

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MARCELO AUGUSTO RIBEIRO DE OLIVEIRA

Síntese e Caracterização da liga Ti-6Al-4V dopada com Fe e Gd

MARINGÁ -PR

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MARCELO AUGUSTO RIBEIRO DE OLIVEIRA

Síntese e Caracterização da liga Ti-6Al-4V dopada com Fe e Gd

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física. Orientado pela Profa. Dra. Lilian Felipe da Silva Tupan e coorientado pelo Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.

MARINGÁ -PR

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais que sempre me apoiaram.

A minha orientadora professora Dra. Lilian Felipe da Silva Tupan pela oportunidade de realizar este trabalho e também, em especial, por toda paciência e dedicação prestada.

Ao meu coorientador professor Dr. Andrea Paesano Júnior pela oportunidade de realizar este trabalho e por ter possibilitado que o mesmo ocorresse.

Aos professores Dr. Marlon Ivan Valerio Cuadros e Dr. Anuar Mincache por aceitarem participar da banca de avaliação.

A todos os professores que, de alguma forma, contribuíram durante minha trajetória.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá que sempre se mostraram dispostos a me ajudar.

Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário Ingá pela cessão da prensa hidráulica e do durômetro.

RESUMO

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em aplicações médicas e odontológicas. Contudo a grande reatividade com o meio e seu alto ponto de fusão (~1670 °C), dificulta o processo de fabricação de componentes utilizando esse metal. A fim de contornar essa situação elementos como vanádio (V) e alumínio (Al) são acrescentados ao titânio formando, por exemplo, a liga Ti-6Al-4V. Apesar das propriedades favoráveis para o uso da liga há uma discussão sobre as possíveis patologias causadas pelo vanádio a longo prazo no corpo humano, assim, a busca por novos elementos com o propósito de substituir o V é fundamental. Logo, no presente trabalho, ligas Ti-6Al-4V, dopadas com ferro (Fe) ou gadolínio (Gd), foram sintetizadas e caracterizadas de acordo com as propriedades estruturais e mecânicas. No processo de síntese da liga foram utilizados tanto precursores em pó quanto em peças. Após o cálculo estequiométrico em massa os mesmos foram moídos manualmente ou em moinho mecânico de alta energia, em seguida, os pós resultantes desses processos foram pastilhados. As pastilhas foram fundidas em forno de fusão a arco em atmosfera de argônio ultra puro. Sequencialmente as amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais via difração de raios x e propriedades mecânicas utilizando a técnica de dureza. As difrações de raios x indicam a formação da fase, sem a presença de fases secundárias. As medidas de durezas apresentaram valores ligeiramente diferentes dos reportados na literatura, fato que pode ser atribuído a rota de síntese.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Célula unitária da (a) fase α hexagonal compacta (HC) e (b) fase β cúbica de corpo centrado (CCC).....	12
Figura 2.2 - Influência dos elementos de liga sobre o diagrama de fase das ligas de Ti.....	13
Figura 2.3 - Diagrama bidimensional da Liga de Ti6Al com diferentes concentrações de vanádio.....	15
Figura 2.4 - Representação da difração de raios x por um conjunto de planos cristalinos. Em que d é a distância interplanar, isto é, a distância que separa cada um dos planos de átomos. θ é o ângulo de incidência, bem como o ângulo de reflexão do feixe.....	18
Figura 2.5 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios x, em que S representa a amostra, T representa a fonte de raios x, C representa o detector e O, por sua vez, representa o eixo em torno do qual giram a amostra e o detector.....	19
Figura 2.6 – Padrão de raios x da liga Ti-6Al-4V conforme recebida e nitretada a plasma em diferentes temperaturas.....	21
Figura 2.7 - Difração de raios x da liga Ti-6Al-4V sem tratamento e nitretada, em que o padrão de raios x na parte inferior diz respeito a liga sem tratamento e o superior à nitretada.....	22
Figura 2.8 - Padrão de difração de raios x da liga Ti-6Al-4V.....	23
Figura 2.9 – Representação lateral dos indentadores dos ensaios de dureza Rockweel (a) e (b) e dureza Vickers (c).....	25
Figura 3.1 – Moinho mecânico de alta energia pertencente ao laboratório de Materiais especiais – Universidade Estadual de Maringá, utilizado no processo de moagem dos precursores para produção da liga Ti-6Al-4V.....	30
Figura 3.2 – Forno à arco voltaico com atmosfera de argônio pertence ao laboratório de Materiais especiais - Universidade Estadual de Maringá, utilizado nas fusões das amostras para produção da liga Ti-6Al-4V pura e da liga Ti-6Al-4V dopada com Fe e Gd.....	31

Figura 3.3 – Amostra da liga Ti-6Al-4V obtida via processo de moagem conforme o descrito no texto. (a) Parte inferior da amostra. (b) Parte superior da amostra.....	32
Figura 3.4 - (a) Prensa utilizada para pastilhar os precursores e (b) uma pastilha resultante desse processo.....	33
Figura 3.5 – Algumas amostras obtidas mediante o processo de prensa de acordo o descrito no texto. (a) Amostra TG10. (b) Amostra TF1.....	33
Figura 3.6 – Ilustração esquemática contendo uma suscinta descrição a respeito das rotas de preparo utilizadas na produção das amostras.....	34
Figura 3.7 – Difratorômetro de raios x - pertencente ao laboratório de Materiais especiais – UEM.....	35
Figura 3.8 – Durômetro <i>Microtestet</i> ; Série 0064; Modelo HBRV - pertencente ao laboratório de ensaios mecânicos do centro universitário Ingá.....	36
Figura 4.1 – Difratoograma de raios x para amostras Ti-6Al-4V (-) e dopadas com 1% (-) e 10 % (-) de gadolínio.....	37
Figura 4.2 – Figura 4.2 – Difratoograma de raios x para amostras Ti-6Al-4V (-) e dopada com 1% (-) de ferro.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tabela de conversão entre as escalas de dureza Rockwell C e dureza Vickers.....	26
Tabela 2.2 – Tabela contendo uma síntese das medidas de dureza encontradas na literatura científica para a amostra Ti-6Al-4V obtida por diferentes maneiras e em diferentes condições de tratamentos.....	28
Tabela 3.1 – Precursores utilizados na produção das amostras bem como e suas respectivas marcas e purezas.....	29
Tabela 3.2 – Amostras confeccionadas no trabalho com suas respectivas composições.....	29
Tabela 4.1 – Valores médios obtidos nos ensaios de dureza Rockwell para as amostras confeccionadas, e seus respectivos valores, correspondentes, na escala de dureza Vickers.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – Alumínio

AM – *Additive manufacturing*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CCC – Cúbica de corpo centrado

DRX – Difractometria de raios x

Fe – Ferro

Gd – Gadolínio

HC – Hexagonal compacta

HDH-Ti – Titânio hidrogenado-desidrogenado

HV – *Hardness Vickers*

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

Ti – Titânio

V – Vanádio

α – fase alfa

β – fase beta

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

RESUMO	3
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	4
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	7
1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 Titânio e suas ligas	11
2.1.1 Liga Ti-6Al-4V.....	14
2.1.2 Síntese e caracterização da liga Ti-6Al-4V.....	16
2.1.2.1 Síntese.....	16
2.1.2.2 Difratomia de raios x.....	17
2.1.2.3 Difratomia de raios x da liga Ti-6Al-4V.....	20
2.1.2.4 Dureza.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Síntese	29
3.2 Técnicas de Caracterização	34
3.2.1 Difratomia de raios x.....	34
3.2.2 Dureza.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Difratomia de Raios x	37
4.2 Dureza	40
5 CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

O titânio (Ti) e suas ligas têm sido amplamente estudados para melhorar as propriedades de compósitos que são utilizados em diferentes aplicações [1;2].

Atualmente, diversos componentes ganharam durabilidade com o uso das ligas de titânio. Como exemplo de suas aplicações estão os ramos da indústria aeronáutica, automobilística, esportiva, indústrias químicas e de petróleo. Além disso, essas ligas representam uma expressiva demanda no mercado de biomateriais, principalmente para fabricação de próteses ortopédicas e odontológicas [3].

Desde a sua introdução enquanto material comercial, em 1950 [4], o titânio se destaca devido a suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à fratura, resistência à corrosão, desempenho de alta fadiga, compatibilidade significativa com compostos, longa durabilidade com pouca ou nenhuma manutenção e biocompatibilidade [5]. Além disso, o Ti permite a adição de elementos de liga em sua matriz, que alteram algumas propriedades mecânicas, dentre estas, por exemplo, o limite de resistência à tração [3], tais propriedades conferem às ligas de titânio uma grande variedade de aplicações, dentre as quais, as principais áreas de aplicação incluem o setor de transporte, fabricação de papel, construção de máquinas, fabricação de produtos químicos, alimentos, eletrotécnica, eletrônica, combustível-energética, indústrias metalúrgicas, geologia e a medicina. [6]

Hoje em dia, em meio as ligas de titânio, uma que tem se destacado é a liga Ti-6Al-4V, compreendendo cerca da metade das ligas de Ti produzidas no mundo [7], tal liga é composta de aproximadamente 90% de titânio (Ti), 6% de alumínio (Al) e 4% de vanádio (V) [8].

Essa liga foi desenvolvida originalmente para aplicações aeronáuticas [7] porém despertou interesse e obteve sucesso como biomaterial, devido à excelente biocompatibilidade, visto que exibe a associação de resistência mecânica, física e à corrosão, o que a torna desejável para aplicações enquanto biomaterial. Além disso, a liga Ti-6Al-4V é a liga de titânio mais frequentemente encontrada, contabilizando em torno de 50% do titânio total ao redor do mundo [7;9].

Além das propriedades acima citadas, outro motivo pelo qual essa liga é tão utilizada se deve à formação de duas fases, α e β , em temperatura ambiente, que podem ser observadas na microestrutura da liga. Desta forma, esta melhoria das propriedades ocorre pelo fato de o alumínio ser um estabilizador da fase alfa e o vanádio um estabilizador da fase beta, fazendo

com que a liga apresente, em temperatura ambiente, ambas as fases, outro fator relevante, quando comparado ao titânio puro, é que a liga Ti-6Al-4V apresenta quase o dobro de resistência à tração e de dureza [10].

Contudo, essa liga possui algumas limitações e seu uso vem sendo questionado por alguns pesquisadores [11;12]. Um problema frequentemente relatado no uso biomédico é a presença dos elementos alumínio e vanádio em sua composição, que são elementos de liga tóxicos ao organismo [12]. Outra limitação associada ao seu uso enquanto biomaterial é o elevado módulo de elasticidade, que provoca uma incompatibilidade mecânica entre o implante e o osso, induzindo a perda óssea devido ao fenômeno *stress shielding*. Assim a busca por uma nova liga que substitua a liga Ti-6Al-4V tem sido objeto de estudo por vários pesquisadores [7; 10].

Nesse sentido o presente trabalho, propõe-se realizar a síntese e caracterização de amostras da liga de Ti-6Al-4V dopadas com ferro (Fe) e gadolínio (Gd), com intuito de substituir total ou parcialmente o elemento vanádio.

