

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais



**MATERIAIS DÚCTEIS DE ALTA DUREZA
OBTIDOS NO SISTEMA Ti-B SOB ALTAS
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS**

Águeda Maria Turatti

Tese de Doutorado

Porto Alegre, março de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

**MATERIAIS DÚCTEIS DE ALTA DUREZA
OBTIDOS NO SISTEMA Ti-B SOB ALTAS
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS***

Águeda Maria Turatti

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Altair Sória Pereira, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, março de 2015

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram importantes para o desenvolvimento desta tese de doutorado. Espero não estar cometendo nenhuma injustiça, pois vou citar alguns nomes que gostaria de agradecer de forma particular.

Não tenho palavras que possam expressar minha gratidão ao professor Dr. Altair S. Pereira, meu orientador, que pacientemente me auxiliou no desenvolvimento deste trabalho e compartilhou grandes ensinamentos! Foi muito bom te ter como mestre e espero podermos trabalhar juntos no futuro, para que eu possa continuar aprendendo.

Agradeço ao meu colega Marcelo Sasso, cujo trabalho de mestrado possibilitou o meu projeto de pesquisa e por ser sempre muito prestativo.

Ao pessoal do LAPMA, onde tive colegas e também grandes amigos. De uma forma geral, agradeço aos professores do grupo, em particular a professora Dra. Naira, que sempre me auxiliou dando dicas e conselhos. Aos amigos Dr. Silvio, Dr. Antônio, Dra. Jadna e “quase” Dras. Jackeline, Andréia e Alexandra, e aos colegas pela boa convivência.

Não poderia deixar de agradecer os bolsistas de iniciação científica que tive, pois se tornaram grandes amigos e contribuíram muito para o desenvolvimento do trabalho: Fabiano, Jeison e Ettore, este em especial já que foram 2 anos de convivência.

Sou muito grata também ao Sr. Otelo, não só pela realização das medidas de difração de raios X que apresentavam dificuldades em relação ao tamanho das amostras e do tempo de aquisição necessário, maior do que o usual para melhorar a relação sinal/ruído, mas pela sua disposição em auxiliar no trabalho e pelo incentivo nos estudos.

Igualmente aos funcionários da Oficina Mecânica do IF: Gervaldo e Ezequiel, por confeccionarem as configurações usadas nos processamentos em alta pressão.

Agradeço às colaborações de uma forma geral. Ao pessoal do INMETRO: Prof. Dr. João Jornada, Carlos Senna, Gerônimo e Bráulio que ajudaram na preparação de amostra para ser analisada por MET e ao Dr. Roberto Reis pelo auxílio com as análises de MET. Em fim, todos que colaboraram de uma forma ou de outra.

Mas para o desenvolvimento deste trabalho também foi necessário um suporte emocional, de incentivo, com muita compreensão, carinho e apoio. Isso e muito mais devo a minha família e aos meus amigos queridos, que sabem quem são e o quanto significam pra mim. Agradeço por compreenderem minhas ausências, por saberem respeitar e se fazer presente durante essa fase. Em especial a Carmem, por cuidar bem

do meu pai e de nós, e pelas conversas de incentivo e orações. Aos meus padrinhos que têm sido pais pra mim.

De forma particular agradeço às duas pessoas mais importantes da minha vida: meu pai Arlindo e meu marido Jorge, a quem dedico este trabalho. Ao meu pai, agradeço por tudo! Ele que mesmo não entendendo porque estudei por tanto tempo, fazendo mestrado e doutorado, sempre me apoiou nas minhas escolhas. Ao Jorge, pelo incentivo, apoio, compreensão, paciência, carinho... por compartilhar sua vida comigo e me ajudar a ser uma pessoa melhor. Amo vocês!!

RESUMO

A técnica de altas pressões e altas temperaturas, usando câmaras do tipo toroidal, foi utilizada para produzir compactos de titânio puro, bem como de compactos de titânio com adição de boro em diferentes concentrações, a fim de investigar as possíveis transformações de fase, alterações microestruturais e propriedades mecânicas.

Para isso, foram usados dois pós de titânio de granulometria e procedências distintas: um de 20 μm (pó F: αTi) e outro de 38 μm (pó G: αTi , βTi e TiH), bem como um pó de boro amorfo (100 nm), pré-lavado com metanol para remoção do ácido bórico. O pó de Ti de 38 μm foi obtido através de cominuição de um pó de titânio hidretado com 100 μm , com posterior desidratação à vácuo 550 $^{\circ}\text{C}/3$ h. Compactos foram processados em altas pressões (2,5 e 7,7 GPa) e em diferentes temperaturas, tanto para o pó de Ti puro (F ou G) como para misturas de titânio com adição de boro, em diferentes percentuais atômicos (3%, 10%, 30% e 66%).

Todas as etapas para a produção das amostras foram acompanhadas de caracterização estrutural por difração de raios X, em condições ambiente. Além disso, as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X característicos foram usadas para avaliar as alterações microestruturais. As características mecânicas dos compactos foram obtidas por medidas de dureza Vickers.

Em todos os compactos produzidos em altas pressões e altas temperaturas, a fase αTi apresentou parâmetros de rede alterados, indicando um aumento do volume da célula unitária, que pode ser atribuído ao grau de deformação induzida, seja pela aplicação de pressão e/ou pela presença do boro na sua estrutura cristalina. A reação de Ti e B, nessas condições particulares de processamento, parece ser controlada por processos difusivos, não ocorrendo reação explosiva.

Os resultados mostraram que a técnica de altas pressões permitiu a obtenção de compactos de Ti puro, com dimensões de 3 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura, de qualidade similar ou superior aos obtidos por técnicas convencionais, porém utilizando um passo único de processamento. Além disso, também foram produzidos compactos de titânio com boretos (TiB e/ou TiB_2) que apresentaram dureza elevada, com manutenção do comportamento dúctil, e microestrutura homogênea.

ABSTRACT

The high pressure and high temperatures technique with toroidal chambers was used to produce compacts of pure titanium and titanium with boron addition at different concentrations, in order to investigate the possible phase transformations, microstructural changes and mechanical properties.

For this, we used two different particle sizes and provenance of titanium powders: one of 20 μm (F: αTi) and the other of 38 μm (G: αTi , βTi and TiH) and an amorphous boron powder (100 nm), pre-washed with methanol to remove the boric acid. Titanium powder of 38 μm was obtained by comminution of a hydrogenated titanium powder (100 μm), with subsequent dehydrogenation vacuum at 550 $^{\circ}\text{C}/3$ h. Compacts were processed at high pressures (2.5 to 7.7 GPa) and at different temperatures, for both the pure Ti powder (F or G) and mixtures of titanium with boron in various atomic percentage (3%, 10%, 30% and 66%).

All steps for producing the samples were accompanied by structural characterization by X-ray diffraction at ambient conditions. Moreover, the techniques of optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and characteristic X-rays spectroscopy were used to observe the microstructural changes. The mechanical characteristics of compacts were obtained by Vickers hardness measurements.

In all compacts produced at high pressures and high temperatures, αTi phase had changed lattice parameters, indicating an increase in cell volume, which can be attributed to the degree of deformation-induced, either by applying pressure and / or the presence of boron in its crystalline structure. The reaction of Ti and B for these particular processing conditions, appears to be controlled by diffusion processes, doesn't occur explosive reaction.

The results showed that the technique of high pressure allowed obtaining pure Ti compacts, dimensions of 3 mm diameter and approximately 2 mm thick, with more or similar quality to those obtained by conventional techniques, but using a single processing step. In addition, were also produced compact titanium with borides (TiB and/or TiB_2) which showed high hardness, with maintenance of ductility, and homogeneous microstructure.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS	4
2.1.1. DIAGRAMA DE FASES	4
2.1.1.1. <i>Titânio puro</i>	5
2.1.1.2. <i>Ligas metálicas de titânio</i>	10
2.1.1.3. <i>Titânio com elementos leves (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, boro)</i> ..	11
2.1.2. PROCESSAMENTO E ALTERAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	19
2.1.2.1. <i>Formação de ligas</i>	20
2.1.2.2. <i>Deformação extrema</i>	22
2.1.2.3. <i>Formação de soluções sólidas com elementos leves</i>	24
2.1.2.4. <i>Reforço por adição/formação de fase secundária (formação de compósitos)</i>	25
2.2 PROCESSAMENTO EM ALTAS PRESSÕES.....	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	30
3.2 TÉCNICA DE PROCESSAMENTO SOB PRESSÕES ULTRA-ELEVADAS	32
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	40
3.4 MEDIDAS DE DUREZA VICKERS.....	42
3.5 ANÁLISES POR MICROSCOPIA	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E DUREZA VICKERS.....	44
4.1.1. <i>Titânio fino ($F: \leq 20 \mu\text{m}$)</i>	44
4.1.1.1. <i>Ti fino puro (F15C0P2 e F15C0)</i>	45
4.1.1.2. <i>Ti fino com boro</i>	56
4.1.2. <i>Titânio grosso ($G: \leq 38 \mu\text{m}$)</i>	75
4.1.2.1. <i>Ti grosso puro (G15C01000 e G30C01000)</i>	75
4.1.2.2. <i>Titânio grosso com boro</i>	79
4.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA FASE METÁLICA DE TITÂNIO	92
5. CONCLUSÕES	104
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	106
7. Anexo 1	116

1. INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas são materiais bastante atrativos para aplicações em muitos campos industriais, devido as suas características particulares de alta razão entre resistência e peso, boa resistência à corrosão e alta tenacidade, mas apresentam limitações associadas à baixa usinabilidade e pobres características de deformação [1, 2]. Existe um enorme interesse no estudo e desenvolvimento de compostos metálicos baseados em titânio com propriedades adequadas à sua aplicação, como, por exemplo, em aplicações biomédicas. Essa é uma área em que há uma pesquisa constante na produção e/ou otimização de materiais biocompatíveis, ou seja, que não produzem reação de corpo estranho (ou reação inflamatória) pelo corpo humano, e que possuam propriedades de dureza e comportamento dúctil adequados.

As ligas metálicas convencionalmente utilizadas para esse tipo de aplicação possuem elementos pesados (Al, V, Ni,...) que podem ser tóxicos ao organismo humano em longo prazo. Por isso, há também um grande interesse na produção de compósitos de matriz metálica de titânio com reforço cerâmico (TiB, TiN, TiC) de elementos leves (não tóxicos). Há um particular interesse na utilização de TiB como reforço, em função de suas características de elevada dureza (18 GPa) e de coeficiente de expansão térmica similar ao da matriz de titânio [3]. Esses reforços são utilizados para gerar um aumento na dureza e na resistência mecânica da matriz metálica sem grandes mudanças no seu comportamento dúctil. Contudo, essas fases de reforço devem ser homogeneamente distribuídas dentro do compacto para garantir um compósito de boa qualidade. Além de aplicações biomédicas, existem inúmeras outras para as quais existe um grande interesse em um material com essas características.

O uso de processamentos em condições extremas de pressão para alteração de propriedades mecânicas de materiais metálicos tem sido explorado nas últimas décadas através de uma série de abordagens, que costumam ser designadas de uma forma geral como técnicas de deformação plástica severa (SPD – “severe plastic deformation”). Esse nome reflete a intenção de criar um forte refinamento de grão em função do alto grau de deformação provocado pelas elevadas componentes cisalhantes de tensão, associadas às geometrias experimentais empregadas. No caso de Ti, valores de dureza entre 3 e 4 GPa foram obtidos, usando a geometria de torção sob alta pressão (HPT – “high-pressure torsion”). Apesar do grande incremento de dureza, em comparação aos

valores usualmente obtidos para esse material policristalino puro (1,6 a 2,2 GPa), existem limitações na homogeneidade e nas dimensões das amostras produzidas, que são discos extremamente finos com espessura < 1 mm e diâmetros de 10 mm [4-6].

Trabalhos preliminares, realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS, sugeriram uma alternativa no uso de altas pressões para produção de fases metálicas de Ti com propriedades diversas das convencionalmente encontradas. A partir do processamento de misturas de pós de Ti e B em alta pressão (7,7 GPa) e alta temperatura (1113 °C), foi mostrado que uma fase com características metálicas e dureza elevada pode ser produzida nas regiões centrais das partículas maiores do pó de Ti original. Essa região corresponde à região A da figura 1 abaixo, que é circundada por uma região B, que foi identificada como sendo boreto de titânio. A natureza da região A não tinha uma identificação óbvia, uma vez que padrões de difração de raios X indicavam a fase boreto como a única fase cristalina presente [7].

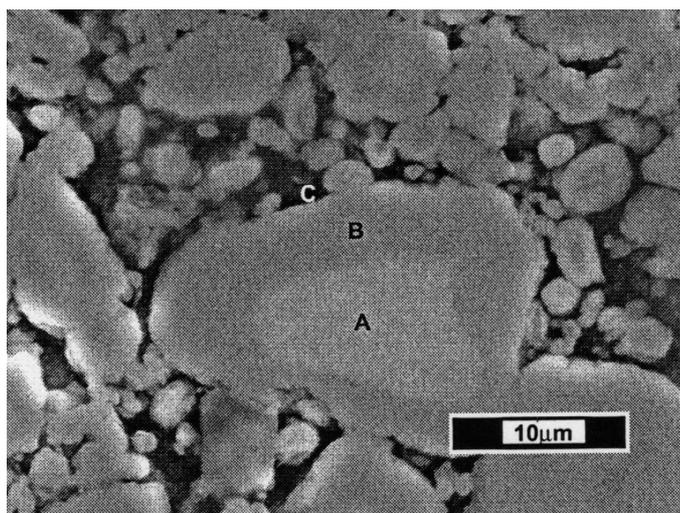


Figura 1: Mistura de boro (fase escura) e titânio (partículas irregulares mais claras) após processamento a 7,7 GPa e 1113 °C. As letras indicam o pó de boro original (C) e as diferentes regiões formadas na periferia (B) e na região central (A) das partículas de Ti [7].

Dentro deste contexto, o presente doutorado teve como objetivo principal realizar um estudo sistemático da natureza das fases formadas a partir de processamentos em altas pressões e altas temperaturas de pó de titânio, de granulometrias distintas, e de misturas de cada um desses pós com adição de diferentes concentrações de boro. Um particular interesse é a possibilidade de estabelecer uma rota inovadora de produção de novas fases metálicas de Ti, puras ou reforçadas, com

propriedades mecânicas distintas daquelas observadas para a fase produzida à pressão ambiente, além da otimização das condições de processamento.

Os objetivos mais específicos foram os seguintes:

- Caracterizar a natureza estrutural das fases produzidas e a microestrutura do material produzido pelo processamento de misturas de pós de Ti e B em altas pressões e altas temperaturas.
- Investigar a possibilidade de produção de fases de alta dureza e alta tenacidade nessas condições de processamento.
- Estudar o efeito da composição estequiométrica da mistura de partida de Ti-B, bem como das condições de processamento (pressão, temperatura e tempo) sobre a natureza e as propriedades das fases produzidas.

A presente tese de doutorado foi estruturada de forma que no capítulo 2 é apresentada uma descrição das principais características do titânio e suas ligas, através dos seus diagramas de fases, bem como suas principais propriedades e aplicações. Também serão apresentadas as abordagens comumente utilizadas para processamento e alteração das suas propriedades mecânicas. Em uma segunda parte desse capítulo, é discutido o uso de altas pressões para o processamento de materiais, em particular, de metais.

No capítulo 3 são descritas a metodologia empregada na preparação dos materiais investigados, a técnica de processamento em alta pressão utilizada e as técnicas de caracterização e análise usadas: difração de raios X, dureza Vickers e microscopia óptica e eletrônica.

Os resultados obtidos para os compactos de titânio puro, com diferentes granulometrias, e com adição de diferentes concentrações de boro processados em alta pressão e alta temperatura são apresentados e discutidos no capítulo 4. Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho, com suas perspectivas futuras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para contextualizar a proposta de trabalho, inicialmente o titânio e suas ligas serão descritos através dos seus diagramas de fases e das suas principais propriedades e aplicações. Também serão apresentadas as abordagens comumente utilizadas para processamento e alteração das suas propriedades mecânicas. Finalmente, será abordado o tema do uso de processamento de materiais em altas pressões, em particular, metais.

2.1 Titânio e suas ligas

O titânio é um metal que possui baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$) e ponto de fusão elevado (1670 °C). Geralmente é obtido a partir da redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com magnésio em atmosfera inerte. Esse processo, comercialmente atraente e ainda dominante na produção atual de Ti, foi desenvolvido pela Kroll em Luxemburgo, o que deu origem ao seu nome [8].

O titânio é um importante material e, juntamente com suas ligas, possuem diversas aplicações tecnológicas em diferentes áreas em função de suas características: excelente resistência à corrosão, alta resistência mecânica e manutenção de propriedades em altas temperaturas, além de biocompatibilidade [9].

Dentre as aplicações do Ti e suas ligas, destacam-se componentes estruturais e motores a jato da indústria aeroespacial, equipamentos de processamento químico, componentes marítimos, implantes biomédicos (exemplo: próteses dentárias e de quadril), equipamentos esportivos (exemplo: cabeças de tacos de golfe), armações de óculos, entre outras [9].

2.1.1. Diagrama de fases

O diagrama de fases de um sistema com um único componente é construído segundo os princípios termodinâmicos, onde as transformações de fase são delimitadas por linhas que usam como critério as equações de Clausius-Clapeyron ($dP/dT = \Delta S/\Delta V$) e Gibbs-Helmholtz ($G = H - TS$). Através dessas equações é possível determinar os pontos de pressão e temperatura (P,T) que apresentam a mesma energia livre (G), para duas fases de uma dada substância. Podem existir pontos de equilíbrio estáveis e/ou

metaestáveis dependendo do valor de energia livre (G) das fases, sendo estáveis os pontos que apresentam o mínimo valor de energia livre para o sistema [10].

Em geral, as fases de alta temperatura são menos densas que as fases a temperatura ambiente. Porém, no caso dos metais Ti, Zr e Hf isso não ocorre. Esses elementos possuem características estruturais comuns e um comportamento “anômalo”, onde a fase de alta temperatura é mais densa do que a fase em condições ambiente.

A seguir, serão apresentados o diagrama de fases do titânio puro, suas principais ligas metálicas e o comportamento estrutural e mecânico do Ti na presença de elementos leves através dos diagramas de fases dos sistemas: Ti-H, Ti-O, Ti-N, Ti-B.

2.1.1.1. Titânio puro

O titânio apresenta três fases α , β e ω , que são estáveis e facilmente encontradas em função dos valores de temperatura e pressão em que está submetido. Isto é mostrado no seu diagrama de fases (figuras 2 e 4).

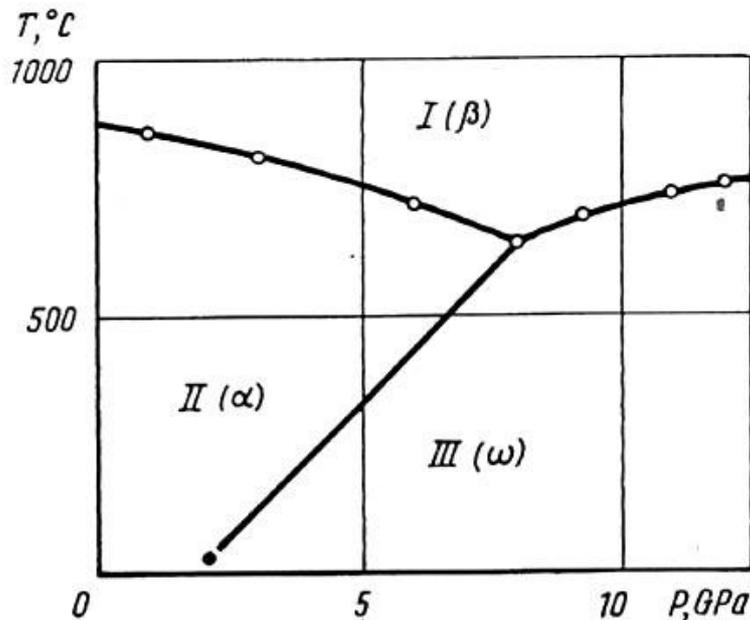


Figura 2. Diagrama de fases do Ti metálico [11].

A fase α Ti é estável em condições (P, T) ambiente, com estrutura cristalina hexagonal de parâmetros de rede a (0,295 nm) e c (0,468 nm), e razão entre os parâmetros de rede c/a de 1,587. Nesse caso, sua massa específica é de 4,506 g/cm³ e em temperatura de 707 °C ($a= 2,9697$ nm e $c = 4,7225$ nm) sua massa específica é 4,412 g/cm³ (ficha: 010-71-4632), menos densa que a fase β Ti. O valor da razão c/a é

menor do que o valor ideal ($\sim 1,63$) para uma estrutura hcp (hexagonal de alto empacotamento), indicando que seu plano basal está dilatado. Na figura 3(a) é representada a célula unitária dessa fase, onde são indicados os três tipos de planos de rede mais densos (cheios): o plano (0002), chamado plano basal; um dos três planos $\{10\bar{1}0\}$, chamados planos prismáticos; e um dos seis planos $\{10\bar{1}1\}$, chamados planos piramidais [8, 12].

A fase βTi é de alta temperatura, apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, com massa específica de $4,496 \text{ g/cm}^3$ para parâmetro de rede de $0,328 \text{ nm}$. Na figura 3(b) é mostrada uma variante dos seis planos de rede mais densos $\{110\}$ e o valor dos parâmetros de rede do βTi puro a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($a = 0,332 \text{ nm}$). As direções com a mais alta densidade atômica linear são as quatro $\langle 111 \rangle$ [8].

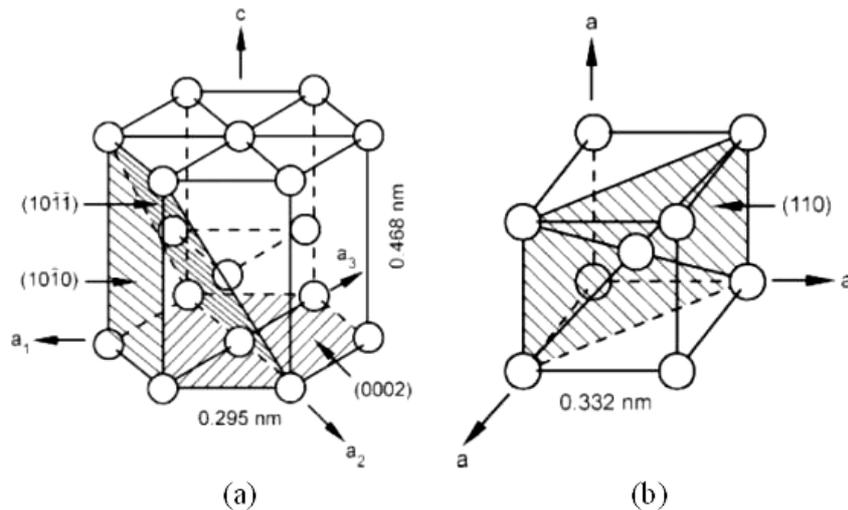


Figura 3. Representação de: (a) célula unitária da fase αTi e (b) célula unitária da fase βTi [8].

Uma transformação alotrópica entre as fases $\alpha \leftrightarrow \beta$ do titânio ocorre a cerca de $882 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura exata dessa transformação é fortemente influenciada pela presença de elementos intersticiais e substitucionais e, portanto, dependente da pureza do metal [8].

A relação entre as orientações cristalográficas dessas fases foi primeiramente estudada e estabelecida para o zircônio por Burgers [13], e é mostrada abaixo:

$$\begin{aligned} (110)_\beta &\parallel (0002)_\alpha \\ [\bar{1}\bar{1}1]_\beta &\parallel [11\bar{2}0]_\alpha \end{aligned}$$

Posteriormente, essa relação foi confirmada para o titânio, onde um cristal cúbico de corpo centrado pode se transformar em 12 variantes hexagonais, tendo

diferentes orientações com relação ao cristal β *original* (figura 3). Essa relação de Burgers é obedecida tanto na transformação martensítica, quanto no processo de nucleação e crescimento convencional [14].

Quanto aos modos de vibração térmica na estrutura, a literatura sugere que ocorreriam principalmente ao longo de eixos a em baixas temperaturas, por causa da alongação da rede da fase hexagonal, e que poderiam mudar para vibrações nos eixos c para que a transformação de fase α - β satisfizesse a relação de Burgers. Porém, próximo à transformação de fase, nenhum estudo observou tais efeitos [15].

A fase ω Ti é a fase de alta pressão, sendo identificada tanto sob pressão (*in situ*) quanto após o alívio da pressão. Sua estrutura cristalina é hexagonal com parâmetros de rede: a (0,4625 nm) e c (0,2813 nm), e massa específica de 4,579 g/cm³. Essa fase ω também pode ser formada pelo resfriamento rápido ou pela deformação compressiva da fase β Ti, conforme diagrama de fases do titânio metálico (figura 2) [12].

As pressões de transformação α - ω são dependentes das técnicas experimentais e das condições utilizadas, além da presença de impurezas no α Ti (como O, N, C), que podem mudar a barreira energética de transformação. Esses fatores influenciam de forma direta as transformações, gerando histereses (figura 4) e permitindo que a fase estável em alta pressão ω Ti possa ser retida de forma metaestável em condições de pressão e temperatura ambiente ou suprimindo a transformação de fases [16-18].

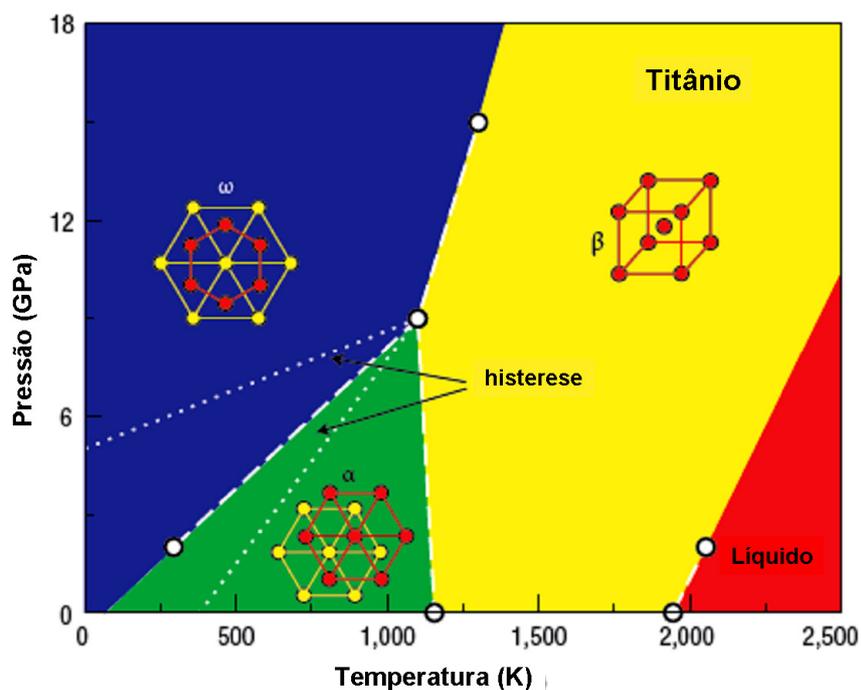


Figura 4: Diagrama de fases do Ti metálico em função de pressão e temperatura [18].

As condições de pressão e temperatura em que ocorre a transformação da fase α para a fase ω dependem do meio transmissor de pressão utilizado, como pode ser visto na tabela 1 [19]. Isso indica que a transformação é sensível à presença de componentes cisalhante no campo de tensões a que o material está submetido, o que é esperado para uma transformação do tipo martensítica.

Tabela 1. Pressão de transformação α - ω do Ti em função do meio transmissor de pressão, com as fases observadas após o alívio de pressão [19].

Meio transmissor de pressão	$P_{\alpha \rightarrow \omega}$ (GPa)	Fase observada após o alívio de pressão
argônio	10,5 \rightarrow 14,9	ω
metanol-etanol 4:1	10,2 \rightarrow 14,7	ω
NaCl	6,2 \rightarrow 14,2	$\alpha + \omega$
Sem meio	4,9 \rightarrow 12,4	$\alpha + \omega$
Sem meio	2,9	Não
Sem meio	7,4	Não
Sem meio	9	ω
metanol-etanol 4:1	4 - 7	ω
Ondas de choque	11	ω

A estabilização da fase ω em condição ambiente pode ocorrer pela aplicação de deformação por cisalhamento e a fração da fase aumenta com a tensão aplicada [19, 20]. Em temperaturas elevadas, o efeito de impurezas na pressão de início da transição α - ω é substancialmente reduzido [21]. Quando a fase ω Ti é retida metaestavelmente em condições ambiente, a transformação reversa ω - α ocorre através de um tratamento térmico a 110 °C [11].

A região de alta temperatura do diagrama de fases do Ti ainda não foi suficientemente estudada e o ponto triplo comumente referido na literatura [11], localizado a $8,0 \pm 0,7$ GPa e 640 ± 50 °C, apresenta incerteza nas coordenadas. Gu *et al.* [22] indicaram o ponto triplo de fases α - β - ω como sendo em 8,9 GPa e 620 °C. Recentemente, Zhang *et al.* [21] estimaram as coordenadas desse ponto triplo, após

processamentos feitos usando câmaras cúbicas para aplicação de pressão e confinando as amostras em NaCl e hBN, como sendo 7,5 GPa e 640 °C. A diferença entre as coordenadas do ponto triplo de fases do Ti pode ser vista na figura 5, onde a linha tracejada é a representação de Tonkov [11] e a linha sólida é a representação de Zhang *et. al.* [21]. Os símbolos parcialmente preenchidos indicam uma ampla região de pressões onde a transição α - ω , em temperatura ambiente, pode iniciar. Um dos fatores que poderia ser responsável por essa ampla faixa de valores pressão onde a transição α - ω é observada é a variação nas condições não-hidroestáticas em diferentes experimentos [19].

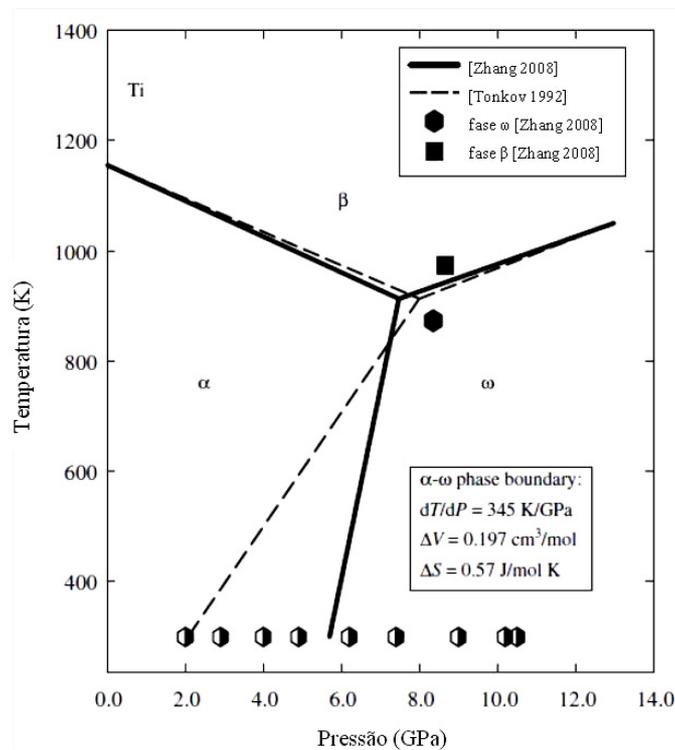


Figura 5. Diagrama de fases do Ti metálico sugerido por Zhang *et. al* [21].

Além da fase ω Ti, que é estável até 112 GPa, o titânio também pode apresentar outras fases de alta pressão. A fase γ Ti que tem estrutura cristalina ortorrômbica, com parâmetros de rede $a= 0,238$ nm, $b= 0,446$ nm e $c= 0,3876$ nm, foi observada na faixa de pressão de 116 a 146 GPa [11, 23]. Enquanto em ~ 147 GPa, a fase δ Ti, também ortorrômbica (bcc distorcida) com parâmetros de rede $a= 0,3861$ nm, $b= 0,28296$ nm e $c= 0,36323$ nm, foi identificada mostrando-se estável até 220 GPa [11, 24, 25].

2.1.1.2. Ligas metálicas de titânio

Muitas ligas de titânio foram desenvolvidas e muitas ainda estão em desenvolvimento. Os elementos utilizados para formar essas ligas são classificados como α ou β estabilizantes, dependendo da sua capacidade de aumentar ou diminuir a temperatura de transformação α - β do Ti puro (figura 6). Esses estabilizadores também, geralmente, apresentam grande solubilidade na fase que eles estabilizam.

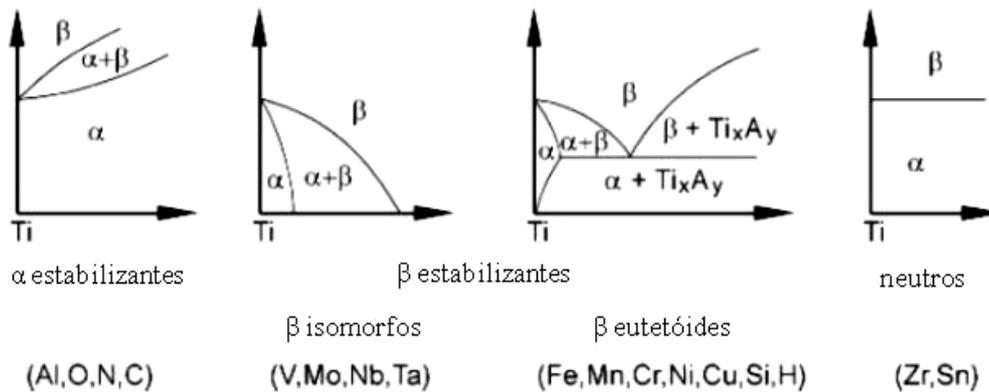


Figura 6. Esquema representando o efeito de elementos ligantes sobre o diagrama de fases de ligas de Ti [8].

Por exemplo, o elemento Al (substitucional) e os elementos O, N, C (intersticiais) são todos estabilizantes da fase α e aumentam a temperatura na qual α se transforma em β . O alumínio é o mais amplamente usado em ligas de Ti, por ter grande solubilidade tanto na fase α como na β . Já os elementos estabilizadores β isomorfos diminuem a temperatura de transformação, fazendo com que seja possível obter a fase β mesmo à temperatura ambiente. Os elementos estabilizadores β eutetóides possuem a característica de ter baixa solubilidade sólida na fase α . O hidrogênio é um desses elementos para o qual a alta difusividade, em combinação com a baixa temperatura eutetóide (300 °C), conduz a um processo especial de refinamento da microestrutura, o chamado processo de hidrogenação / dehidrogenação (HDH) [8]. No caso da adição de Zr e Sn, que são neutros, a temperatura de transformação não é afetada (o efeito provocado é o endurecimento por solução sólida) [9].

As ligas de titânio comerciais podem ser classificadas em três categorias distintas (tipo α , tipo β ou tipo $\alpha + \beta$), de acordo com sua posição em uma seção pseudo

binária do diagrama de fases β isomorfas (figura 7). Esse diagrama é expresso em função da concentração de elementos β estabilizantes na liga [8, 26].

