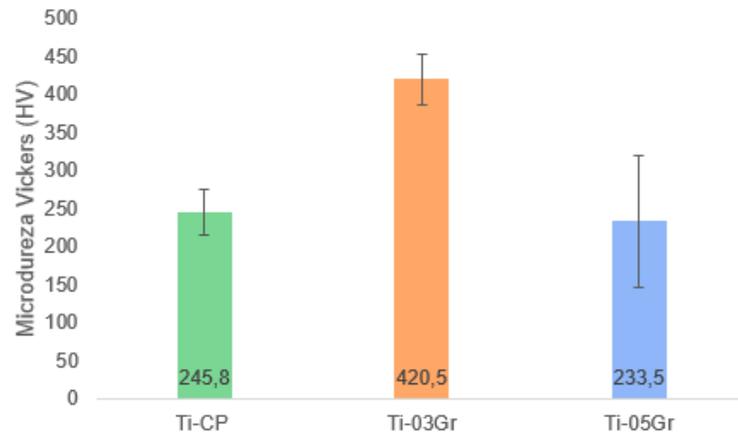
Contudo, é possível observar que, mesmo diante do incremento na porosidade, todas as amostras demonstraram uma densificação substancial, apresentando valores de porosidade compatíveis com técnicas convencionais da metalurgia do pó, a exemplo da moldagem por injeção de pós metálicos (GERMAN, 2013).

4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

4.3.1 Microdureza Vickers

Os resultados provenientes do teste de dureza para as amostras produzidas estão representados na (Figura 19).

Figura 19 – Microdureza Vickers HV das amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.



Fonte: Autora.

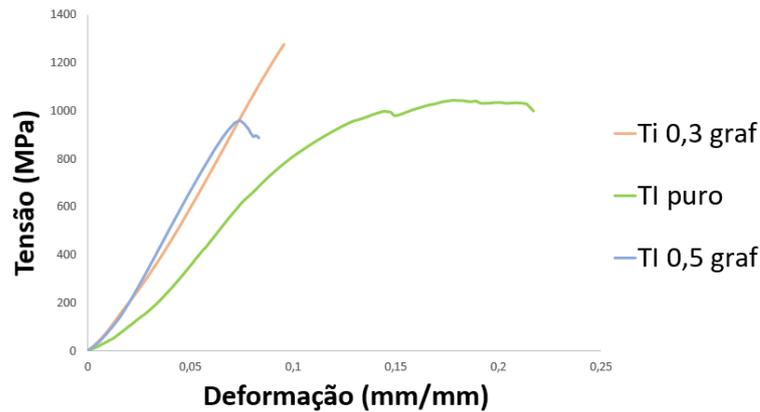
Uma análise cuidadosa dos resultados revela um notável aumento na dureza na amostra de Ti-0,3Gr, evidenciando o impacto positivo do grafeno nesse contexto. Esse fenômeno de aumento de dureza em decorrência da presença de grafeno também foi corroborado por estudos anteriores, como os realizados por Hu et al. (2018) e Zhang et al. (2017), ambos os quais associaram esse aumento à formação de pequenas partículas de carbeto de titânio.

É relevante mencionar que os valores mais elevados de microdureza foram alcançados na amostra Ti-0,3Gr. No entanto, a amostra Ti-0,5Gr exibiu uma diminuição nos valores de dureza em comparação com a Ti-0,3Gr. Tal redução pode ser atribuída a uma possível aglomeração de grafeno durante o processo de preparação da amostra, o que resultou na precipitação de carbetos maiores e em uma maior porosidade presente em Ti-0,5Gr.

4.3.2 Ensaio de compressão

As curvas de tensão-deformação das amostras são mostradas na (Figura 20).

Figura 20 – Curvas de tensão-deformação das amostras de Ti-CP, Ti-0,3Gr e Ti-0,5Gr.



Fonte: Autora.

Os resultados das curvas de tensão-deformação mostram que a adição de grafeno, como esperado, promoveu um aumento do módulo de elasticidade para ambas as composições (Tabela 6).