Para que o leitor tenha maior compreensão da liga Ti-6Al-4V, especialmente sobre suas características estruturais e mecânicas, no Capítulo 2 é apresentado uma revisão bibliográfica sobre a liga. No Capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais de síntese e análise aplicadas na produção e caracterização da liga. No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais bem como a discussão dos mesmos. E por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Titânio e suas ligas*

O Titânio (Ti), cujo nome é originário dos titãs da mitologia grega fazendo referência à dificuldade de se extrair o minério, foi descoberto em 1791, pelo mineralogista e químico britânico William Gregor [4]. A extração do minério foi considerada difícil e pouco lucrativa por quase 150 anos. Somente em 1940, William J. Kroll desenvolveu um método de extração comercialmente atraente baseado na redução de cloreto de titânio (TiCl_4) usando Na ou Mg, esse processo de forma substancialmente inalterada, ainda é o processo dominante para a extração de titânio [6].

Ainda, no que diz respeito ao elemento químico titânio, é sabido que o mesmo possui número atômico 22 e massa atômica, aproximadamente, 47,867 u, encontrando-se no quarto grupo da tabela periódica, é classificado como um metal de transição [7;13]. O titânio é o nono elemento (0,63% em massa) e o sétimo metal estrutural mais abundante na crosta terrestre [14]. Contudo, raramente é encontrado em altas concentrações e nunca em estado puro. Assim, a dificuldade no processamento do metal o torna relativamente caro [4].

O Ti puro apresenta duas transformações alotrópicas, em outras palavras, transformações completas de uma estrutura cristalina para outra [4] cristalizando em baixas temperaturas em uma estrutura hexagonal compacta (HC), que é chamada de titânio alfa (α), ao passo que em altas temperaturas, a fase alfa se transforma em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) denominada titânio beta (β) [4], que se mantém estável até a temperatura de fusão do titânio, cerca de 1668°C. As células unitárias referentes ao titânio com estrutura hexagonal compacta (HC) e ao titânio com estrutura cúbica de corpo centrado são mostradas esquematicamente na Figura 2.1. A temperatura de transição da fase β (CCC) para fase α (HC), isto é, temperatura em que ocorre a transformação completa de uma estrutura cristalina em outra, para o titânio puro é de aproximadamente 882,5 °C [4;15].

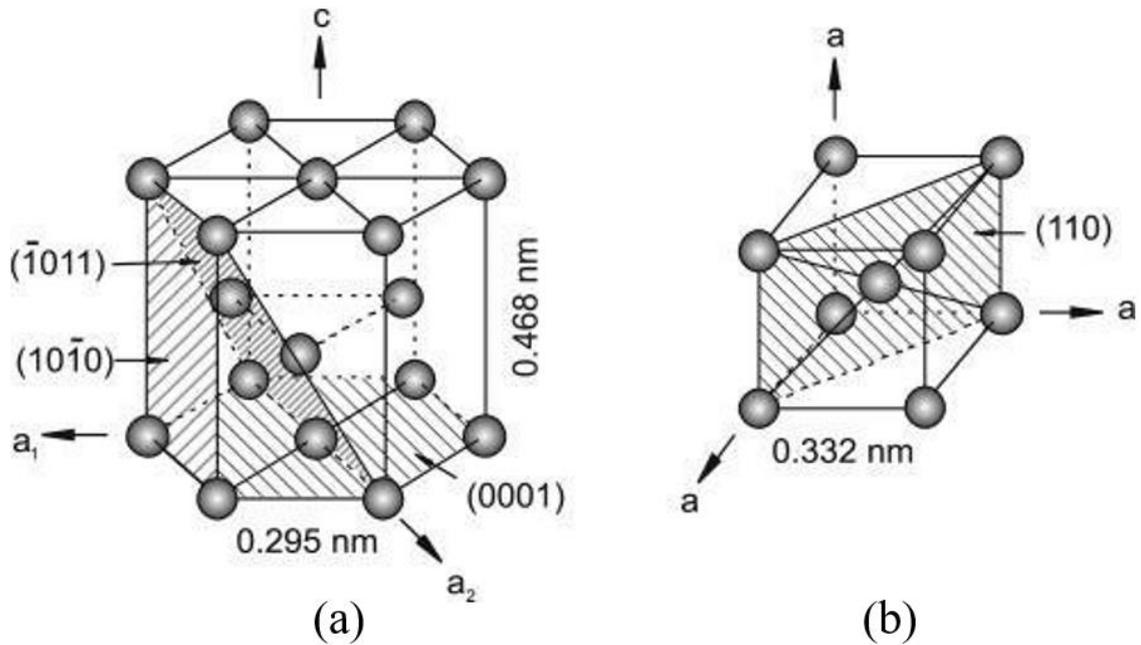


Figura 2.1 - Célula unitária da (a) fase α hexagonal compacta (HC) e (b) fase β cúbica de corpo centrado (CCC). Adaptado de [4].

As propriedades das ligas de titânio são fundamentalmente determinadas por sua composição química e microestrutura. Sendo que a composição química determina principalmente as propriedades e a fração volumétrica das fases, α e β [4].

Os elementos de liga de titânio podem ser classificados como estabilizadores α , estabilizadores β ou neutros, conforme sua influência na temperatura β -transus, isto é, temperatura a partir da qual ocorre a transformação completa da fase α para fase β . Os elementos estabilizadores α estendem o campo da fase α para temperaturas mais altas, além disso, ao estender o campo da fase α a temperaturas mais elevadas os estabilizadores α desenvolvem um campo $\alpha + \beta$. Dentre os elementos estabilizadores α encontram-se, por exemplo, Al, O, N e C. Ao passo que os elementos estabilizadores β deslocam o campo de fase β para temperaturas mais baixas. Eles são subdivididos em elementos β -isomorfos, tais como, Mo, V, Ta, e β -eutéticos, por exemplo, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H. Os elementos β -isomorfos são de longe mais importantes devido à sua alta solubilidade em titânio, enquanto mesmo frações muito baixas de elementos β -eutéticos podem levar à formação de compostos intermetálicos. Os elementos neutros, por sua vez, como Sr e Zr, exercem apenas uma pequena influência na temperatura β -transus [4;15]. A Figura 2.2 exibe uma ilustração esquemática dos diferentes tipos de elementos de liga e suas respectivas influências nos diagramas de fases das ligas de titânio.

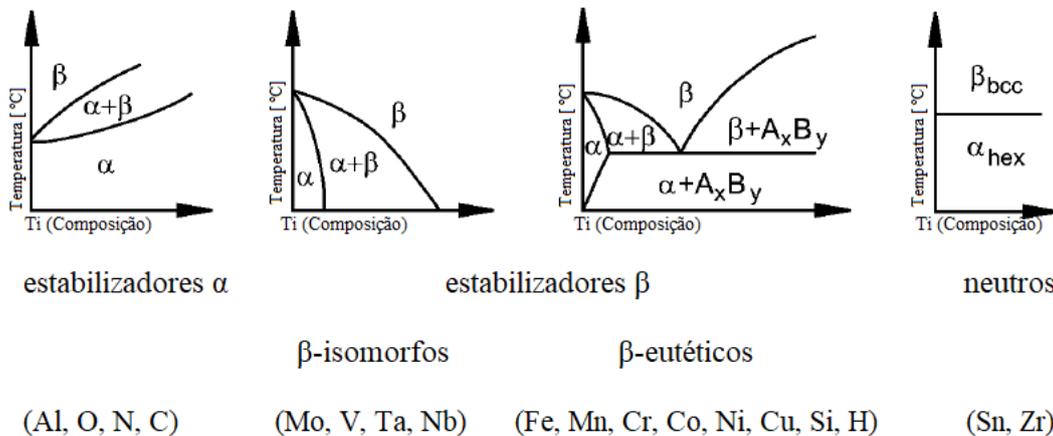


Figura 2.2 - Influência dos elementos de liga sobre o diagrama de fase das ligas de Ti. Adaptado de [4].

Comparando com a estrutura cúbica de corpo centrado β , a estrutura hexagonal compacta α é caracterizada por superior resistência à deformação, ductilidade reduzida, taxa de difusão ao menos duas ordens de grandeza maior e propriedades mecânicas e físicas anisotrópicas [4]. Desta forma, a depender da influência na temperatura de tratamento térmico e nos elementos de liga, as ligas de titânio podem ser classificadas genericamente como ligas alfa (α), ligas alfa + beta ($\alpha + \beta$) e ligas beta (β) [15].

As ligas alfas (α) contêm uma grande quantidade de elementos de liga estabilizadores α . Dentre esses elementos, o alumínio é amplamente utilizado como estabilizador alfa para a maioria das ligas de titânio comerciais porque é capaz de elevar a resistência mecânica em temperaturas ambiente e elevadas até cerca de 550°C [14]. As ligas dessa classe apresentam boa soldabilidade e uma resistência à deformação plástica e à corrosão superior quando comparada com as ligas alfa + beta ou beta [16].

As ligas de titânio beta (β) apresentam a forma cristalina cúbica de corpo centrado. Estas ligas apresentam mais estabilizadores de fase beta do que alfa, ocasionando em uma redução na temperatura de transição de fase e, portanto, predominância da fase beta à temperatura ambiente. Além de fortalecer a fase beta, os elementos estabilizadores β usados nestas ligas, reduzem a resistência à deformação, o que tende a melhorar a fabricação da liga durante as operações de trabalho tanto a quente quanto a frio [15;16].

As ligas de titânio denominadas alfa + beta ($\alpha + \beta$) contêm aproximadamente entre 4% e 6% de elementos estabilizadores de fase β . A quantidade desses elementos aumenta a quantidade de fase β na matriz metálica. Estas ligas possuem alta resistência à fadiga, à tração, à corrosão e à fluência e boa conformabilidade a quente [14].

De modo geral, as ligas baseadas em titânio são caracterizadas por alta resistência relativa numa ampla faixa de temperatura e resistência à corrosão muito boa em muitos ambientes quimicamente agressivos. Essas propriedades implicam em diversas possibilidades de melhorias de processos tecnológicos, ferramentas e produtos em diversos segmentos da indústria [6].

2.1.1 Liga Ti-6Al-4V

A liga Ti-6Al-4V é a liga de titânio mais frequentemente encontrada, correspondendo a aproximadamente 50% do titânio e das ligas a base de titânio produzidas ao redor do mundo [4;7;9], esta apresenta propriedades de baixa densidade, alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e boa biocompatibilidade [18;19;20]. Sendo de longe a mais relatada na literatura [21].

Esta é o exemplar mais popular de liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$. Constituindo-se em umas das primeiras ligas de titânio $\alpha + \beta$ a ser desenvolvida para melhorar as propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro, apresentando uma resistência à tração maior que 860 Mpa [22]. A liga em questão é composta aproximadamente de 90%, em massa, de titânio (Ti), 6%, em massa, de alumínio (Al) e 4%, em massa, de vanádio (V) [14]. Nesta liga, o alumínio é adicionado como estabilizador e endurecedor da fase α devido ao seu efeito de fortalecimento da solução. Enquanto o vanádio estabiliza a fase β dúctil, proporcionando trabalhabilidade a quente da liga, isto é, maior facilidade com que a liga pode ser manipulada em altas temperaturas [14].