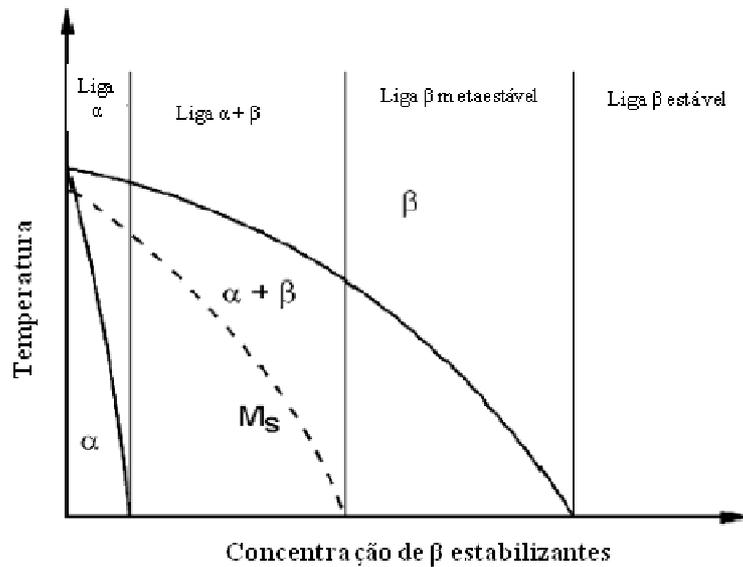


Figura 7. Representação esquemática de um diagrama pseudo-binário de fases β isomorfas [8].

Essa classificação das ligas de titânio por sua constituição (α , $\alpha + \beta$ e β) é conveniente, mas pode ser enganosa. Por exemplo, essencialmente, todas as ligas α contém uma pequena quantidade de fase β . O grupo de ligas $\alpha + \beta$ tem um intervalo no diagrama de fases a partir do limite de fases $\alpha / \alpha + \beta$ até à intersecção da linha- M_s (temperatura de transição martensítica) com a temperatura ambiente, então ligas $\alpha + \beta$ transformam-se martensiticamente durante o resfriamento rápido do campo de estabilidade da fase β até à temperatura ambiente. As chamadas ligas “próximo de α ” são ligas que contêm, em equilíbrio, uma pequena fracção em volume da fase β (menos do que $\sim 10\%$) e sua principal aplicação é em temperaturas elevadas [8].

2.1.1.3. Titânio com elementos leves (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, boro)

Como no presente trabalho (a) foram investigadas misturas de Ti com boro; (b) um dos pós de titânio usados pode ter hidrogênio como componente residual, e (c) os processamentos não foram feitos em atmosfera controlada, é importante levar em conta as possíveis alterações na estrutura e nas características mecânicas do Ti em função da incorporação/presença de elementos leves, tais como: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e

boro. Particularmente, a fase α Ti apresenta um aumento na razão entre os parâmetros de rede c/a em função do aumento da concentração desses elementos [27-30].

2.1.1.3.1. O sistema Ti-H

O hidrogênio é um dos elementos mais importantes que pode afetar significativamente as propriedades mecânicas de Ti e suas ligas. Ele é muito utilizado para tornar o titânio frágil através de processos de hidrogenação-dehidrogenação. Com isso, aplicando técnicas de cominuição/pulverização no titânio ainda hidrogenado, é possível reduzir significativa e facilmente seu tamanho de partículas [31-33]. Porém, durante o processo de moagem, um grande número de defeitos pode ser formado influenciando o processo de dehidrogenação, fazendo com que haja uma diferença na concentração de hidrogênio retido em função do tamanho de partícula do titânio [34]. Além disso, hidretos (TiH_x) defeituosos podem ser mais estáveis do que hidretos livres de defeitos [35].

O sistema Ti-H, representado por seu diagrama de fases à pressão atmosférica (figura 8, lado esquerdo), pode formar as seguintes fases:

- α Ti, que é uma fase hexagonal de alto empacotamento, com quatro sítios tetraedrais por célula unitária e dois sítios octaedrais;
- β Ti, que é uma fase cúbica de corpo centrado, que tem sua rede expandida pela absorção de H ($a = 0,336$ nm);
- 2 soluções sólidas intersticiais de hidrogênio baseadas nas formas alotrópicas α e β do Ti puro;
- γ , que é um hidreto metaestável de estrutura tetragonal de face centrada (com $c/a > 1$), com parâmetros de rede $a = 0,421$ nm e $c = 0,460$ nm. Esse hidreto precipita na matriz de α Ti na forma de lâminas finas, a partir de baixa concentração de H ($0,01 < x < 0,03$);
- δ , que é um hidreto de estrutura cristalina cúbica de face centrada, que existe sobre uma faixa de concentração de H de $1,50 < x < 1,94$;
- ϵ , que é um hidreto de estrutura tetragonal de face centrada (razão $c/a < 1$), sendo correspondente ao hidreto com maior concentração de hidrogênio (TiH_2). Seus parâmetros de rede são $a = 0,3163$ nm e $c = 0,4391$ nm [29].

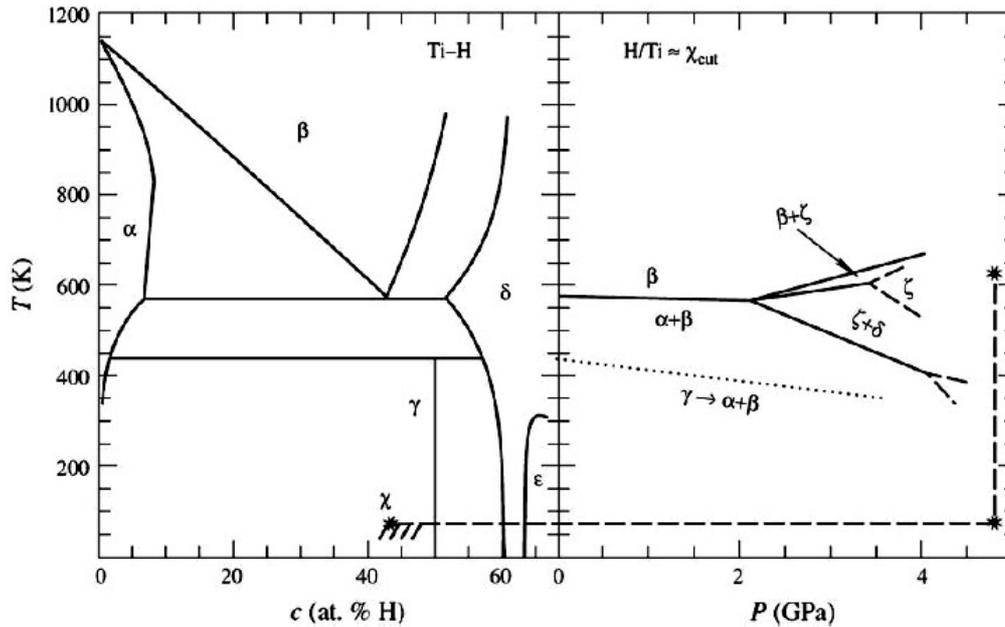


Figura 8. Diagrama de fases do sistema Ti-H, sendo o lado esquerdo correspondente à pressão atmosférica e o lado direito à projeção T-P para hidretos próximos do eutético. A curva pontilhada representa a linha de transição $\gamma \rightarrow (\alpha+\delta)$ sob aquecimento [36].

A solubilidade de hidrogênio em titânio não varia apenas com a temperatura e a pressão, conforme o seu diagrama de fases, mas também depende da pureza química, da composição de liga, da tensão e deformação [37].

Em reações que envolvem hidretos de titânio com outros elementos ou ligas, quando ocorre a formação de novas fases no contorno de grãos de Ti, a difusividade de hidrogênio em titânio é modificada, apresentando diferentes mecanismos e difusividades em diferentes fases do titânio. Na fase α Ti a difusão é intersticial, tendo duas possibilidades de ocupação: uma tetraedral (raio= 0,34 Å) e outra octaedral (raio= 0,62 Å). O coeficiente de difusão do hidrogênio na fase β Ti é um pouco maior do que na fase α Ti e não há um consenso sobre a posição que ocupa na estrutura da fase β Ti [1].

Na presença de hidrogênio, a fase α Ti pode transformar-se em β Ti acima de 303 °C e transforma-se em hidretos (TiH_x) a temperaturas mais baixas do que esta [19]. Os hidretos também podem ser criados a partir da fase β Ti à medida que a concentração de hidrogênio aumenta [1]. O hidrogênio atua como um estabilizador da fase β Ti.

Num estudo realizado sobre a estabilidade térmica do hidreto TiH_2 sob alta pressão e alta temperatura, Vennila *et. al.* [36] observaram uma transformação de fase de tetragonal para a cúbica com o aumento da temperatura a partir de 150 °C, associada

à dehidrogenação, que se retransforma com o aumento de pressão. Além disso, ciclos de pressão e temperatura a 5 GPa/600 °C estabilizavam a fase tetragonal desse hidreto.

A estabilidade térmica desses hidretos também pode ser influenciada pela dispersão e adição de boro, seguido de tratamento mecânico em moinho de alta energia. Nesse caso, a inserção de boro, durante a moagem da mistura, na superfície das partículas do hidreto e entre fronteiras de grãos diminui sua estabilidade térmica. Isso foi atribuído ao fato de que a inserção de boro na rede cristalina do hidreto de titânio pode alterar o estado de cargas do titânio e do hidrogênio e, assim, causar um enfraquecimento da ligação Ti-H nessas regiões [34].

2.1.1.3.2. O sistema Ti-O

O diagrama de fases da figura 9 representa as fases de equilíbrio do sistema Ti-O à pressão atmosférica.

Alguns dos óxidos formados em baixa temperatura Ti_2O , Ti_3O e Ti_6O , são fases hexagonais de alto empacotamento ordenadas. γTiO é um monóxido formado em alta temperatura com estrutura do tipo NaCl. Entre a composição do monóxido e do TiO_2 há uma série de fases com estequiometria Ti_nO_{2n-1} ($n \geq 2$), chamadas fases de Magneli. O rutilo (TiO_2) é a fase estável mais comum e rica em oxigênio. Além dele, TiO_2 tem formas de não-equilíbrio a baixa pressão (anatase e brookita) e a alta pressão (TiO_2 –II e TiO_2 – III) [28].

O oxigênio tem grande solubilidade na fase αTi em baixa temperatura e estabiliza essa fase em relação à fase βTi de alta temperatura [28]. Um aumento da concentração de oxigênio na fase αTi aumenta o número de sítios octaedrais levando a um aumento dos parâmetros de rede, e isso aumenta também a pressão de transformação entre as fases α e ωTi [38].

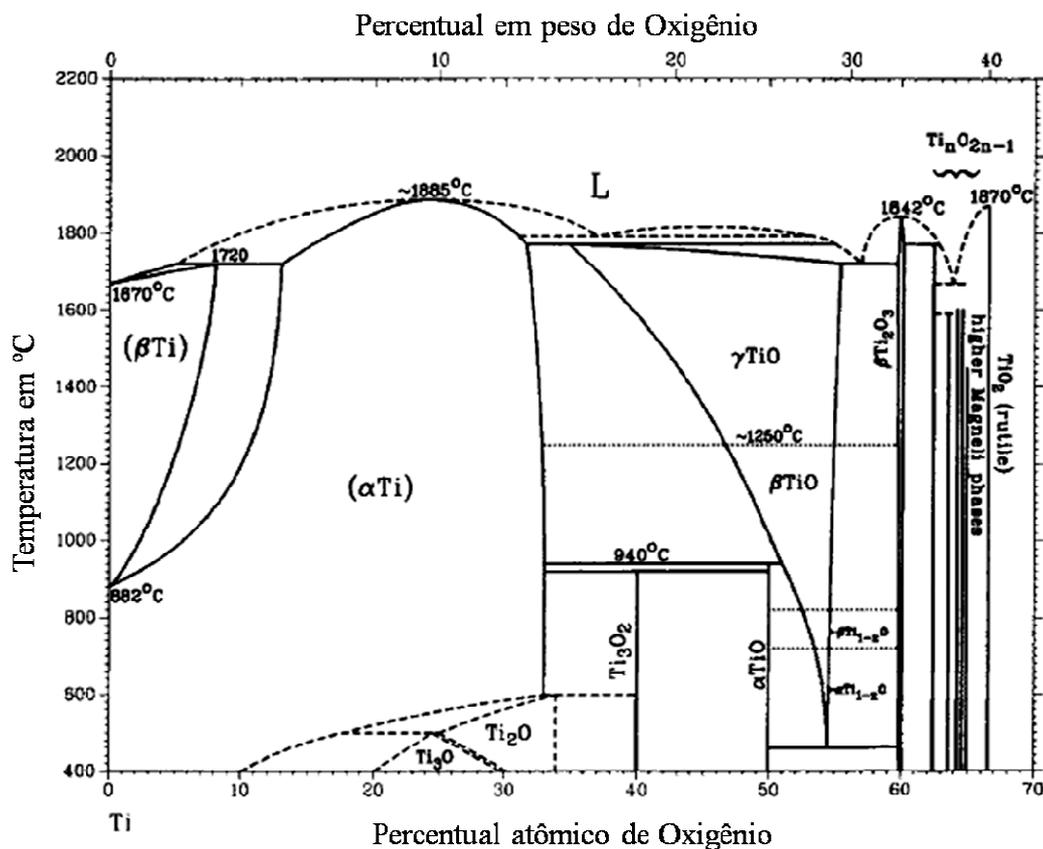


Figura 9. Diagrama de fases do sistema Ti-O à pressão atmosférica [28].

O titânio pode absorver até cerca de 30-40% at. de oxigênio em solução sólida intersticial. As variações nos seus parâmetros de rede da fase α Ti associada à presença de oxigênio podem ser de $a = 0,2950 - 0,2971$ nm e $c = 0,4685 - 0,4850$ nm, com uma expansão do volume da célula unitária de $0,0013 \text{ nm}^3/\% \text{ at. de O}$ [28, 37]. A variação máxima do parâmetro de rede a ocorre na concentração de 25% at. de oxigênio em α Ti, à qual corresponde um parâmetro de rede c de 0,478 nm [28].

Krishna *et al.* [39] observaram um deslocamento dos picos de difração da fase α Ti, para menores ângulos, em função da incorporação de oxigênio na matriz de titânio, abaixo do limite de solubilidade. Malinov *et al.* [40] também observaram uma alteração dos parâmetros de rede da fase α Ti, porém em ligas TiAlV. Essa alteração foi interpretada como sendo função da temperatura de tratamento e/ou a presença de oxigênio em pequenas quantidades. Porém, não houve nenhuma evidência conclusiva da presença de oxigênio. É preciso ter cautela quanto à literatura, pois alguns autores que relatam o deslocamento dos picos de difração da fase α Ti, atribuem esse comportamento à presença de oxigênio, mas não apresentam nenhuma evidência conclusiva dessa presença [40, 41].

2.1.1.3.3. O sistema Ti-N

O sistema Ti-N à pressão atmosférica apresenta as fases sólidas estáveis representadas no diagrama de fases da figura 10. Além das fases α e β do titânio com amplas faixas de composição 0 a 22% at. N e 0 a 6% at. N, respectivamente; outras fases foram observadas.

A fase tetragonal Ti_2N , pode ser β , ϵ ou γ com pequena faixa de composição em torno de 33,3% at. de N. A fase TiN tem estrutura cúbica de face centrada e pode apresentar-se como δ , TiN_{1-x} ou TiN_x , com ampla faixa de composição (30 a 55% at. de N). Outra fase é a δ' (Ti_2N (α)), que tem composição de $\sim 37,5\%$ at. de N.

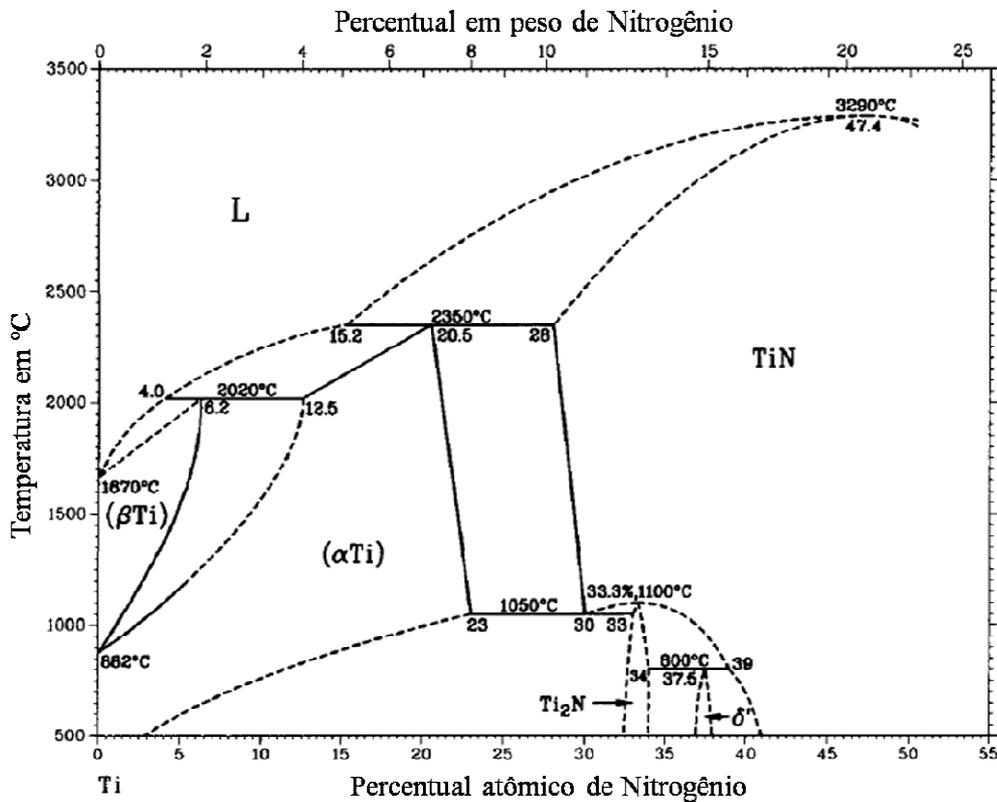


Figura 10. Diagrama de fases do sistema Ti-N à pressão atmosférica [30].

Uma dilatação da rede cristalina da fase αTi pela incorporação de nitrogênio em até 18% at., corresponde a uma variação dos parâmetros de rede de $a = 0,2950 - 0,2968$ nm e $c = 0,4682 - 0,4773$ nm [30]. A fase αTi em altas temperaturas é estabilizada pela incorporação de nitrogênio intersticial na sua estrutura cristalina.

Bars *et. al.* [42] confirmaram a possibilidade de incorporação de até 22% at. de nitrogênio na fase α Ti e observaram uma tendência de saturação dos parâmetros de rede ($a= 0,2973$ nm; $c= 0,4788$ nm) nessa concentração de nitrogênio. A variação dos parâmetros de rede observada, associada à deformação na rede da fase α Ti pela incorporação de nitrogênio, foi mais significativa até concentrações de 9 - 10% at. ($a= 0,2966$ nm e $c= 0,4760$ nm). O nitrogênio pareceu ser mais efetivo do que o oxigênio em causar deformações na rede da fase α Ti.

2.1.1.3.4. O sistema Ti-B

O diagrama de fases do sistema Ti-B (figura 11) à pressão atmosférica apresenta as seguintes fases sólidas estáveis:

- soluções sólidas terminais: α Ti (estrutura hexagonal), β Ti (estrutura cúbica de corpo centrado) e β B (estrutura romboédrica),
- compostos intermetálicos: TiB (estrutura ortorrômbica) e TiB₂ (estrutura hexagonal),
- fase estequiométrica: Ti₃B₄ [7, 27, 43].

A temperatura de reação trifásica α Ti, β Ti e TiB é 882 °C, que, com as incertezas experimentais, é idêntica à temperatura de transformação do metal puro [27].

A solubilidade de boro em α Ti e β Ti é muito baixa (~ 1% at.), sendo que o valor desta depende da fase cristalina em que o titânio se encontra e da temperatura aplicada. Próximo à temperatura de transformação α - β do metal puro (882 °C), a solubilidade de B em α Ti é citada como sendo menor que 1,7% at. [44] e alguns autores reportam como sendo menor que 0,2% at. [45]. A solubilidade de B em β Ti é menor que 1% at. na temperatura eutética de 1540 °C [27, 43].

O diagrama de fase apresentado na figura 11 usa a composição dada por Rudy e Windisch [46], que estudaram a microestrutura como função da taxa de resfriamento. A solidificação ocorre por uma reação eutética, $L \Leftrightarrow \beta$ Ti + TiB, com temperatura eutética de 1540 ± 10 °C, porém há divergência quanto a composição eutética que pode ser < 1% at. ou de 7% at. de B, sendo este último o valor considerado no diagrama de fases [27, 43].

Em função de muitas das fases binárias terem sido obtidas em estudos de sistemas ternários, há muitas divergências/ incertezas na literatura quanto às estruturas e às faixas de estabilidade de equilíbrio de fases no sistema Ti-B [7].

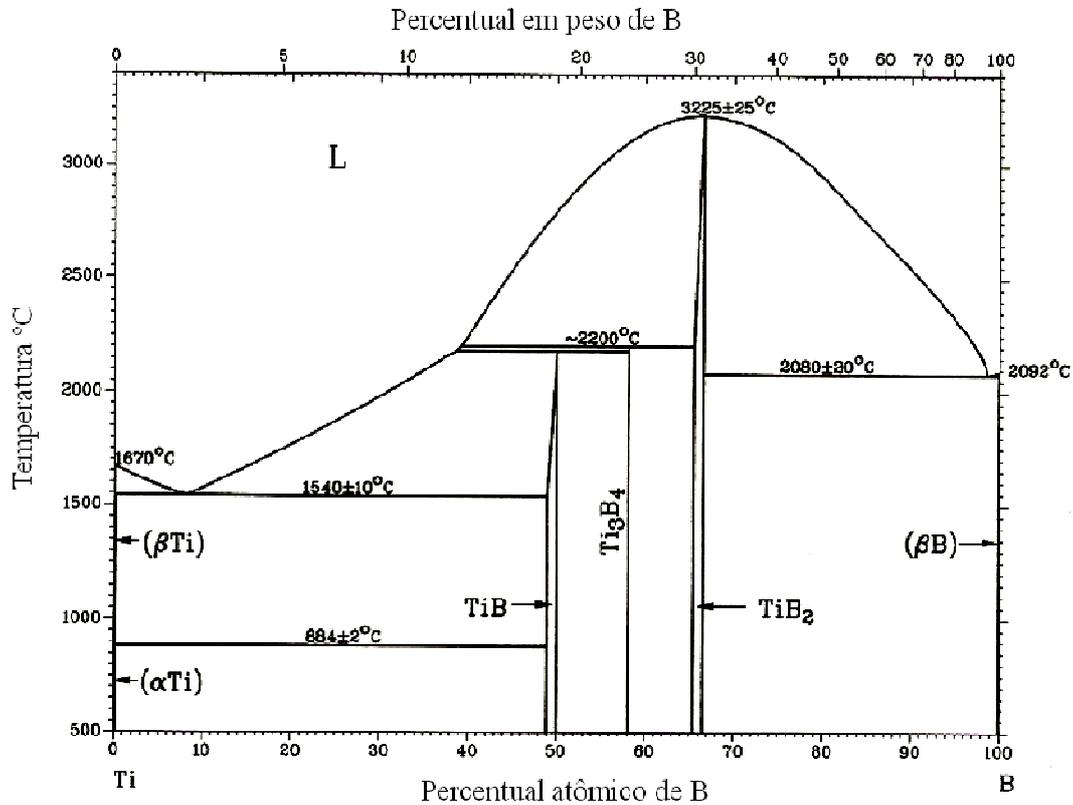


Figura 11. Diagrama de fases do sistema Ti-B à pressão atmosférica [27].

O diboreto (TiB_2) e o monoboreto de titânio (TiB) possuem uma faixa significativa de composição de cristalização primária a partir de um material em solidificação, enquanto para o Ti_3B_4 essa faixa é extremamente pequena.

A fase TiB tem simetria ortorrômbica e é uma fase que segrega rapidamente no contorno de grão durante o resfriamento, o que dificulta a obtenção de uma mistura eutética precisa [27].

A fase Ti_3B_4 também tem simetria ortorrômbica e se forma numa estreita faixa de temperatura a partir do material fundido. Apesar de sua existência ter sido confirmada usando diferentes métodos, em particular no trabalho de Spear *et. al.* em 1986, o tema é bastante controverso na literatura [27].

A fase TiB_2 com simetria hexagonal e estrutura do tipo AlB_2 , forma ligação covalente relativamente forte, o que resulta em elevado ponto de fusão (entre 2790 °C e

3225 °C). Forma um material cerâmico bem conhecido, que pode ser produzido através de vários métodos de processamento, como: sinterização convencional, prensagem à quente, prensagem isostática à quente, sinterização por microondas e compactação dinâmica. Sinterizados produzidos por essa fase possuem grande aplicação industrial em função de suas propriedades como elevada dureza (24 GPa, chegando a 33 GPa em monocristais), boa condutividade térmica, baixa densidade e alta resistência ao desgaste, entre outras [7, 47].

2.1.2. Processamento e alteração de propriedades mecânicas

O titânio é um metal dúctil, de baixa densidade e alta resistência à corrosão, que pode ter suas propriedades mecânicas modificadas, não só pela alteração da sua composição de fases como também pela manipulação da sua microestrutura.

Quanto à propriedade de dureza da fase α Ti, a literatura refere valores de 1,6 - 2,2 GPa para amostras policristalinas [4, 26]. Medidas feitas em um monocristal usando um nanoindentador de diamante do tipo Berkovich resultaram em valores de 1,6 GPa para o plano basal e 1,9 GPa para o plano piramidal [4].

Num estudo da variação da dureza das fases α e β de titânio puro com diferentes tamanhos de grão, obtidas através de tratamentos térmicos a 750 °C e 1000 °C seguidos de resfriamento rápido, Kao *et. al.* [48] observaram diferenças de comportamento entre elas. A fase α Ti apresenta uma diminuição dos valores de dureza para 1,8 GPa, em função do aumento de tamanho de grãos devido ao tratamento térmico, enquanto a dureza da fase β Ti tende a aumentar até 2,5 GPa. Esse aumento de dureza para a fase β Ti foi atribuído à presença defeitos do tipo maclagem, originados na transformação martensítica $\alpha - \beta$.

As propriedades tribológicas do titânio são bastante limitadas. Para aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão, alguns autores têm feito recobrimento com filmes de óxidos de titânio [39, 41, 49] e de nitretos de titânio [42], já que estes possuem boa adesão à matriz de titânio.

Algumas das ligas de Ti são consideradas biocompatíveis por não sofrerem rejeição pelo corpo humano. Essas ligas têm sido usadas para produzir implantes dentários, peças de encaixe de quadril, de joelho, endoprótese coronária (*stents*)... Também é possível fabricar implantes de titânio bioativos, ou seja, que permitem o

crescimento do osso natural a partir de uma camada de hidroxiapatita (cerâmica porosa com composição similar ao osso) [9].

A fim de aperfeiçoar as propriedades mecânicas do titânio, diferentes abordagens têm sido utilizadas. Dentre essas, encontram-se: a formação de ligas, a aplicação de deformação extrema, a formação de soluções sólidas com elementos leves e o reforço por adição e/ou formação de fase secundária gerando um compósito.

2.1.2.1. Formação de ligas

Uma das abordagens mais usadas para aperfeiçoar as propriedades de materiais é a formação de ligas com diferentes elementos químicos. Os elementos de liga são adicionados para exercer uma ou mais das seguintes funções: controlar a constituição da liga, alterar e/ou controlar as cinéticas de transformação e aumentar a resistência em solução sólida de um ou mais constituintes microestruturais [50]. No caso do titânio, essas ligas podem ser do tipo α , $\alpha + \beta$ ou β , como foi descrito na seção 2.1.1.2. Para isso, diferentes técnicas têm sido empregadas.

As ligas α Ti são recozidas em altas temperaturas na região β . O resfriamento rápido resulta em uma microestrutura que apresenta boa resistência à fadiga, enquanto um resfriamento no forno melhora a resistência à fluência. Dentre as ligas de α Ti, a mais comum é a que contém 5% de Al e 2,5% de Sn [9].

Nenhuma das ligas β Ti usuais contém uma concentração de liga suficiente para garantir uma microestrutura β estável, mesmo que elevados teores de V e Mo produzam uma microestrutura inteiramente β à temperatura ambiente. O endurecimento final é obtido tanto por meio da grande quantidade de elementos da liga em solução sólida como pelo envelhecimento da microestrutura metaestável β pela precipitação de α . Essas ligas são menos sensíveis à fragilização, com alta resistência, tenacidade adequada e resistência à fadiga. Portanto, têm aplicação em componentes submetidos à alta tensão mecânica, como: eixos, barras e acoplamentos para aplicações aeroespaciais [8, 9, 51].

As ligas $\alpha + \beta$ são obtidas através de um ajuste correto dos elementos estabilizadores de α e β numa mistura produzida à temperatura ambiente. Como essas ligas apresentam duas fases, a microestrutura e as propriedades são controladas pelos tratamentos térmicos, podendo apresentar excelente tenacidade e resistência mecânica [9, 51]. Uma das aplicações das ligas $\alpha + \beta$ de titânio são peças estruturais de aeronaves.

Para essas aplicações, elas são selecionados em relação a outros materiais metálicos concorrentes, como ligas de alumínio de alta resistência, em função de apresentarem maior resistência à fadiga, melhor resistência à corrosão, maior módulo de elasticidade e capacidade de trabalho em temperatura mais elevada [8]. Um exemplo de liga $\alpha + \beta$ é a liga Ti6Al4V e sua temperatura máxima para aplicação é de 300 °C [26].

Essa liga Ti 6%Al 4%V também é uma das ligas de titânio mais frequentemente usadas para aplicações biomédicas. No entanto, ela pode levar a problemas de saúde em longo prazo devido à presença de elementos potencialmente tóxicos [52]. Então, outras ligas de titânio têm sido desenvolvidas substituindo o V por Nb, Ta, Zr e Mo, tentando manter as mesmas propriedades mecânicas [53].

Ligas do tipo β de Ti contendo Nb, Zr, Ta [53] e Mo também são alternativas para substituir a liga Ti6Al4V em aplicações biomédicas. Em uma dessas tentativas, ligas de Ti e Nb (Ti30Nb) foram produzidas por fusão a arco em atmosfera controlada, apresentando um elevado valor de dureza de ~4,4 GPa, após tratamento térmico controlado a 400 °C. Porém, um aumento na resistência mecânica foi acompanhado de um aumento do módulo elástico, limitando o uso dessa liga para aplicações biomédicas já que, para isso, é necessário um baixo módulo elástico [54].

Ligas amorfas baseadas em titânio, que preservam as propriedades de interesse das ligas convencionais, mas sem a presença de elementos tóxicos ao organismo, têm causado interesse para aplicações biomédicas, principalmente no caso de fraturas ósseas (pinos, fios...). Uma dessas ligas amorfas baseadas em Ti é composta de Ti, Zr, Ta e Si, com particular resistência à corrosão, tem grande potencialidade para aplicação em aparelhos ortopédicos. A limitação de aplicação é a forma geométrica que é produzida, nesse caso, na forma de fita de 20 μ m de espessura e 1 mm de largura [55].

Outra liga com um amplo uso prático, principalmente em função de seu elevado módulo elástico ou do efeito de memória de forma, é a liga Ti-Ni. Houve uma tentativa de usá-la em implantes dentários, mas foi rejeitada em função da grande quantidade de Ni causar altas taxas de alergias. Recentemente, tem sido testada em *stents* para implantes em veias e artérias do coração, mas o risco de alergias ainda é muito alto em função da toxicidade do Ni. Então, outras ligas de Ti livres de Ni têm sido desenvolvidas para aplicações biomédicas desse tipo, como, por exemplo, a liga Ti-Nb-Sn [56].

Muitos autores referem que a adição de boro em pequenas quantidades às ligas de titânio resulta em um refinamento da microestrutura através de um mecanismo ainda

não bem estabelecido na literatura [51]. Isso altera as propriedades mecânicas das ligas, em particular, aumenta a resistência à tração e a rigidez [57, 58].

A adição de pequenas quantidades de oxigênio (< 2% at.) em ligas de Ti também tem sido usada para alterar as propriedades mecânicas (atingir níveis de resistência e de fadiga desejadas), porém pode diminuir a tenacidade à fratura [59, 60].

2.1.2.2. Deformação extrema

A aplicação de técnicas de deformação extrema também possibilita a alteração de propriedades do titânio. Nas últimas décadas, rotas para endurecimento de materiais através da submissão a uma tensão de deformação bastante elevada, têm sido extensivamente desenvolvidas.

Para isso, são empregadas técnicas de deformação plástica severa (SPD), tais como torção sob alta pressão (HPT: High Pressure Torsion) [6], processamento angular através de canais de mesma seção (ECAP: Equal-Channel Angular Processing) [61] e ligamento por laminação cumulativa (ARB: Accumulative Roll Bonding) [62]. Essas três técnicas de processamento diferem no método empregado, no tamanho da amostra e grau de deformação induzida. Por outro lado, têm em comum o fato de produzir um importante refinamento de grãos (nanométrico) durante a consolidação do pó, o que afeta suas propriedades mecânicas [63].

A aplicação de SPD em metais permite a obtenção de uma combinação particular de propriedades, como extraordinariamente alta resistência e ductilidade, resistência à fadiga e alta tenacidade. Para estudos envolvendo o titânio e suas ligas sob deformação extrema, dentre as três técnicas a de HPT é a mais aplicada e, eventualmente, a de ECAP. Muitas vezes é feita a combinação dessas técnicas de processamento, buscando obter as propriedades desejadas [64].

A técnica de aplicação de torção sob alta pressão tem sido amplamente utilizada na produção de titânio para obter valores de dureza mais elevados do que os obtidos por outras técnicas [5, 52, 64, 65]. Essa técnica consiste em pressionar e torcer uma amostra no formato de disco entre duas bigornas através do giro de uma em relação à outra, segundo o eixo de aplicação da pressão, causando uma elevada deformação da amostra, sem destruí-la [63]. Os valores de pressão aplicadas são da ordem de alguns GPa em temperatura ambiente ou temperatura menor do que $0,4 T_m$, onde T_m é a temperatura de fusão, resultando um refinamento de grãos para aproximadamente 100 - 200 nm.

Contudo, essa técnica apresenta limitações em relação ao formato e tamanho das amostras produzidas, que são discos ou anéis de 10 - 20 mm de diâmetro e espessura menor do que 1 mm, usualmente < 0,5 mm. Outra importante limitação desta técnica é a não-homogeneidade do compacto produzido em função da variação de tensão aplicada segundo a distância radial em relação ao eixo de giro. A homogeneidade da amostra e o grau de deformação induzido são influenciados pelos valores de tensão e pelo número de voltas aplicados.

Durante processamento por ECAP, a amostra é pressionada em uma matriz especial através de dois canais com seção transversal igual, interceptando-se geralmente a um ângulo de 90° [63]. A técnica de ECAP tem uma vantagem sobre a técnica de HPT em relação ao tamanho dos compactos produzidos, permitindo a produção de compactos de dimensões um pouco maiores e com geometria cilíndrica. Em contrapartida, o processamento com técnica de HPT é mais simples e fácil, além de se obter um refinamento de grãos mais significativo do que por ECAP [6, 52, 66].