Tabela 6 – Dados do ensaio de compressão.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à compressão (MPa)
Ti-CP	45	972,99	1027,66
Ti-0,3Gr	55	-	1273,87
Ti-0,5Gr	22	-	954,45

Fonte: Autora.

Nas amostras Ti-0,3Gr observou-se um aumento na resistência a ruptura por compressão, enquanto na amostra Ti-0,5Gr observou-se uma diminuição da resistência a compressão que pode ser associado ao aumento da porosidade. Através do ajuste da quantidade e distribuição de grafeno em uma matriz, um aumento mais significativo no módulo de elasticidade e na resistência a compressão poderá ser alcançado; por outro lado deverá resultar na diminuição da tenacidade, o que é observado em outros compósitos de matriz metálica.

Para aumentar a tenacidade, ressalta-se que a aprimoração da homogeneidade do grafeno na matriz de titânio assume relevância, visando evitar a formação de carbeto de dimensões consideráveis, os quais tendem a fragilizar as amostras.

5 CONCLUSÃO

Os compósitos de titânio reforçados com grafeno foram produzidos com êxito através do processo de compactação de pastas para a extrusão 3D, seguido pela sinterização. A influência da adição de grafeno, foi avaliada em relação à microestrutura, porosidade e propriedades mecânicas.

As amostras de Ti puro (Ti-CP) e o compósito de Ti com 0,3% de grafeno apresentaram valores de porosidade de 1,87% e 1,91%, respectivamente, o que é comparável aos valores obtidos por outras técnicas de fabricação por metalurgia do pó. Entretanto, para o compósito de Ti com 0,5% de grafeno os resultados de porosidade não foram satisfatórios.

A amostra de titânio com adição de 0,3% de grafeno produzida a partir da compactação apresentaram uma menor porosidade (1,91%) quando comparada a amostra de titânio com adição de 0,5% de grafeno (2,87%), e conseqüentemente, obteve uma maior dureza quando comparada às outras. A capacidade do compósito de Ti-0,3Gr de alcançar tal nível de porosidade destaca a adaptabilidade e eficiência do método empregado.

Em suma, os resultados obtidos a partir das curvas de tensão-deformação evidenciam que a adição de grafeno resultou em um aumento do módulo de elasticidade para ambas as composições avaliadas. Notavelmente, na presença de 0,3% de grafeno, verificou-se um incremento na resistência à ruptura por compressão. Por outro lado, na amostra contendo 0,5% de grafeno, observou-se uma redução na resistência à compressão, fenômeno que pode ser atribuído ao aumento da porosidade.

Esses resultados apontam para a possibilidade de otimizar o desempenho mecânico por meio do ajuste controlado da quantidade e distribuição de grafeno na matriz de titânio. Contudo, é crucial reconhecer que esse refinamento na composição pode acarretar uma diminuição na tenacidade, um comportamento observado em outros compósitos de matriz metálica. Diante desse desafio, ressalta-se a importância da aprimoração da distribuição do grafeno na matriz, visando mitigar a formação de carbetos de dimensões consideráveis, os quais têm o potencial de fragilizar as amostras. Este estudo sugere que a busca por um equilíbrio adequado entre propriedades mecânicas pode ser fundamental para o desenvolvimento de compósitos de titânio reforçados com grafeno com desempenho otimizado.

5.1 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para análises futuras, seria aconselhável fabricar novas amostras utilizando os mesmos métodos descritos neste trabalho, incluindo a preparação das pastas, a moldagem dos corpos de prova, a extração e a sinterização, utilizando concentrações de grafeno inferiores

a 0,3%, a fim de avaliar o comportamento mecânico e microestruturais dessas amostras. Além de avaliar métodos para melhorar a dispersão do grafeno nas amostras.

Ademais, recomenda-se a realização de novos estudos relacionados à adição de 0,5% de grafeno ao titânio, utilizando temperaturas de sinterização mais elevadas, para verificar se ocorre uma melhoria na densificação do grafeno.