A melhora nas propriedades dessa liga em relação ao titânio comercialmente puro está relacionada ao fato dela possuir teor suficiente de elementos estabilizadores da fase alfa e estabilizadores da fase beta que a permite expandir o campo $\alpha + \beta$ até a temperatura ambiente. De maneira que, a combinação das fases alfa e beta confere a essa liga um ótimo balanço de propriedades, como descrito acima [22]. A transição completa da fase β para fase α , dada pela temperatura β -transus, para a liga Ti-6Al-4V ocorre à aproximadamente 995°C, conforme é

possível notar, mediante a Figura 2.3, traçando uma linha vertical sobre a concentração de 4% de vanádio no diagrama bidimensional da liga Ti-6Al-4V [4].

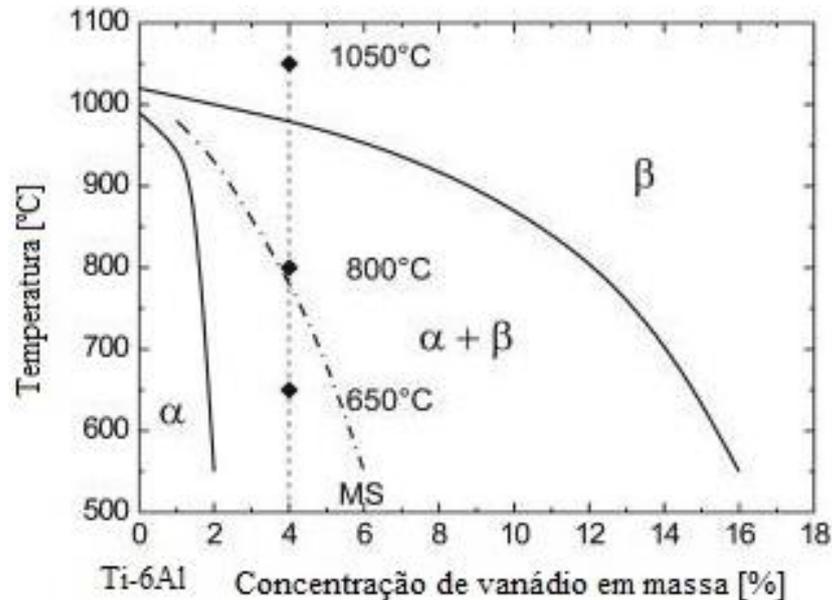


Figura 2.3 - Diagrama bidimensional da liga de Ti6Al com diferentes concentrações de vanádio. Adaptado de [4].

Contudo, apesar das aplicações potenciais, essa liga possui algumas limitações referentes ao seu uso como biomaterial, que vêm sendo discutidas entre os pesquisadores [12;23;24;26]. Os metais dos implantes ortopédicos que são liberados no tecido circundante por vários mecanismos, incluindo corrosão, desgaste e processos eletroquímicos mecanicamente acelerados [12] têm causado preocupação com a possibilidade de efeitos de longo prazo na saúde dos hospedeiros implantados [27]. Visto que depósitos anormais de alumínio no cérebro têm sido associados como possíveis agentes causadores de doenças cerebrais, como por exemplo, doença de Alzheimer e esclerose lateral amiotrófica endêmica [12]. Além disso, o Al é conhecido por influenciar algumas formas de doenças ósseas [28]. Aliado a isso, a preocupação com a liberação de íons de vanádio em excesso também é reportada por pesquisadores [27;28]. Embora o vanádio seja considerado um elemento essencial para o corpo humano, algumas pesquisas comprovam que, em níveis excessivos, os íons de vanádio liberados desta liga, podem induzir efeitos citotóxicos [28; 29]. Ademais, outro importante fator adverso referente ao uso biomédico dessas ligas desenvolvidas para substituir ou interagir com o osso, está relacionado com o módulo de elasticidade. Este módulo deve ser baixo e próximo ao do osso para promover a cicatrização e remodelação óssea [30]. No entanto, o valor de seu módulo de elasticidade (~110 GPa) sendo quase quatro vezes maior do que o do osso humano

(20-30 GPa), pode levar ao efeito de *stress shielding* ou, em tradução livre para o português, blindagem de tensões [15].

Assim sendo, sob a luz dessas adversidades, tem-se procurado alternativas ao uso da liga Ti-6Al-4V. Tais quais apresentem menores índices de liberação de metais tóxicos ao organismo, ao mesmo tempo que mantenha suas propriedades mecânicas. Dentre as alternativas reportadas na literatura, Okazaki, Yoshimitsu, e Emiko Gotoh, que investigaram a liberação de metais de diferentes bases e elementos de liga *in vitro*, concluíram que a liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta é considerada vantajosa para implantes de longa duração, devido sua baixa liberação de metal *in vitro* quando comparada com outras ligas, tal qual a liga Ti-6Al-4V [12]. Outra liga $\alpha + \beta$ ternária livre de vanádio, usada como material de implante, foi a liga Ti-6Al-7Nb que revelou características mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade, aprimoradas em relação a liga Ti-6Al-4V [29]. Considerando o reportado anteriormente, esse trabalho busca desenvolver ligas a partir da liga Ti-6Al-4V dopadas com ferro (Fe) ou gadolínio (Gd), substituindo determinados percentuais dos respectivos elementos no sítio do vanádio (V). Visto que os dopantes, ferro e gadolínio, possuem dureza semelhante a dureza do vanádio, tais elementos manteriam as características mecânicas de dureza das ligas obtidas em patamares aceitáveis para eventuais aplicações na indústria odontológica e semelhantes.

2.1.2 Síntese e caracterização da liga Ti-6Al-4V

2.1.2.1 Síntese

Dentre os processos de síntese para obtenção da liga Ti-6Al-4V reportados na literatura, estão rotas de síntese via processamento por moagem mecânica e posteriormente fusão em forno de feixe de elétrons em atmosfera de argônio, e outras rotas semelhantes [31;32]. A liga utilizada por G. A. Jesuíno *et al.* (2001), foi obtida pela reciclagem da liga Ti-6Al-4V via dupla fusão em forno de feixe de elétrons, que atua sobre alto vácuo e utiliza um cadinho refrigerado à água, com temperatura de fusão foi de aproximadamente 1650 °C. Durante esse processo ocorre a perda de alumínio, resultando numa composição final com, aproximadamente, 4% de Al em massa, denominada Ti-4Al-4V [31].

Em seu trabalho Y. P. Dong *et al.* (2021) relatam um método baseado na modificação de pó por moagem mecânica no intuito de converter o pó de titânio hidrogenado-desidrogenado

(HDH-Ti) de baixo custo e não esférico em pó de Ti esférico e imprimível. O pó de Ti hidrogenado-desidrogenado (HDH-Ti) foi modificado via moagem mecânica em um moinho de bolas de alta energia utilizando uma proporção de massa-bola (3:1), velocidade de rotação de 120 rpm e duração da moagem de 4 h. O processamento foi realizado sob atmosfera de argônio de alta pureza. Após a modificação, o pó de Ti foi misturado com os pós de Al e V por 1 h, usando um misturador mecânico para formar o pó de Ti-6Al-4V [32].

Contudo, também são relatadas outras rotas de síntese para esta liga. A impressão 3D com o uso de metais em pó é cada vez mais utilizada. Visto que as tecnologias de manufatura aditiva (AM) permitem a produção de elementos com qualquer forma que são difíceis ou impossíveis de produzir pelo uso de outras técnicas de fabricação [33].

2.1.2.2 Difractometria de raios x

Após a síntese da liga, uma técnica que identifica se a fase foi formada adequadamente, isto é, homogênea e sem a formação de fases secundárias é a difração de raios x [34]. Os raios x podem ser definidos como uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos, isto é, de 0,1 a 100 Å. Quando um feixe de raios x incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo, que se encontra na trajetória do feixe [35]. De maneira que o uso desse tipo de radiação se torna importante no estudo e na investigação da estrutura dos materiais [36].

Quando um feixe de raios x paralelo, monocromático e coerente com determinado comprimento de onda incide sobre os átomos segundo um ângulo θ que estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ [36]. Na Figura 2.4 nota-se, por exemplo, que o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância de $(PO + OQ)$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. De modo que a condição para que haja interferência construtiva é [36]:

$$PO + OQ = n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (2.1)$$

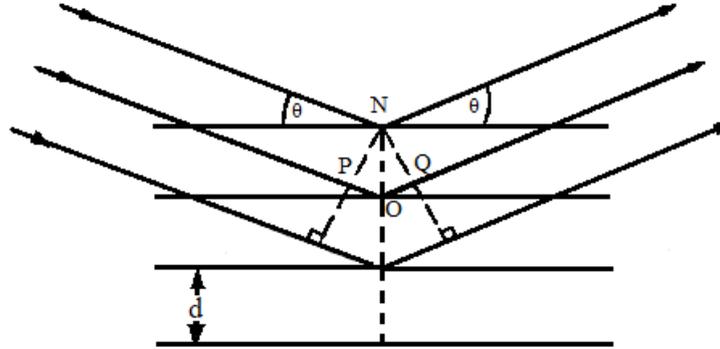


Figura 2.4 - Representação da difração de raios x por um conjunto de planos cristalinos. Em que d é a distância interplanar, isto é, a distância que separa cada um dos planos de átomos. E θ é o ângulo de incidência, bem como o ângulo de reflexão do feixe. Adaptada de [36].

A Equação 2.1 é conhecida como Lei de Bragg. Em que n é a ordem da reflexão, que por sua vez, é um número inteiro. E os ângulos θ para os quais ocorrem difração são chamados ângulos de Bragg. Se a Lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza destrutiva, e será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade [35;36].

No caso de soluções sólidas, como é o caso das ligas metálicas, ocorre com frequência que a célula unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. A variação do tamanho da célula unitária com o teor do elemento dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard [37]. A lei de Vegard afirma que os parâmetros de rede da célula unitária devem variar linearmente, a temperatura constante, com a composição para uma solução sólida contínua na qual átomos ou íons que substituem uns aos outros são distribuídos aleatoriamente [38;39]. De acordo com tal lei, os parâmetros de rede decrescem linearmente levando a uma redução do volume da célula unitária ou crescem aumentando-o ocasionando um aumento no volume da célula unitária na medida da substituição parcial por outro elemento com raio atômico maior ou raio atômico menor, respectivamente. Conforme os parâmetros de rede aumentam ou diminuem, os picos de difração de raios x são deslocados para esquerda ou para a direita, respectivamente [40].

Dentre as técnicas de difração de raios x existentes, utiliza-se, geralmente, para estudos de monocristais, o método de Von Laue, e para estudos de policristais, o método conhecido,

como método do pó. Ambos os métodos diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente [36]. No trabalho em questão será empregado o método do pó. Tal técnica de difração, consiste em uma amostra pulverizada e/ou policristalina composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, as quais são expostas a feixes monocromáticos de raios x. Cada partícula pulverizada é um cristal, e a existência de um número muito grande de cristais com orientações aleatórias assegura que algumas partículas estarão adequadamente direcionadas. Com efeito, todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para difração [35]. Para se determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas emprega-se um aparelho denominado difratômetro cuja representação esquemática é exibida na Figura 2.5 e o funcionamento é descrito a seguir [35].