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para investigar o comportamento mecânico e estrutural de titânio e suas ligas processados por HPT e por ECAP [67-69]. Neles foram relatados valores de dureza para o titânio de aproximadamente 3 - 3,5 GPa para grãos de ~100 nm [70].

Recentemente, Wang *et. al.* [52] empregaram o método de processamento por torção sob alta pressão (3 GPa/10 revoluções) de titânio comercial puro (CP) para refinar o tamanho de grão até cerca de 130 nm. Nesse estudo, foram obtidos valores de dureza de 3,05 GPa, comparável ao valor de 3,3 GPa referido na literatura para a liga Ti-6Al-4V, porém a dureza foi reduzida a 2,5 GPa após um tratamento térmico a 500 °C/10 min devido à recristalização.

Todaka *et. al.* [5] também empregaram a técnica de HPT para avaliar o endurecimento de titânio comercial, obtendo uma amostra, no formato de disco com 10 mm de diâmetro e 0,15 mm de espessura, com um valor de dureza de 3,5 GPa. Porém, após tratamento térmico a 150 °C, a dureza diminuiu para 2 GPa.

Processamentos de Ti por HPT com pressões de 3 e de 6 GPa indicaram uma saturação nos valores de dureza para 3,05 e 3,2 GPa, para tamanhos de grão de 130 e 105 nm, respectivamente. Mesmo com pressão aplicada de 6 GPa, não foi observada a fase ω Ti e isso foi atribuído à presença de oxigênio, que suprime a formação dessa fase pelo aumento da barreira energética para a transformação de fase [71].

É necessário estar alerta quando da avaliação da dureza de amostras de titânio puro processadas por essa técnica, pois, em alguns casos, as condições de processamento são suficientes para que a fase majoritária resultante seja a ω Ti. Assim, valores de dureza um pouco mais elevados são obtidos, como no caso de processamento a T ambiente com pressão aplicada de 5 GPa que resultou em 3,7 GPa para 90% em massa de fase ω Ti. Porém, após tratamento térmico a 150 °C, essa fase metaestável formada (ω Ti) foi reversamente transformada para a fase α Ti, apresentando um valor de dureza de 1,2 GPa [20].

Valores de dureza mais elevados (~ 4 GPa) foram obtidos por processamentos em HPT (1,2 GPa/450 °C), após uma pré-compactação a quente (500 °C em vácuo) do pó de Ti, podendo chegar a 4,3 GPa pelo reforço produzido por nanopartículas de TiO₂, que também aumentaram a estabilidade térmica do compósito. O refinamento de grão em ambos os casos foi para 75 nm [65].

Num estudo do comportamento de corrosão de Ti processado por HPT, Nie *et al.* [72] sugerem que existe uma complicada relação entre o refinamento de grãos e a resistência à corrosão, resultante da concorrência entre o efeito negativo da não-homogeneidade da microestrutura e o efeito positivo da redução do tamanho de grão.

2.1.2.3. Formação de soluções sólidas com elementos leves

A formação de soluções sólidas de titânio com elementos leves (H, O, N, C e B) é comumente utilizada como uma alternativa para alterar as propriedades do titânio. O comportamento mecânico do titânio (α) pode ser enormemente alterado pela incorporação de elementos intersticiais (O, N, C) na sua estrutura cristalina [73].

O oxigênio é o elemento mais utilizado em solução sólida de Ti e ligas de Ti, pois tem grande solubilidade tanto na fase α como na fase β , atua refinando a microestrutura da fase α Ti e pode aumentar a energia de defeitos do tipo falhas de empilhamento [37, 74]. A presença de oxigênio, quando dissolvido intersticialmente, fortalece a estrutura e preserva a resistência à corrosão da fase α Ti. Porém, se por um lado aumentam a resistência à tração e à fadiga, por outro compromete a ductilidade e a tenacidade do material.

No caso de propriedades como de resistência à tração, a adição de pequenas quantidades de oxigênio e/ou de nitrogênio em solução sólida possibilita um aumento

importante dessa propriedade. Porém, quando adicionados em quantidades excessivas ocasionam a fragilização do material, com perda de ductilidade. A quantidade de oxigênio, em ligas de Ti para aumento da dureza, é geralmente de menores que 1% em massa [75]. Para uma solução sólida de α Ti com incorporação de ~22% at. de N, formada por nitretação em alta temperatura, o valor de dureza obtido foi de ~1,3 GPa [42]. Valores de dureza dessa ordem foram obtidos pela adição de 800 ppm de oxigênio em titânio puro [73].

O hidrogênio pode afetar o material de diferentes formas, podendo reagir com o Ti para formar uma fase hidreto discreta que é frágil e tem propriedades elásticas distintas da rede original. No entanto, é difícil identificar a origem da alteração de propriedades, que pode ter causas diversas: a presença de hidretos precipitados ou a formação de solução intersticial com hidrogênio em diferentes sítios possíveis. Concentrações de até 4% at. de hidrogênio não têm efeito sobre a dureza do titânio de alta pureza [37].

A resistência mecânica do titânio aumenta pela adição de carbono, oxigênio e nitrogênio. Alguns pesquisadores observaram um aumento linear na dureza Vickers com o conteúdo de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio em α Ti, enquanto outros notaram um aumento proporcional à raiz quadrada da concentração de O, N e C [37, 59].

O boro também tem sido usado, mas principalmente em ligas de titânio, para aumentar os valores de dureza. Esse aumento é atribuído a um refinamento da microestrutura, pela estabilização da fase α Ti ou formação de solução sólida [76]. Ele não é muito usado para formar solução sólida com titânio, devido à sua estreita faixa de solubilidade nas fases α e β , como apresentado na seção 2.1.1.3.4. A presença de uma concentração de boro um pouco mais elevada é marcada por partículas de boretos de titânio [50].

2.1.2.4. Reforço por adição/formação de fase secundária (formação de compósitos)

Ligas de titânio convencionais apresentam baixa resistência ao desgaste e sofrem considerável perda na resistência mecânica em altas temperaturas. Buscando aperfeiçoar essas propriedades, pesquisadores têm produzido compósitos de matriz metálica de titânio com reforços que, geralmente, são boretos, carbetos e nitretos, tais como: TiB, TiB₂, TiC, SiC, TiN, além de outros (Al₂O₃ e B₄C) [77, 78].

Diferentes técnicas de processamento têm sido empregadas para a produção desses materiais reforçados, como síntese de reação autopropagada, solidificação rápida, moagem de alta energia (*mechanical alloying*), rotas de metalurgia do pó e sinterização por *spark plasma*, entre outras [79]. O tipo e a concentração do reforço ou da fase secundária presente na matriz têm influência direta sobre suas propriedades mecânicas e físicas.

As propriedades tribológicas de ligas de titânio podem ser potencialmente melhoradas pelo reforço com precipitados duros, tais como nitretos de Ti (δTiN), que exibem uma combinação de propriedades, como extrema dureza, elevada estabilidade química e física, boa condutividade térmica e elétrica, alto ponto de fusão, boa resistência à corrosão e ao desgaste e excelente biocompatibilidade [80].

TiB e TiC também são potencialmente úteis em função de sua estabilidade térmica e relativa estabilidade química na matriz de Ti [3]. Em função disso, são usados como reforço de ligas de titânio e, principalmente, no reforço de titânio puro [3, 81, 82].

Em particular, há um enorme interesse na produção de titânio puro com reforço de TiB, em função de exibir extrema dureza, alto ponto de fusão, alta condutividade elétrica, excelente estabilidade termodinâmica e forte ligação interfacial com a matriz metálica. Além disso, possui coeficiente de expansão térmica similar ao da matriz, o que minimiza tensões residuais [58, 83, 84]. Nesse caso, é possível aperfeiçoar as propriedades mecânicas, sem perder a característica de biocompatibilidade. Outra vantagem desse sistema (Ti-TiB) é a sua facilidade de fabricação devido à possibilidade de processamento *in situ*, além do fato de que o TiB se forma como *wiskers* e é muito efetivo no enrijecimento e aumento da resistência mecânica [85].

As propriedades mecânicas finais do compósito dependem da concentração da fase secundária na matriz [86], da técnica e da temperatura de produção. No caso de reforço com TiB, são referidos valores de 5,5 GPa [84] a 7,1 GPa [87].

Porém, dependendo da fração volumétrica de reforço/fase secundária na matriz, pode haver uma diminuição da tenacidade à fratura e na ductilidade do compósito [88]. A produção desses compósitos em temperaturas elevadas pode permitir o crescimento rápido da fase TiB e, assim, causar uma diferença de dureza ainda maior entre as fases TiB e Ti, aumentando o valor de dureza do compósito porém podendo ocasionar perda de ductilidade (sem a presença da fase βTi) [78].

O TiB de reforço pode se apresentar na forma de *wiskers* ou de grãos. Estudos revelaram a presença de defeitos do tipo falhas de empilhamento relacionados à

estrutura cristalina do TiB [3, 75, 89, 90], porém o efeito da trajetória de solidificação sobre as morfologias de TiB ainda não são completamente entendidas [3].

Convencionalmente, a fonte de boro utilizada é TiB₂ ou B puro, sendo que ambos reagem com Ti e sintetizam TiB em diferentes temperaturas. O TiB₂ é o mais comumente usado para formar compósitos de Ti-TiB e pode ter duas funções durante o processo de sinterização: atuar como diluente no compósito em baixa temperatura e reagir com Ti para sintetizar TiB em altas temperaturas [78, 84, 85, 88].

Outra fonte de boro usada recentemente foi o KBF₄, correspondendo a 10% em peso de TiB, para formar compósitos de Ti-TiB através de sinterização por *spark plasma*/1300 °C/10 min. Este precursor é mais barato do que o TiB₂ e permitiu a obtenção de uma distribuição homogênea de TiB na matriz de Ti, sem a presença de fases residuais. Os valores de dureza desses compósitos (~4,2 GPa) foram superiores a amostras de Ti comercial (~3 GPa) [79].

A produção de compósitos de titânio com reforço de Al₂O₃ é difícil de ser feito através de técnicas convencionais de processamento (prensagem a quente). Então, a técnica de torção sob alta pressão foi usada em temperatura ambiente aplicando 10 revoluções sob 6 GPa e posterior tratamento térmico a 700 °C/1 h. A dureza do compósito aumentou de 3,5 GPa para 6,5 GPa e isso foi atribuído a formação de uma solução sólida de Al e O na matriz de Ti [91].

2.2 Processamento em Altas Pressões

Altas pressões são consideradas para pressões acima de 1 GPa ou, aproximadamente, 10.000 atm. Pressões dessa ordem podem ser geradas de maneira estática ou dinâmica. A dinâmica geralmente envolve ondas de choque produzidas por explosivos, enquanto que a estática consiste na aplicação direta de força mecânica sobre uma dada superfície, o que gera uma pressão que é transmitida através de um meio (meio transmissor), em cujo interior encontra-se o material a ser processado [7, 92].

A pressão é uma variável termodinâmica importante cuja aplicação pode causar vários tipos de alterações nas condições de equilíbrio de fases, nas taxas de reações, nas propriedades de transporte e na estrutura de defeitos dos materiais processados, que irão afetar diretamente as suas características resultantes.

A pressão atua decisivamente na definição das condições de equilíbrio de uma dada fase e, portanto, no diagrama de fases de um sistema com um ou mais

componentes. Isso já foi discutido no caso do titânio, quando da análise do seu diagrama de fases em função de pressão e temperatura na seção 2.1.1.1.

Isso permite que ela seja usada para mudar a composição de fases obtidas para um dado material, o que inclui a possibilidade de produção de novas fases (que não podem ser obtidas sem o processamento em altas pressões). A pressão também pode ser explorada para alterar a força motriz (ganho de energia livre) para uma dada transformação de fase, pois sua aplicação irá sempre favorecer energeticamente a formação de fases de menor volume molar.

Um exemplo clássico desse efeito é a alteração com a pressão da temperatura de fusão de uma dada fase (dT/dP), expressa pela equação de Clapeyron: $dT/dP = T_m(\Delta V)/L$, onde T_m é a temperatura de fusão a pressão zero, ΔV é a variação do volume molar sob fusão e L é o calor latente de fusão [93].

Para materiais que expandem seu volume sob fusão, a pressão aplicada tende a aumentar sua temperatura de fusão, já que a pressão restringe a expansão, enquanto para materiais que se contraem sob fusão, o efeito é contrário, ou seja, um aumento na pressão aplicada resulta numa diminuição de sua temperatura de fusão.

Em função disso, o uso de pressões extremamente elevadas pode ocasionar mudanças de fase e a produção de novas fases em metais e tende a alterar também as temperaturas de transformação. As fases obtidas sob pressão podem ser retransformadas para a fase de partida, ou retidas em função das condições de processamento e/ou de suas condições de estabilidade ou metaestabilidade. Isso pode ser usado, por exemplo, para proporcionar um aumento da solubilidade de um metal em outro e influenciar diretamente a composição de ligas metálicas. As composições de ligas podem ser alteradas de forma a produzir, sob alta pressão, uma liga menos frágil do que a mesma liga feita a baixa pressão [94].

Outro efeito da aplicação de pressão é a alteração nas barreiras de ativação dos mecanismos que permitem a transformação de fase, como o volume de ativação associado a um dado modo de difusão, e a criação de defeitos estruturais com alto potencial de nucleação [95].

Os processos difusivos do tipo substitucional são afetados com a aplicação da pressão não apenas pela alteração do volume de ativação, que define a barreira de energia para o salto para um sítio vizinho, mas, também, pela redução na concentração de equilíbrio de vacâncias, o que é decisivo na determinação da probabilidade de haver

um sítio vizinho disponível. Por outro lado, os efeitos da aplicação de pressão sobre a difusão intersticial não são muito bem conhecidos [95].

No caso de metais, em particular, pressões elevadas também podem alterar significativamente suas propriedades mecânicas em função do grau de deformação plástica produzida, associada à microdeformações e alteração do tamanho de grão resultante. Isso, combinado com aplicação de temperatura, possibilita induzir mudanças sobre resistência elétrica, ductilidade, endurecimento e outras propriedades estruturais dos metais, tendo em vista a possibilidade de um refinamento na microestrutura [94].

Em processamento de materiais particulados, a aplicação de alta pressão permite a deformação plástica, inclusive para materiais de baixa ductilidade, produzindo alteração das condições de sinterização em função do aumento da força motriz. Do ponto de vista termodinâmico, além de promover uma maior compactação do pó de partida, uma tensão externa aplicada pode gerar um ganho adicional da energia livre para a sinterização, que se soma àquele devido à diminuição da tensão superficial, associado à eliminação de porosidades e formação de conexões mais íntimas e mais extensas entre fronteiras de partículas. Isso possibilita a produção de compactos altamente densificados com o emprego de temperaturas e tempos de processamento muito inferiores aos necessários em processos de sinterização convencionais [7, 94].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais, métodos e procedimentos de preparação para o processamento em altas pressões e altas temperaturas, além das técnicas utilizadas para a caracterização mecânica e estrutural das amostras produzidas.

3.1 Preparação e Caracterização dos Materiais de Partida

Foram utilizados pós de partida de boro amorfo ($\leq 1 \mu\text{m}$, 99% de pureza), da marca Strem Chemicals, e de titânio com diferentes granulometrias: $\leq 38 \mu\text{m}$ (definido como G) e $\leq 20 \mu\text{m}$ (definido como F). O pó de boro amorfo sofreu um processo de lavagem com metanol, em ultrassom, para que o ácido bórico (H_3BO_3) presente fosse removido [92, 96]. Esse processo não afetou as características estruturais do boro, como pode ser observado no padrão de difração de raios X (figura 12).

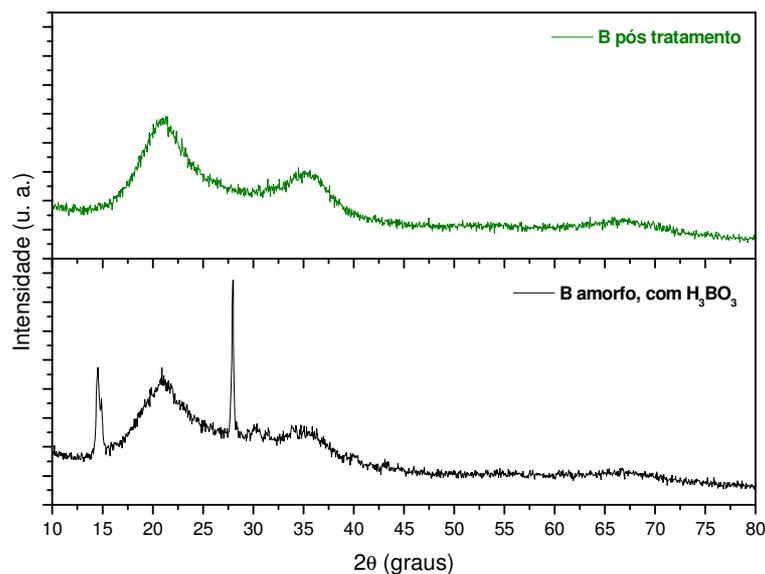


Figura 12. Padrões de difração de raios X do pó de boro antes e após o tratamento com metanol.

O pó de titânio (G), de maior granulometria, foi recebido hidrogenado e com tamanho de grão de $100 \mu\text{m}$, fornecido por TiBrasil-Titânio Ltda. Segundo o fornecedor, as impurezas eram Fe (0,3%), Ni (0,03%), C (0,1%), O (0,25%), H (0,015%), outros (0,2%). Geralmente, o processo de hidrogenação do Ti é usado para

torná-lo frágil, facilitando a diminuição do seu tamanho de partícula. Após atingir o tamanho objetivado, é feito um processo de dehidrogenação a vácuo [32, 33].

Neste caso, o pó de Ti hidrogenado foi submetido a um processo de cominuição em moinho de alta energia (Mixer Mill), até que o tamanho de grão máximo fosse de 38 μm (~ 30 minutos), determinado pela passagem deste através de uma peneira de 400mesh. Posteriormente, o pó de Ti (G) foi submetido ao processo de dehidrogenação a vácuo (10^{-5} torr) confinado em tubo de quartzo inserido no interior de um forno a 550 °C por 3 h, para que o hidrogênio fosse liberado e o titânio voltasse a ser puro [7]. Porém, não foi realizada nenhuma análise química deste pó para saber as concentrações de hidrogênio e, possivelmente, nitrogênio e oxigênio que poderiam estar adsorvidas na superfície das partículas.

O pó de Ti (F), de menor granulometria, não passou por nenhum processo anterior à preparação das misturas e dos processamentos. Foi adquirido através da empresa Atlantic Equipment Engineers dos Estados Unidos, com pureza indicada de 99,7% e com tamanho máximo de partícula de 20 μm .

Todos pós de partida usados para preparar as amostras com diferentes concentrações de boro foram caracterizados por difração de raios X (figuras 12 e 13). Enquanto o pó de Ti (F) apresenta apenas a fase αTi (ficha: 000-44-1294), o pó Ti (G), que passou pelo processo de dehidrogenação, apresenta também a fase βTi (ficha: 010-89-4913) e indícios da fase γTiH (simetria tetragonal, ficha: 000-40-1244). Estas duas devem ter sido retidas em função de um processo incompleto de dehidrogenação, já que o hidrogênio é um dos elementos estabilizantes da fase βTi (seção 2.1.3.1).

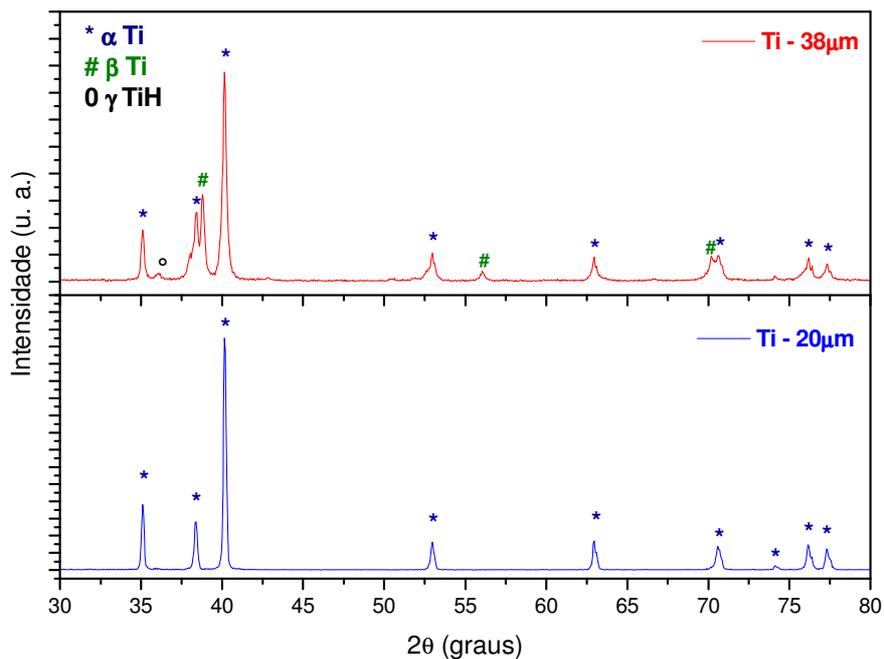


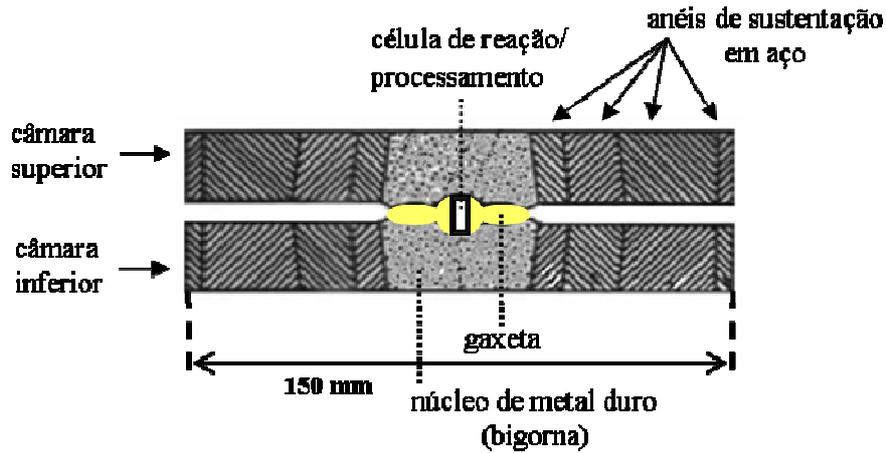
Figura 13. Padrões de difração de raios X obtidos para os pós de Ti de partida, com indicação das fases presentes: (*) α Ti, (#) β Ti e (°) γ TiH.

As misturas de pós (0,5 g no total) de boro amorfo, em diferentes frações atômicas, com titânio de cada granulometria foram homogeneizadas em moinho de alta energia (Mixer Mill), confinadas em copinho de aço com 1 bola de aço ($\phi = 8$ mm), durante 2 minutos. A preparação das amostras para processamento em alta pressão e alta temperatura foi feita através de pré-compactação dos pós em matriz metálica de $\phi = 3$ mm e 2,6 mm de altura, usando 200 MPa. As condições de processamento foram: pressões de 2,5 GPa e 7,7 GPa, e temperaturas de 500 °C, 700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1300 °C, aplicadas durante 15 ou 30 minutos, dependendo da mistura utilizada, conforme a tabela 2 apresentada após a descrição da técnica de alta pressão abaixo.

3.2 Técnica de processamento sob Pressões Ultra-elevadas

Os processamentos sob altas pressões e altas temperaturas foram realizados usando câmaras do tipo toroidal em uma prensa hidráulica de 400 tonf, que permitem o processamento de amostras de formato cilíndrico (3 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura) sob pressões de até ~ 8 GPa e temperaturas de até ~2000 °C.

Essas câmaras são compostas de duas metades simétricas, cujas “bigornas” de metal duro (WC sinterizado com Co) apresentam um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide [92]. Na figura 14, são apresentados um diagrama esquemático dos principais detalhes construtivos desse tipo de sistema (figura 14 (a)) e uma foto da câmara utilizada (figura 14 (b)), aberta após um processamento.



(a)



(b)

Figura 14. Câmara toroidal utilizada (a) esquema da montagem e (b) imagem após processamento.

Entre as duas metades simétricas da câmara, é colocado um componente fundamental nesse tipo de sistema, que normalmente recebe o nome genérico de gaxeta. A gaxeta, juntamente com a célula de reação (figura 15), que é construída com peças de diversos materiais, possui funções múltiplas, atuando como selo mecânico, sustentação lateral dos pistões de metal duro, meio transmissor de pressão e isolante térmico. A geometria utilizada propicia uma considerável sustentação e distribuição da pressão no interior da câmara, tornando possível obter-se pressões de até cerca de 10 GPa [92].

As gaxetas desempenham um papel muito importante durante os processamentos e, portanto, a sua fabricação requer cuidados especiais. Em particular, as gaxetas utilizadas neste trabalho foram fabricadas a partir de pó de carbonato de cálcio (CaCO_3) misturado com 15% de alumina (Al_2O_3). Além disso, adicionam-se 20% de ligante álcool polivinílico (PVA – Airvol 540), em relação ao peso destes materiais, na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Após um processo de secagem em temperatura de até 60 °C, a fim de atingir umidade controlada de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, o pó é moído e peneirado. Pesa-se uma quantidade de material que permita compactar uma gaxeta com 9,8 mm de altura na parte central, utilizando uma matriz apropriada e pressões de compactação da ordem de 0,2 GPa. Posteriormente, as gaxetas são secas a 100 °C por uma hora em estufa [97].

No interior da gaxeta é montada a célula de reação/processamento (figura 15). A configuração desta célula permite o isolamento do material do meio externo, a transmissão de pressão de forma quase-isostática para a amostra, além do aquecimento pela passagem de corrente elétrica através de um elemento resistivo de grafite.

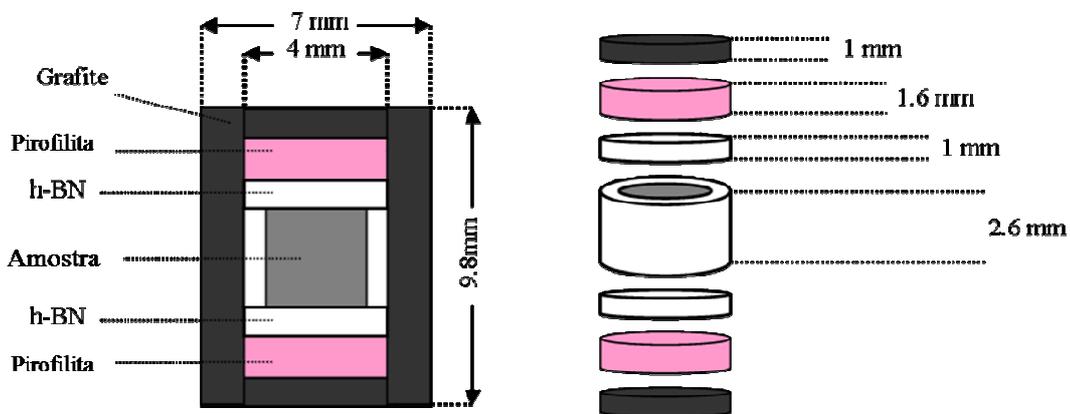


Figura 15. Desenho em corte e vista expandida da configuração da célula de reação/processamento [97].

A célula de reação é formada por um cilindro oco feito de grafite (elemento aquecedor), com suas bases circulares separadas. Na parte interna do cilindro e em contato com as bases de grafite, encontram-se dois discos de pirofilita termicamente tratada. Entre os discos de pirofilita, dentro do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco de nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior deste é colocada a amostra a ser processada.

A pirofilita tem uma dureza razoável quando queimada a 1100 °C/ 45 min, e melhora a eficiência na geração de altas pressões, diminuindo a variação total do

volume do conjunto. Além disso, aumenta o isolamento térmico melhorando a eficiência de aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do h-BN.

O h-BN é um sólido macio com alta inércia química e boa condutividade térmica, o que evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma.

Para o processamento das amostras foi utilizada uma prensa hidráulica, de alta rigidez e estabilidade, com capacidade de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa é proporcional à pressão de óleo, que é monitorada diretamente através de um manômetro acoplado à prensa.

O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada, tornando possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, além de mantê-la constante sobre a câmara durante o tempo necessário ao processamento.

O sistema de aquecimento é controlado por um transformador (tipo Variac), com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, controlada pelo Variac, é a corrente elétrica que circula pelo forno de grafite através de uma conexão feita pelos pistões da prensa (figura 16).

Os valores de voltagem e corrente registrados no secundário do transformador de potência são usados para calcular a potência elétrica necessária para o aquecimento, sendo possível atingir temperaturas da ordem de 2000 °C.

É mantido um fluxo de ar comprimido permanente entre a câmara e os pistões da prensa durante o processo de aquecimento, a fim de minimizar o aquecimento dos pistões da prensa.

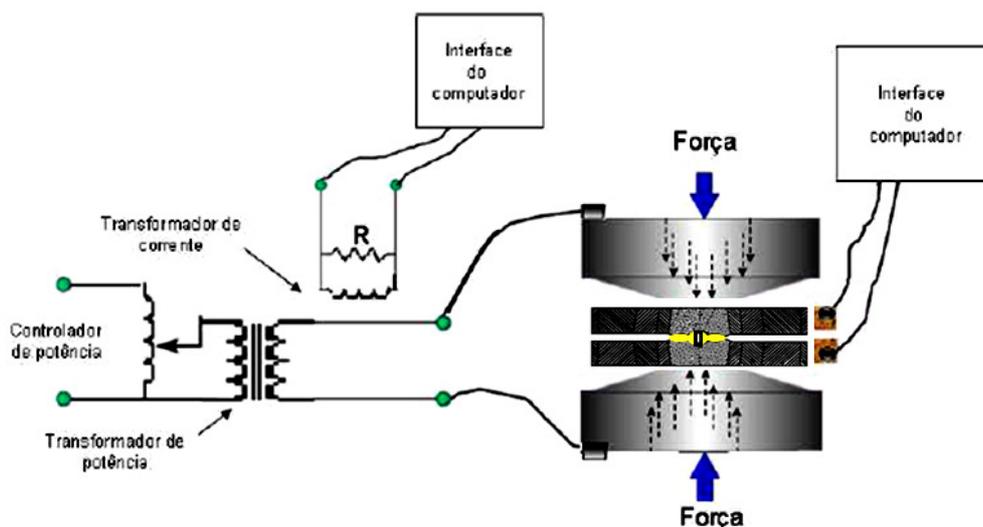


Figura 16. Diagrama elétrico do sistema de aquecimento [98].

A pressão a qual a amostra está submetida não pode ser obtida diretamente de razão simples entre força e área, em função da geometria complexa de aplicação de força que é usada. Em função disso, é feita uma calibração de pressão com materiais apropriados, buscando estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, a fim de que esta possa ser usada em processamentos posteriores.

Os materiais usados como calibrantes apresentam transições de fase em pressões bem conhecidas, que causam mudanças bruscas em suas resistividades elétricas [97]. Neste trabalho foi utilizado o bismuto, que apresenta transições de fase em 2,5 e 7,7 GPa.

Para os experimentos de calibração de pressão, a principal alteração na configuração, em relação à usada para os processamentos, é um corte do cilindro de grafite em duas metades, que servem de eletrodos para a medida elétrica (figura 17). Como o calibrante é um condutor elétrico, é conectado a dois terminais de cobre que ficam em contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite. Este sistema de medida é isolado por um disco de cartolina que é posto sobre a amostra. Um cuidado particular deve ser tomado com o calibrante, a fim de que este tenha o comprimento necessário para que fique posicionado somente sobre a amostra. Assim, a transição é observada somente quando a amostra está sob a pressão de transição e garante-se que não existem gradientes de pressão significativos sobre o calibrante.

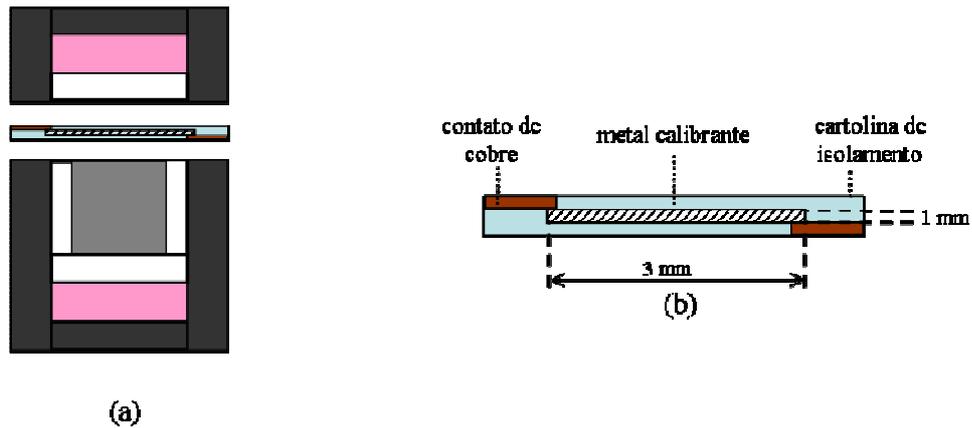


Figura 17. (a) Montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante [97].

Durante o experimento de calibração, passa-se uma corrente elétrica constante através do calibrante gerando uma tensão V_1 , que varia com a mudança da sua resistência elétrica, sendo esta, o indicador da força que deve ser aplicada para induzir a transição de fase (figura 18).

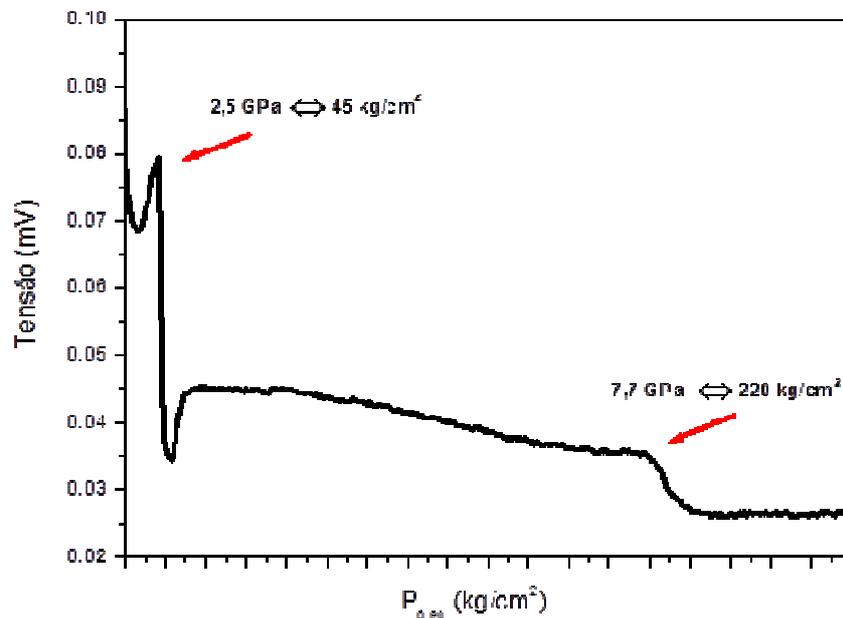


Figura 18. Curva de variação da tensão no calibrante (Bi) em função da força aplicada.