Por fim, seria pertinente submeter as pastas confeccionadas ao processo de impressão 3D por extrusão a fim de realizar ensaios e avaliações.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, R. et al. Paste-based 3d printing of metallic materials: effect of binders and precursor sizes. **Materials Research Express**, v. 6, 2019.
- ALTPARMAK, S. C. et al. Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 83, p. 607–636, 2022.
- ARAÚJO, V. C. **Manufatura Aditiva e suas aplicações na indústria: Uma revisão da literatura**. 2021. 94 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) — Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2021. -.
- ATTARILAR, S. et al. 3d printing technologies in metallic implants: A thematic review on the techniques and procedures. **Internacional Journal of Bioprint**, v. 7, p. 306, 2021.
- BALTAR, C. A. M. et al. Minerais de titânio. In: CETEM/MCTI (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. cap. 37, p. 841–863.
- BOYER, R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Elsevier**, v. 5, p. 103114, 1996.
- BRITO, F. I. G. de; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a síntese na metalurgia do pó. CEFET-RN, 2007.
- BRUNETTE, D. et al. **Titanium in Medicine**. Berlin: Springer, 2001. 1019 p.
- CAÑADILLA, A. et al. Mechanical, electrical, and thermal characterization of pure copper parts manufactured via material extrusion additive manufacturing. **Materials**, v. 15, 2022.
- CAO, Z. et al. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 696, p. 498–502, 2017.
- CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 3157–3180, 2010.
- DANACI, S. et al. Innovative 3d-manufacture of structured copper supports post-coated with catalytic material for co2 methanation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 127, p. 168–177, 2018.
- DONG, L. et al. Mechanisms of simultaneously enhanced strength and ductility of titanium matrix composites reinforced with nanosheets of graphene oxides. **Ceramics International**, v. 45, p. 19370–19379, 2019.
- DURAKOVIC, B. Design for additive manufacturing: Benefits, trends and challenges. **Engineering and Natural Sciences**, v. 6, p. 179–191, 2018.
- FEREIDUNI, E.; GHASEMI, A.; ELBESTAWI, M. Selective laser melting of aluminum and titanium matrix composites: Recent progress and potential applications in the aerospace industry. **Aerospace**, v. 7, p. 77, 2020.

FRAZIER, W. E. Metal additive manufacturing: A review. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, p. 19171928, 2014.

GERMAN, R. M. Progress in titanium metal powder injection molding. **Materials**, v. 8, p. 3641–3662, 2013.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies**: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. Nova Iorque: Springer, 2010. v. 1, 459 p.

GODFREY, T. M. T.; GOODWIN, P. S.; WARD-CLOSE., C. M. Titanium particulate metal matrix composites. **Advanced Engineering Materials.**, v. 2, p. 85–91, 2000.

GOMES, J. F. B.; WILTGEN, F. Avanços na manufatura aditiva em metais: técnicas, materiais e máquinas. **Revista Tecnologia**, v. 41, p. 1–16, 2020.

GURBUZ, M.; MUTUK, T.; UYAN, P. Mechanical, wear and thermal behaviors of graphene reinforced titanium composites. **Metals and Materials International**, v. 27, p. 744–754, 2021.

HIHARA, L. H.; LATANISION, R. M. Corrosion of metal matrix composites. **International Materials Reviews**, v. 39, p. 245–264, 1994.

HU, Z. et al. Fabricating graphene-titanium composites by laser sintering pva bonding graphene titanium coating: Microstructure and mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier, v. 134, p. 133–140, 2018.

IBRAHIM, I. A.; MOHAMED, F. A.; LAVERNIA, E. J. Particulate reinforced metal matrix composites a review. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 11371156, 1991.

KUMAR, S. A.; PRASAD, R. Basic principles of additive manufacturing: different additive manufacturing technologies. In: MANJIAH, M. et al. (Ed.). **Additive Manufacturing: A Tool for Industrial Revolution 4.0**. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2021. cap. 2, p. 17–35.