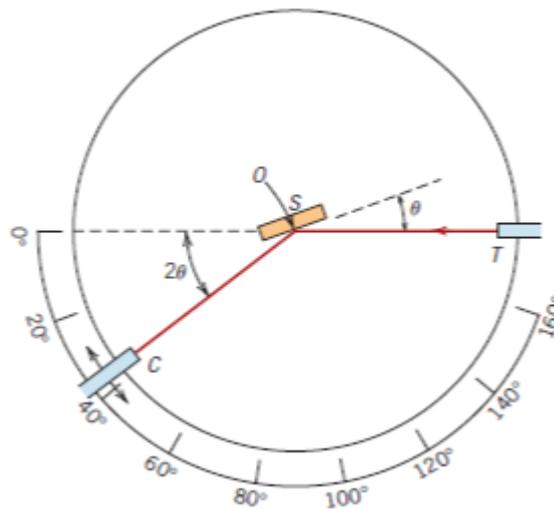


Figura 2.5 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios x, em que *S* representa a amostra, *T* representa a fonte de raios x, *C* representa o detector e *O*, por sua vez, representa o eixo em torno do qual giram a amostra e o detector [35].

Uma amostra *S* no formato de uma chapa plana é disposta de maneira que são possíveis rotações ao redor do eixo identificado por *O*. O feixe monocromático de raios x é gerado no ponto *T*. As intensidades dos feixes difratados, por sua vez, são detectadas com um contador, assinalado por *C* na Figura 2.5. O contador está montado sobre uma plataforma móvel que também pode ser girada em torno do eixo *O*. A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, de forma que a rotação da amostra por um ângulo θ equivale à rotação de 2θ do contador, garantindo que os ângulos incidente e de reflexão sejam mantidos iguais. Colimadores são posicionados na trajetória do feixe com o intuito de produzir um feixe focado

e bem definido. Na medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, um programa de computador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado em função de 2θ [35]. A geometria e o tamanho da célula unitária podem ser obtidos mediante as posições angulares dos picos de difração. Ao passo que o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos [35].

2.1.2.3 Difratometria de raios x da liga Ti-6Al-4V

Diversos autores que realizaram a técnica de difração de raios x com intuito de caracterizar a liga Ti-6Al-4V. Entre tais autores estão, por exemplo, Bhavsar, Vaibhav N., *et al.* (2017) utilizaram a liga Ti-6Al-4V como material substituto para aplicação em turbina a gás de forma que sua superfície foi modificada por nitretação a plasma em diferentes temperaturas. A liga foi adquirida comercialmente em condições de recozimento laminar, sendo usada como espécimes com dimensões de $8 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$. A análise por difratometria de raios x foi realizada em um difratômetro de raios x utilizando radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), em um intervalo 2θ de 30° à 90° . Na Figura 2.6 é apresentado o difratograma de raios x da liga Ti-6Al-4V conforme recebida, realizado para comparação com os tratamentos subsequentes. A liga Ti-6Al-4V não tratada apresentou picos intensos correspondentes à fase α -Ti referentes ao padrão JCPDS № 44-1294 e picos comparativamente fracos correspondendo à fase β -Ti, por sua vez, referentes ao padrão JCPDS № 44-1288 [41].

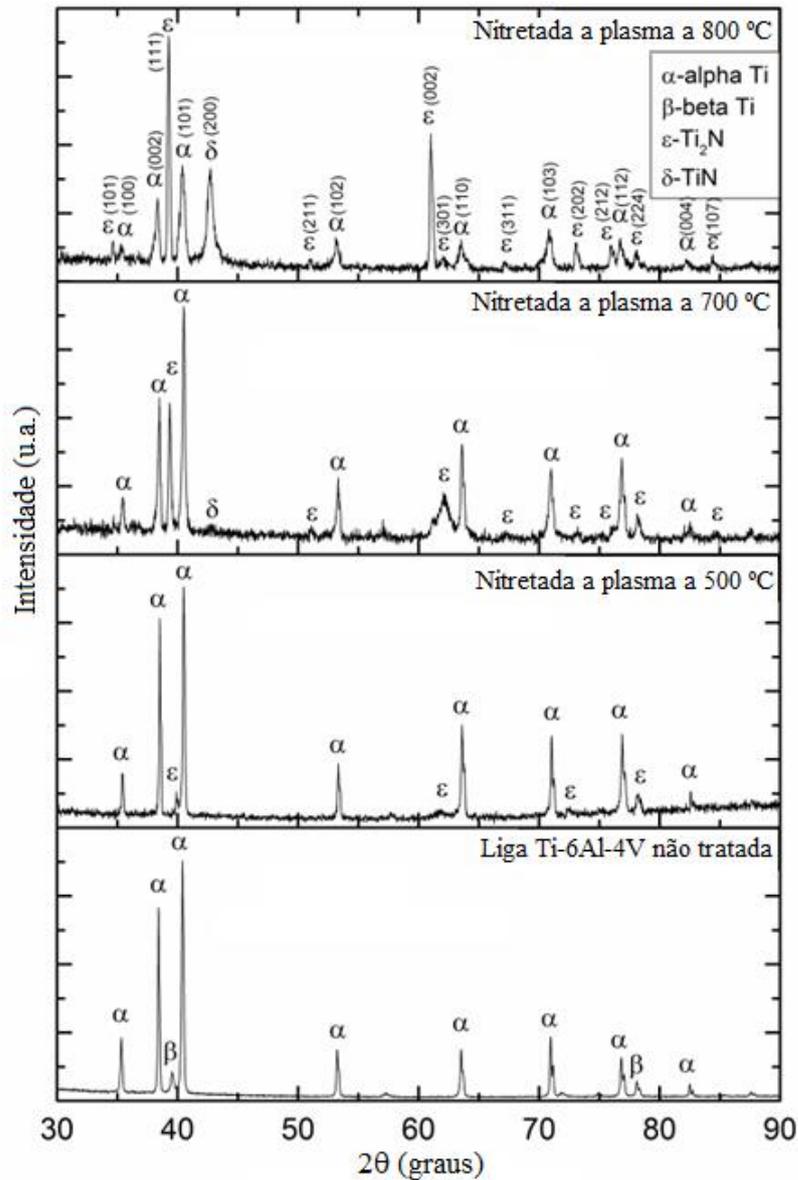


Figura 2.6 – Padrão de raios x da liga Ti-6Al-4V conforme recebida e nitretada a plasma em diferentes temperaturas, adaptado de [41].

Já de Castro, Michele CB, *et al.* (2019), cujo objetivo do estudo foi determinar a influência da nitretação à plasma no comportamento à fadiga de uma liga Ti-6Al-4V com microestrutura lamelar, realizaram a análise para identificação de fase por análise de difratometria de raios x usando radiação $k\alpha$ de Cu ($\lambda = 0,1542$ nm). Os espécimes foram varridos em ângulos 2θ entre 20° a 80° usando uma taxa de varredura de $0,03^\circ$. Os resultados da difração de raios x da liga sem tratamento, utilizado para comparação com padrão de raios x da liga com tratamento, é mostrado na Figura 2.7. Na liga sem tratamento, duas fases puderam ser identificadas, a fase α -Ti com estrutura hexagonal compactada (HC) em consonância com

o arquivo JCPDS № 44-1294 e a fase β -Ti com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) em consonância com o arquivo JCPDS № 44-1288 [42].

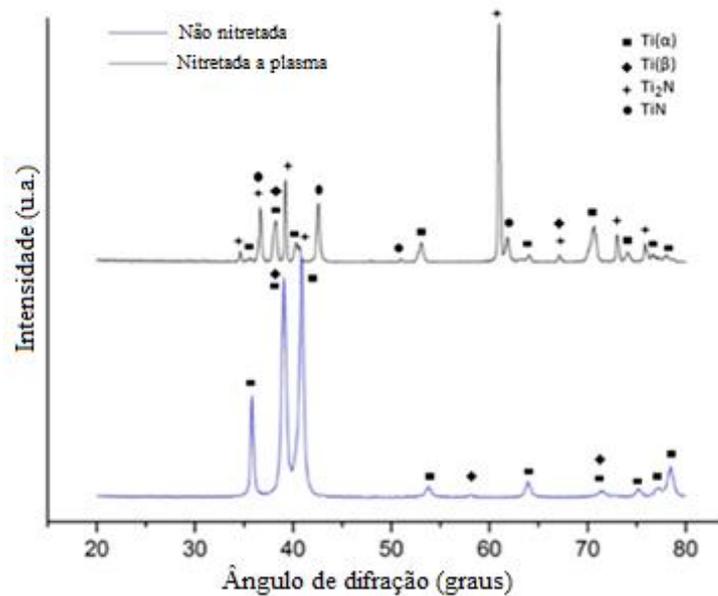


Figura 2.7 - Difração de raios x da liga Ti-6Al-4V sem tratamento e nitretada, em que o padrão de raios x na parte inferior diz respeito a liga sem tratamento e o superior à nitretada [42].

Almeida, Gisele FC, *et al.* (2018), cujo objetivo do trabalho foi aumentar a resistência à fluência da liga Ti-6Al-4V tratada por nitretação a plasma, realizaram a identificação de fase da liga Ti-6Al-4V. As amostras foram varridas em um difratômetro de raios x em ângulos 2θ entre 20° e 80° com um incremento de passo de $0,02^\circ$. Os picos de difração de raios x resultantes foram identificados usando os arquivos de índice de pó do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). O padrão de raios x resultante da análise realizada da amostra como recebida é apresentado na Figura 2.8. O padrão de difração foi ajustado com as fases α -Ti correspondente ao arquivo JCPDS № 44-1294 e β -Ti correspondente ao arquivo JCPDS № 44-1288 [43].

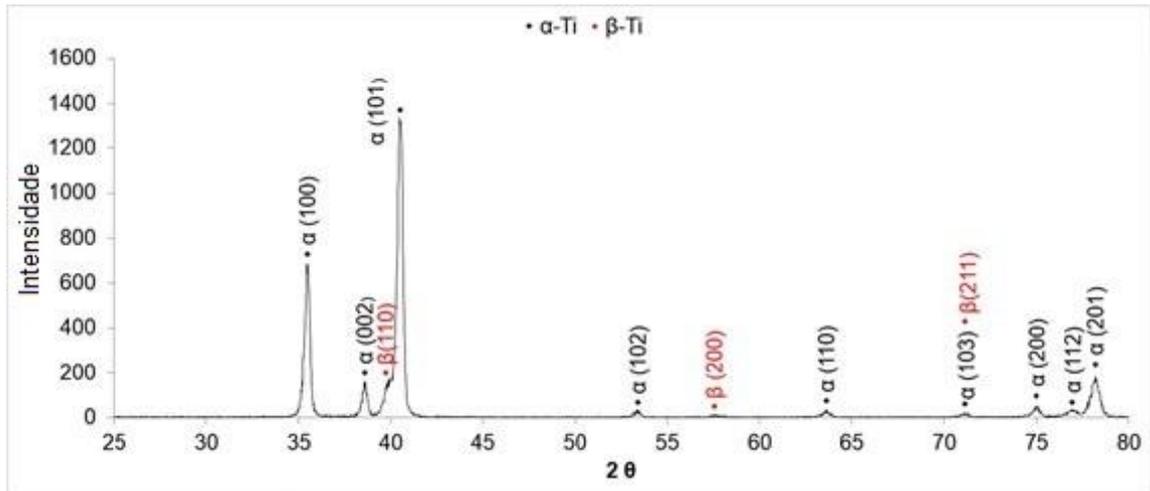


Figura 2.8 - Padrão de difração de raios x da liga Ti-6Al-4V [43].