Após a calibração de pressão, usando o mesmo tipo de célula de reação, com uma amostra de Ti + B e uma gaxeta do mesmo lote a ser utilizado nos processamentos posteriores, faz-se a calibração de temperatura para esse mesmo conjunto. Para isso, usa-se um termopar de Pt-PtRh 13% inserido diametralmente no interior do conjunto

gaxeta-célula de reação, confinado em um tubo de alumina que faz seu isolamento elétrico, tomando cuidado para que a junção do termopar fique bem no centro da amostra (figura 19).

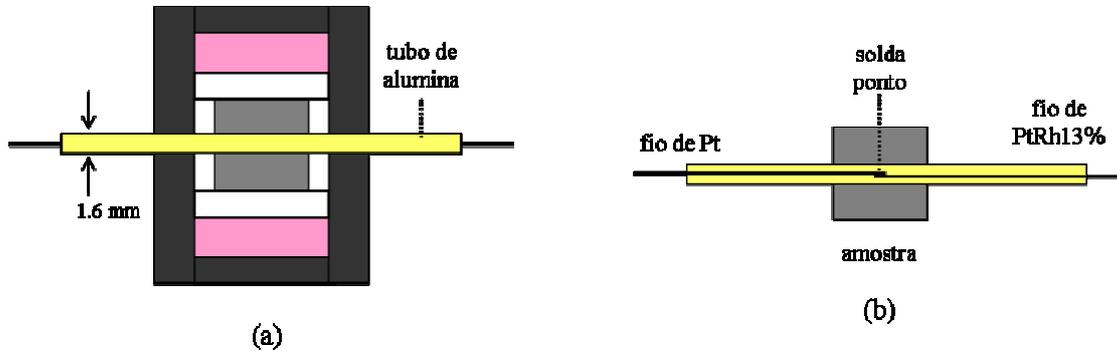


Figura 19. (a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar [97].

Após submeter o conjunto à pressão desejada, aumenta-se sistematicamente a potência elétrica para o aquecimento, estabelecendo uma correlação entre esta e a temperatura no interior da amostra, onde fica a junção de medida do termopar, através da leitura da tensão gerada pelo mesmo (figura 20).

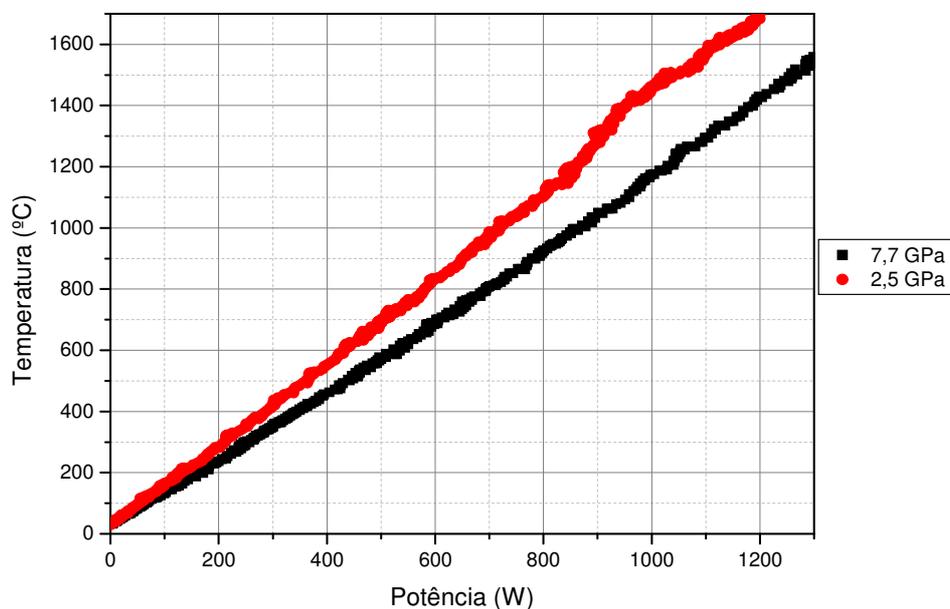


Figura 20. Curvas de calibração de temperatura à pressão de 2,5 GPa e 7,7 GPa.

As calibrações de pressão e temperatura são particulares para cada geometria de configuração, par de câmaras, lote de gaxetas e amostra utilizados.

Após a obtenção das curvas de calibração de pressão e de temperatura, as amostras são processadas controlando somente a força e a potência elétrica aplicadas durante o tempo de processamento desejado.

O esquema do ciclo de processamento das amostras (figura 21) mostra a seqüência de aplicação e retirada de pressão e temperatura na amostra. A contagem do tempo de processamento iniciou-se somente no momento em que a temperatura desejada foi atingida.

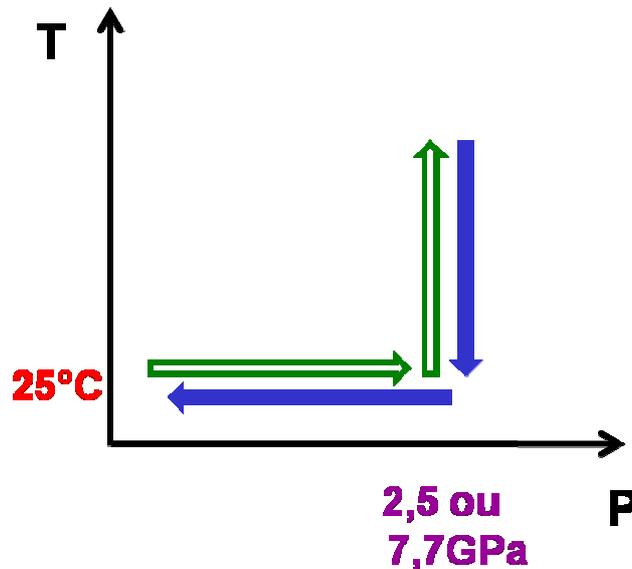


Figura 21. Representação esquemática do ciclo de aplicação de pressão e temperatura durante o processamento das amostras.

A composição das amostras (tamanho de partícula de Ti, concentração de boro) que foram investigadas e as condições de processamento são especificadas na tabela 2. A nomenclatura das amostras segue a seguinte lógica: a primeira letra indica a granulometria do pó de Ti (G: $\leq 38 \mu\text{m}$ e F: $\leq 20 \mu\text{m}$), seguida do tempo de processamento, a letra C indica a estequiometria da mistura Ti com B (C0: sem boro; C1: 66% at. de B; C2=C5: 10% at. de B; C3: 3% at. de B e C4: 30% at. de B) e os números seguintes indicam a temperatura de processamento, que são seguidos de P2 quando o processamento foi realizado a 2,5 GPa. Se não houver P2, o processamento foi realizado a 7,7 GPa.

Tabela 2. Composição e condições de processamento das amostras produzidas neste estudo. (F: tamanho de partícula $\leq 20 \mu\text{m}$; G: tamanho de partícula $\leq 38 \mu\text{m}$)

Pó de Ti	Fração atômica de B	Pressão aplicada (GPa)	Tempo de processamento (min)	Temperatura de processamento (°C)
F	0 (C0)	2,5	15	800, 850, 900, 1000
		7,7	15	500, 800, 900, 1000, 1300
F	3(C3)	2,5	15	800, 900, 1000
F	10 (C5)	7,7	15	1300
		7,7	30	850, 900, 1000, 1300
F	30 (C4)	2,5	15	800, 900, 1000
		7,7	15	500, 800, 900, 1000
G	0 (C0)	7,7	15	1000
		7,7	30	1000
G	10 (C2)	7,7	30	850, 900, 1000, 1300
G	66 (C1)	7,7	15	700, 800, 900, 1000
		7,7	30	850

3.3 Difração de Raios X

O uso da técnica de difração de raios X para a análise das fases presentes nas microestruturas de materiais policristalinos é bem consolidado e seus fundamentos são discutidos em diversos textos clássicos na literatura [99, 100].

No presente trabalho, foram realizadas medidas sistemáticas de difração de raios X, utilizando-se um Difrátômetro Siemens, Kristalloflex D500, operado com um tubo de cobre ($\lambda \approx 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite no feixe secundário. Os padrões de

difração foram obtidos numa faixa angular (2θ) de 10° a 80° e 30° a 80° com um tamanho de passo de 0,05 e tempos de aquisição de 1s (pós de partida), 2s, 4s e 8s (amostras sólidas processadas), a fim de obter uma melhor estatística de contagem e otimizar a relação sinal/ruído.

Para as medidas em amostras sólidas processadas, foi realizado um polimento prévio com lixas de carbetto de silício (até 1200) de uma das superfícies das amostras. Após o polimento, elas foram montadas em um substrato de silício monocristalino desorientado para permitir a eliminação de ruídos de fundo, que podem inviabilizar a medida de difração em pequenas peças como as do presente trabalho. O esquema de montagem pode ser visto na figura abaixo.

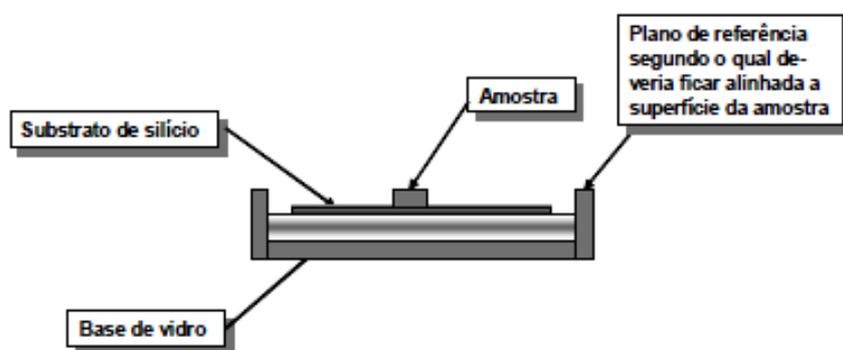


Figura 22. Esquema de montagem de amostras sólidas para medidas de difração de raios X [7].

A identificação das fases presentes em casa amostra foi realizada com o uso do software *Crystallographica Search-Match*, (Version 3, 0, 1, 1 with RDB support, Copyright © 1996-2008 Oxford Cryosystem). Alterações nos parâmetros de rede das fases identificadas foram monitoradas através de ajuste dos padrões de difração pelo método Rietveld, usando os softwares livres: *Full Prof.* [101-103] e/ou *Powder Cell for Windows* (PCW).

O método Rietveld permite refinar a estrutura cristalina, a partir de um ajuste no padrão de difração, sendo refinados simultaneamente os parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda), estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica) e os parâmetros relacionados com as características físicas da amostra em análise (tamanho de cristalito e microdeformação da rede) [101-104].

3.4 Medidas de Dureza Vickers

As medidas de dureza Vickers foram feitas usando um microdurômetro Shimadzu, tipo M, selecionando um intervalo de 15 s de repouso da ponteira sobre a amostra. A ponteira Vickers é uma pirâmide de base quadrada, construída em um monocristal de diamante, que possui um ângulo de 136° entre as faces opostas. Isso faz com que, para uma medida realizada com uma carga 'P' (em Kgf), que tenha deixado uma impressão com uma diagonal média 'd' (em mm), a dureza Vickers 'HV' medida seja dada por:

$$HV = 2 \sin\left(\frac{136}{2}\right) \frac{P}{d^2} \approx 1,854 \frac{P}{d^2}$$

A conversão para GPa é feita multiplicando o valor dado em HV por 0,009807.

Neste trabalho, foram usadas cargas de 50, 200 e 1000 gf aplicada para medidas em diferentes regiões das amostras, estas foram previamente polidas com lixas de SiC e/ou com pasta diamantada de diferentes granulometrias. Foram feitas 10 impressões com cada uma das cargas em cada amostra para efeitos estatísticos, tomando o cuidado de manter uma distância superior ao valor de 3 diagonais entre cada uma das impressões. As medidas dos comprimentos das diagonais das impressões de dureza foram obtidas utilizando-se microscopia óptica.

3.5 Análises por Microscopia

A microscopia óptica das amostras foi realizada com um microscópio Carl Zeiss (AXI-OTECH 25HD) com ampliação de até 1000 vezes e recurso de contraste por campo escuro e interferometria diferencial (Nomarski). O microscópio possui uma câmara de vídeo ligada a um sistema de aquisição de imagens, que foi previamente calibrado usando um retículo padrão. Isso permitiu o seu uso para obter os valores das diagonais das impressões das medidas de dureza, à avaliação do polimento superficial das amostras e à análise da microestrutura obtida.

Algumas amostras também foram analisadas usando microscopia eletrônica de transmissão (MET), que é uma técnica em que é possível observar estruturas diretamente, podendo formar imagens a níveis atômicos quando em alta resolução. Sua operação consiste de um feixe eletrônico que incide sobre a amostra, essa interação gera vários tipos de sinais, dentre os quais, sinais secundários (elétrons Auger e raios X) que

são detectados a fim de investigar a composição química, a cristalografia e imagens da superfície do material analisado. Através dessa técnica é possível realizar medidas de difração de elétrons para obter informação estrutural das fases presentes e espectroscopia de raios X característicos (EDS), que fornece informação qualitativa de quais são os elementos químicos presentes na amostra, independentes do seu estado de combinação química ou sobre quais são as fases existentes [105].

A preparação de amostras para análises usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) impõe condições ao tamanho da amostra, que deve ser suficientemente fina. A preparação de amostras sólidas pode ser feita basicamente de duas formas. A mais convencional consiste no emprego de polimento para desbaste de superfícies paralelas, corte de um disco de 3 mm, uso de um equipamento que gera uma cratera controlada no centro da amostra (*dimpling*) permitindo um gradiente de espessura de 5 μm , em seguida faz-se um bombardeamento iônico em um ângulo conveniente a fim de desbastar camadas iônicas do material produzindo regiões transparentes ao feixe de elétrons. O outro método consiste em fazer todo o preparo da amostra usando um feixe de íons focalizados (FIB), associado a um microscópio eletrônico de varredura, para cortar uma região selecionada da amostra [105, 106]. Neste trabalho, as amostras foram preparadas por este último método, pois possibilita escolher a região a ser analisada (interior do grão de Ti), além de ser mais rápido e mais preciso.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi usada para uma identificação mais adequada das características microestruturais de algumas amostras. A preparação de amostras para MEV é mais simples, pois não impõe restrição à espessura da amostra. É necessário apenas um acabamento da superfície adequado e que a amostra seja condutora de elétrons. No caso de não ser, faz-se um recobrimento da superfície com carbono ou ouro para que não haja um carregamento da superfície em função de acúmulo de cargas do feixe de elétrons. Para as amostras utilizadas neste trabalho não foi necessário fazer um recobrimento da superfície e foi usado um feixe de íons para excitar a amostra e obter imagens de elétrons secundários. Nesse caso, foi possível obter uma melhor condição de contraste entre as fases.

A preparação de amostras para microscopia de transmissão foi realizada em colaboração com o Laboratório de Metrologia de Materiais (Laboratório de Microscopia (Labmi)) do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) e com Dr. Roberto Reis do National Center for Electron Microscopy (LBNL, USA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados obtidos para as amostras produzidas sob altas pressões e/ou diferentes temperaturas (conforme indicado na Tabela 2 da seção 3.2). Os resultados estão separados em função da técnica de análise e caracterização para os diferentes pós de Ti de partida. Primeiramente, mostra-se a caracterização das amostras por difração de raios X e dureza Vickers. Em seguida, é apresentado o resultado da análise da fase metálica de titânio realizada por microscopia eletrônica de transmissão.

4.1 Caracterização por difração de raios X e dureza Vickers

Os resultados de difração de raios X e das medidas de dureza para os compactos produzidos em alta pressão e alta temperatura são apresentados separadamente para os compactos obtidos a partir de cada tipo de pó de titânio: fino ($\leq 20 \mu\text{m}$) e grosso ($\leq 38 \mu\text{m}$). Em cada caso, inicialmente são mostrados os resultados para o pó de titânio puro e posteriormente aqueles obtidos para os compactos produzidos com adição de boro amorfo em diferentes concentrações.

4.1.1. Titânio fino (F: $\leq 20 \mu\text{m}$)

O pó de Ti puro de menor granulometria (F), caracterizado como fase αTi pelo padrão de difração de raios X, foi processado a 2,5 GPa e a 7,7 GPa em diferentes temperaturas aplicadas por 15 minutos (tabela 2). Essas condições foram escolhidas de acordo com o diagrama de fases do titânio metálico [11], de forma a processar as amostras em regiões de estabilidade de diferentes fases (figura 23). Além disso, foram produzidos compactos com adição de diferentes concentrações atômicas (3%, 10% e 30%) de boro amorfo, previamente tratado para a remoção do H_3BO_3 .

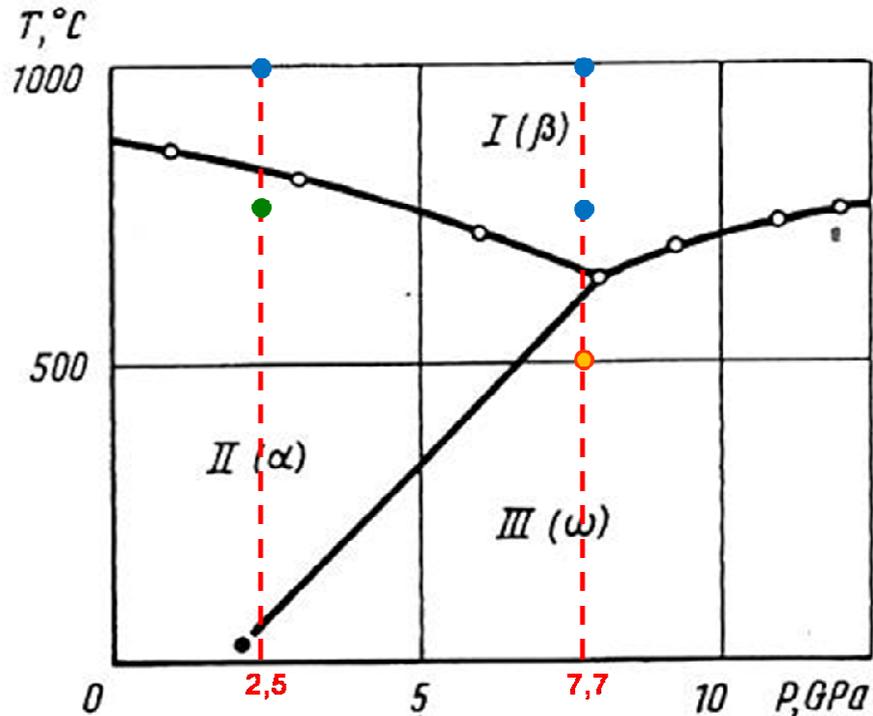


Figura 23: Diagrama de fases do titânio indicando as regiões de estabilidade de fases em que as amostras foram tipicamente processadas [11].

4.1.1.1. Ti fino puro (F15C0P2 e F15C0)

a) Difração de raios X

Para a pressão de 2,5 GPa, foi produzido um conjunto de 4 amostras sendo: uma na região de estabilidade da fase α Ti, duas bem próximas à linha de transição de fases α - β e outra na região de estabilidade da fase β Ti. Os processamentos realizados nessas condições tiveram como objetivo verificar a reversibilidade da transição de fase α - β do titânio, citada na seção 2.1 anteriormente. Essa reversibilidade foi confirmada, pois mesmo processando em temperaturas acima da linha de equilíbrio, onde a região de estabilidade é da fase β Ti, somente a fase α Ti foi observada nos padrões de difração de raios X, obtidos nas amostras recuperadas em condições ambiente. Para a obtenção dos difratogramas, foram usados tempos de aquisição de 2 segundos por ponto, a fim de aumentar a relação sinal/ruído.

Na figura 24 são mostrados os difratogramas das amostras processadas a 2,5 GPa em temperaturas de 800 °C, 850 °C, 900 °C e 1000 °C.

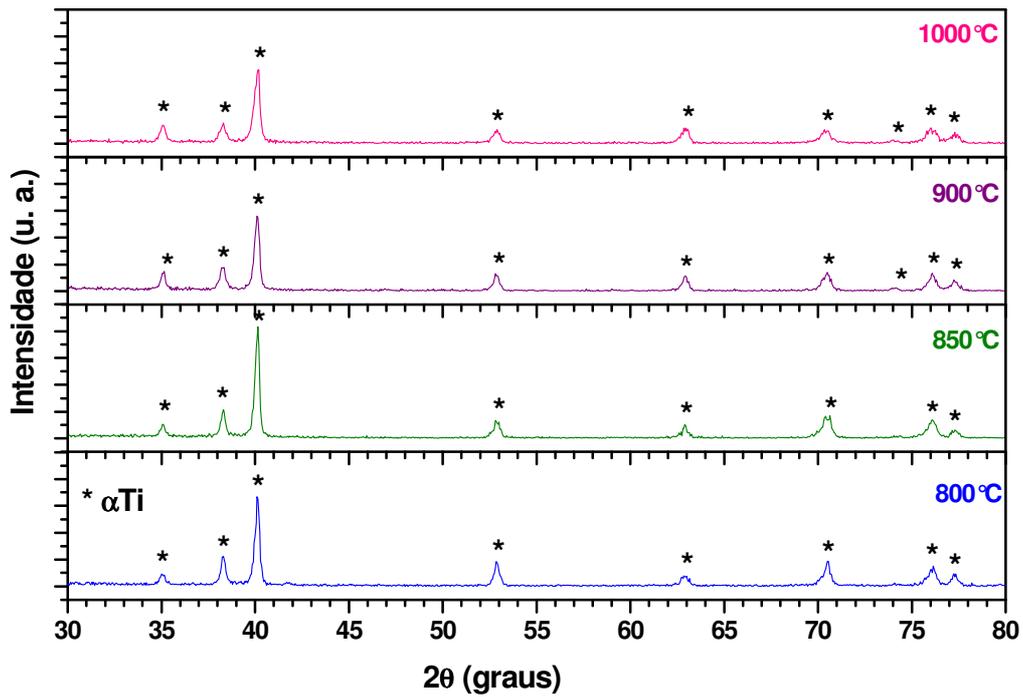


Figura 24. Difratomogramas do pó de Ti (F) puro processado a 2,5 GPa em diferentes temperaturas por 15 minutos.

Uma comparação dos difratogramas das amostras processadas, entre si e em relação ao padrão de difração do pó de partida, é apresentada no gráfico da figura 25. A faixa angular escolhida corresponde ao pico 101, o mais intenso da fase α Ti, e ao pico 002, que está diretamente associado ao parâmetro de rede c dessa fase.

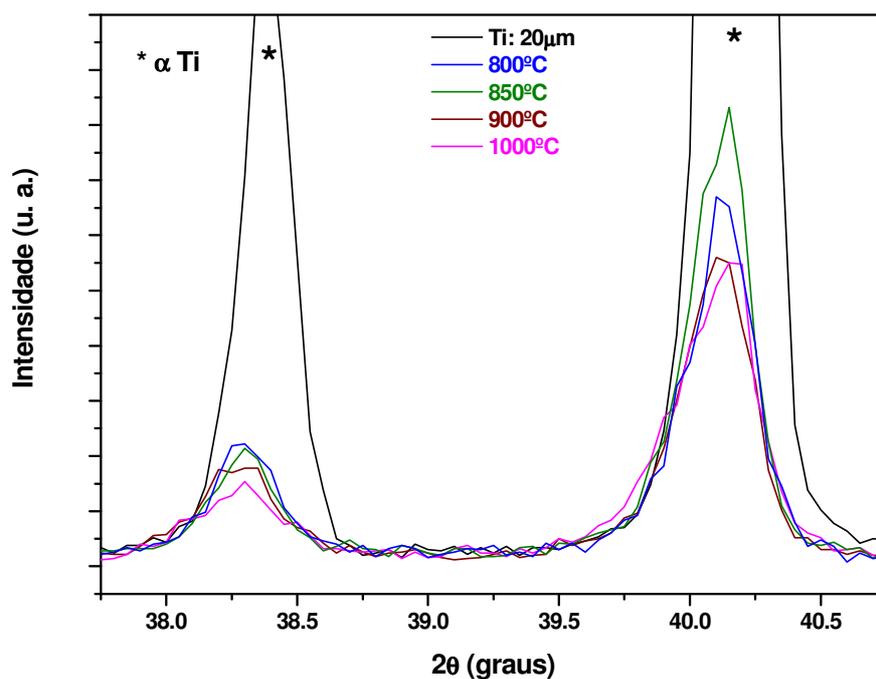


Figura 25. Picos de difração mais intensos da fase α Ti, correspondente aos planos (002), acima de 38° , e (101), acima de 40° , para o pó de partida e para amostras de Ti (F) puro processadas a 2,5 GPa em diferentes temperaturas.

O resultado mostra que, em todos os casos, a amostra recuperada estava na fase α Ti, apesar dos picos estarem deslocados para ângulos menores em relação aos observados para a amostra de partida. Além disso, os picos se mostram mais alargados (figura 25) e com menor intensidade após serem processados na região de estabilidade da fase β Ti. Isso foi interpretado como sendo consequência de uma transformação de fase α - β reversível nas amostras processadas a 900°C e a 1000°C , como seria esperado do diagrama de fases (figura 23). Ou seja, apesar de poder haver uma contribuição da deformação plástica produzida pelo processamento em altas pressões, a principal origem do alargamento observado parece ser uma diminuição de tamanho de cristalito associada a essa transformação de natureza martensítica.

Para o conjunto de amostras processados à pressão de 7,7 GPa por 15 minutos, foram escolhidas temperaturas de 500°C (região de estabilidade da fase ω Ti), 800°C , 900°C , 1000°C e 1300°C (região de estabilidade da fase β Ti), conforme indicado na figura 23. Os padrões de difração de raios X obtidos para esse conjunto de amostras são apresentados na figura 26.

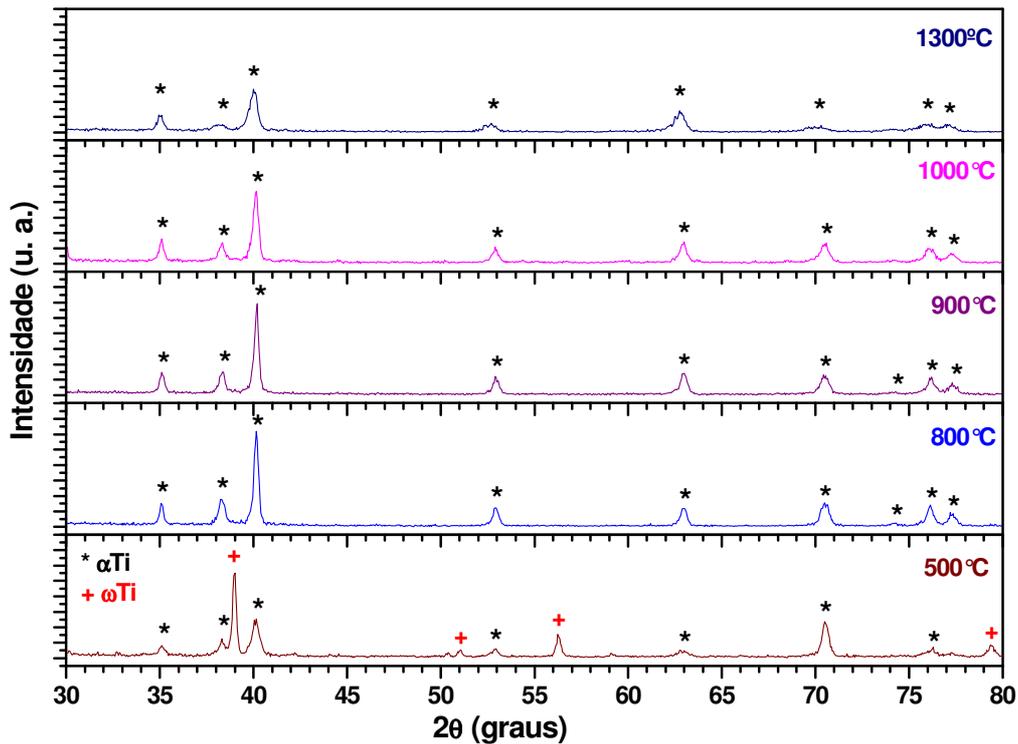


Figura 26. Difratomogramas do pó de Ti (F) puro processado a 7,7 GPa em diferentes temperaturas por 15 minutos.

No caso dos processamentos realizados a 7,7 GPa, é esperado por seu diagrama de equilíbrio (figura 23) que o titânio passe da fase α Ti para a fase ω Ti (de alta pressão), com o aumento da pressão de processamento à temperatura ambiente, transformando-se posteriormente para a fase β Ti com o aumento da temperatura de processamento, acima de 640 ± 50 °C (ponto triplo de fases). Os resultados mostraram que o titânio retorna a sua fase estável à temperatura e pressão ambiente (α Ti) após passar pelo ponto triplo. Porém, para temperatura de processamento abaixo desse ponto (500 °C), observou-se a retenção parcial da fase ω Ti (de alta pressão), além da fase α Ti. A partir da análise do difratograma pelo método Rietveld, a retenção estimada foi de aproximadamente 50% de cada uma das fases (α e ω Ti).

Observando o comportamento dos picos de difração da fase α Ti em função do aumento da temperatura de processamento (figura 27), nota-se que também houve um deslocamento dos picos para ângulos menores. Para temperaturas mais altas (1000 °C e

1300 °C), também houve alargamento e diminuição da intensidade dos picos de difração, em relação às amostras processadas em temperaturas mais baixas.

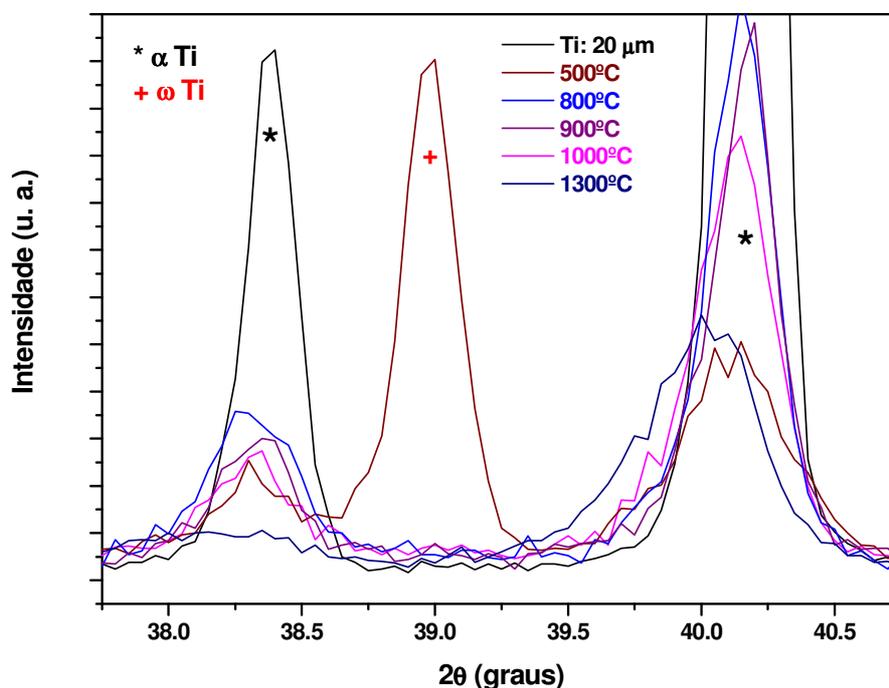


Figura 27. Picos de difração mais intensos da fase α Ti, correspondente aos planos (002), acima de 38°, e (101), acima de 40°, para o pó de partida e para amostras de Ti (F) puro processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. O pico de difração em ~39° é correspondente a fase ω Ti, retida após processamento a 7,7 GPa/500 °C.

A figura 28 é representativa da qualidade do ajuste obtido pelo refinamento Rietveld, usando o programa FullProf, para amostras produzidas com o pó de titânio fino puro em alta pressão. Para todas as amostras produzidas nesse trabalho, os parâmetros de rede foram obtidos com uma boa precisão, mas o refinamento dos parâmetros estruturais, que definem as intensidades relativas, e dos perfis dos picos, não pôde ser feito adequadamente em função da qualidade dos difratogramas. As incertezas na determinação dos valores dos parâmetros de rede da fase α Ti (a e c) são da ordem ou menores que o tamanho dos símbolos usados nos gráficos.

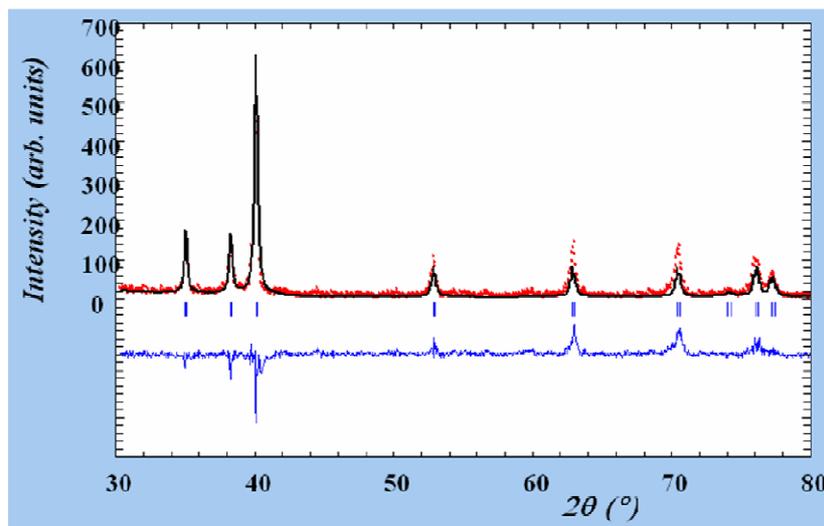


Figura 28. Refinamento Rietveld para amostra de titânio (F) puro processada a 7,7 GPa/1000 °C/15 min.

Nas figuras 29 e 30 são apresentados os valores dos parâmetros de rede a e c , bem como a razão c/a para a fase α Ti, obtidos através de refinamentos dos padrões de difração do pó de partida de Ti (F), de uma amostra processada a 7,7 GPa em temperatura ambiente e das amostras de Ti (F) puro processadas a 2,5 GPa e a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

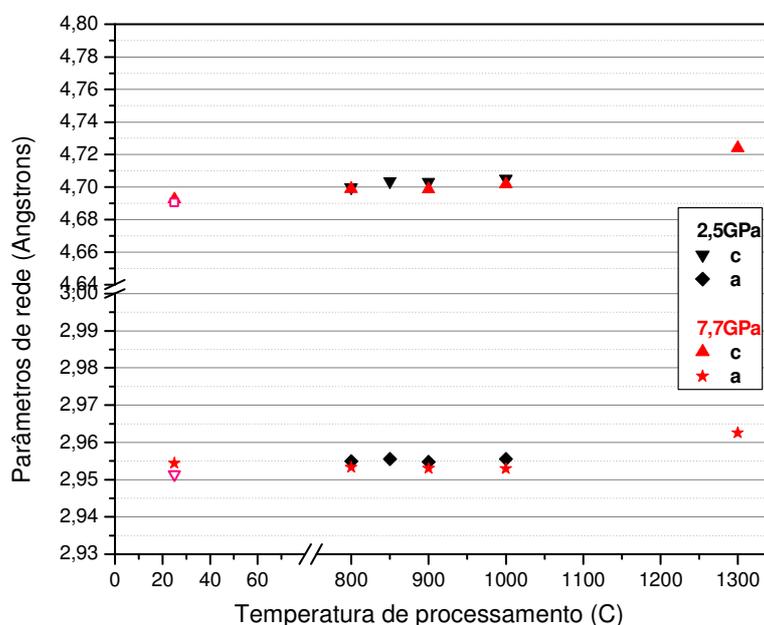


Figura 29. Parâmetros de rede a e c da fase α Ti das amostras produzidas com titânio (F) puro em alta pressão e temperatura. Os valores apresentados à temperatura ambiente correspondem ao pó de partida de Ti (F) (símbolos vazados) e à amostra processada a 7,7 GPa/ 2 min.