LORES, A. et al. A review on recent developments in binder jetting metal additive manufacturing: materials and process characteristics. **Powder Metallurgy**, v. 5, p. 267–296, 2019.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Berlin: Springer, 2007. 449 p.

MBAYACHI, V. B. et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Elsevier**, v. 3, p. 100–163, 2021.

MIRZABABAEI, S.; PASEBANI, S. A review on binder jet additive manufacturing of 316L stainless steel. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, v. 3, p. 36, 2019.

MISSIAEN, J. Modelling of sintering : recent developments and perspectives. **Revue de Métallurgie**, v. 99, p. 12, 2002.

MORTENSEN, A.; LLORCA., J. Metal matrix composites. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 243–270, 2010.

MU, X. et al. Uniform dispersion of multi-layer graphene reinforced pure titanium matrix composites viaflake powder metallurgy. **Elsevier**, v. 725, p. 541–548, 2018.

MU, X. N. et al. Microstructure evolution and superior tensile properties of low content graphene nanoplatelets reinforced pure ti matrix composites. **Elsevier**, v. 687, p. 164–174, 2017.

MUTUK, T.; GURBUZ, M. Effect of process parameters on hardness and microstructure of graphene reinforced titanium composites. **Journal of Composite Materials**, v. 52, p. 543–551, 2017.

NASEER et al. A review of processing techniques for graphene-reinforced metal matrix composites. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 34, p. 957–985, 2019.

NASEER, A. et al. A review of processing techniques for graphene-reinforced metal matrix composites. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 34, p. 957–985, 2019.

NGUYEN, B. H.; NGUYEN, V. H. Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, p. 16, 2016.

RANE, K.; STRANO, M. A comprehensive review of extrusion-based additive manufacturing processes for rapid production of metallic and ceramic parts. **Advances in Manufacturing**, v. 7, p. 155–173, 2019.

ROJEK, J. et al. Modeling of a sintering process at various scales. **Elsevier**, v. 177, p. 263–270, 2017.

Scopus. **Quantidade crescente de documentos publicados por ano**. Scopus, 2023. Acessado em 25 nov 2023. Disponível em: <<https://www.scopus.com/>>.

Sean Broderick. **How Regulators and OEMs are Addressing Aircraft Nacelle Safety**: Home. Aviation Week, 2021. Acesso em 25 out. 2023. Disponível em: <<https://aviationweek.com/mro/safety-ops-regulation/gallery-how-regulators-oems-are-addressing-aircraft-nacelle-safety>>.

SINGH, N. et al. Selective laser manufacturing of ti-based alloys and composites: impact of process parameters, application trends, and future prospects. **Elsevier**, v. 8, p. 1–37, 2020.

SONG, Y. et al. Microscopic mechanical properties of titanium composites containing multi-layer graphene nanofillers. **Elsevier**, v. 109, p. 256–263, 2016.

SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy Environmental Science**, v. 4, p. 1113–11132, 2011.

TIWARI, S. K. et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Advanced Materials and Devices**, v. 5, p. 10–29, 2020.

VEIGA, C.; DAVIM, J.; LOUREIRO, A. Properties and applications of titanium alloys: A brief review. **Additive Manufacturing**, v. 32, p. 14–34, 2012.

VENTURA, A. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 1–10, 2009.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, v. 5, p. 10108–10126, 2013.

WONG, K. V.; HERNANDEZ, A. A review of additive manufacturing. **ISRN Mechanical Engineering**, p. 1–10, 2012.

XU, T. et al. 3d extrusion printing of 304 stainless steel/polypropylene composites and sintering process optimization. **Applied Physics A**, v. 129, 2023.

ZHANG, X. et al. Microstructural and mechanical characterization of in-situ tic/ti titanium matrix composites fabricated by graphene/ti sintering reaction. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 705, p. 153–159, 2017.