Ademais, outros autores apresentaram resultados semelhantes aos citados anteriormente [44;45]. Desta forma, ao analisar os estudos encontrados na literatura científica, exemplificados acima, em que se encontra a identificação de fase da liga Ti-6Al-4V, notou-se que os autores não encontraram um padrão indexado ao banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) referente a liga em questão de maneira que os índices de Miller e a determinação de fase são usualmente ajustados às fases α -Ti com estrutura hexagonal compacta correspondente à ficha cristalográfica do arquivo JCPDS Nº 44-1294 e o padrão β -Ti com estrutura cúbica de corpo centrado correspondente à ficha cristalográfica do arquivo JCPDS Nº 44-1288. Além disso, de modo geral observou-se que a liga usualmente apresenta intensos picos de difração de raios x correspondentes a fase α -Ti em 2θ aproximadamente à 35,5°, 38°, 40°, 53°, e 61° e picos, relativamente, não tão intensos correspondentes à fase β -Ti em 2θ aproximadamente à 39,5° e 78,1°.

2.1.2.4 Dureza

Como as características mecânicas da liga são fundamentais para suas aplicações, a técnica do ensaio de dureza é uma ferramenta importante. A dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada, por exemplo, uma pequena indentação ou um risco [35]. Tal medida está associada a propriedades como o comportamento tribológico, tenacidade, módulo de elasticidade e resistência ao escoamento dos metais. Fornecendo, assim,

um importante parâmetro de engenharia de materiais para, por exemplo, aplicações em implantes [8].

Há várias maneiras de se aferir a dureza dos materiais. Os primeiros ensaios de dureza foram baseados em minerais naturais, com uma escala desenvolvida unicamente em função da capacidade de um material riscar outro material mais macio. A escala tradicional de dureza, conhecida como escala Mohs, é baseada nesse teste, entretanto, a mesma é controversa entre os cientistas, visto que a diferença de dureza entre o diamante e o coríndon é muito maior quando comparada com a diferença entre a dureza dos demais materiais presentes nesta escala [46]. Nesse sentido, ao longo dos anos foram desenvolvidas técnicas de aferição da dureza nas quais um pequeno indentador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e de taxa de aplicação [35]

Em 1922 Rockwell introduziu o ensaio Rockwell de dureza. No qual diversas escalas diferentes podem ser aplicadas a partir de combinações de vários indentadores e diferentes cargas, que permitem o ensaio de praticamente todas as ligas metálicas. Os penetradores são do tipo esférico ou cônico, conforme suas representações laterais disponíveis na Figura 2.9 [35;36].

Com essa configuração, um número de dureza é determinado pela diferença na profundidade de indentação associada a aplicação de uma carga inicial menor, seguida por uma carga principal maior [35].

A fim de minimizar imprecisões a espessura do corpo de prova deve ser de pelo menos 10 vezes a profundidade da indentação e deve ser dado um espaçamento de pelo menos três vezes o diâmetro da indentação entre o centro de uma indentação e a borda do corpo de prova, ou até o centro de uma segunda indentação. Além disso, a precisão depende de que a indentação seja feita sobre uma superfície lisa e plana [35].

Outra técnica de ensaio de dureza é a Vickers. A escala Vickers foi proposta em 1925 por Smith e Sandland. No ensaio em questão, um indentador de diamante, muito pequeno com geometria piramidal de base quadrada e com ângulos de 136° entre as faces opostas, é forçado contra a superfície do corpo de prova. A representação lateral do indentador utilizado nos ensaios Vickers está disponível na Figura 2.9 [35;36].

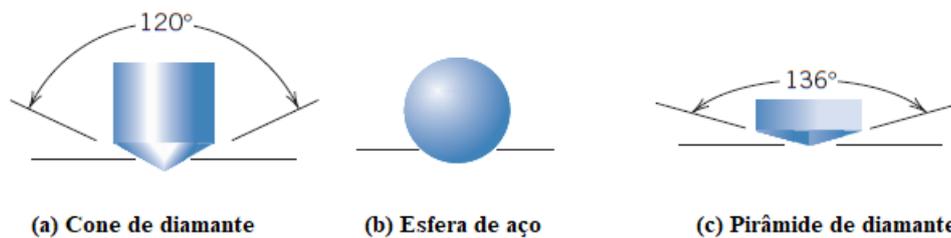


Figura 2.9 – Representação lateral dos indutores dos ensaios de dureza Rockweel (a) e (b) e dureza Vickers (c). Adaptado de [35].

A indentação resultante é observada sob um microscópio. Essa medida é então convertida em um número de dureza, mediante a Equação 2.2. O método é bem apropriado para a medição da dureza em regiões pequenas e selecionadas de um corpo de prova. Os números de dureza Vickers são indicados por HV. Conforme mostra a Equação 2.2, a dureza Vickers é dada pelo quociente da carga P pela área de contato e tem unidade de tensão, normalmente, dada em kg/mm^2 [35;36].

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2} \quad (2.2)$$

Na Tabela 2.1, é apresentada uma conversão de valores aproximados entre a escala de dureza Vickers e a escala de dureza Rockwell C, uma das escalas de dureza Rockwell.

Tabela 2.1 – Tabela de conversão entre as escalas de dureza Rockwell C e dureza Vickers [47].

Dureza Rockwell C (HRC)	Dureza Vickers (HV)	Dureza Rockwell C (HRC)	Dureza Vickers (HV)
68	940	43	423
67	900	42	412
66	865	41	402
65	832	40	392
64	800	39	382
63	772	38	372
62	746	37	363
61	720	36	354
60	697	35	345
59	674	34	336
58	653	33	327
57	633	32	318
56	613	31	310
55	595	30	302
54	577	29	294
53	560	28	286
52	544	27	279
51	528	26	272
50	513	25	266
49	498	24	260
48	484	23	254
47	471	22	248
46	458	21	243
45	446	20	238
44	434		

Nesse sentido, alguns autores reportam na literatura alguns exemplos de trabalhos nos quais empregou-se a técnica do ensaio de dureza Vickers ou de dureza Rockwell, entre tais autores estão Bodunrin, M. O., & Chown, L. H (2021), que investigaram a influência da substituição parcial de vanádio por ferro e da redução do teor de alumínio na microestrutura e

dureza de ligas de titânio $\alpha+\beta$ de baixo custo, tais pesquisadores avaliaram os espécimes das ligas usando teste de dureza Vickers, em uma liga comercial de Ti-6Al-4V fornecida na condição recozida, fresada, que foi usada como amostra de controle para comparação dos resultados. As medições foram feitas sob uma carga de 300 g e um tempo de permanência de 10 s de acordo com a norma ASTM E92-17. Cinco leituras foram feitas em diferentes posições. De maneira que a dureza da liga Ti-6Al-4V, no referido trabalho, foi de aproximadamente 340 HV [48].

Em um estudo de Wojciechowski Jr, J., *et al.* (2019) foi abordada uma análise, realizada na liga Ti-6Al-4V, caracterizando a evolução da dureza do material ao longo de seu processamento. No mesmo, foram medidas as durezas obtidas desde as condições iniciais de fornecimento, seguindo a análise após as amostras serem forjadas a quente e, por fim, deformada e tratada termicamente. Utilizou-se a liga recebida em forma de barras em estado recozido. Os testes para medir a dureza foram realizados em um durômetro em escala Vickers, com uma carga de 0,49 N de força, por um tempo de 10 s. O resultado de dureza obtido para a amostra recozida, sem forjamento, em escala Vickers foi dado por uma média de 302,3 HV [49].

Em seus estudos Vieira dos Santos *et al.* (2012) realizaram tratamentos térmicos na liga Ti-6Al-4V $\alpha+\beta$ globular com a intenção de obter diferentes microestruturas aciculares. O material utilizado foi adquirido comercialmente na forma de tarugos com 12 mm de diâmetro. Na sequência, foram realizados ensaios de dureza em um durômetro Vickers modelo *Vickers Hardness FV-700*. Para cada amostra foram realizadas cinco identificações em posições aleatórias. Aplicou-se uma carga de 10 kgf por 15 s sobre a amostra polida, e foi medida a impressão da indentação na peça para determinação do valor de dureza o resultado da medida de dureza Vickers para amostras de Ti-6Al-4V na condição como recebida foi de 363 HV [50].

Varela, Jaime, *et al.* (2021) utilizaram um pó de Ti-6Al-4V hidrogenado-desidrogenado não modificado e não esférico para fabricar uma variedade de componentes de teste e produtos aeroespaciais. As peças de liga Ti-6Al-4V construídos com pó precursor não esférico obtidas via processamento de fusão de leito de pó a feixe de laser (*Laser Powder Bed Fusion*) apresentaram uma dureza de escala Rockwell C de 44,6 HRC. As medições de dureza foram realizadas no testador de dureza Wilson® Rockwell® 2000 (Canton, MA, EUA). As amostras foram indentadas com um penetrador Brale na escala Rockwell C com uma pré-carga de 10 Kgf e uma carga principal de 150 Kgf. As medições foram realizadas em duas amostras [51].

Em um outro trabalho, Santecchia, Eleonora, *et al.* (2019) estudaram a microestrutura de duas ligas biomédicas, a saber, CoCr-Mo e Ti-6Al-4V, obtidas mediante o processo de fusão em leito de pó a feixe de laser. De modo que testes de dureza Rockwell C foram realizados nas peças sinterizadas. O teste de dureza Rockwell foi realizado por um durômetro ERNST NR3D. Os resultados dos testes de dureza Rockwell C para a amostra sinterizada de Ti-6Al-4V resultaram em 39,8 HRC. De acordo com o autor, em comparação com o valor médio encontrado na literatura para amostras forjadas comerciais de Ti-6Al-4V, isto é, 38 HRC, nenhuma diferença notável pôde ser apontada [52].

Na Tabela 2.2 é apresentada uma síntese dos trabalhos encontrados na literatura científica, no que diz respeito a caracterização das amostras pelos ensaios de dureza Vickers e dureza Rockwell C, contendo os autores dos respectivos estudos, o estado da amostra correspondente bem como os valores obtidos nos ensaios de dureza.

Tabela 2.2 – Tabela contendo uma síntese das medidas de dureza encontradas na literatura científica para a amostra Ti-6Al-4V obtida por diferentes maneiras e em diferentes condições de tratamentos [O autor, 2022].

<i>Autor</i>	<i>Condição</i>	<i>Vickers (HV)</i>	<i>Rockwell (HRC)</i>
<i>Bodunrin, M. O., & Chown, L. H [48]</i>	Ti-6Al-4V comercial recozida	340	---
<i>Vojciechowski Jr, J., et al. [49]</i>	Ti-6Al-4V recebida como recozida	302,3	---
<i>Vieira dos Santos et al. [50]</i>	Ti-6Al-4V adquirida comercialmente	363	---
<i>Varela, Jaime, et al. [51]</i>	Ti-6Al-4V HDH obtida via fusão de leito de pó a feixe de laser	---	44,6
<i>Santecchia, Eleonora, et al. [52]</i>	Ti-6Al-4V obtida via fusão de leito de pó a feixe de laser	---	39,8

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada uma descrição sucinta acerca do processo de síntese, bem como das técnicas de caracterização e seus respectivos tratamentos matemáticos utilizados.