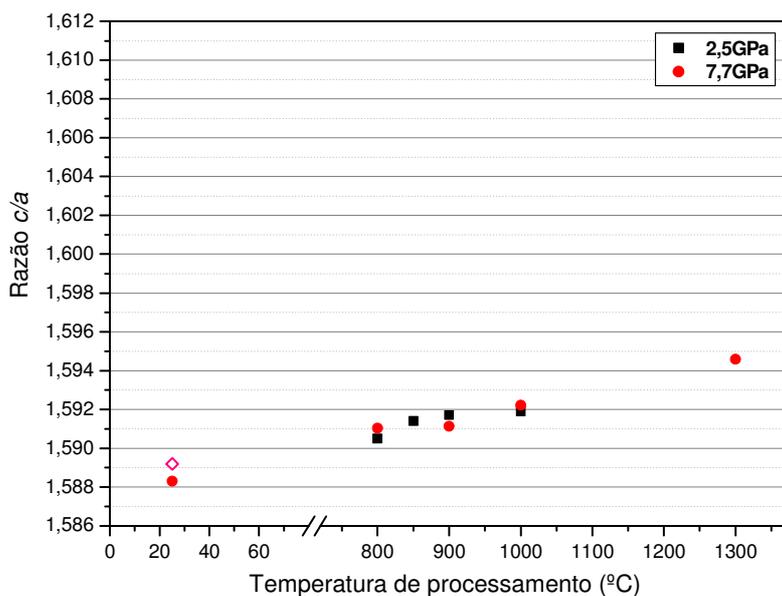


Figura 30. Razão entre os parâmetros de rede c e a da fase α Ti das amostras produzidas com titânio (F) puro em alta pressão. Os valores apresentados à temperatura ambiente referem-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados) e à amostra processada a 7,7 GPa/ 2 min.

Os resultados mostram que a alteração no parâmetro de rede a é pouco afetada pela temperatura de processamento, enquanto o parâmetro c é significativamente dependente da temperatura de processamento. Isso se refletiu numa mudança importante na razão c/a , em relação aos parâmetros da amostra de partida, que depende não apenas da pressão aplicada, mas principalmente da temperatura de processamento. Houve um aumento da razão c/a em função do aumento da temperatura de processamento.

Para amostras processadas a 2,5 GPa, o valor de c/a da amostra a 1000 °C pouco se alterou em relação ao valor da amostra tratada a 900 °C, indicando uma tendência à saturação. No caso das amostras a 7,7 GPa, ocorreu um significativo aumento da razão c/a da amostra processada a 1000 °C em relação ao valor da amostra a 900 °C e essa tendência de aumento se confirma para a amostra a 1300 °C. Isso indica que as alterações de parâmetros de rede observadas estão associadas não apenas a deformações na estrutura hexagonal de partida, resultantes da aplicação de pressão, mas também a possíveis transformações (reversíveis) de fases, que ocorrem com o aumento da temperatura. A 2,5 GPa, para temperaturas até ~850 °C, os processamentos são realizados no campo de estabilidade da fase α , enquanto para 7,7 GPa, todos as

temperaturas correspondem ao campo de estabilidade da fase β (figura 23). Apesar da identificação dessas diferenças de comportamento para as amostras processadas a 2,5 GPa ou 7,7 GPa, os resultados apresentados nas figuras 29 e 30 mostram que a alteração estrutural da fase α Ti em função da temperatura de processamento é bastante similar para essas duas pressões.

b) Caracterização mecânica

Medidas de dureza Vickers foram feitas usando carga de 1000 gf/15 s para o conjunto de amostras processadas com o pó de Ti fino puro a 2,5 GPa e a 7,7 GPa, a fim de avaliar a dureza do compacto obtido após processamento em pressão e temperatura. A tabela 3 apresenta os resultados obtidos para todas as amostras.

Tabela 3 : Valores de dureza (carga de 1000 gf/15 s) em função de temperatura de processamento das amostras para o pó de Ti fino puro após processamento a 2,5 GPa e a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

Temperatura de processamento (°C)	Dureza Vickers (GPa) para amostras a 2,5 GPa	Dureza Vickers (GPa) para amostras a 7,7 GPa
500	-	3,26 ± 0,07
800	3,18 ± 0,07	3,06 ± 0,06
850	3,15 ± 0,07	-
900	3,16 ± 0,06	3,38 ± 0,05
1000	3,19 ± 0,08	3,37 ± 0,04
1300	-	4,50 ± 0,09

O conjunto desses resultados também é representado num gráfico para comparação (figura 31). Todos os valores de dureza obtidos são superiores ao valor de dureza de α Ti policristalino (1,6 a 2,2 GPa) referido na literatura e ao valor de dureza de um disco de titânio puro comercial (sem processamento em alta pressão) medido nas

mesmas condições ($1,33 \text{ GPa} \pm 0,04$) para efeito de comparação. Isto provavelmente é associado ao alto grau de deformação induzida na sua estrutura pelas condições de processamento utilizadas no nosso trabalho.

O valor de dureza da amostra produzida a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ refere-se a uma mistura de fases α e ω do Ti, retida após o alívio da pressão, não podendo ser comparado diretamente com os valores das outras amostras, que apresentam somente a fase αTi .

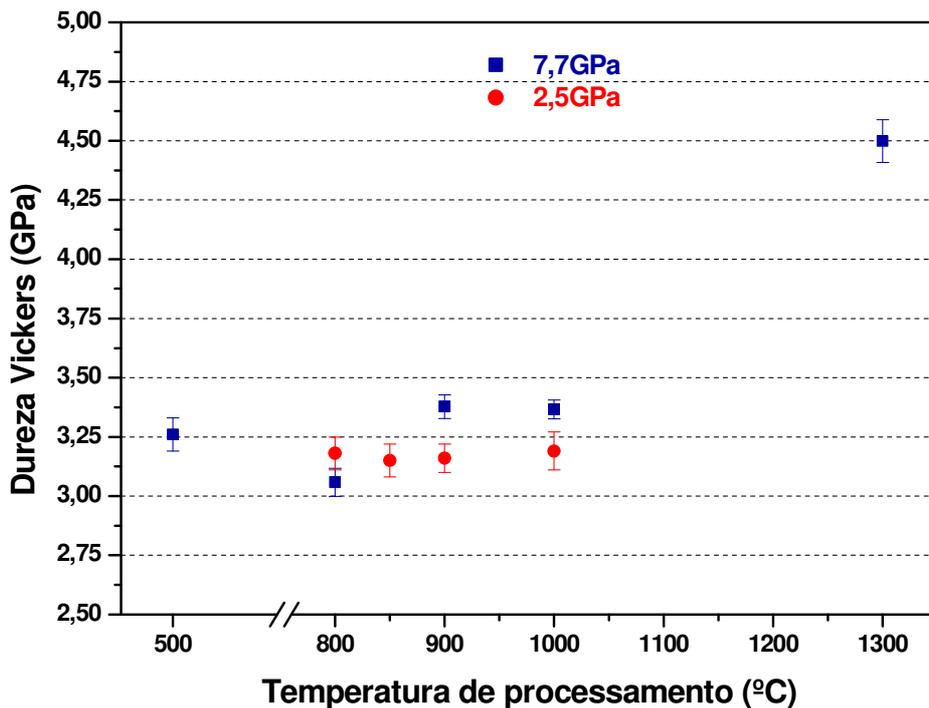


Figura 31. Valores de dureza para as amostras de Ti (F) puro em função da temperatura de processamento.

Os valores de dureza das amostras processadas a $2,5 \text{ GPa}$ não sofrem alterações significativas em função da temperatura de processamento, sendo em torno de $3,2 \text{ GPa}$, enquanto para as amostras processadas a $7,7 \text{ GPa}$ esses valores aumentam para $\sim 3,4 \text{ GPa}$ acima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. O valor máximo obtido para o titânio fino puro foi de $4,5 \text{ GPa}$ para a temperatura de processamento de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, o que coincide com um alargamento significativo dos picos de difração da fase αTi e um aumento adicional da razão c/a , em relação aos valores observados para temperaturas mais baixas. Essa dureza é superior aos valores obtidos na literatura [5, 52, 71] para amostras de αTi produzidas por torção

sob alta pressão (3 - 3,5 GPa), como referido na seção 2.1.2.2. Como esse endurecimento é tipicamente associado a um refinamento da microestrutura, os resultados obtidos sugerem que a deformação plástica induzida pelo processamento usado no presente trabalho poderia gerar um grau de refinamento não atingível por técnicas como a torção sob alta pressão.

O comportamento dúctil das amostras de titânio produzidas a 2,5 GPa e a 7,7 GPa parece não ter sido significativamente alterado, já que as impressões de dureza não apresentam trincas nos vértices, como pode ser visto nas figuras 32 e 33.

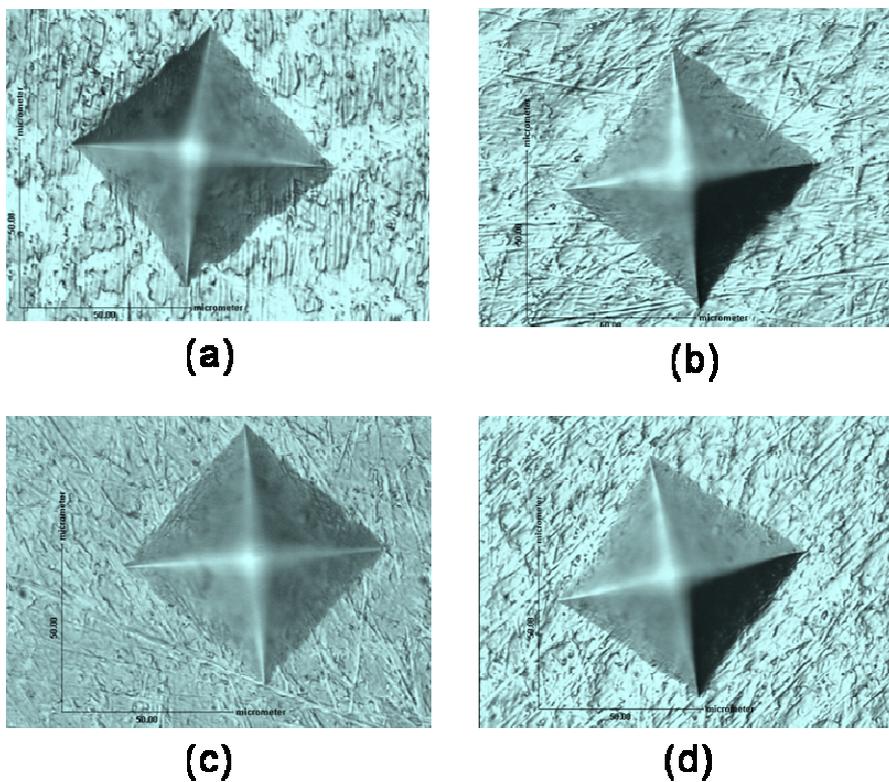


Figura 32. Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (F) puro processadas a 2,5 GPa em (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C por 15 minutos.

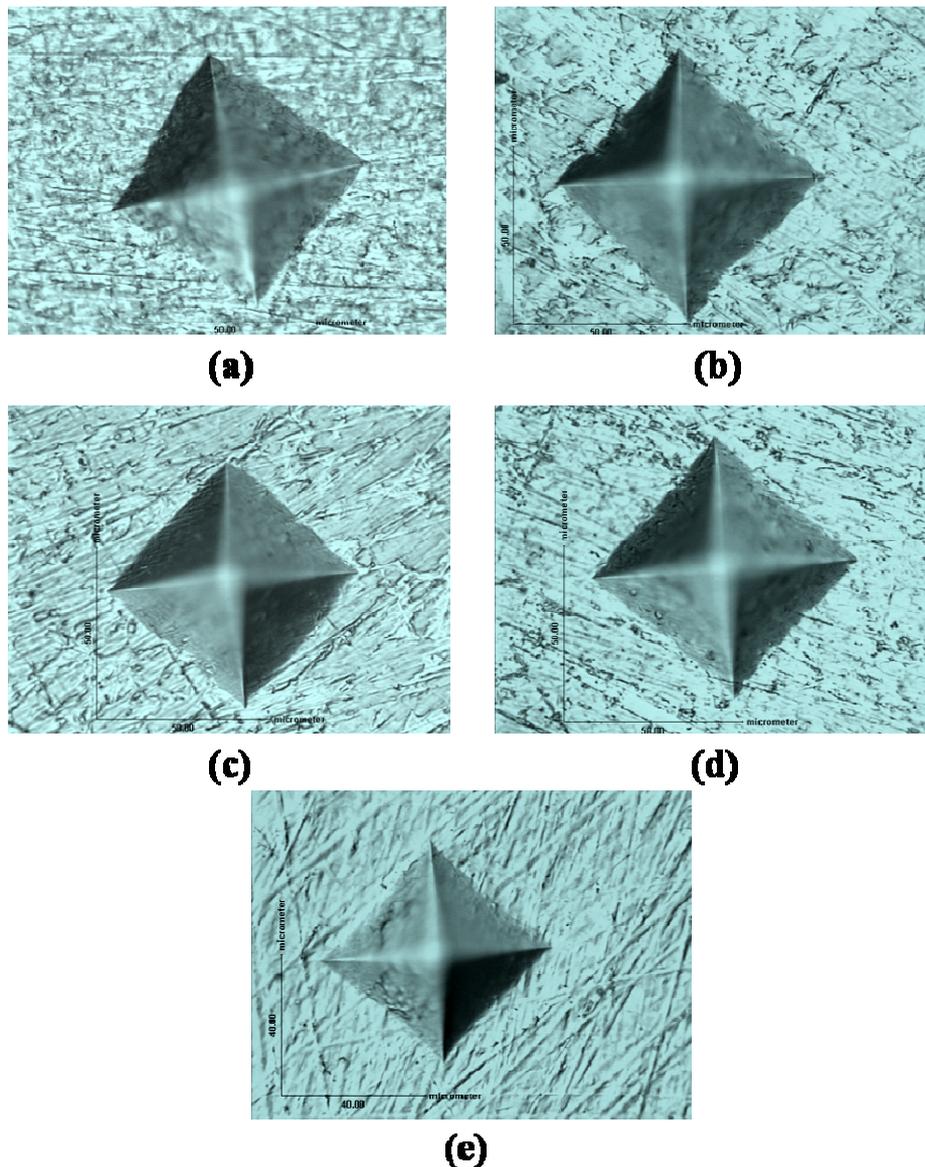


Figura 33. Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (F) puro processadas a 7,7 GPa em (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C e (e) 1300 °C por 15 minutos.

Eventualmente, as alterações estruturais da fase α Ti que foram observadas para o Ti (F) puro podem estar associadas à incorporação de elementos leves (N, O) na rede cristalina, tendo em vista que os processamentos não foram realizados em células de reação seladas. Porém, a partir dos resultados encontrados na literatura (seção 2.1.2.3), essa possível incorporação de elementos leves não seria suficiente para explicar os valores elevados de dureza obtidos.

4.1.1.2. Ti fino com boro

4.1.1.2.1. Mistura de Ti fino com 3% at. de B (F15C3)

Uma mistura de titânio fino com adição de 3% atômico de boro amorfo foi processada a 2,5 GPa por 15 minutos em diferentes temperaturas (800 °C, 900 °C e 1000 °C), que também foram escolhidas de acordo com o diagrama de fases do Ti (figura 23). Essas temperaturas correspondem a diferentes regiões de estabilidade, sendo: uma na região fase α Ti (800 °C), uma próxima da temperatura de transformação α - β (900 °C) e outra na região da fase β Ti (1000 °C), conforme indicado na figura 23.

Essa mistura de pós passou por um processo de homogeneização em mixer Mill por 2 minutos e, posteriormente, foi peneirada com uma peneira de 150 Mesh (106 μ m), para o controle do tamanho dos aglomerados formados. Para maiores concentrações de boro, esse controle no tamanho dos aglomerados da mistura não foi realizado.

a) Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X para esse conjunto de amostras também foram obtidos com tempo de aquisição de 2 s por ponto e são apresentados na figura 34.

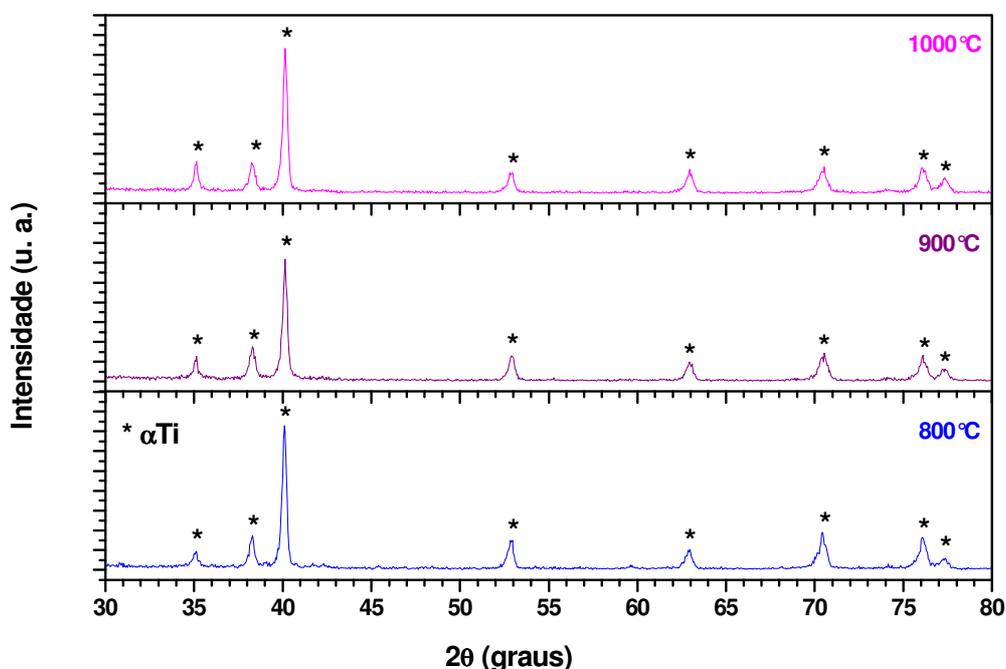


Figura 34. Difratogramas das amostras de Ti (F) com 3% at. de B processadas a 2,5 GPa em diferentes temperaturas por 15 minutos.

Para todas as temperaturas de processamento, somente os picos da fase α Ti foram observados. A adição de 3% at. de boro, não gerou picos de difração correspondentes à formação de boretos de titânio.

Através de um refinamento Rietveld desses padrões de difração, observou-se que houve uma pequena alteração na posição dos picos da fase α Ti associados a um aumento no parâmetro de rede c e um aumento significativo na razão c/a dessa fase (figuras 35 e 36), indicando um pequeno aumento no volume da célula unitária. Essa variação é pouco maior do que a variação observada para as amostras produzidas com o pó de titânio fino puro em alta pressão, indicando que existe alguma reação, como a formação de uma solução sólida (o que seria limitado pela baixa solubilidade de B em α Ti, < 1,7% at. em pressão atmosférica [44]), e/ou alguma alteração do grau de deformação induzida na fase α Ti nessas condições de processamento, pela formação de precipitados não identificados pelas medidas de difração de raios X.

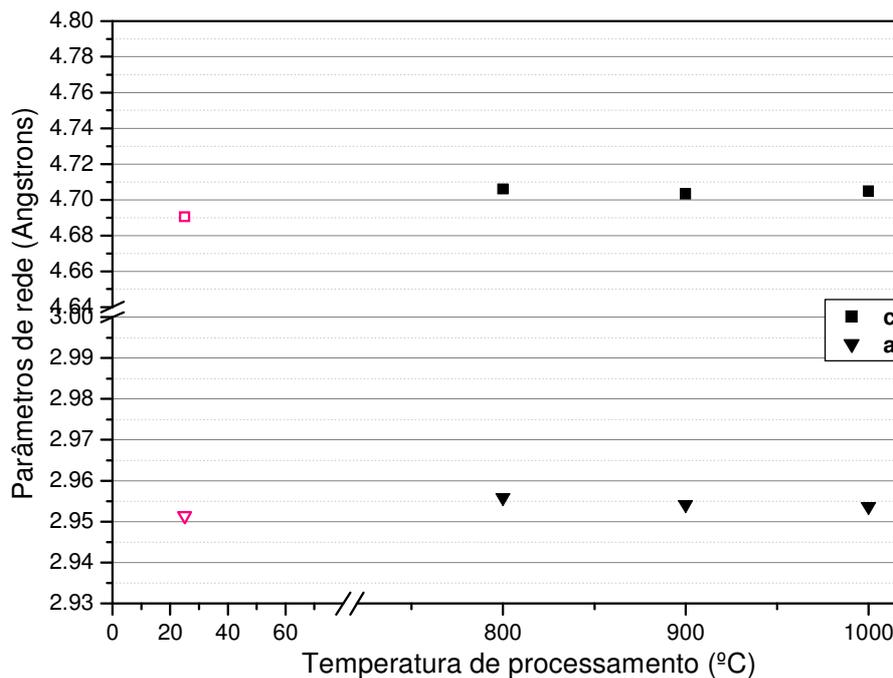


Figura 35. Parâmetros de rede da fase α Ti das amostras de Ti (F) com 3% at. de B a 2,5 GPa em diferentes temperaturas. Os valores apresentados à temperatura ambiente referem-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados).

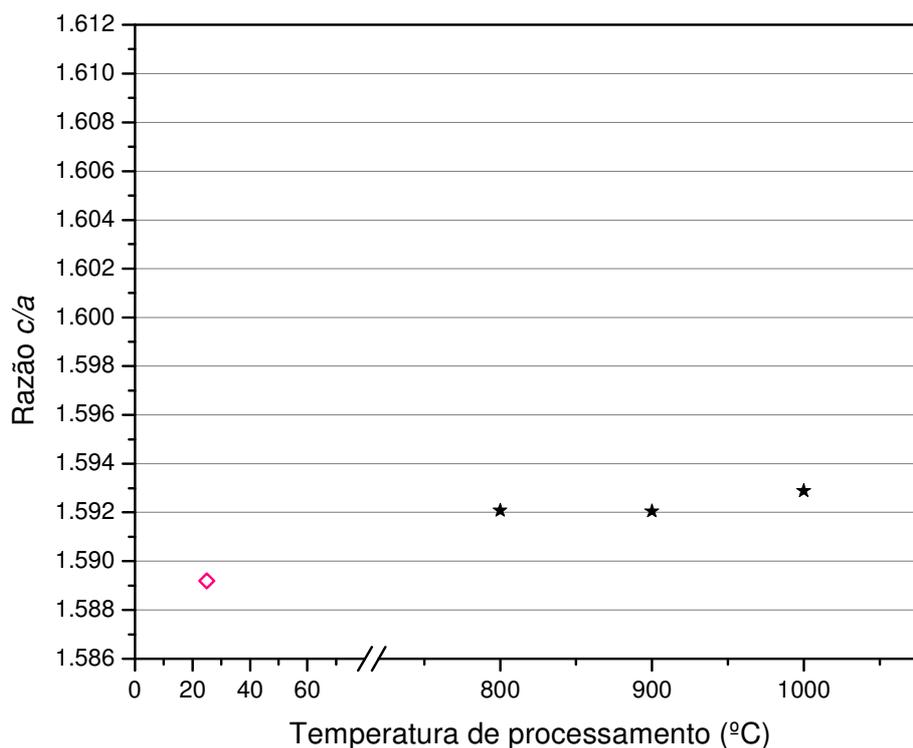


Figura 36. Razão c/a dos parâmetros de rede da fase α Ti das amostras produzidas com Ti (F) com 3% at. de B a 2,5 GPa em diferentes temperaturas. O valor à temperatura ambiente refere-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados).

b) Caracterização mecânica

Medidas de dureza Vickers foram feitas nesse conjunto de amostras usando carga de 1000 gf/15 s, a fim de avaliar a dureza do compacto produzido. Os valores obtidos foram todos acima de 3,3 GPa, conforme a tabela 4, não havendo uma dependência definida com a temperatura de processamento.

Esses valores são superiores aos obtidos para os compactos de titânio (F) puro processado nas mesmas condições, e da mesma ordem do obtido para a amostra de titânio fino puro processada a 7,7 GPa/1000 °C. Isso deve estar associado não apenas ao grau de deformação produzida pelo processamento, mas também a uma possível reação do boro com o titânio, como sugerido pelas medidas de difração de raios X.

Tabela 4. Valores de dureza (carga de 1000 gf/15 s) em função de temperatura de processamento das amostras processadas a 2,5 GPa, em diferentes temperaturas, a partir de uma mistura de pós de Ti fino com adição de 3% at. de B.

Temperatura de processamento (°C)	Dureza Vickers (GPa)
800	3,65 ±0,11
900	3,37 ±0,05
1000	3,55 ±0,05

As imagens das impressões de dureza (figura 37) não revelaram a presença de trincas nos vértices das diagonais, ou seja, não houve indícios de fragilização do titânio, apesar dos elevados valores de dureza obtidos para amostras caracterizadas como α Ti.

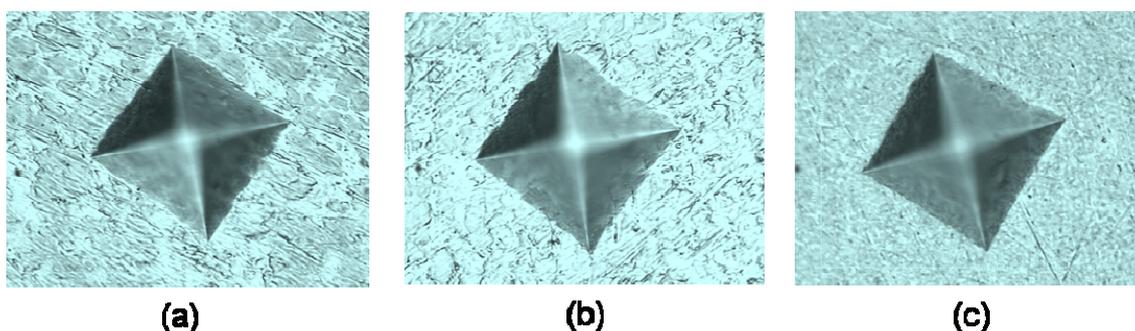


Figura 37: Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (F) com 3% at. de B processadas a 2,5 GPa em (a) 800 °C, (b) 900 °C e (c) 1000 °C por 15 minutos.

4.1.1.2.2. Mistura de Ti fino com 10% at. de B (F30C5)

O percentual da concentração de boro amorfo na mistura com Ti (F: $\leq 20 \mu\text{m}$) foi aumentado para 10% atômico e um segundo conjunto de amostras foi produzido usando pressão de 7,7 GPa e diferentes temperaturas (850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1300 °C) aplicadas durante 30 minutos (figura 23). Além disso, a influência do tempo de processamento foi investigado produzindo uma amostra a 7,7 GPa/1300 °C/15 minutos.

a) Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos com maior tempo de aquisição (4 s por ponto) para aumentar a relação sinal/ruído. Os difratogramas das amostras processadas com adição de 10% atômico de boro (figura 38) revelaram, além da presença majoritária de picos da fase α Ti, picos de difração de um boreto (TiB) formado durante o processamento em alta pressão.

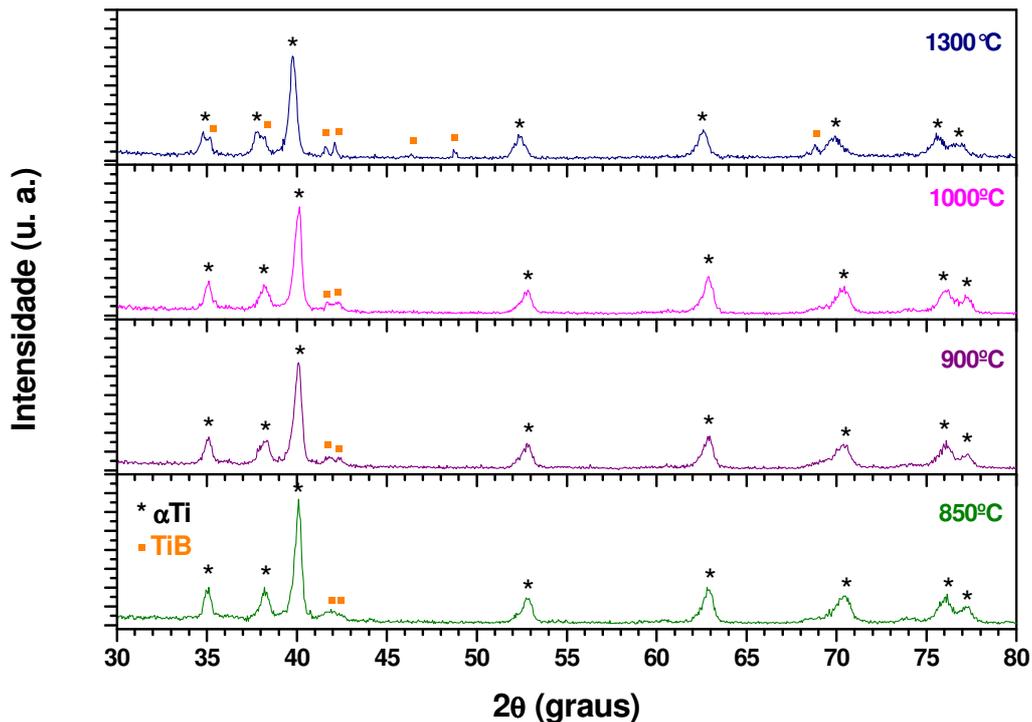


Figura 38. Difratogramas das amostras de Ti (F) com 10% at. de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas por 30 minutos.

A formação do boreto (TiB) ocorreu para todas as temperaturas aplicadas. Porém, no caso da amostra processada a 1300 °C, os picos correspondentes ao boreto apresentam-se finos e bem definidos, indicando maior cristalinidade (figura 38). Isso também pode ser observado na figura 39, que, além disso, mostra um deslocamento bastante significativo dos picos de difração da fase α Ti para ângulos menores.

Os resultados obtidos com maiores concentrações de boro, mostrados na seqüência, indicam que essa fase boreto é formada na periferia dos grãos de titânio.

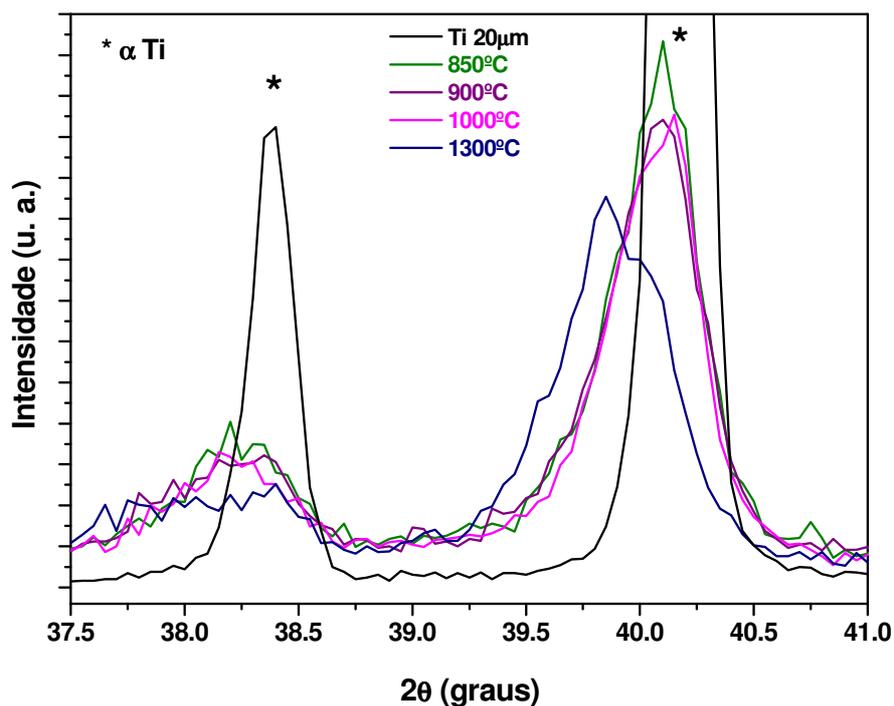


Figura 39. Picos 002 e 101 da fase α Ti para o pó de partida e para amostras de Ti (F) com 10% at. de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

Através do refinamento Rietveld desses padrões de difração, observou-se um aumento ainda maior, tanto no parâmetro de rede c (figura 40) quanto na razão dos parâmetros c/a (figura 41) da fase α Ti, em função do aumento da temperatura de processamento. Esse aumento da razão c/a foi maior do que o observado para amostras produzidas com titânio (F) puro, processadas nas mesmas condições, e do que foi observado nas amostras com adição de 3% at. de B, processadas em 2,5 GPa. Isso reforça a possibilidade do boro estar atuando na formação de uma solução sólida e/ou na alteração do grau de deformação induzida na estrutura dessa fase pelo processamento em altas pressões.

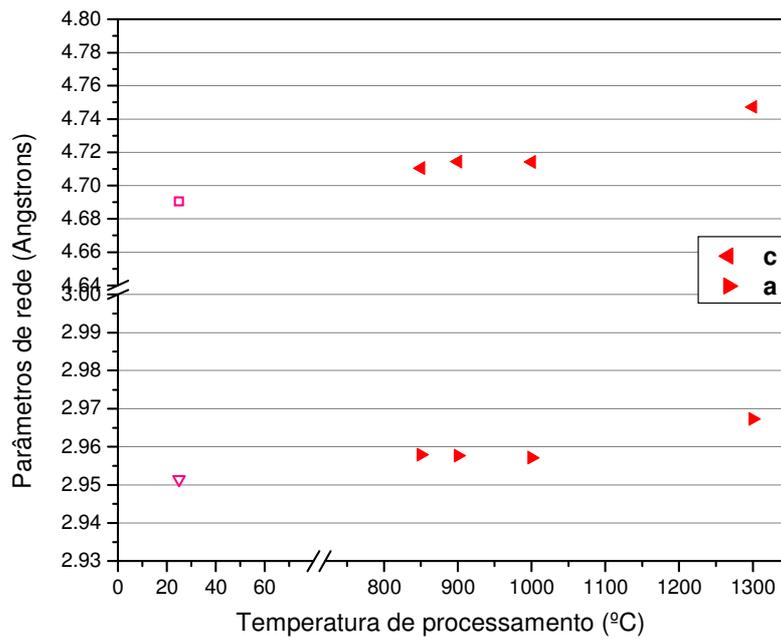


Figura 40. Parâmetros de rede a e c da fase α Ti das amostras produzidas com titânio (F) com 10% de boro em alta pressão e temperatura. Os valores à temperatura ambiente referem-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados).