3.1 Síntese

Foi realizado o cálculo estequiométrico em massa para o total de 2 g de amostra. Na Tabela 3.1 são listados os precursores utilizados na produção das amostras bem como suas respectivas marcas e purezas. Na Tabela 3.2, são exibidas as amostras produzidas, no trabalho e suas respectivas composições.

Tabela 3.1 – Precursores utilizados na produção das amostras bem como e suas respectivas marcas e purezas [O autor, 2022].

Precursor	Marca	Pureza
Alumínio (peça)	<i>Alfa Aesar</i>	99,9999 %
Ferro (peça)	<i>Alfa Aesar</i>	99,9 %
Gadolínio (peça)	<i>Alfa Aesar</i>	99,9 %
Titânio (peça)	<i>Alfa Aesar</i>	99,99 %
Vanádio (peça)	<i>Alfa Aesar</i>	99,97 %
Gadolínio (pó)	<i>Aldrich</i>	99,9 %

Tabela 3.2 – Amostras confeccionadas no trabalho com suas respectivas composições [O autor, 2022].

Nomenclatura das amostras	Composição
T4	Ti-6Al-4V
TG1	Ti-6Al-4(V _{0,99} Gd _{0,01})
TG10	Ti-6Al-4(V _{0,90} Gd _{0,10})
TF1	Ti-6Al-4(V _{0,99} Fe _{0,01})

Após calcular as composições específicas, dos precursores listados na Tabela 3.1, aferiu-se a massa dos respectivos precursores que compõem a liga, utilizando uma balança analítica *GEHAKA AG200*, em seguida, ao longo do trabalho, duas diferentes rotas de preparo foram utilizadas.

Na primeira rota de preparo utilizada os precursores foram previamente misturados em um almofariz de ágata, em seguida foi realizada a moagem mecânica de alta energia dos precursores com um moinho pertencente ao laboratório de Materiais especiais da Universidade Estadual de Maringá, conforme a Figura 3.1. Foram realizadas 5 repetições à 600 rotações por minuto (rpm) durante 2h com a razão massa-bola 10:1. Tal razão foi determinada via testes.



Figura 3.1 – Moinho mecânico de alta energia pertencente ao laboratório de Materiais especiais – Universidade Estadual de Maringá, utilizado no processo de moagem dos precursores para produção da liga Ti-6Al-4V [O autor, 2022].

Em seguida os pós resultantes do processo de moagem foram fundidos em forno à arco, pertencente ao Laboratório de Materiais especiais da Universidade Estadual de Maringá, em

atmosfera de argônio, cuja pureza é cerca de 99,998%. O forno utilizado para a fusão das amostras está ilustrado na Figura 3.2.

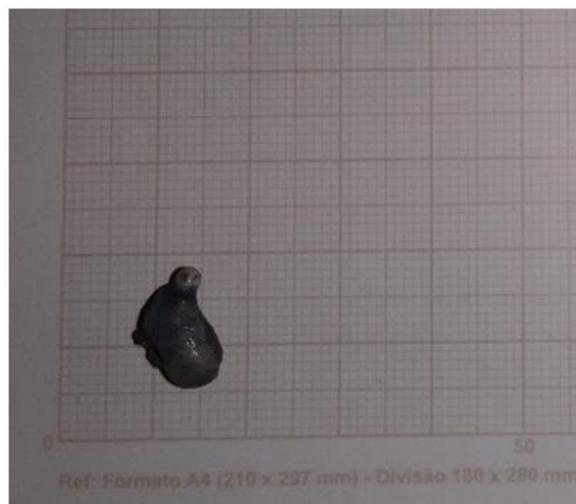


Figura 3.2 – Forno à arco voltaico com atmosfera de argônio pertence ao laboratório de Materiais especiais - Universidade Estadual de Maringá, utilizado nas fusões das amostras para produção da liga Ti-6Al-4V pura e da liga Ti-6Al-4V dopada com Fe e Gd [O autor, 2022].

Após o processo de fusão observou-se que houve perda da estequiometria da amostra estabelecida inicialmente. Isto é, notou-se que o pó resultante da moagem é espalhado pelo feixe de elétrons, ocasionando na perda da estequiometria, e em uma fusão heterogênea dos precursores moídos. Uma amostra resultante deste processo é exibida na Figura 3.3(a-b).



(a)



(b)

Figura 3.3 – Amostra da liga Ti-6Al-4V obtida via processo de moagem conforme o descrito no texto. (a) Parte inferior da amostra. (b) Parte superior da amostra [O autor, 2022].

Desta forma, no intuito de contornar esse problema, na segunda rota empregada de produção da amostra substituiu-se a moagem por altas energias pelo processo de pastilhamento. De modo que, utilizando a mesma estequiometria já apresentada, se aferiu a massa dos respectivos precursores, os mesmos foram pastilhados em prensa hidráulica pertencente ao laboratório de ensaios mecânicos do centro universitário Ingá. A prensa hidráulica utilizada para pastilhar as amostras assim como uma pastilha produzida estão disponíveis na Figura 3.4. A pastilha então foi fundida, analogamente ao processo anterior, em forno à arco. Uma amostra da liga Ti-6Al-4V produzida mediante a rota descrita anteriormente, segue ilustrado na Figura 3.5.

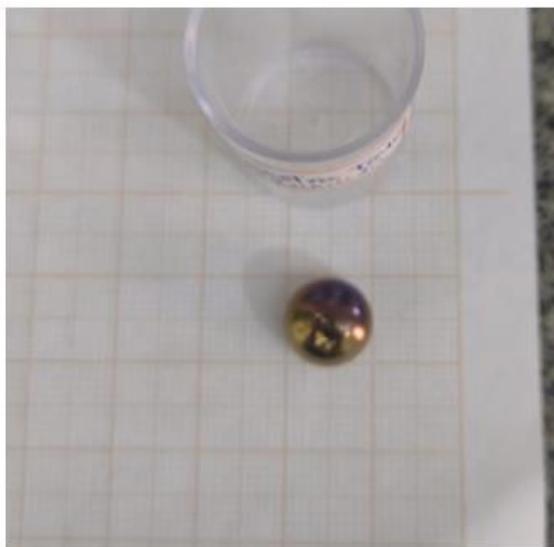


(a)



(b)

Figura 3.4 – (a) Prensa utilizada para pastilhar os precursores e (b) uma pastilha resultante desse processo [O autor, 2022].



(a)



(b)

Figura 3.5 – Algumas amostras obtidas mediante o processo de prensa de acordo o descrito no texto. (a) Amostra TG10. (b) Amostra TF1 [O autor, 2022].

Na Figura 3.6, segue uma ilustração esquemática contendo uma sucinta descrição dos processos descritos anteriormente.

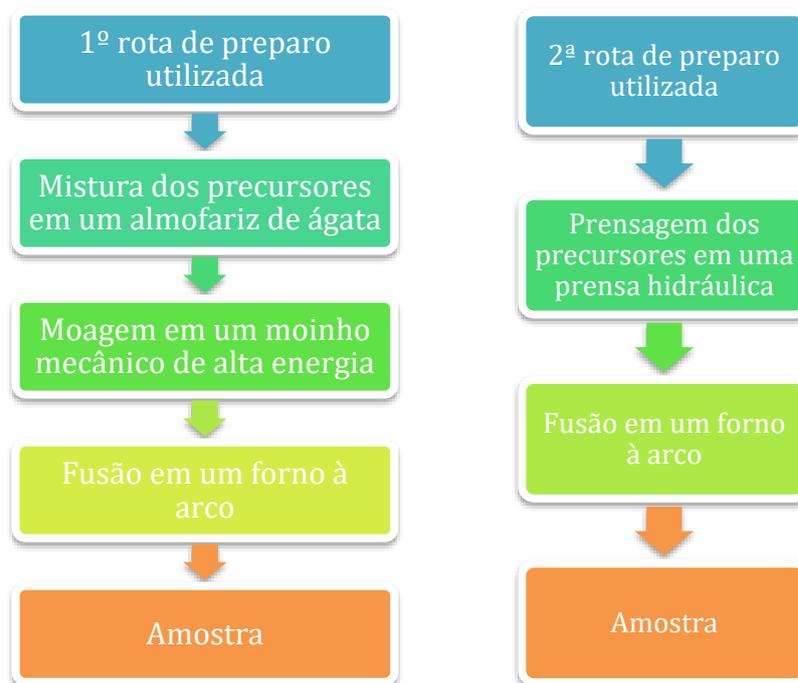


Figura 3.6 – Ilustração esquemática contendo uma sucinta descrição a respeito das rotas de preparo utilizadas na produção das amostras [O autor, 2022].

3.2 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização: difratometria de raios x e ensaio de dureza Rockwell.

3.2.1 Difratometria de raios x

As amostras foram preparadas em concordância com o descrito na Seção 3.1 e submetidas à técnica de difração de raios x, a fim de identificar a formação da fase principal e verificar a presença de possíveis fases secundárias.

Os difratogramas de raios x (DRX) foram obtidos com um difratômetro (*SHIMADZU-6000*) à temperatura ambiente, ilustrado na Figura 3.7, operado na geometria Bragg-Brentano (método do pó/ θ - 2θ), utilizando radiação α de Co com comprimento de onda ($\lambda = 1,88 \text{ \AA}$). As varreduras foram realizadas no modo contínuo com ângulos 2θ variando entre 30° à 90° com passo de 0,02 e velocidade de varredura de 3 s/passos. A corrente e a tensão utilizadas no tubo de raios x foram de 30 mA e 40 kV, respectivamente. Os difratogramas foram comparados com padrões de referência catalogados por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).



Figura 3.7 – Difratômetro de raios x - pertencente ao laboratório de Materiais especiais – UEM [O autor, 2022].

3.2.2 Dureza

Após a análise dos dados da difratometria de raios x das amostras, as mesmas foram sujeitas a ensaios de dureza Rockwell C. As indentações sobre as amostras foram realizadas em um durômetro (*Microtestet*; Série 0064; Modelo HBRV – 187,5 pertencente ao laboratório de

ensaios mecânicos do centro universitário Ingá), ilustrado na Figura 3.7, em que o indentador de diamante foi pressionado contra a superfície do corpo de prova, tanto em suas faces planas, esféricas, bem como nas partes laterais, com uma carga de 1471 Kgf. Em tais medidas aplicou-se a norma ASTM E18 com o intuito de padronizar a técnica de medição. Em seguida, os valores médios das medidas obtidas foram calculados para cada amostra, assim como os respectivos valores foram convertidos para a escala de dureza Vickers.



Figura 3.8 – Durômetro *Microtestet*; Série 0064; Modelo HBRV - pertencente ao laboratório de ensaios mecânicos do centro universitário Ingá [O autor, 2022].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho.

4.1 Difratometria de raios x

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados da difratometria de raios x.

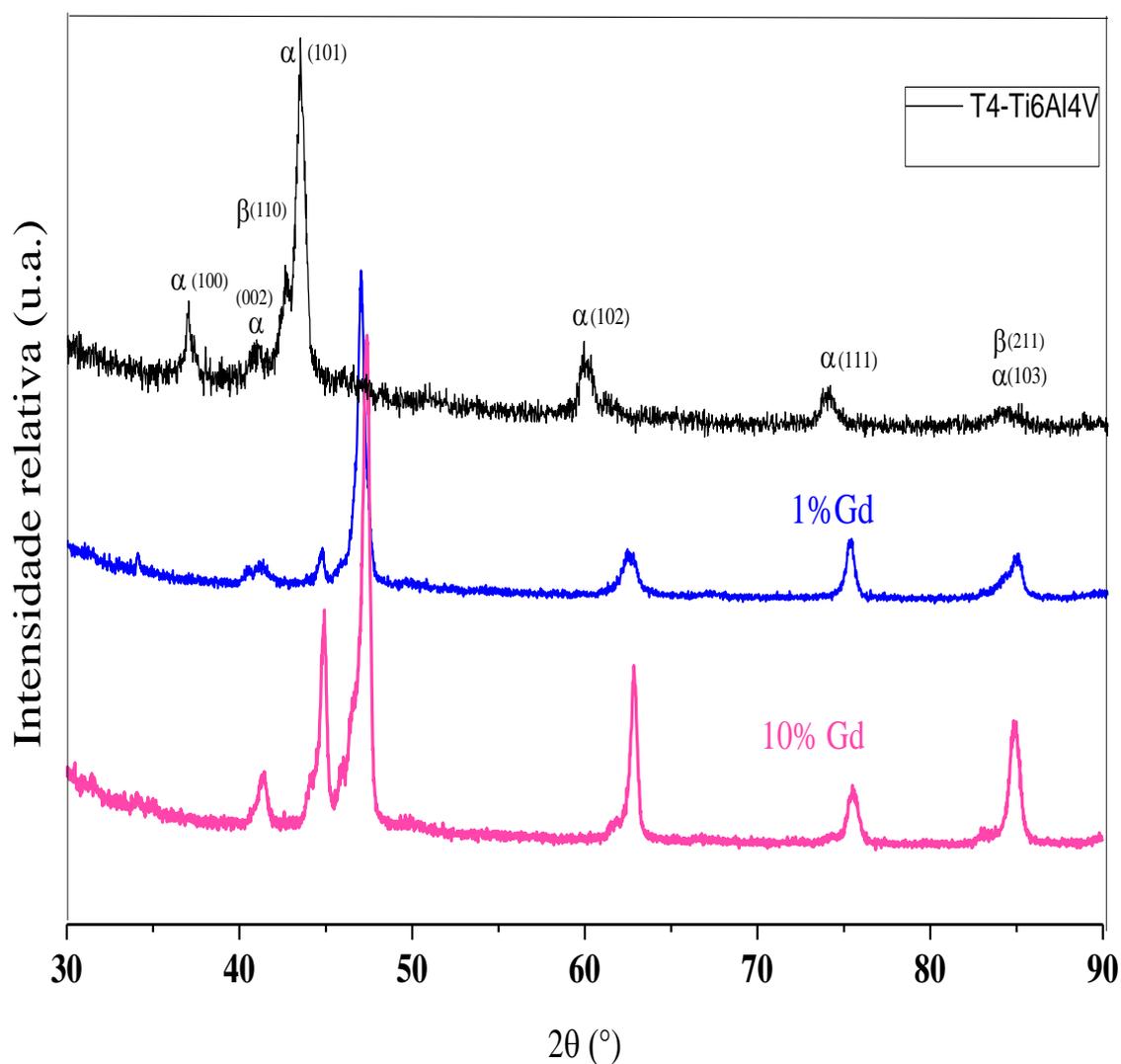


Figura 4.1 – Difrátograma de raios x para amostras Ti-6Al-4V (-) e dopadas com 1% (-) e 10% (-) de gadolínio [O autor, 2022].

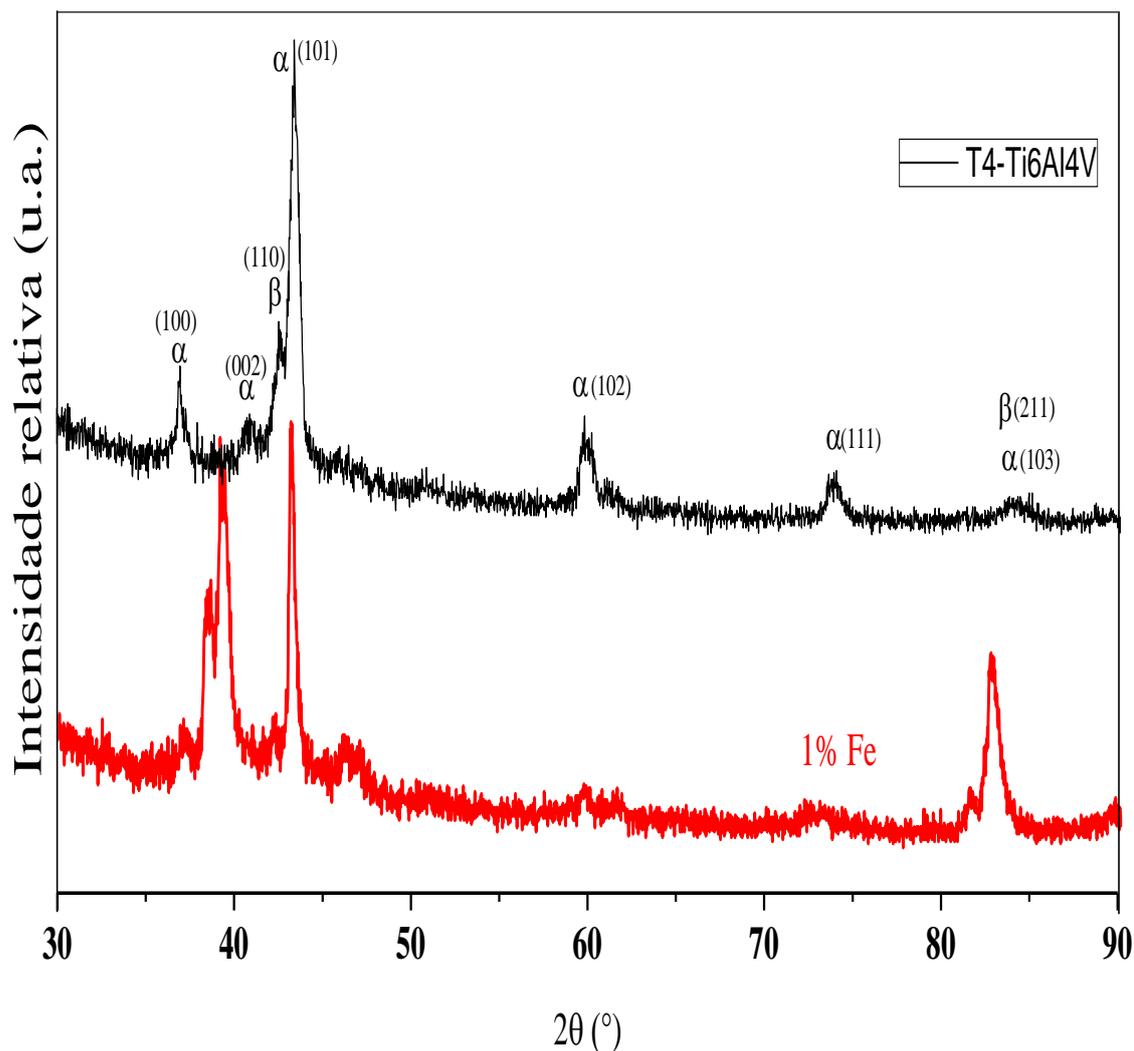


Figura 4.2 – Difratoograma de raios x para amostras Ti-6Al-4V (-) e dopada com 1% (-) de ferro [O autor, 2022].

As medidas de DRX foram analisadas com base nas fichas catalogadas no *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)*. Em ambos os difratogramas foram identificadas as fases α de grupo espacial $P63/mmc$ de simetria hexagonal compacta (JCPDS-ICSD № 044-1294) e β de grupo espacial $Im-3m$, simetria cúbica de corpo centrado (JCPDS-ICSD № 044-1288), ambas comumente reportadas para esse padrão.

De modo geral, pode-se observar que há a formação predominantemente da fase alfa, embora a fase beta também esteja presente em pequeno percentual.

Na Figura 4.1 também é exibido os difratogramas das amostras TG1 e TG10, ou seja, amostras com 1% e 10% de Gd, respectivamente. Nota-se que nas ligas dopadas com Gd, também, houve a formação tanto da fase α quanto da fase β contudo se comparada a amostra sem dopagem, observa-se a intensificação dos picos referentes à fase α , conforme esperado. Haja vista que tanto o elemento dopante, gadolínio, quanto a fase α apresentam simetria hexagonal compacta, os picos de difração referentes a fase α se intensificam.

Além disso houve o deslocamento dos picos de difração para direita, sendo mais intenso o deslocamento para o maior percentual de dopante em concordância com a lei de Vegard, e conseqüentemente pode-se afirmar que houve a inserção do gadolínio na liga.

Comportamento similar é observado na Figura 4.2, que, por sua vez, foi caracterizada utilizando os mesmos padrões das amostras dopadas com gadolínio, novamente observa-se a formação das fases α e β , e o deslocamento dos picos refletem a inserção dos átomos de ferro na matriz, contudo o deslocamento é menor, fator justificável pelo fato de ferro e vanádio possuírem raios atômicos próximos. Para amostra dopada com ferro a fase β se intensifica consideravelmente. Isto pode ser atribuído, novamente, ao fato de tanto o elemento dopante quanto a fase β exibirem simetria cubica de corpo centrado, o que intensifica os picos da fase β .

4.2 Dureza

As medidas de dureza Rockwell C foram convertidas para a escala de dureza Vickers (afim de compará-las mais adequadamente com os dados reportados na literatura) os dados obtidos estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores médios obtidos nos ensaios de dureza Rockwell C e seus respectivos valores, correspondentes, na escala de dureza Vickers [O autor, 2022].

Amostras	Dureza Rockwell média (HRC)	Dureza Vickers equivalente (HV)
T4	30,5	307,03
TG1	43,4	421,10
TG10	44,9	438,52
TF1	31,4	312,04

Como é possível observar na Tabela 4.1, a amostra pura T4 exibiu, em geral, um valor para dureza levemente abaixo do relatado na literatura. Por exemplo, Bodunrin, M. O., & Chown, L. H (2021) relataram 340 HV enquanto Wojciechowski Jr, J., *et al.* (2019) e Vieira dos Santos *et al.* (2012) reportaram respectivamente 302,3 HV e 363 HV. Tais diferenças podem estar associadas as rotas de síntese bem como aos tratamentos térmicos realizados.

Conforme dados da Tabela 4.1, as amostras dopadas obtiveram maiores valores de dureza comparado com a amostra pura, o que era esperado uma vez que os dopantes possuem maior dureza que o vanádio.

CONCLUSÕES

No trabalho em questão foi proposta a síntese de amostras da liga Ti-6Al-4V dopadas tanto com Fe quanto com Gd e a caracterização estrutural e mecânica das mesmas, com o intuito de substituir total ou parcialmente o elemento vanádio.

As amostras obtidas foram monofásicas e apresentaram tanto a fase alfa com simetria hexagonal compacta e grupo espacial $P63/mmc$ quanto a fase beta com simetria cúbica de corpo centrado e grupo espacial $Im-3m$, o deslocamento dos picos de difração, seguem a Lei de Vegard, e seus deslocamentos indicam a inserção do ferro e do gadolínio na liga.