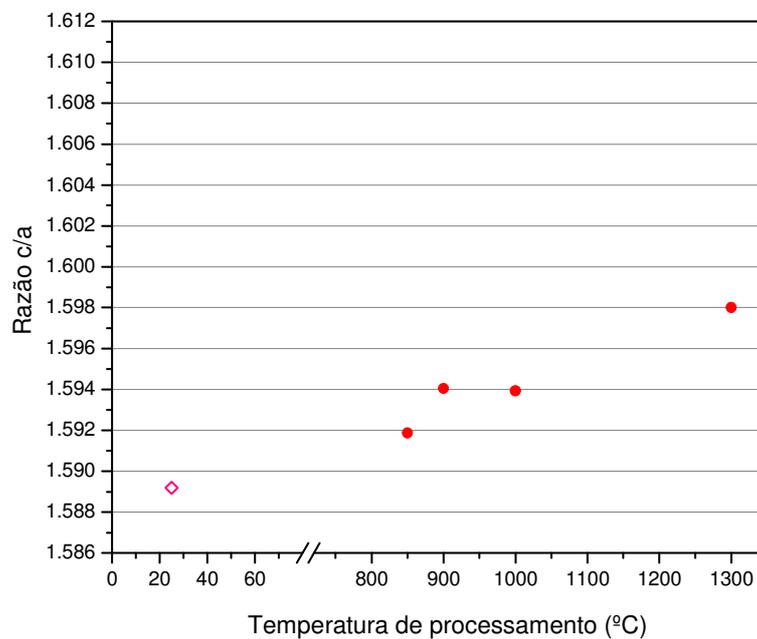


Figura 41. Razão entre os parâmetros de rede c e a da fase α Ti das amostras produzidas com titânio (F) com 10% de boro em alta pressão. O valor à temperatura ambiente refere-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados).

O efeito do tempo de processamento a 1300 °C, que passou de 15 para 30 minutos, nas fases estruturais formadas foi investigado, sendo seus difratogramas apresentados na figura 42.

As fases cristalinas formadas (α Ti e TiB) por essa composição de mistura de partida permanecem inalteradas independente do tempo de processamento. Porém, os picos de difração do TiB são mais bem definidos para a amostra processada durante 30 min, indicando uma formação mais extensiva e/ou uma maior cristalinidade dessa fase.

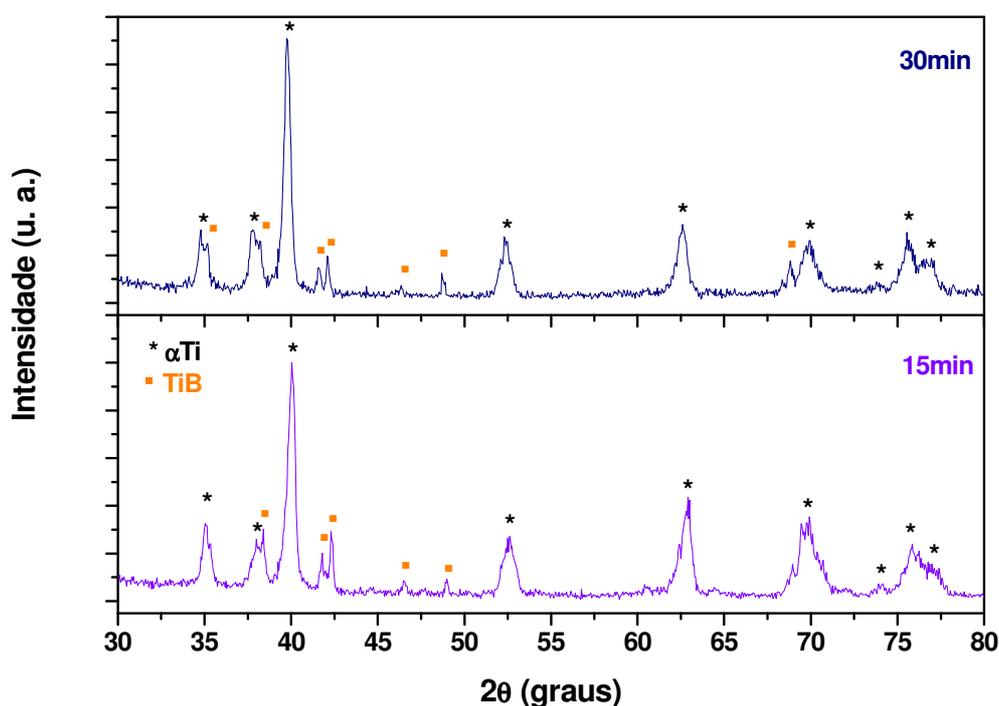


Figura 42. Difratogramas das amostras de Ti fino com 10% B processadas a 7,7 GPa/1300 °C com tempos de 15 e 30 minutos.

b) Caracterização mecânica

Medidas de dureza Vickers foram feitas nesse conjunto de amostras (F30C5) usando carga de 1000 gf/15 s, a fim de avaliar a dureza dos compósitos (Ti e TiB), sendo que os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Valores de dureza (carga de 1000 gf/15 s) em função de temperatura de processamento das amostras processadas a 7,7 GPa, em diferentes temperaturas, a partir de uma mistura de pós de Ti fino com adição de 10% at. de B.

Temperatura de processamento (°C)	Dureza Vickers (GPa)
850	4,67 ± 0,13
900	4,68 ± 0,09
1000	4,73 ± 0,10
1300	5,66 ± 0,11

Todas as amostras apresentaram valores de dureza acima de 4 GPa para o composto de Ti e TiB, além de um aumento sistemático da dureza em função do aumento da temperatura de processamento.

O valor de dureza obtido para a amostra processada a 7,7 GPa/1300 °C aplicado por apenas 15 minutos foi de $5,02 \pm 0,2$ GPa. Esse valor é inferior ao valor obtido para a amostra processada nas mesmas condições por um tempo mais longo (figura 43), o que é consistente com uma formação menos extensiva da fase boreto.

O aumento significativo na dureza das amostras processadas a 1300 °C está associado à presença de boreto de titânio (TiB) bem cristalizado (figura 41), que atua como uma fase de reforço. Além disso, particularmente nessa temperatura de processamento, a fase α Ti apresenta um significativo deslocamento dos picos de difração para menores ângulos, com conseqüente aumento na razão c/a dos parâmetros de rede.

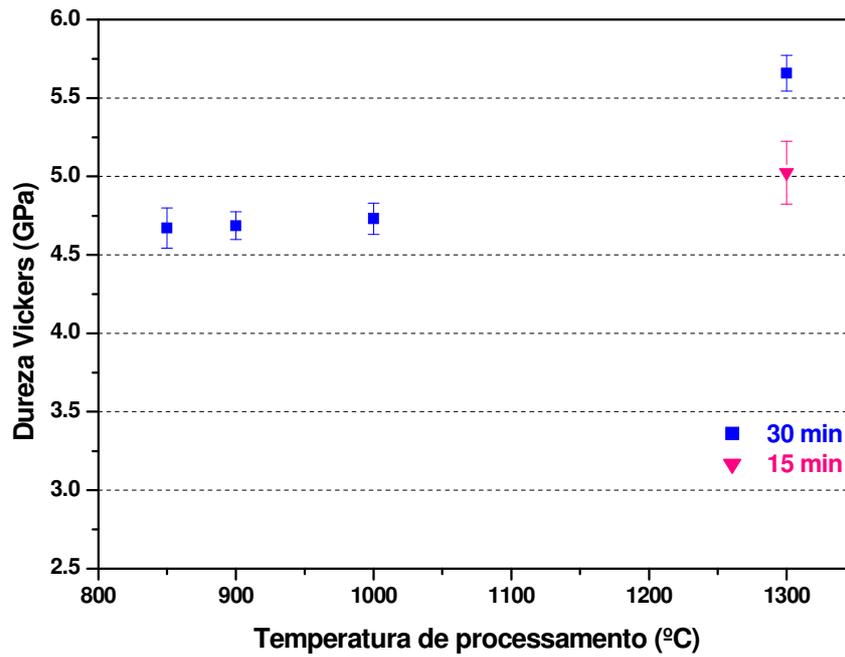


Figura 43. Valores de dureza para as amostras produzidas a partir de Ti (F) com 10% de B em função da temperatura e do tempo de processamento a 7,7 GPa.

Os compósitos de α Ti e TiB (conforme difratogramas da figura 38) formados apresentaram-se bastante homogêneos, sendo que, como será mostrado na sequência, a análise microscópica da amostra polida revelou a presença da fase TiB nos contornos de grão de titânio. Apesar da presença do boreto de titânio, as impressões de dureza (figura 44) não revelaram a formação de trincas, sem evidência de fragilização.

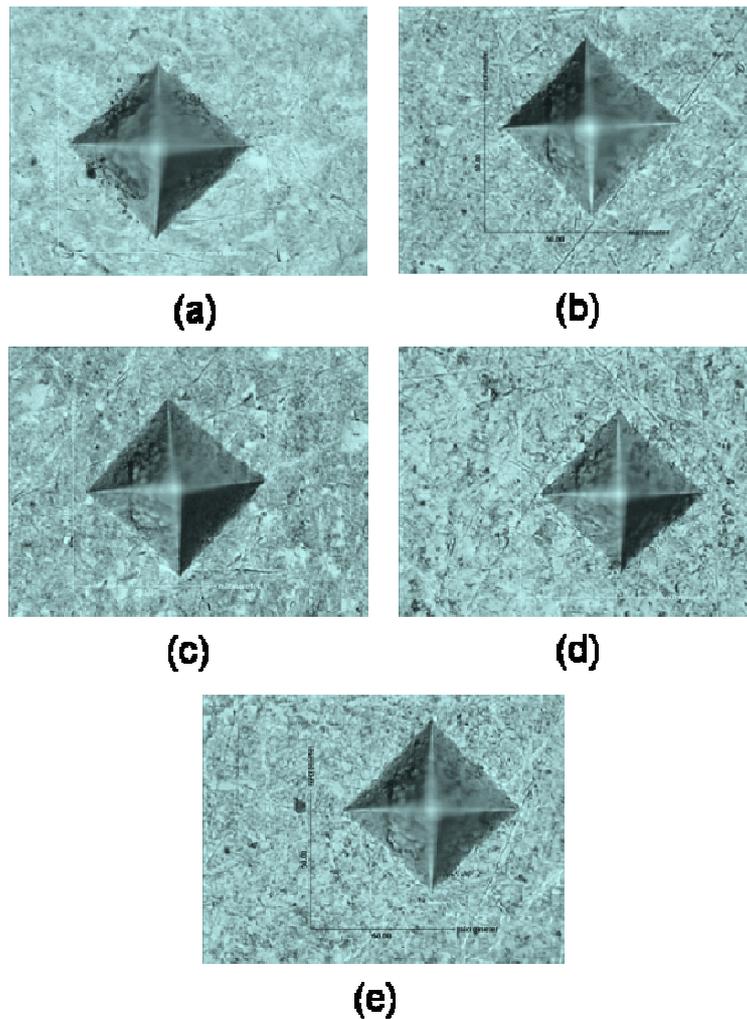


Figura 44: Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (F) com 10% at. de B processadas a 7,7 GPa em (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1300 °C, por 30 minutos. A (e) corresponde à amostra processada a 1300 °C/15 min.

4.1.1.2.3. Mistura de Ti fino com 30% at. de B (F15C4P2 e F15C4)

Uma mistura de titânio fino com adição de 30% atômico de boro foi preparada, dando origem a dois conjuntos de amostras: um processado a 2,5 GPa em diferentes temperaturas: 800 °C, 900 °C e 1000 °C e outro processado a 7,7 GPa também em diferentes temperaturas: 500 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, todas aplicadas durante 15 minutos. Conforme indicado na figura 23, essas condições de processamento correspondem a regiões de estabilidade de diferentes fases do titânio.

a) Difração de raios X

No caso das amostras processadas a 2,5 GPa em diferentes temperaturas, os difratogramas (obtidos usando 2 s por ponto) mostraram a formação de um boreto mais rico em boro (TiB_2), além do TiB , em função do aumento da temperatura de processamento (figura 45). O monoboreto de titânio (TiB) apresentou picos de difração mais finos em função do aumento de temperatura, indicando maior cristalinidade.

Para a amostra processada a 1000 °C, havia uma grande dificuldade na identificação do(s) pico(s) de difração localizado(s) em torno de 35°. Por isso foi realizada uma medida nessa faixa angular usando tempo de aquisição de 8 s por ponto, mostrando que essa dificuldade era associada à superposição de picos do TiB e do TiB_2 ao pico 100 do αTi .

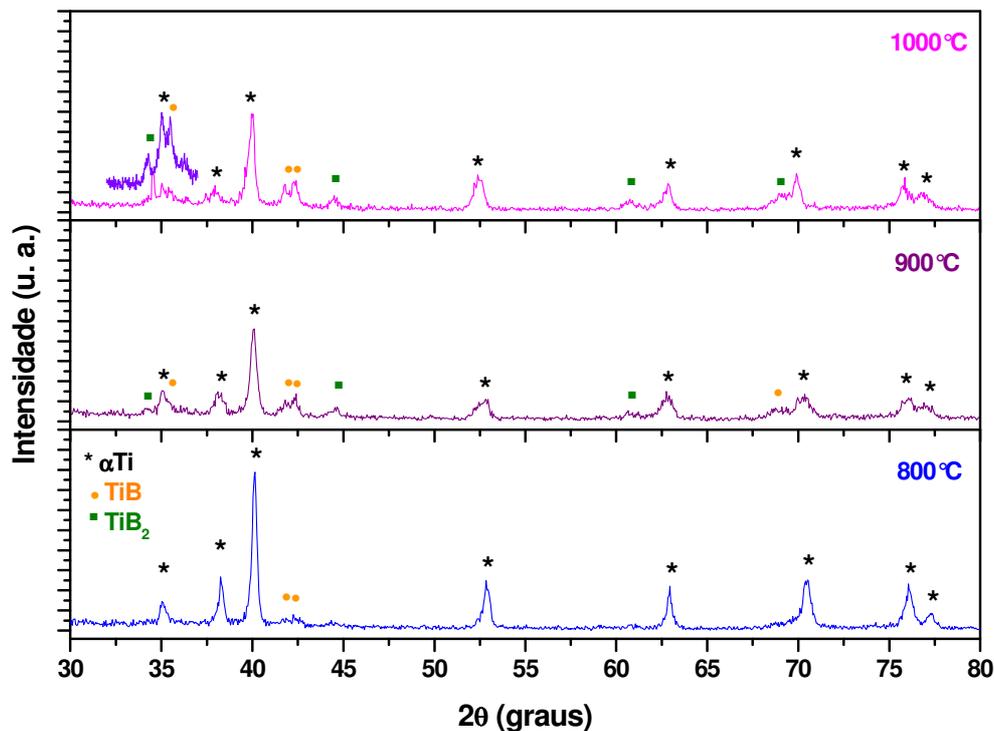


Figura 45. Difratogramas das amostras de Ti fino com 30% at. de B processadas a 2,5 GPa em diferentes temperaturas por 15 minutos. O inserto no difratograma da amostra processada a 1000 °C foi obtido com tempo de aquisição de 8s para confirmação dos picos observados nessa faixa angular.

O comportamento da fase αTi para as amostras com 30% at. de boro processadas a 2,5 GPa (figura 46) também apresentou um deslocamento sistemático dos picos de

difração para ângulos menores em função do aumento de temperatura, além de alargamento e diminuição da intensidade dos picos.

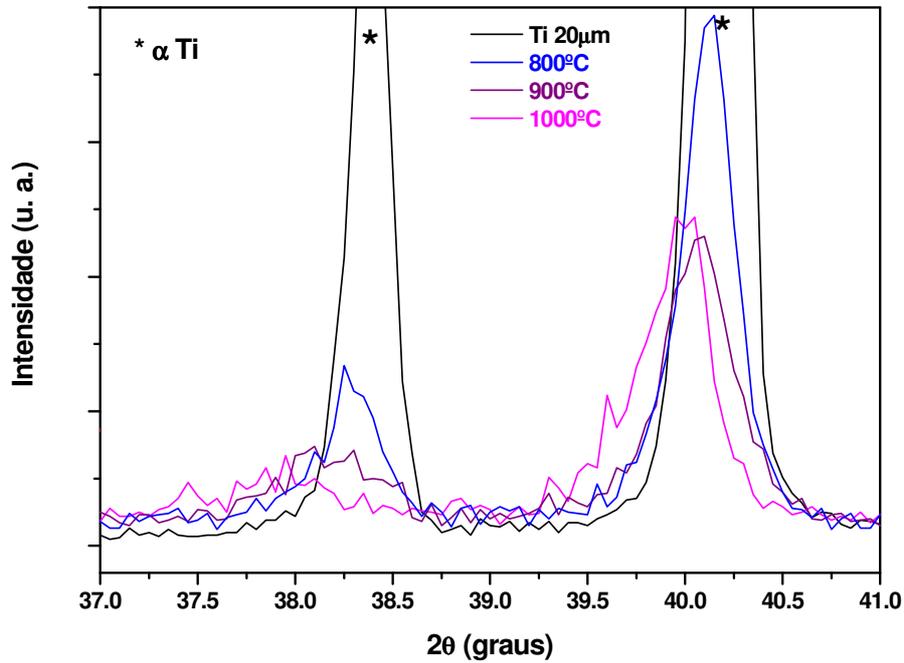


Figura 46. Picos 002 e 101 da fase α Ti para o pó de partida e para amostras de Ti (F) com 30% at. de B processadas a 2,5 GPa em diferentes temperaturas.

A presença de fases ricas em boro (TiB , TiB_2), além da fase α Ti, também foram identificadas no difratogramas das amostras processadas a 7,7 GPa (figura 47) para temperaturas de processamento acima do ponto triplo e não foi observada a fase ω Ti. Essa fase ω Ti foi retida após o alívio da pressão e da temperatura, para a amostra produzida a 500 °C (região de estabilidade dessa fase), do mesmo modo que foi observado para a amostra com titânio puro, processada nas mesmas condições.

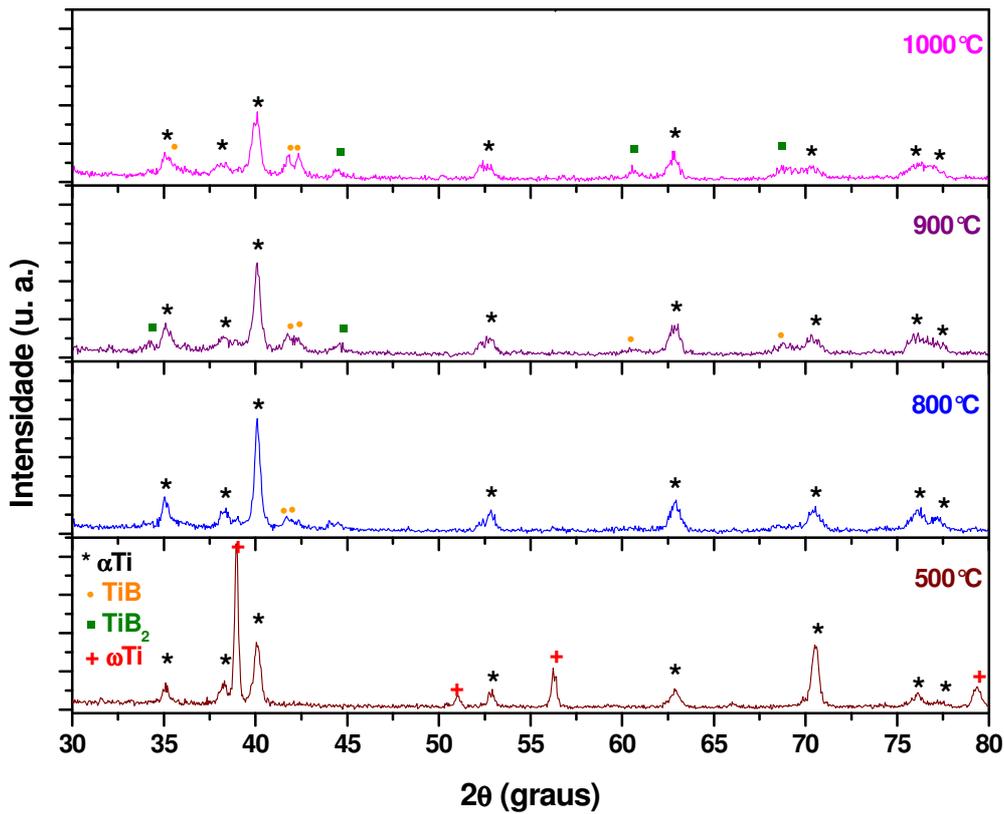


Figura 47: Difratoigramas das amostras de Ti (F) com 30% at. de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

A formação do boreto mais rico em boro (TiB_2), apesar da concentração atômica de 30% não ser suficiente para a formação de boretos segundo o diagrama de fases do sistema Ti-B à pressão atmosférica (figura 11), foi associada ao aumento local da concentração de boro nos contornos dos grãos do titânio fino. A presença de TiB_2 foi observada a partir de temperaturas de 800 - 900 °C, independente da pressão aplicada. Isso não ocorreu quando a adição de boro foi de somente 10% at. de boro.

Assim como no caso das amostras processadas a 2,5 GPa, os difratoigramas das amostras produzidas a 7,7 GPa (figura 48) mostraram deslocamento dos picos para menores ângulos e alargamento com diminuição da intensidade dos picos para temperaturas mais elevadas. Porém, esse deslocamento não foi tão significativo quanto a 2,5 GPa/1000 °C (figura 46).

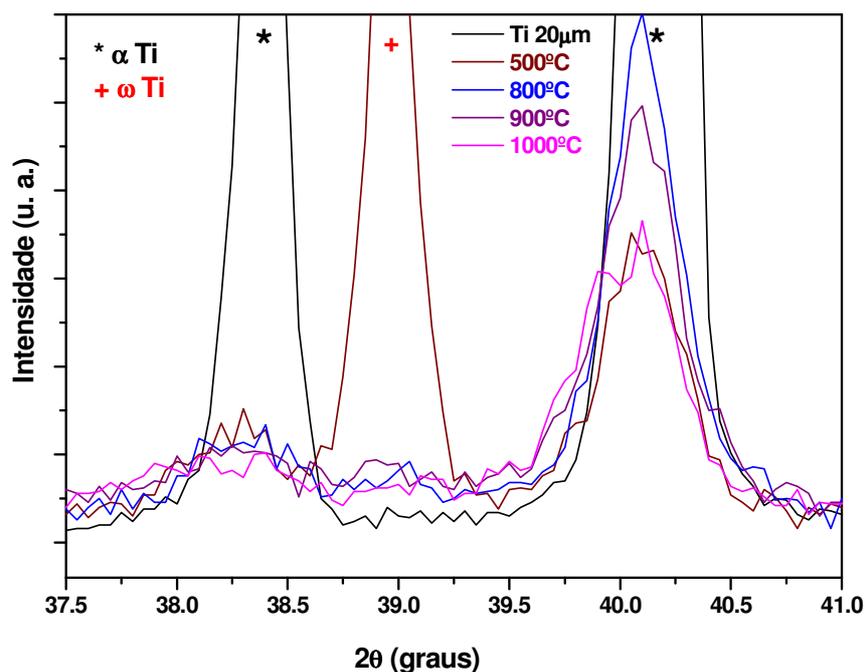


Figura 48. Picos 002 e 101 da fase α Ti para o pó de partida e para amostras de Ti (F) com 30% at. de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

Esse comportamento da fase α Ti foi confirmado pelo ajuste dos padrões de raios X das amostras processadas, tanto a 2,5 GPa quanto a 7,7 GPa, que revelaram um aumento significativo na razão c/a e no parâmetro de rede c da fase α Ti em função do aumento da temperatura de processamento (figuras 49 e 50). Para as amostras processadas a 7,7 GPa, a razão c/a revelou um aumento ainda maior do que o obtido para as amostras com adição de 10% at. de boro na mistura de partida. A partir de temperaturas de processamento que levam à formação de boretos, as alterações estruturais da fase α Ti foram mais significativas a 2,5 GPa.

Isso foi interpretado como sendo resultado não apenas do alto grau de deformação produzido pela pressão aplicada, mas também pela presença do boro. O papel do boro pode estar associado tanto à formação de solução sólida de titânio (limite de solubilidade < 1,7% at. [44]) quanto à alteração do campo de tensões aplicado na fase metálica, pela presença de uma segunda fase de alta dureza (boro ou boretos).

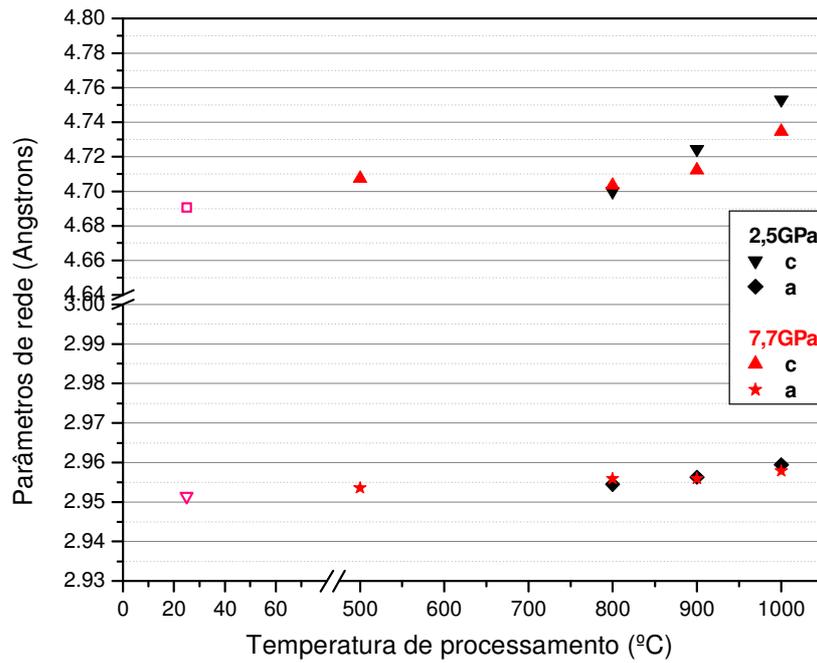


Figura 49: Parâmetros de rede a e c da fase α Ti das amostras produzidas com Ti (F) + 30% at. B em alta pressão e temperatura. Os valores à temperatura ambiente referem-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados).

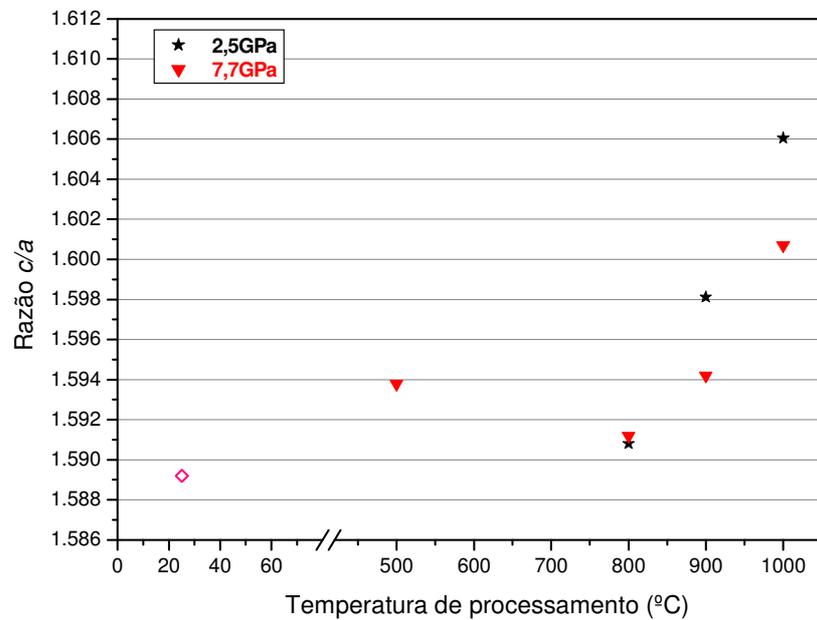


Figura 50: Razão entre os parâmetros de rede c e a da fase α Ti das amostras produzidas com Ti (F) + 30% at. B em alta pressão. O valor à temperatura ambiente refere-se ao pó de Ti (F) de partida (símbolos vazados).

b) Caracterização mecânica

Medidas de dureza Vickers usando carga de 1000 gf/15 s foram realizadas, a fim de avaliar a dureza dos compósitos de titânio fino com 30% atômico de boro, obtidos pelos processamentos a 2,5 GPa e a 7,7 GPa. Os resultados são apresentados na tabela 6 e na figura 51.

Tabela 6. Valores de dureza (carga de 1000 gf/15 s) em função de temperatura de processamento das amostras processadas a 2,5 GPa e a 7,7 GPa, em diferentes temperaturas, a partir de uma mistura de pós de Ti fino com adição de 30% at. de B.

Temperatura de processamento (°C)	Dureza Vickers (GPa) para amostras a 2,5 GPa	Dureza Vickers (GPa) para amostras a 7,7 GPa
500	-	4,18 ± 0,15
800	5,36 ± 0,3	6,04 ± 0,17
900	6,95 ± 0,34	6,93 ± 0,23
1000	8,63 ± 0,7	7,56 ± 0,28

A seqüência de transformações de fases do titânio é diferente para cada pressão de processamento utilizada. As temperaturas escolhidas a 2,5 GPa, se referem a regiões de estabilidade da fase α e da fase β , sem transformação para a fase ω Ti, enquanto a 7,7 GPa as temperaturas de processamento são na região de estabilidade da fase β , depois da fase α passar pela região da fase ω Ti.

Tanto nos compósitos obtidos pelo processamento a 2,5 GPa quanto nos produzidos a 7,7 GPa, houve um aumento no valor de dureza em função do aumento da temperatura de processamento, atingindo valores superiores a 8,6 GPa e a 7,5 GPa, respectivamente. Isso é majoritariamente associado à formação mais extensiva de boretos mais bem cristalizados, que atuam como fases de reforço. Contudo, existe uma diferença no comportamento dos compósitos em função da pressão de processamento, que parece refletir as alterações observadas nos padrões de difração de raios X da fase α Ti. No caso da amostra processada a 2,5 GPa, os picos de difração são mais finos que

os observados para a amostra processada a 7,7 GPa, indicando um menor grau de deformação e/ou refinamento de grão. No entanto, a deformação estrutural, expressa pela alteração da razão c/a , é significativamente maior para a amostra processada a 2,5 GPa e temperaturas acima de 900 °C. Esse resultado sugere que essa deformação estrutural também pode jogar um papel importante nos mecanismos que determinam a dureza da fase metálica processada. Como consequência da existência de uma fase metálica de maior dureza, o compósito produzido teria uma dureza média mais elevada.

É importante salientar que o valor de dureza para a amostra processada a 500 °C está associado com a presença das fases α e ω do titânio, em função de uma transformação parcial, identificadas por DRX (figura 47). A fase α Ti apresentou parâmetros de rede bastante alterados. Além dessas fases, a microscopia óptica revelou a presença de boro não reagido entre as partículas de titânio e não houve a formação de boretos. Então, esse valor de dureza não pode ser diretamente comparado com as outras amostras.

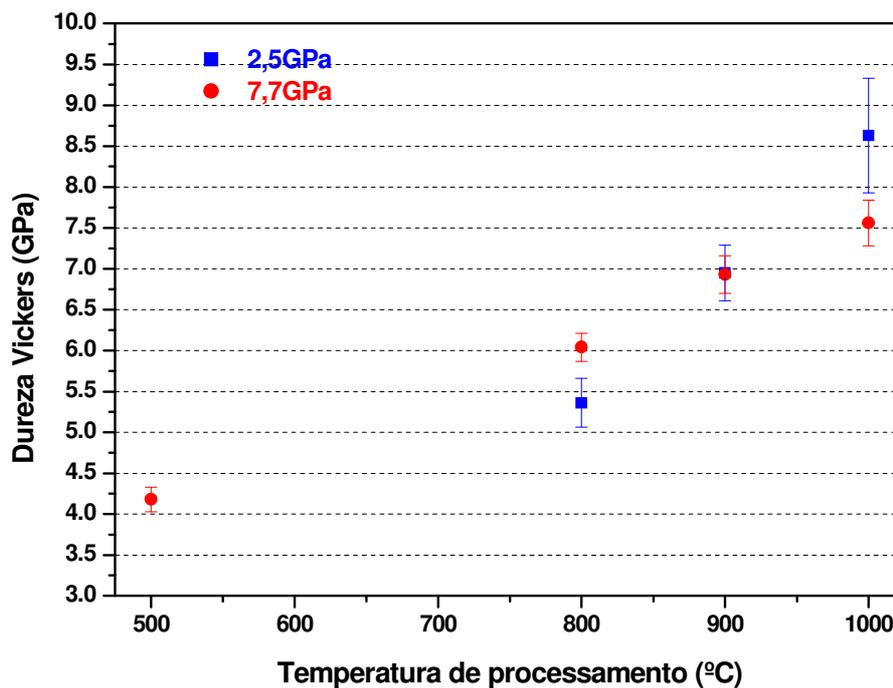


Figura 51. Valores de dureza para as amostras de Ti (F) com 30% at. de B processadas a 2,5 e a 7,7GPa em função da temperatura de processamento.

Regiões de boro não reagido no contorno dos grãos de titânio podem ser vistas nas amostras processadas a 800 °C, tanto a 2,5 GPa (figura 52 (a)) quanto a 7,7 GPa (figura 53 (b)). Para temperaturas de processamento mais elevadas, onde a presença de boretos mais ricos em boro foi identificada (figuras 45 e 47), observou-se a formação de pequenas trincas no contorno das impressões de dureza. O reforço da fase metálica com boretos (TiB e TiB₂) deu origem a compósitos com dureza elevada, mas houve perda da sua ductilidade (figuras 52 e 53).

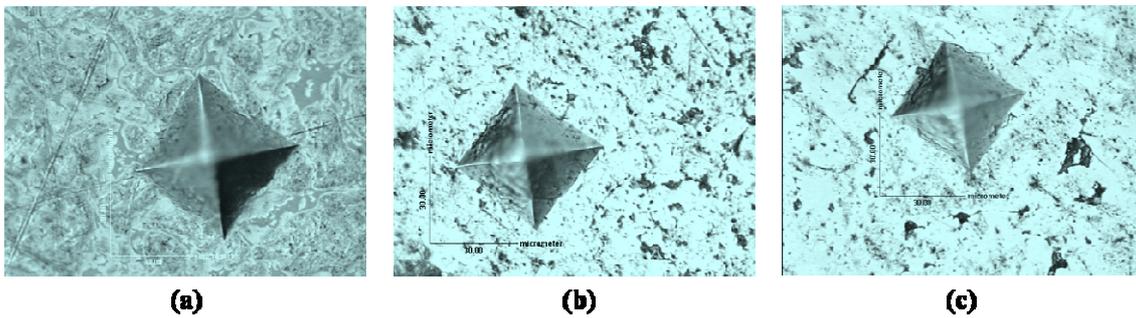


Figura 52: Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (F) com 30% at. de B processadas a 2,5 GPa em (a) 800 °C, (b) 900 °C e (c) 1000 °C por 15 minutos.

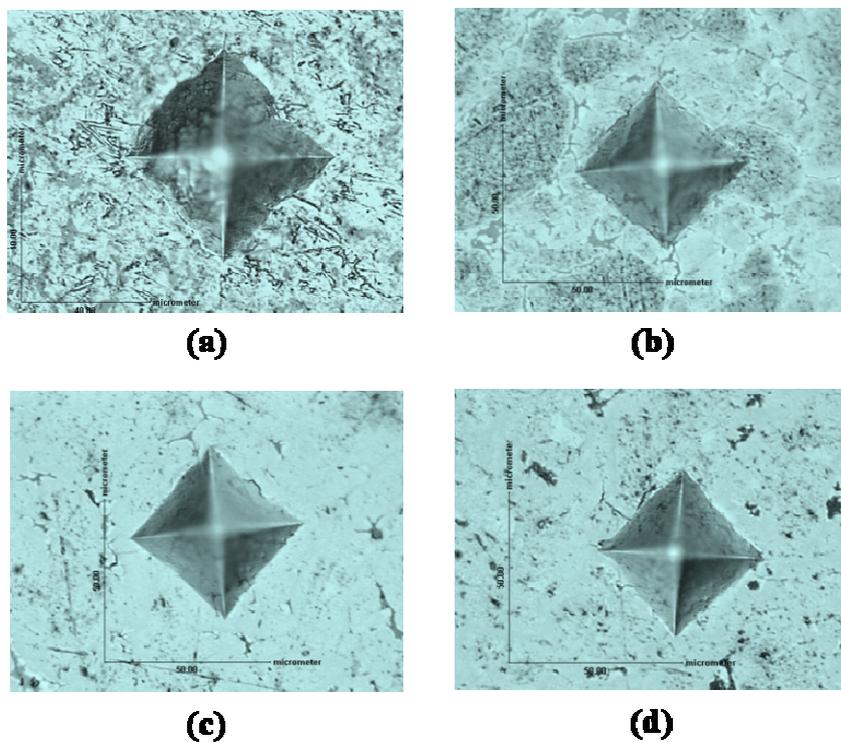


Figura 53: Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (F) com 30% at. de B processadas a 7,7 GPa em (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C por 15 minutos.

Tendo em vista as possíveis correlações entre refinamento de grão e/ou alterações estruturais observadas na fase α Ti com as alterações de suas propriedades mecânicas, utilizou-se um pó de titânio mais grosso ($\leq 38 \mu\text{m}$) para produzir regiões isoladas dessa fase para sua caracterização estrutural, micro/nanoestrutural e mecânica.

4.1.2. Titânio grosso (G: $\leq 38 \mu\text{m}$)

O pó de Ti puro de maior granulometria (G), composto pelas fases α Ti, β Ti e γ TiH identificadas no padrão de difração de raios X, foi processado a 7,7 GPa/1000 °C por 15 e por 30 minutos. Também foram produzidos, em alta pressão (7,7 GPa) e diferentes temperaturas, compactos com adição de diferentes concentrações atômicas (10% e 66%) de boro amorfo, previamente tratado para remoção do ácido bórico (H_3BO_3).

4.1.2.1. Ti grosso puro (G15C01000 e G30C01000)

a) Difração de raios X

Os difratogramas dessas amostras de titânio grosso puro (figura 54), obtidos com tempo de aquisição de 4 s por ponto, revelaram a presença de picos das mesmas fases observadas no pó de partida (α Ti, β Ti e γ TiH), porém alargados e com baixa contagem. Isso, apesar dos cuidados adotados para melhorar a relação sinal/ruído dos difratogramas, resultou em grande dificuldade de ajuste dos picos através do refinamento Rietveld.

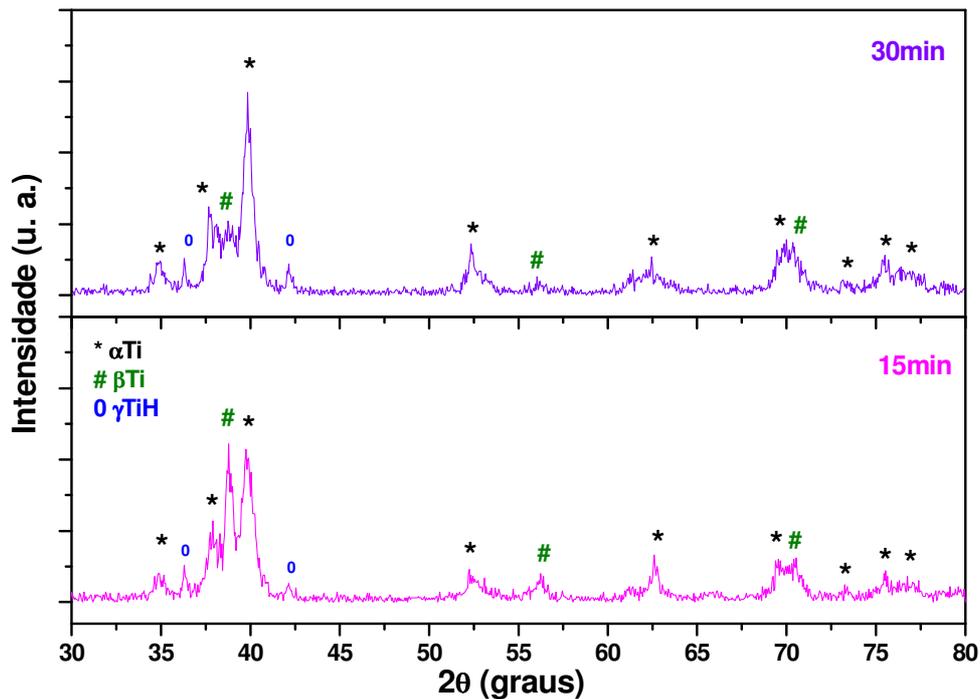


Figura 54. Difratomogramas das amostras produzidas com Ti (G) puro processado a 7,7GPa/1000°C por 15 minutos e por 30 minutos.

Os picos da fase αTi apresentaram um deslocamento dos picos de difração para menores ângulos ainda maior do que o observado para as amostras produzidas com o pó de titânio fino puro, indicando uma deformação estrutural ainda mais significativa dessa fase.

No caso da fase βTi , que resulta de um processo de dehidrogenação incompleto do pó de partida, houve uma diminuição na intensidade dos picos de difração com o aumento do tempo de processamento para 30 minutos, indicando uma transformação alotrópica para a fase αTi . O aumento no tempo de processamento a 1000 °C pode ter permitido a liberação do estabilizador (hidrogênio) dessa fase, ainda presente no pó de partida na forma de um hidreto (γTiH). Porém, como os picos associados a esse hidreto continuaram presentes, a temperatura utilizada não deve ter fornecido energia suficiente para a sua eliminação completa. O comportamento dos picos mais intensos das fases presentes pode ser visto com mais precisão na figura 55.

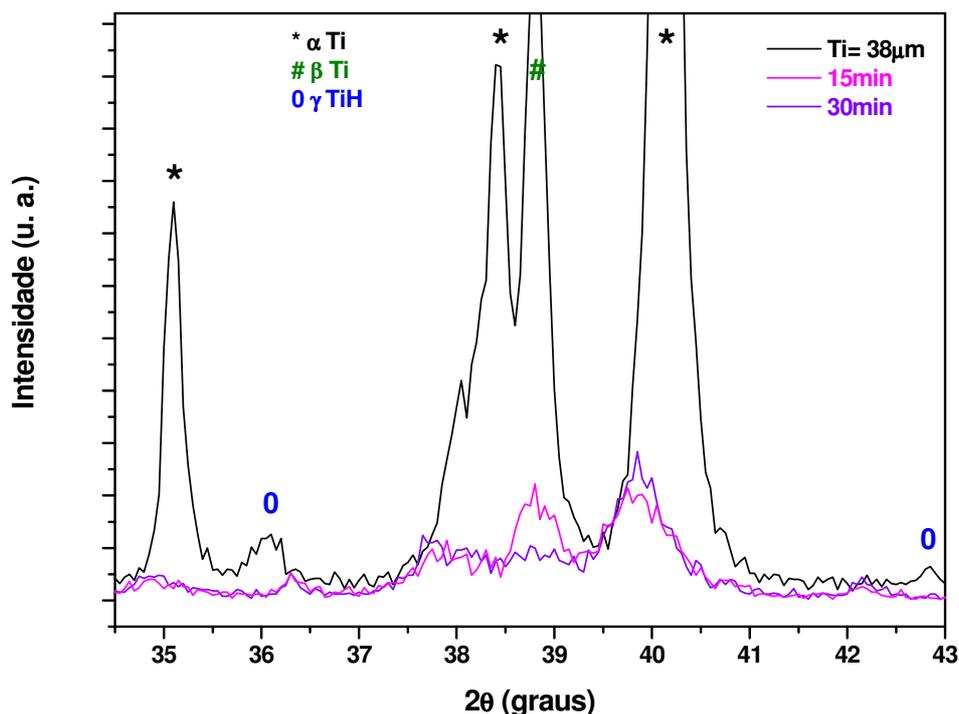


Figura 55. Picos 002 e 101 da fase α Ti para o pó de partida e para amostras de Ti (G) puro processadas a 7,7 GPa/1000 °C por diferentes tempos.

b) Caracterização mecânica

Medidas de dureza Vickers usando carga de 50 gf¹ e 1000 gf/15 s foram realizadas, a fim de avaliar a dureza dos compactos de titânio grosso puro, obtidos por processamentos a 7,7 GPa/1000 °C por 15 e por 30 minutos. Os valores de dureza obtidos para ambos os tempos de processamento são bastante elevados para um compacto de titânio, sem reforço cerâmico (tabela 7).

As medidas de dureza com carga de 50 gf foram feitas em regiões aleatoriamente escolhidas, como realizado para as medidas com 1000 gf. Isso foi feito porque não foi possível selecionar a região central dos grãos de titânio, como realizado nas medidas em amostras com diferentes concentrações de boro, que serão apresentadas na seqüência.

¹ Essa carga de 50 gf foi usada para permitir comparação com os resultados obtidos para amostras produzidas com este pó de titânio e diferentes concentrações de boro, apresentados a seguir.

Tabela 7. Valores de dureza, com diferentes cargas aplicadas, em função do tempo de processamento das amostras de Ti (G) processadas a 7,7 GPa/1000 °C.

Tempo de processamento (min)	Dureza Vickers (GPa), usando 50 gf	Dureza Vickers (GPa), usando 1000 gf
15	6,22 ± 1,41	4,92 ± 0,15
30	4,98 ± 0,75	4,94 ± 0,36

Independente do tempo de processamento utilizado, a dureza dos compactos de titânio (G) medidas com 1000 gf foram muito similares e bastante elevados (~5 GPa). Para a amostra processada com 15 minutos, o elevado valor de dureza obtido com pequena carga (50 gf), associado a uma grande dispersão, pode ser associado à não homogeneidade da deformação induzida na amostra, na escala do tamanho da impressão gerada. Por outro lado, para a amostra processada com 30 minutos, os resultados obtidos com diferentes cargas foram muito similares, refletindo uma deformação mais homogênea da amostra.

Independente da carga aplicada, e apesar do elevado valor de dureza obtido para um compacto de titânio puro, as impressões de dureza (figura 56) não apresentaram trincas nos vértices, ou qualquer evidência de fragilização do titânio.

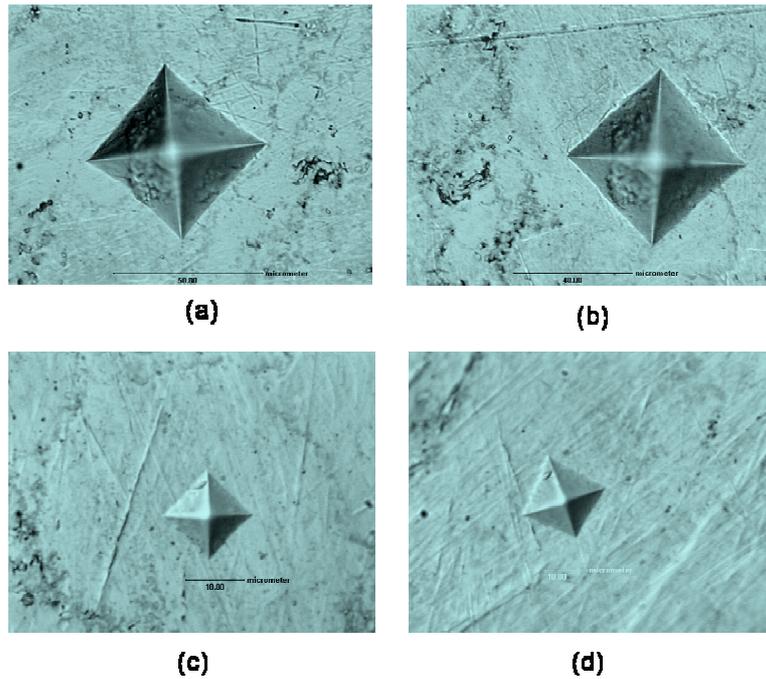


Figura 56: Imagens das impressões de dureza para amostras de Ti (G) puro processadas a 7,7 GPa/1000 °C por 15 minutos usando (a) 1000 gf e (c) 50 gf e por 30 minutos usando (b) 1000 gf e (d) 50 gf.

No caso das amostras produzidas com o pó de Ti (G), é preciso considerar uma possível influência nas alterações estruturais da fase α Ti da presença de hidrogênio, eventualmente na forma de um hidreto, além da incorporação de elementos leves (N, O), já considerada para o caso do pó de Ti (F), em função dos processamentos em alta pressão não terem sido realizados em células de reação seladas. Porém, a presença desse hidreto e/ou de elementos leves (H, N, O) não seriam suficientes para explicar o aumento significativo de dureza sem fragilização do titânio, como observado.

4.1.2.2. Titânio grosso com boro

4.1.2.2.1. Mistura de Ti grosso com 10% at. de B (G30C2)

Mantendo as mesmas condições de processamento do conjunto de amostras produzidas com o pó de titânio fino com adição de 10% atômico de boro, um conjunto de amostras foi produzido utilizando uma mistura de pó de titânio grosso com essa mesma concentração de boro amorfo, a fim de investigar possíveis efeitos associados ao tamanho de partícula. De particular interesse é a possibilidade de obtenção de regiões maiores da fase metálica com estrutura e propriedades alteradas.

a) Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X das amostras processadas, apresentados na figura 57, foram obtidos com tempo de aquisição de 4 s por ponto. Assim como no caso das amostras do pó de Ti (F) com adição 10% at. de boro, os difratogramas revelaram a presença de picos das fases observadas no pó de partida: α Ti, β Ti e hidreto (figura 13), além de uma fase boreto de titânio (TiB), formada durante o processamento.

No caso da fase β Ti, houve um estreitamento do pico de difração com o aumento da temperatura de processamento até 1000 °C, como já havia sido observado para a amostra processada sem boro. No entanto, comparando as amostras processadas a 1000 °C/30 min, com adição de 10% at. de boro e sem boro, notamos que a fração de fase β Ti retida é mais significativa na amostra com boro. Isso pode ser consequência da presença do boreto, já que, segundo Gao *et. al.* [1] a formação de novas fases na superfície das partículas de Ti pode mudar a difusão de hidrogênio, o que no nosso caso manteria a estabilização da fase β Ti.

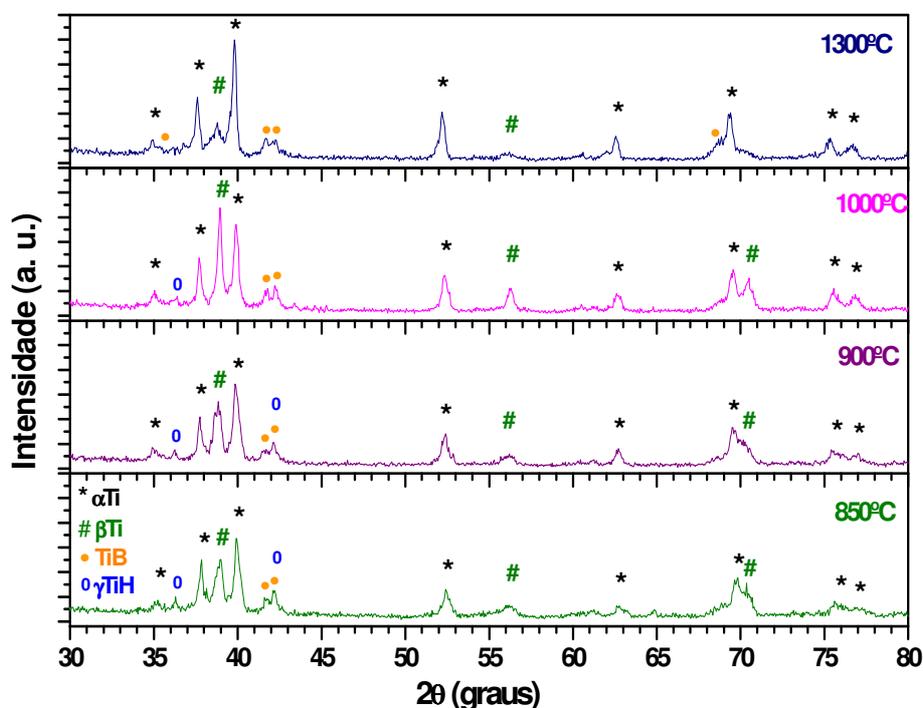


Figura 57. Difratogramas das amostras de Ti (G) com 10% at. de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

Para o processamento a 1300 °C observou-se significativa diminuição na intensidade dos picos da fase β Ti, sem alteração nos parâmetros de rede dessa fase, indicando uma transformação alotrópica para a fase α Ti. Associado a isso, não foram mais observados os picos de difração do hidreto no difratograma da amostra processada a 1300 °C. Essa temperatura mais elevada deve ter fornecido a energia necessária para a sua completa eliminação. Esse resultado confirma o papel do hidrogênio, presente no pó de partida na forma de um hidreto (γ TiH), como agente estabilizador da fase β Ti.

O comportamento, em função da temperatura de processamento, dos picos de difração mais intensos das fases identificadas é mostrado com mais detalhamento na figura 58.

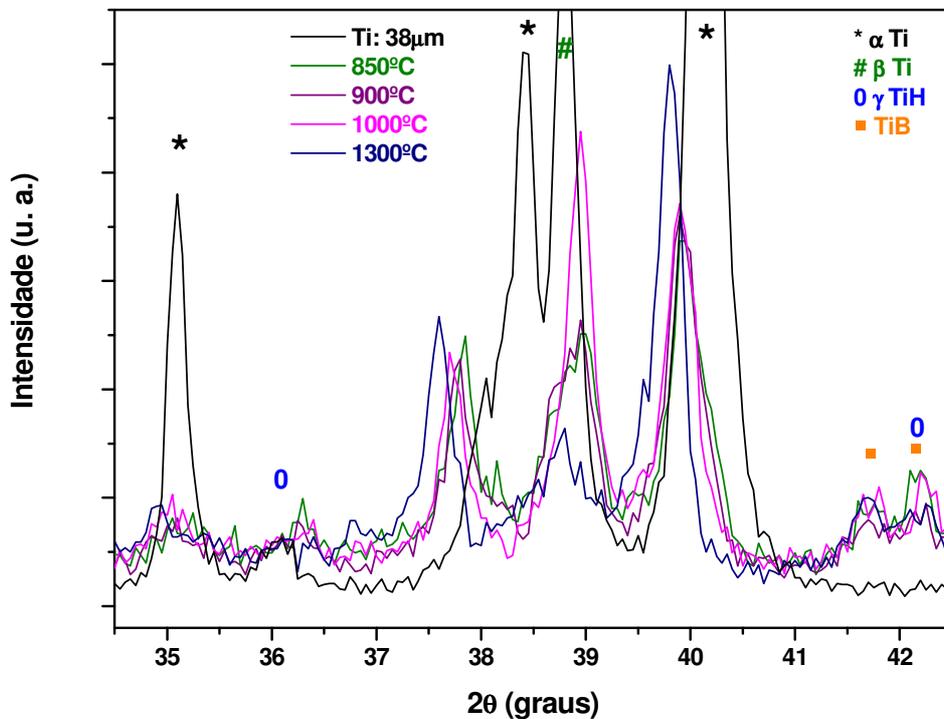


Figura 58. Picos de difração mais intensos para o pó de partida de Ti (G) e para as fases obtidas para misturas de Ti (G) com 10% at. de B processadas a 7,7 GPa e diferentes temperaturas.

A posição do pico mais intenso da fase TiB não sofreu alterações significativas em função da temperatura de processamento, enquanto os picos da fase α Ti apresentaram um deslocamento sistemático e significativo. Isso foi confirmado pelo ajuste Rietveld dos padrões de difração de raios X, que revelou um aumento significativo dos parâmetros de rede da fase α Ti, em relação aos parâmetros do pó de

partida em função do aumento da temperatura de processamento (figura 59). A razão c/a (figura 60) sofreu um aumento ainda maior do que foi observado para amostras de Ti (F) com adição de 10% at. de boro, ficando em outro patamar (acima de 1,61).

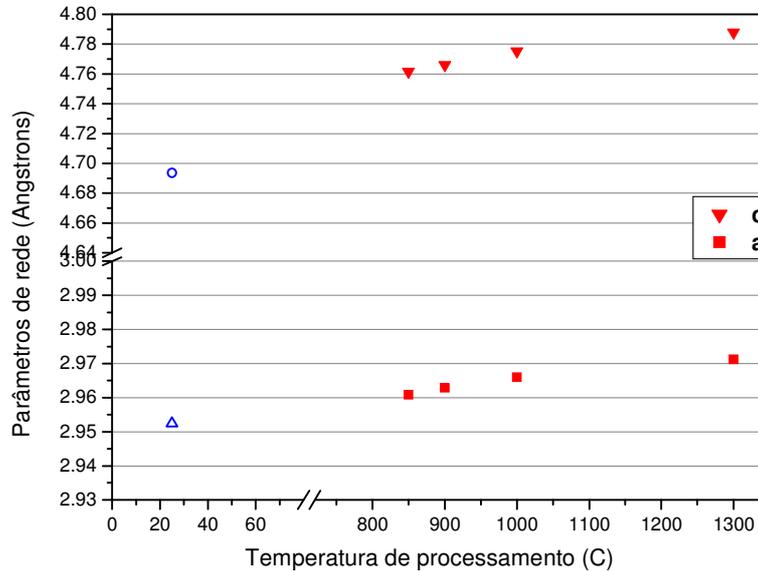


Figura 59. Parâmetros de rede a e c da fase α Ti das amostras produzidas com Ti (G) com 10% at. B a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. Os valores à temperatura ambiente referem-se ao pó de Ti (G) de partida (símbolos vazados).

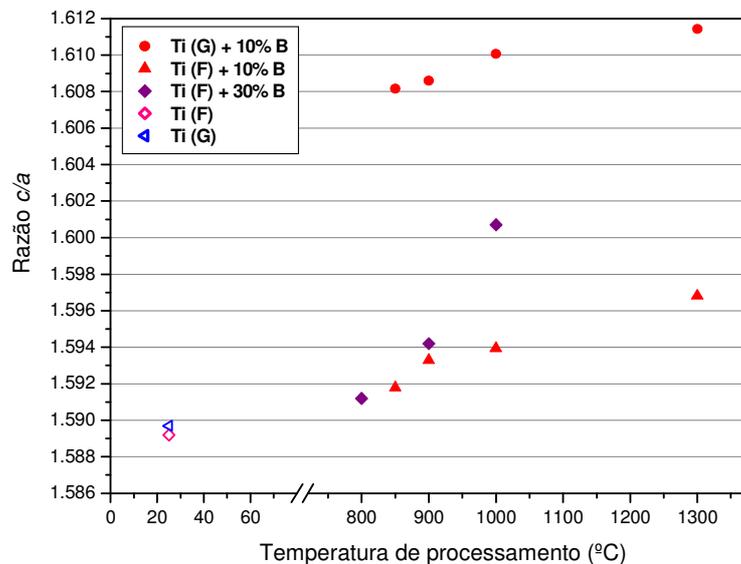


Figura 60. Razão entre os parâmetros de rede c e a da fase α Ti das amostras produzidas com Ti de granulometrias distintas e diferentes concentrações de boro processadas a 7,7 GPa. Os valores à temperatura ambiente referem-se aos pós de Ti (F) e (G) de partida (símbolos vazados).

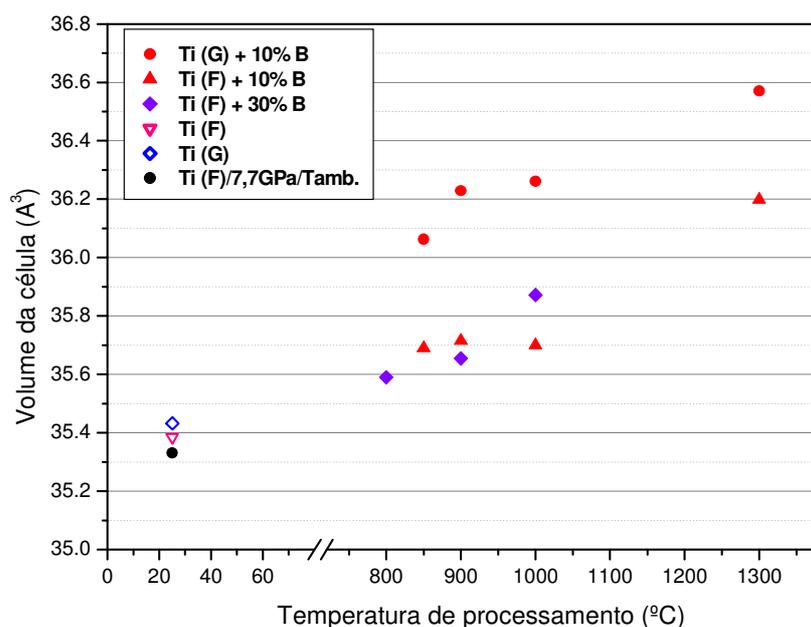
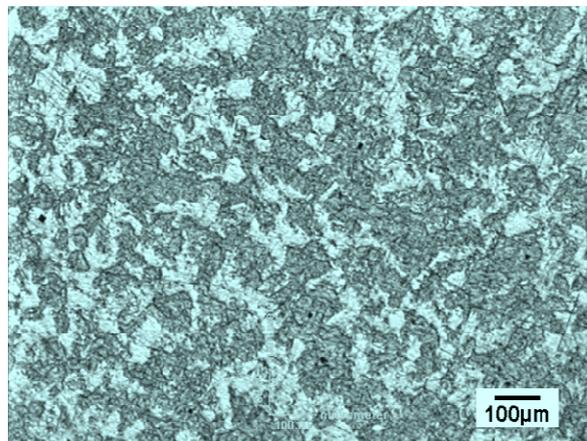


Figura 61: Alterações do volume da célula unitária da fase α Ti das amostras processadas a 7,7GPa em diferentes temperatura, com diferentes estequiometrias de boro. Os valores à temperatura ambiente referem-se aos pós de Ti (F) e (G) de partida (símbolos vazados) e a amostra de Ti (F) puro processada a 7,7 GPa em temperatura ambiente.

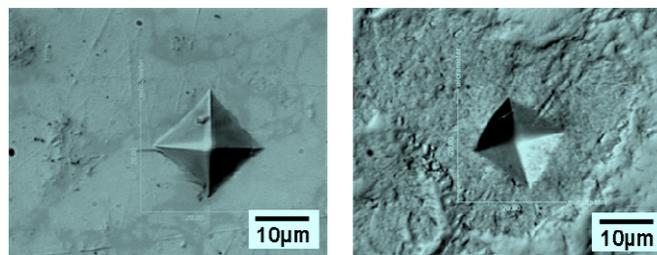
A figura 61 mostra que, para as amostras processadas a 7,7 GPa, houve um aumento do volume da célula unitária em função da temperatura de processamento e do aumento da concentração de boro na mistura de partida com ambos os pós investigados (F e G). Como já referido, esse efeito pode ser associado à formação de uma solução sólida (o que seria limitado pela baixa solubilidade de B em α Ti) e/ou à alteração do grau de deformação induzida na fase α Ti pela formação de precipitados de alta dureza. Os resultados mostram que para o caso de amostras produzidas com 10% de boro, essa expansão foi mais significativa para amostras produzidas com o pó mais grosso Ti (G), 3,2%, do que para as produzidas para o pó mais fino Ti (F), 2,3%. Isso pode ser consequência da dehidrogenação adicional sofrida durante o tratamento térmico sob pressão, e/ou da produção de um diferente grau de deformação, em consequência da moagem prévia em moinho de alta energia e da diferença de granulometria durante a compressão a frio.

b) Caracterização mecânica

A diferença na granulometria do pó de titânio (G) utilizado e a presença de diferentes fases cristalinas nos compósitos formados foram responsáveis pela produção de microestruturas bastante distintas das obtidas anteriormente com o pó mais fino (F). As micrografias das amostras G30C2 mostraram a presença de regiões com diferentes características de polimento, que aparecem com diferentes tonalidades de cinza na figura 62(a). A região mais clara nessa figura parece ser uma matriz que envolve as partículas de Ti original e que é reduzida à medida que a temperatura de processamento é aumentada. Essa região mais clara é significativamente mais dura que a região mais escura, o que criou enormes dificuldades para um polimento homogêneo das amostras. Como resultado, o acabamento superficial obtido para a região mais dura foi bem melhor que o da região mais macia, o que determinou a diferença de refletividade e o contraste observado na figura 62(a). A região mais dura (mais clara na figura 62) é opticamente translúcida o que permite identificar os contornos das partículas do pó de Ti original, que se encontram abaixo da superfície polida (figura 62(b)).



(a)



(b)

(c)

Figura 62: Micrografias típicas dos compactos produzidos com Ti (G) + 10% at. de B representadas pela (a) amostra processada a 1300 °C/30 min, e por imagens de impressões de dureza, com diferentes cargas aplicadas, em diferentes regiões (b) clara (200 gf) e (c) escura (50 gf).

Para efeito de comparação com o conjunto de amostras produzidas com a mistura do pó de titânio fino com adição de 10% at. de boro, processadas nas mesmas condições, os compósitos formados foram avaliados usando carga de 1000 gf. Além disso, foram feitas medidas com 200 gf na região clara da amostra (figura 62(b)) e outras com 50 gf no interior dos grãos de titânio (figura 62(c)), obtendo-se valores máximos de 11 GPa e 6 GPa, respectivamente (figura 63)². Esses valores de dureza obtidos nessas regiões aumentam em função do aumento da temperatura de processamento, enquanto a dureza média do compósito, obtida com 1000 gf, atinge um valor máximo de 8 GPa (processamento a 1000 °C), mas diminui e aproxima-se do valor obtido usando 50 gf, quando a quantidade de fase clara no compósito diminui.

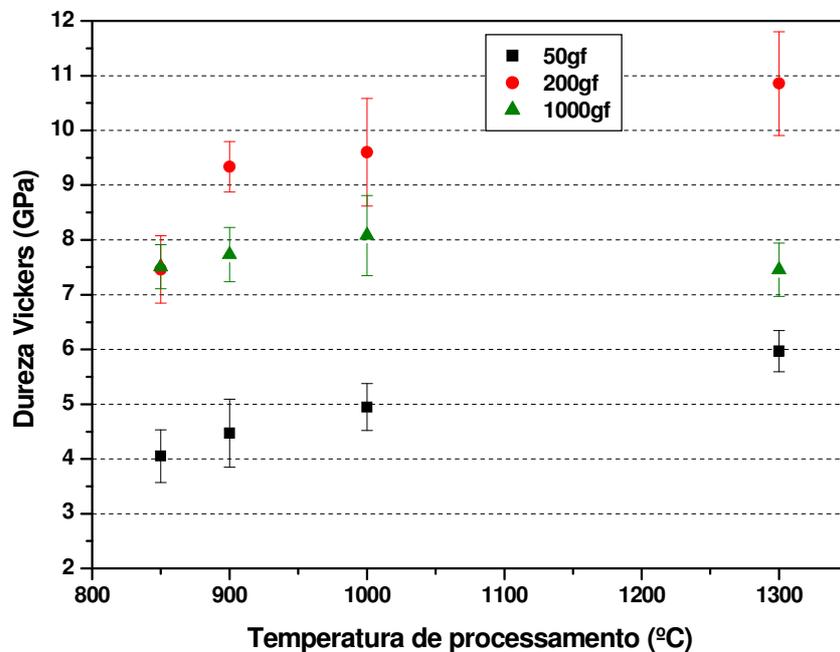


Figura 63. Valores de dureza Vickers com diferentes cargas por 15 s, obtidos em diferentes regiões (região escura, região clara e compósito) das amostras de Ti (G) com 10% de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

² A escolha dos valores de carga empregados nas medidas de dureza foi feita após uma investigação da distribuição cumulativa dos valores de dureza obtidos pela aplicação de cargas de 50 gf e 200 gf por 15 segundos no interior dos grãos de titânio em amostras produzidas com uma adição de 66% at de boro. Esses resultados, apresentados no anexo 1, permitiram escolher um valor de carga adequado para medida da dureza da fase metálica, minimizando a influência da casca produzida pela formação de boretos.

A amostra de Ti (G) com 10% at. de boro processada a 7,7 GPa/1000 °C apresentou um valor de dureza do grão de Ti, região escura, medido com 50 gf, equivalente ao obtido, com uma carga de 1000 gf, para a amostra de titânio (G) puro processado nas mesmas condições. Para a amostra processada a 7,7 GPa/1300 °C, o valor de dureza dessa região é equivalente ao obtido para a amostra de Ti (F) com 10% at. de boro processada nas mesmas condições.

Os valores de dureza da região clara, obtidos com 200 gf, associados à formação de trincas radiais a partir dos vértices das impressões, mostram que ela possui características de uma fase não metálica. Nossa interpretação é que ela seja uma região rica em boro, constituída por boro não reagido e eventualmente TiB produzido pela reação com partículas mais finas de titânio.

Os valores de dureza obtidos com 1000 gf para os compósitos formados chegaram a ~8 GPa, maiores do que a dureza dos compósitos produzidos nas mesmas condições com o pó de Ti (F). Isso pode ser explicado pela diferença entre as microestruturas dos compósitos produzidos a partir de diferentes tamanhos de partícula de pó de titânio. No caso da mistura com o pó mais grosso, para temperaturas de processamento mais baixas, existe uma maior quantidade de boro não reagido, o que determina uma contribuição mais significativa da fase mais dura para a dureza média do material. À medida que a reação se torna mais completa (maiores temperaturas), o valor de dureza médio recai para os mesmos níveis de dureza observados na amostra produzida com o pó mais fino, que é o resultado da combinação da deformação da fase metálica e do seu reforço com TiB. Adicionalmente, no caso do pó grosso, também deveriam ser consideradas as contribuições das fases β Ti e γ TiH para amostras processadas em temperaturas de até 1000 °C.

Micrografias típicas das impressões de dureza obtidas em diferentes regiões, com diferentes cargas aplicadas, para as amostras processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas, são apresentadas nas figuras 64 e 65.