Quanto às propriedades mecânicas de dureza, os resultados obtidos diferem levemente da literatura, tais divergências estão associadas às rotas de síntese, e à ausência de tratamentos térmicos após a fusão. Os valores de dureza aumentam em função do percentual do dopante, porém ainda se mantêm patamares aceitáveis para possíveis aplicações na odontologia e afins.

Perspectivas Futuras

Para trabalhos futuros, pretende-se realizar a dopagem com outros percentuais de dopantes bem como realizar a dopagem no sítio do Al. Sequencialmente realizar tratamentos térmicos na liga pura e dopada e ainda as conformar.

REFERÊNCIAS

- [1] PIRES, A. L. R., BIERHALZ, A. C., & MORAES, Â. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, 38, 957-971, 2015.
- [2] BALTAR, C. A. M., SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. D., & PINTO, D. D. C. **Titânio: minerais de titânio**. CETEM/MCTI, 2008.
- [3] ERINOSHO, M. F., & AKINLABI, E. T. The mechanical properties and the microstructural behaviour of laser metal deposited Ti-6Al-4V and TiC composite. A review article: In *High-Power Laser Materials Processing: Lasers, Beam Delivery, Diagnostics, and Applications V*. SPIE. (Vol. 9741, p. 99-108). Março de 2016.
- [4] PETERS, Manfred e LEYENS, Christoph. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In Titanium and Titanium Alloys. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. 2003.
- [5] QIAN, M. A., XU, W., BRANDT, M., & TANG, H. P. Additive manufacturing and postprocessing of Ti-6Al-4V for superior mechanical properties. **Mrs Bulletin**, 41(10), 775-784. 2016.
- [6] MOTYKA, M., ZIAJA, W., & SIENIAWSKI, J. Introductory Chapter: Novel Aspects of Titanium Alloys' Applications. **Titanium Alloys — Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing**, 1º ed. IntechOpen 2019.
- [7] VALE, Natália Lopes do. **Caracterização de revestimentos depositados por atrito da liga de Ti-6Al-4V e do titânio grau 1 sobre substrato de Ti-6Al-4V**. 2017. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Pernambuco.

- [8] DAMISIH, J., NYOMAN, I., Sah, J., AGUSTANHAKRI, P., & HADI, D. **Characteristics microstructure and microhardness of cast Ti-6Al-4V ELI for biomedical application submitted to solution treatment. In: American Institute of Physics Conference Series** (Vol. 1964, No. 1, p. 020037). Maio de 2018.
- [9] SANTOS, Alan dos. **Comportamento mecânico da liga Ti-6Al-4V com superfície modificada por laser de femtosegundo para uso biomédico**. 2012. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos.
- [10] BAUER, J. R. D. O. Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes. 2007. Dissertação de Doutorado - Universidade de São Paulo.
- [11] KOBAYASHI, E., WANG, T. J., DOI, H., YONEYAMA, T., & HAMANAKA, H. Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 9(10), 567-574. 1998.
- [12] OKAZAKI, Y., & GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, 26(1), 11-21. 2005.
- [13] DAYAH, M. Tabela Periódica – Ptable. Disponível em: <ptable.com/>. Acesso em 20/08/22.
- [14] AGRIPA, H., & BOTEF, I. Modern production methods for titanium alloys: A review. **Titanium Alloys-Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing**. IntechOpen. 2019.

[15] SOUNDARARAJAN, S. R., VISHNU, J., MANIVASAGAM, G., & MUKTINUTALAPATI, N. R. Processing of beta titanium alloys for aerospace and biomedical applications. **Titanium Alloys-Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing**. IntechOpen. 2019.

[16] KONATU, R. T. **Análise da rota de processamento da liga Ti-30T visando a aplicação biomédica**. 2014. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista.

[18] SZAFRAŃSKA, A., ANTOLAK-DUDKA, A., BARANOWSKI, P., BOGUSZ, P., ZASADA, D., MAŁACHOWSKI, J., & CZUJKO, T. Identification of mechanical properties for titanium alloy Ti-6Al-4V produced using LENS technology. **Materials**, 12(6), 886. 2019.

[19] REIS, B. A., FAIS, L. M., RIBEIRO, A. L., & VAZ, L. G. Comparison of Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-6Al-4V hydrofluoric acid/magnesium-doped surfaces obtained by anodizing. **Heliyon**, 6(8), e04762. 2020.

[20] VIGRAMAN, T., RAVINDRAN, D., & NARAYANASAMY, R. Effect of phase transformation and intermetallic compounds on the microstructure and tensile strength properties of diffusion-bonded joints between Ti-6Al-4V and AISI 304L. **Materials & Design** (1980-2015), 36, 714-727. 2012.

[21] ZHANG, Y., LI, J., XU, H., FENG, L., & ZHANG, T. Dynamic evolution of oxide film on selective laser melted Ti-6Al-4V alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 849, 156622. 2020.

[22] DONATH, Katia Shimabukuro. **Análise do substrato e revestimento de próteses de quadril fabricadas em titânio puro e liga Ti-6Al-4V**. 2014. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Campina Grande.

- [23] VENKATESH, B. D., CHEN, D. L., & BHOLE, S. D. Effect of heat treatment on mechanical properties of Ti–6Al–4V ELI alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 506(1-2), 117-124. 2009.
- [24] BRUNEEL, N., & HELSEN, J. A. In vitro simulation of biocompatibility of Ti-Al-V. **Journal of biomedical materials research**, 22(3), 203-214. 1988.
- [26] WISBEY, A., GREGSON, P. J., PETER, L. M., & TUKE, M. Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials. **Biomaterials**, 12(5), 470-473. 1991.
- [27] CALLEN, B. W., LOWENBERG, B. F., LUGOWSKI, S., SODHI, R. N. S., & DAVIES, J. E. Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release. **Journal of biomedical materials research**, 29(3), 279-290. 1995.
- [28] BROWNE, M., & GREGSON, P. J. Surface modification of titanium alloy implants. **Biomaterials**, 15(11), 894-898. 1994.
- [29] FELLAH, M., LABAÏZ, M., ASSALA, O., DEKHIL, L., TALEB, A., REZAG, H., & IOST, A. Tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys for total hip prosthesis. **Advances in Tribology**, 2014.
- [30] RIBEIRO, A. L. R., JUNIOR, R. C., CARDOSO, F. F., & VAZ, L. G. Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti–35Nb–5Zr and Ti–35Nb–10Zr casting alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 20(8), 1629-1636. 2009.

- [31] JESUÍNO, G. A., RIBEIRO, L. M. F., NAKAZATO, R. Z., CODARO, E. N., & HEIN, L. D. O. Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga Ti-4Al-4V obtida da reciclagem da liga Ti-6Al-4V. **Materials Research**, 4, 63-69. 2001.
- [32] DONG, Y. P., LI, Y. L., ZHOU, S. Y., ZHOU, Y. H., DARGUSCH, M. S., PENG, H. X., & YAN, M. Cost-affordable Ti-6Al-4V for additive manufacturing: Powder modification, compositional modulation and laser in-situ alloying. **Additive Manufacturing**, 37, 101699. 2021.
- [33] KAROLEWSKA, K., & LIGAJ, B. **Comparison analysis of titanium alloy Ti6Al4V produced by metallurgical and 3D printing method**. *In: AIP Conference Proceedings* (Vol. 2077, No. 1, p. 020025). AIP Publishing LLC. Fevereiro de 2019.
- [34] BRUNDLE, C. R., EVANS, C. A., WILSON, L., & WILSON, G. Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. **Gulf Professional Publishing**. 1992.
- [35] CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**, 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC. 2002.
- [36] PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus. 1997.
- [37] REY, J. F. Q., & MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria. **Cerâmica**, 48, 157-162. 2002.
- [38] JACOB, K. T., RAJ, S., & RANNESH, L. Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?. **International Journal of Materials Research**, 98(9), 776-779. 2007.

[39] ZHANG, L., & LI, S. Empirical atom model of Vegard's law. **Physica B: Condensed Matter**, 434, 38-43. 2014.

[40] TUPAN, L. F. D. S. **Síntese e caracterização de perovskitas do tipo La (FexV1-x)**. 2014. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Maringá.

[41] BHAVSAR, V. N., JHA, J. S., JHALA, G., JOSEPH, A., MISHRA, S., & TEWARI, A. **Characterization of Ti-6Al-4V Alloy Modified by Plasma Nitriding Process**. *In: Gas Turbine India Conference* (Vol. 58516, p. V002T10A008). American Society of Mechanical Engineers. Dezembro de 2017.

[42] DE CASTRO, M. C., COUTO, A. A., ALMEIDA, G. F., MASSI, M., DE LIMA, N. B., DA SILVA SOBRINHO, A., ... & OLIVEIRA, R. R. The effect of plasma nitriding on the fatigue behavior of the Ti-6Al-4V alloy. **Materials**, 12(3), 520. 2019.

[43] ALMEIDA, G. F., COUTO, A. A., REIS, D. A., MASSI, M., DA SILVA SOBRINHO, A. S., & DE LIMA, N. B. Effect of plasma nitriding on the creep and tensile properties of the Ti-6Al-4V alloy. **Metals**, 8(8), 618. 2018.

[44] DA SILVA, S. L. R., KERBER, L. O., AMARAL, L., & DOS SANTOS, C. A. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V. **Surface and Coatings Technology**, 116, 342-346. 1999.

[45] FOUQUET, V., PICHON, L., DROUET, M., & STRABONI, A. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. **Applied Surface Science**, 221(1-4), 248-258. 2004.

[46] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Oitava Edição. Grupo Gen-LTC. 2006.

- [47] Tabela de Conversão de Dureza Rockwell 'C', disponível em:
<<https://www.igufer.com.br/conversao-dureza>>, acesso em: 09/02/2023.
- [48] BODUNRIN, M. O., & CHOWN, L. H. Towards the development of experimental (α + β) Ti-Al-V-Fe alloys. **Materials Today: Proceedings**, 38, 663-668. 2021.
- [49] VOJCIECHOVSKI JR, J., LIMA, D. R., MEDEIROS, G. A., & WOLFART JR, M. **Estudo da evolução da dureza em liga de titânio Ti6Al4V forjada a quente e tratada termicamente**. *In: 8º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul*. Novembro de 2019.
- [50] VIEIRA DOS SANTOS, S., DE OLIVEIRA FORTES, V. D., DE ALMEIDA ROCHA, M. T., & GRIZA, S. **Estudo da microestrutura e comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V aplicada como biomaterial**. *In: 67º congresso ABM*. 2011.
- [51] VARELA, J., ARRIETA, E., PALIWAL, M., MARUCCI, M., SANDOVAL, J. H., GONZALEZ, J. A., ... & MEDINA, F. Investigation of microstructure and mechanical properties for Ti-6Al-4V alloy parts produced using non-spherical precursor powder by laser powder bed fusion. **Materials**, 14(11), 3028. 2021.
- [52] SANTECCHIA, E., MENGUCCI, P., GATTO, A., BASSOLI, E., DENTI, L., RUTKOWSKI, B., ... & BARUCCA, G. **Powder bed fusion of biomedical Co-Cr-Mo and Ti-6Al-4V alloys: microstructure and mechanical properties**. *In: Advanced Materials Research* (Vol. 1151, pp. 3-7). Trans Tech Publications Ltd. 2019.