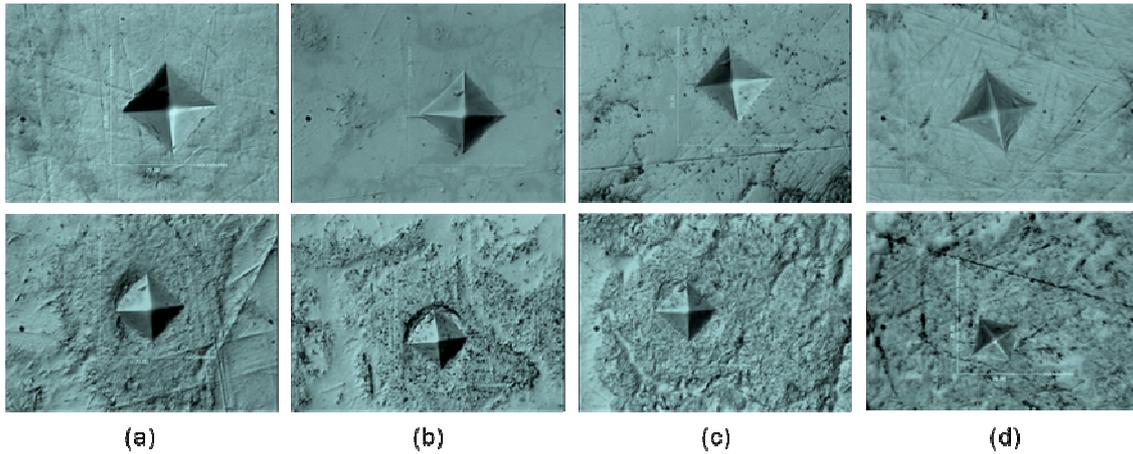


Figura 64: Micrografia das impressões Vickers usando 200 gf na região clara (imagens superiores) e 50 gf dentro dos grãos de Ti (imagens inferiores) para as amostras de Ti (G) com 10% at. de B, processadas a 7,7 GPa com temperaturas de (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1300 °C, por 30 minutos.

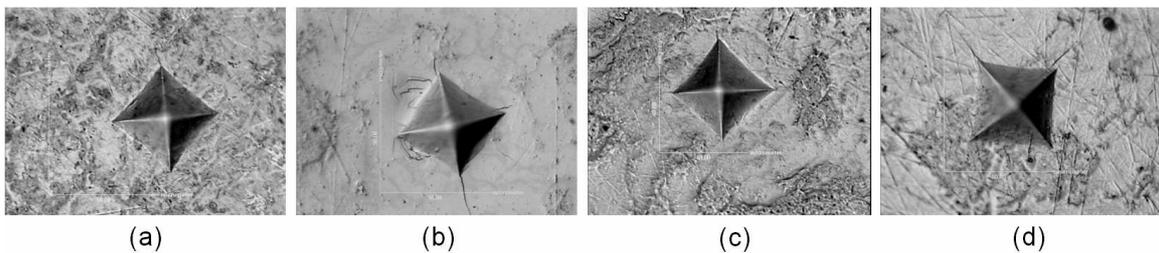


Figura 65: Micrografia das impressões Vickers usando 1000 gf/15s das amostras de Ti (G) com 10% at. de B processadas a 7,7 GPa com temperaturas de (a) 850 °C (b) 900 °C, (c) 1000 °C e (d) 1300 °C, por 30 minutos.

4.1.2.2.2. Mistura de Ti grosso com 66% at. de B (G15C1)

A concentração de boro amorfo na mistura com titânio (G) foi aumentada para 66% atômico, estequiometria correspondente a TiB_2 , e um conjunto de amostras foi produzido utilizando condições de processamento de 7,7 GPa em diferentes temperaturas (700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C), aplicadas durante 15 minutos. O tempo de processamento foi reduzido em relação às amostras produzidas com adição de 10% at. de boro a fim de evitar a formação extensiva de TiB_2 e, assim, avaliar a fase metálica no interior dos grãos de titânio.

a) Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X, obtidos com 4 s por ponto, para esse conjunto de amostras (figura 66) indicaram a formação, além de TiB , de um boreto mais ricos em

boro (TiB_2) em função do aumento da temperatura de processamento, assim como observado quando a concentração de boro foi aumentada para misturas produzidas com o pó fino. Além da formação de boretos, a fase αTi apresentou um deslocamento mais significativo da posição dos picos de difração, até que, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, foram identificados no difratograma somente os picos de TiB_2 e um halo típico de fases desordenadas na região entre aproximadamente 34° e 45° . Então, foi obtido um novo padrão de difração nessa faixa angular, com maior tempo de aquisição (8 s por ponto), que revelou a presença de picos fracos das fases TiB , βTi e γTiH , e a ausência de picos cristalinos da fase αTi .

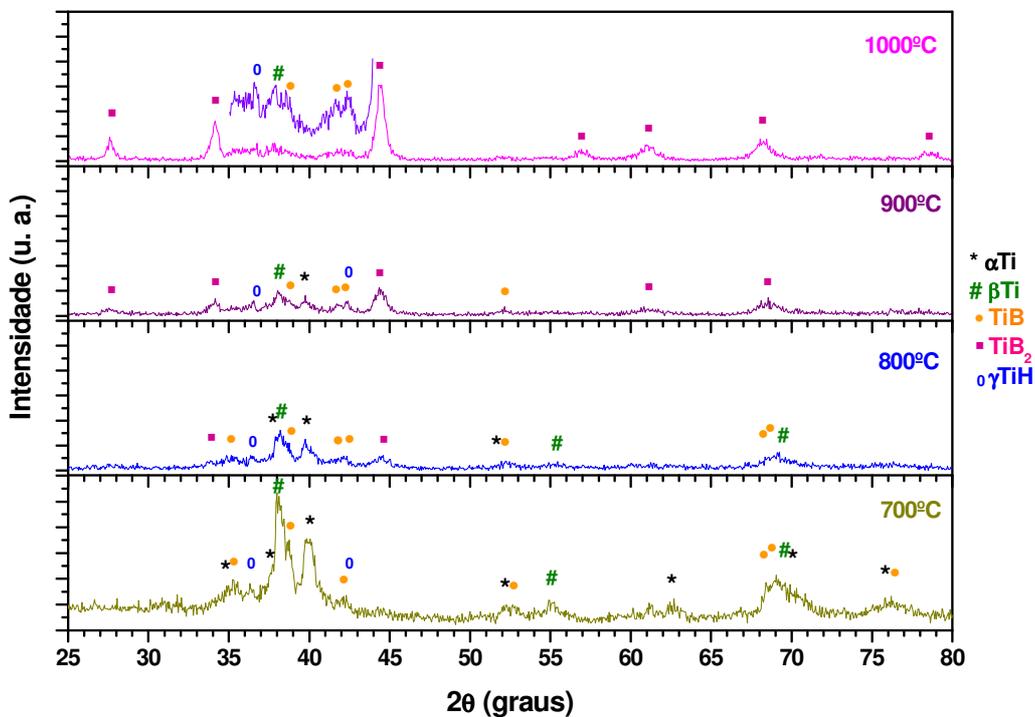


Figura 66: Padrões de difração de raios X das amostras de Ti (G) com 66% at. de B processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

A evolução dos picos mais intensos das fases identificadas, em função do aumento da temperatura de processamento, pode ser vista na figura 67. Essa evolução dos difratogramas mostra um alargamento e uma diminuição sistemática da intensidade dos picos das fases metálicas, até que a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a fase TiB_2 torna-se a única fase cristalina significativa.

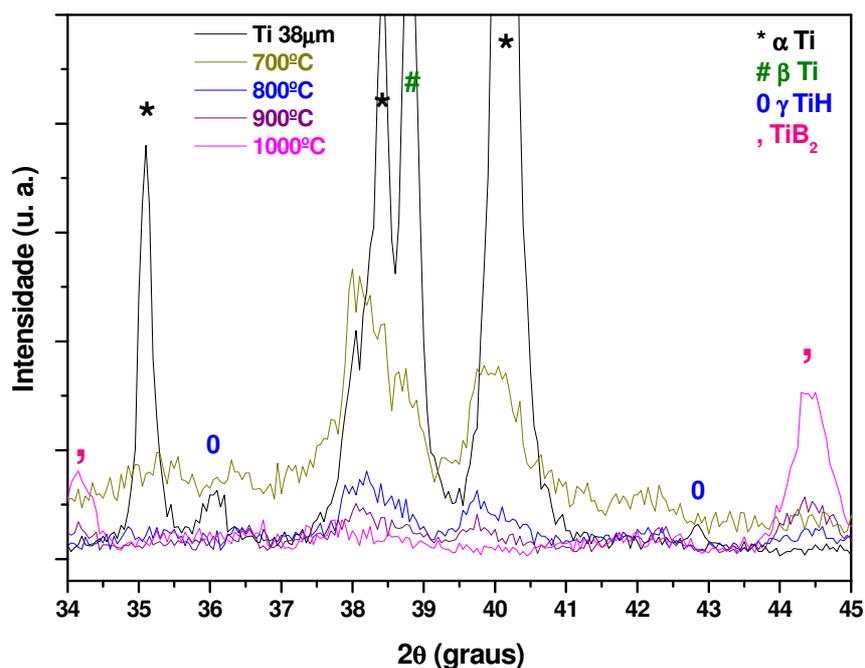


Figura 67. Picos de difração mais intensos correspondentes as fases identificadas nas amostras de Ti (G) com 66% at. de B, processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas, e ao pó de partida de Ti (G).

Apesar da difração de raios X identificar apenas a fase cristalina TiB₂, a micrografia da amostra revelou regiões com o formato e dimensões das partículas de Ti originais com uma casca reagida e uma região interna distinta. Medidas de espectroscopia de raios X característicos, realizadas em um trabalho anterior[7], mostraram que essa região interna, que representa um volume significativo da amostra, não corresponde à fase TiB₂ identificada no difratograma. Por sua vez, essas partículas parcialmente reagidas encontram-se dispersas em uma matriz de boro não reagido (figura 68).

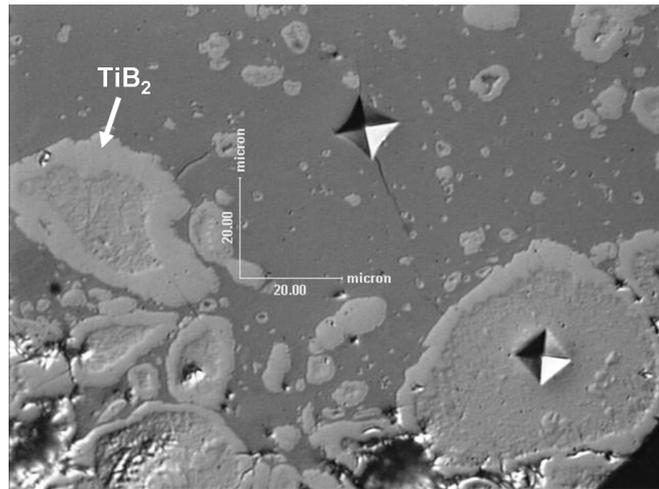


Figura 68: Micrografia de impressões Vickers na região rica em boro, zona mais escura, e no interior do grão de Ti (G) para a amostra processada a 7,7 GPa/1000 °C/15 minutos. A seta indica a região correspondente à formação de TiB_2 , na periferia das partículas originais de Ti.

A fim de investigar uma possível orientação preferencial dos grãos de titânio, que pudessem explicar a não observação dos picos de difração da fase αTi em uma medida numa seção perpendicular ao eixo de aplicação de pressão, novas medidas foram feitas em uma seção paralela ao eixo de aplicação de pressão em duas amostras, conforme o esquema da figura 69.

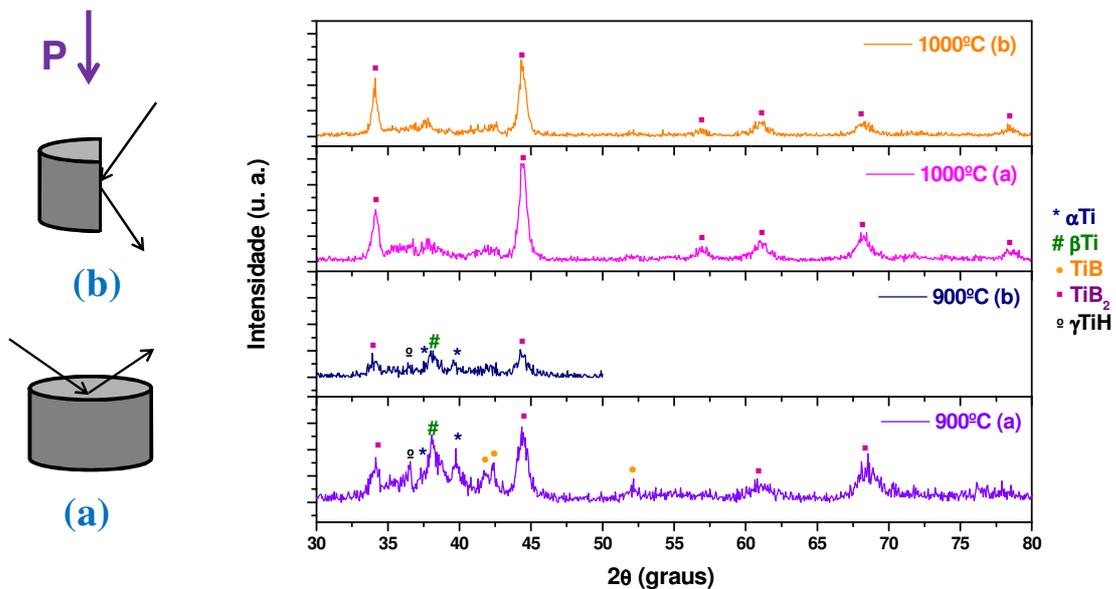


Figura 69: Comparativo entre os padrões de difração de raios X das amostras de Ti (G) com 66% at. de B processadas a 7,7 GPa em 900 °C e 1000 °C, medidos na seção perpendicular (a) e na seção paralela (b) ao eixo de aplicação de pressão.

Exatamente os mesmos padrões de difração foram obtidos, nas duas condições de medida, descartando a hipótese de orientação preferencial dos grãos em função do eixo de aplicação de pressão.

b) Caracterização mecânica

A dureza Vickers foi avaliada nas duas regiões das amostras, conforme figura 68: na região predominante em boro (200 gf/15 s) e no interior do grão de Ti (50 gf/15 s).

As micrografias das amostras processadas revelaram um aumento da espessura da casca reagida no grão de titânio (G) em função do aumento da temperatura de processamento, como pode ser visto na figura 70.

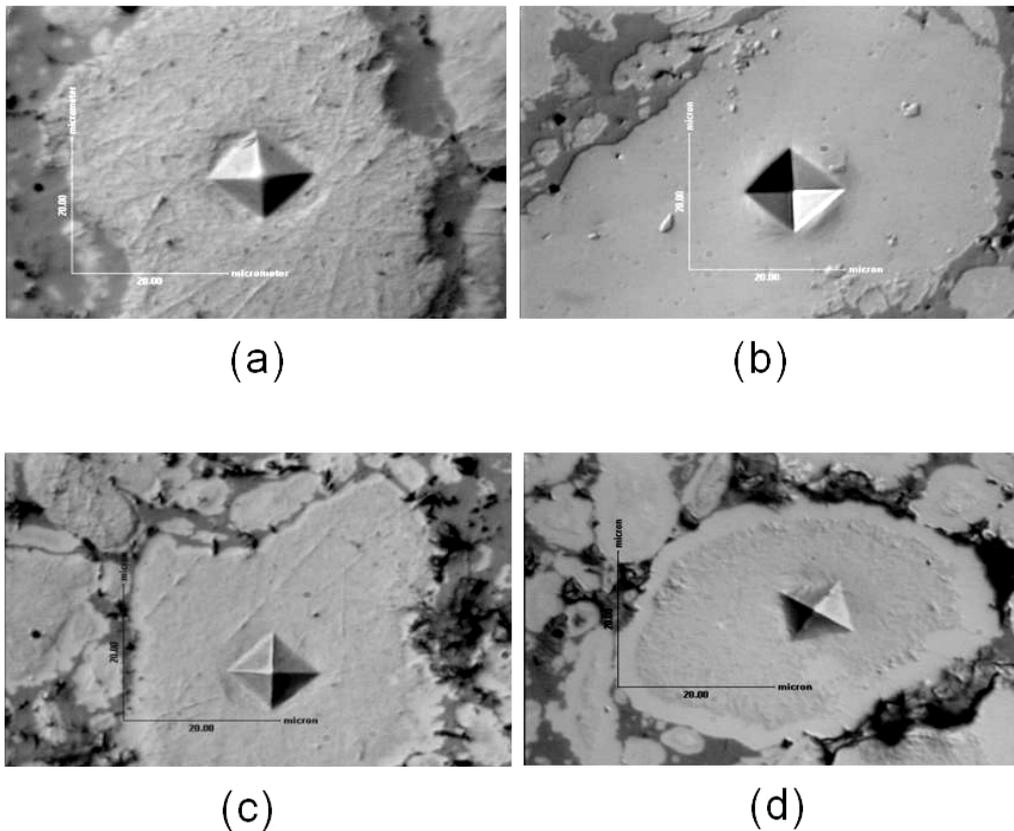


Figura 70: Micrografia das impressões Vickers no interior dos grãos de Ti (G) para as amostras com 66% at. de B processadas a 7,7 GPa com temperaturas de (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C, por 15 minutos.

Os valores de dureza obtidos, com diferentes cargas, para as duas regiões das amostras produzidas foram expressos num gráfico (figura 71) em função da temperatura de processamento.

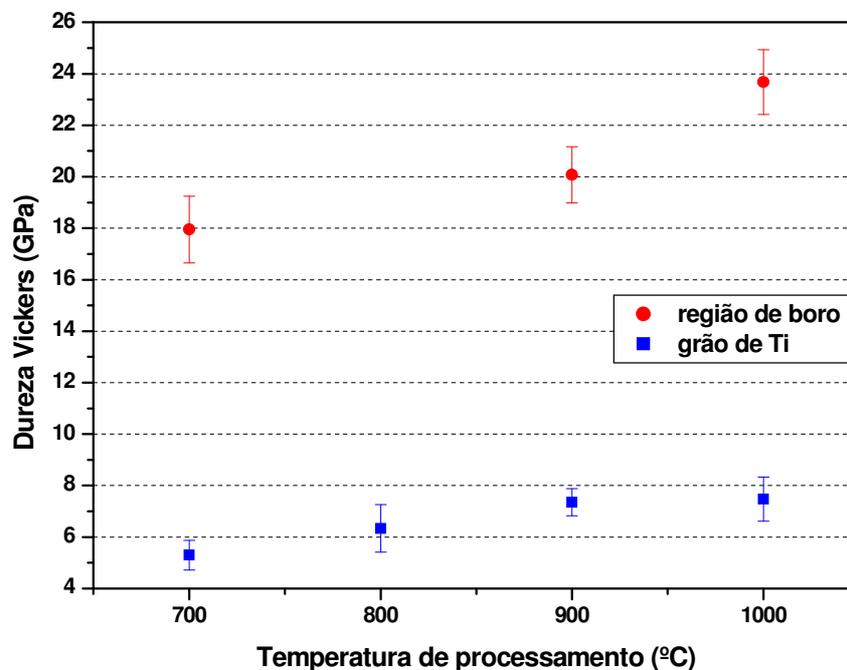


Figura 71: Valores de dureza Vickers obtidos nas regiões de interesse em função da temperatura de processamento das amostras de Ti (G) com 66% at. de B produzidas a 7,7 GPa.

Para as duas regiões da amostra avaliadas, os valores de dureza aumentam em função do aumento da temperatura de processamento, chegando a valores de, aproximadamente, 24 GPa (região de boro) e 7,5 GPa (região do interior do grão de Ti). Esse último valor é um pouco maior do que o valor de dureza máximo obtido para a região do interior do grão na amostra produzida com o mesmo pó, com a adição de 10% at. de boro.

4.2 Análise por microscopia eletrônica da fase metálica de titânio

A análise por MEV/FIB da microestrutura da amostra processada a partir de Ti (G) com adição de 66% at. de boro (figura 72) revelou diferenças de contraste associadas a grãos de titânio (região clara) embebidos em boro não reagido (região

escura). Além disso, os grãos de Ti apresentaram duas tonalidades: uma casca em todo o seu contorno, correspondente a formação de TiB_2 , como identificado por DRX, e uma região mais interna, correspondente a um grande volume da amostra, que não contribuiu com picos cristalinos de difração. A dureza medida nessa região foi de aproximadamente 7,5 GPa.

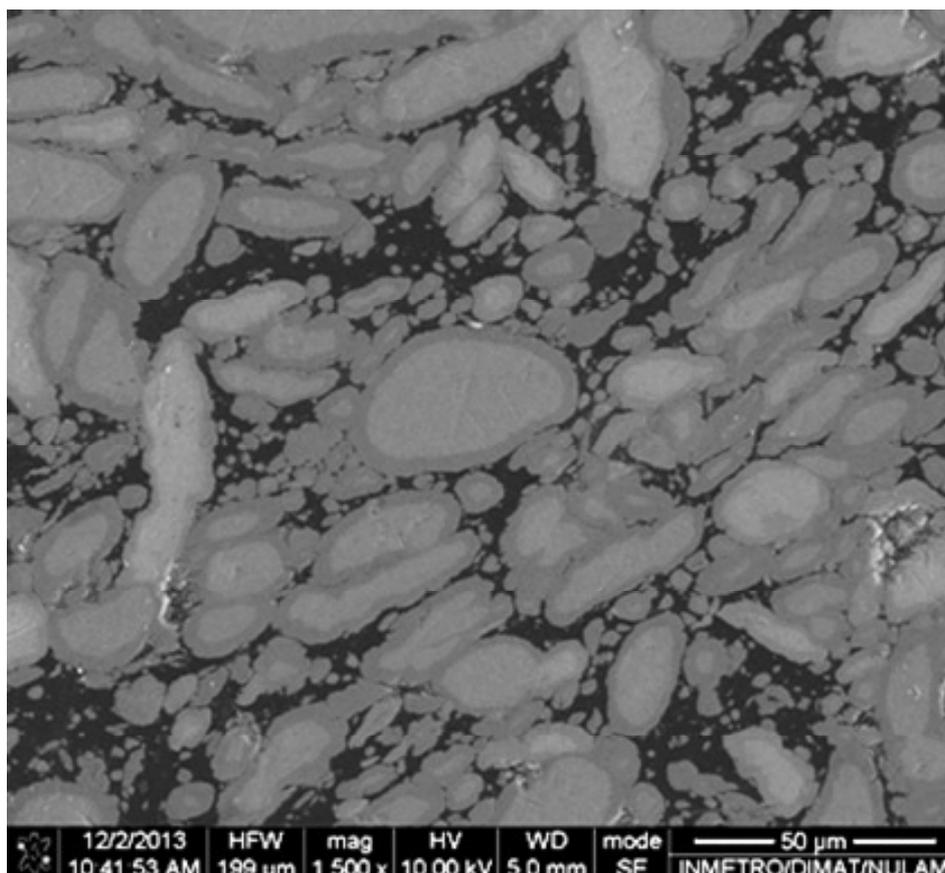


Figura 72. Micrografia, obtida por MEV, da amostra de Ti (G) com adição de 66% at. de boro, processada a 7,7 GPa/1000 °C.

Na imagem obtida com MEV/FIB (figura 73), além da presença de uma casca de TiB_2 no contorno dos grãos de titânio, foi identificada a presença de outra fase no interior do grão, que foi identificada por EBSD como sendo correspondente a um boreto menos rico em boro (TiB). Esse boreto não estava presente somente na interface entre a fase metálica do interior do grão e a casca de TiB_2 , mas também foi encontrado no interior do grão em tamanhos da ordem de micrometros. A distribuição de boretos no interior do grão indica que a difusão de boro não ocorre de forma radialmente simétrica

e homogênea a partir da casca para o centro do grão de titânio. Isso sugere que o processo difusivo de boro em titânio poderia ter sido alterado pelas condições de processamento utilizadas. Quando compósitos de Ti + TiB são produzidos por técnicas de sinterização reativa sob pressões mais baixas, a morfologia típica da fase boreto é na forma de *whiskers* [85].

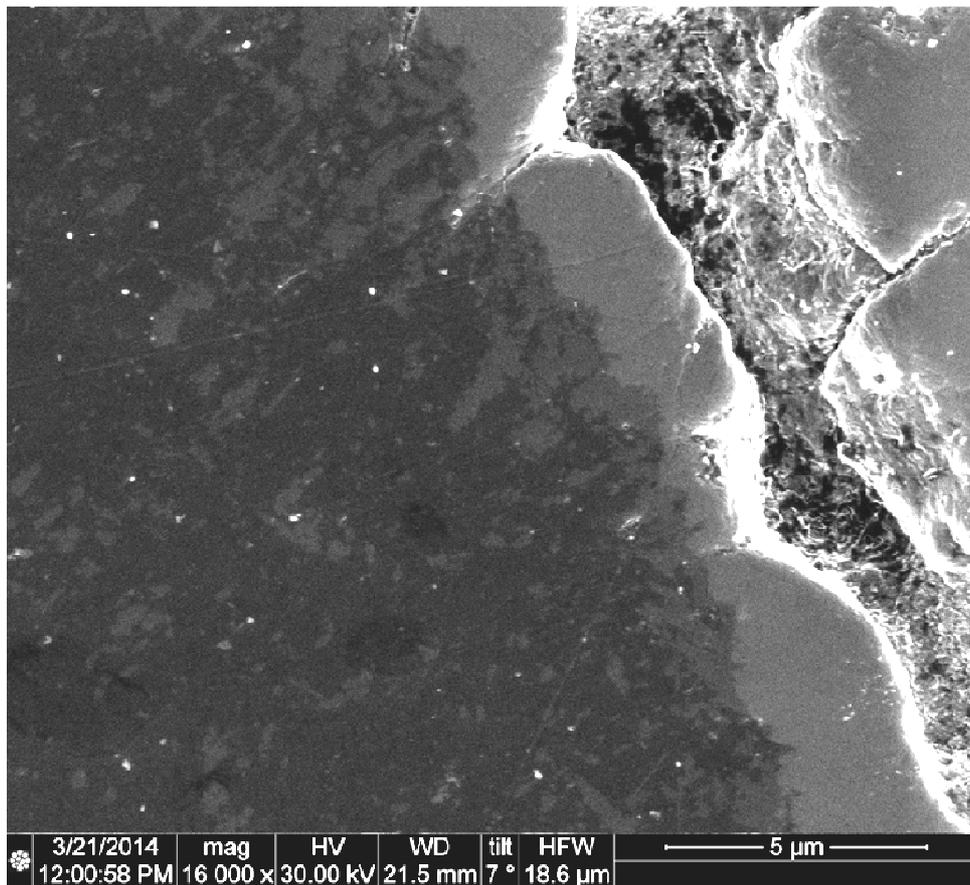


Figura 73. Micrografia, obtida por MEV/FIB, mostrando a presença de boreto, pequenas regiões claras, no interior do grão de Ti.

A partir da micrografia da figura 74, parece haver caminhos preferenciais de infiltração do boro, ao longo dos quais são formadas pequenas regiões de boreto, que acabam revelando uma subdivisão da partícula original.

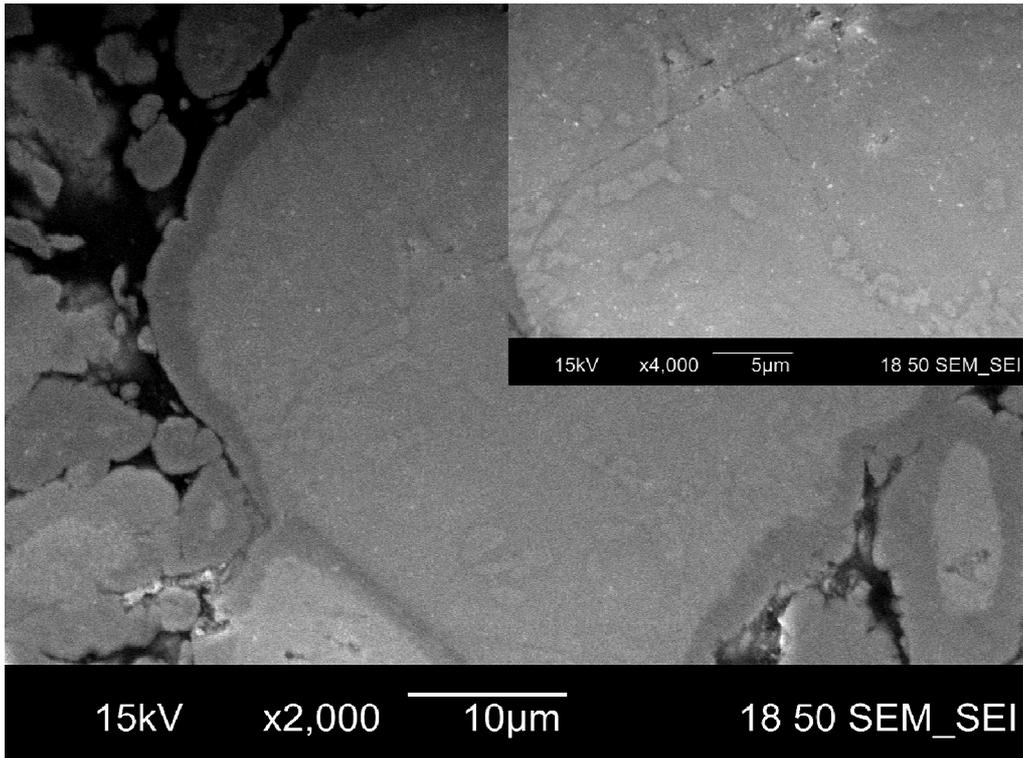


Figura 74. Micrografias, obtidas por MEV/FIB mostrando a distribuição de TiB no interior do grão de Ti.

Então, para uma melhor avaliação da região do interior do grão de Ti, foi preparada uma amostra para microscopia eletrônica de transmissão, através de corte com um feixe de íons focalizados (FIB), como mostrado na figura 75.

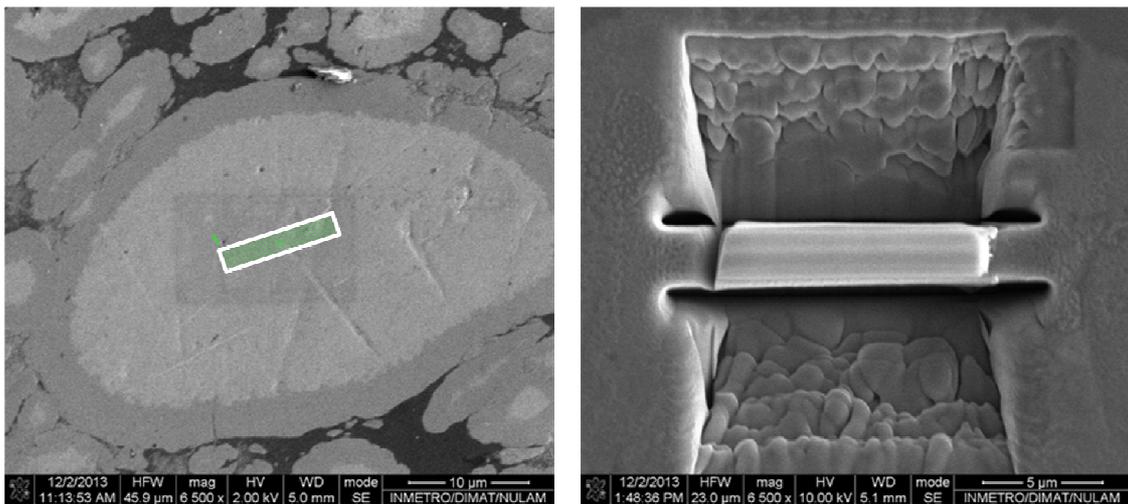


Figure 75. Micrografias mostrando o corte feito com um FIB no grão de Ti (G) com 66% at. de B processado a 7,7 GPa/1000 °C/15 min.

Nessa amostra, foi identificada uma fase cristalina cujo padrão de difração corresponde à fase α Ti. Essa fase, além de apresentar sub-grãos nanométricos (tipicamente menores que 10 nm), possui regiões com uma alta concentração de defeitos (figura 76).

Os padrões de difração foram obtidos através da análise por FFT (Fast Fourier Transform) para as duas regiões distintas: uma região com alta concentração de defeitos (quadro vermelho da figura 76) e outra região da amostra (quadro azul da figura 76), confirmou a presença predominante de defeitos do tipo falhas de empilhamento na região de maior concentração de defeitos. Isso também é ilustrado pelas imagens de alta resolução mostradas na figura 77.

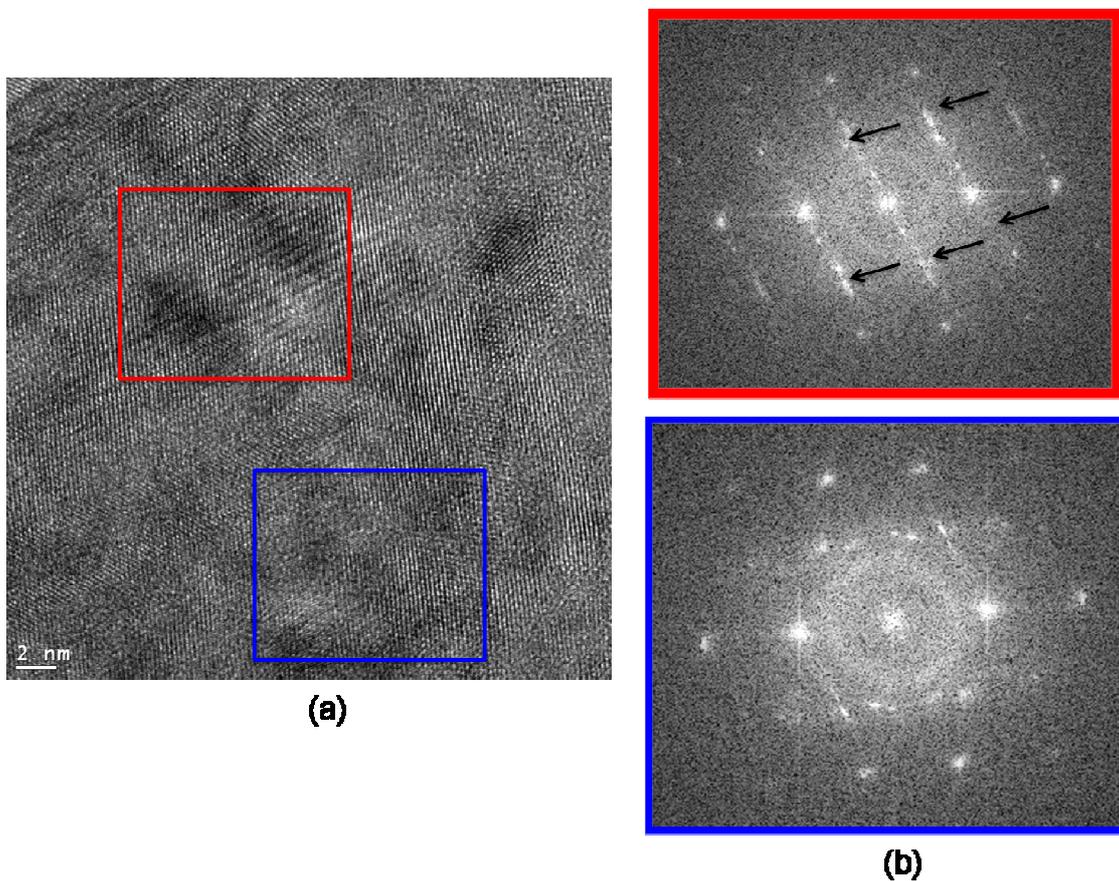


Figura 76. Micrografias, obtidas por MET no modo de alta resolução (HRTEM), (a) indicando regiões da fase α Ti com diferentes concentrações de defeitos e (b) apresenta os padrões de difração obtidos por FFT.

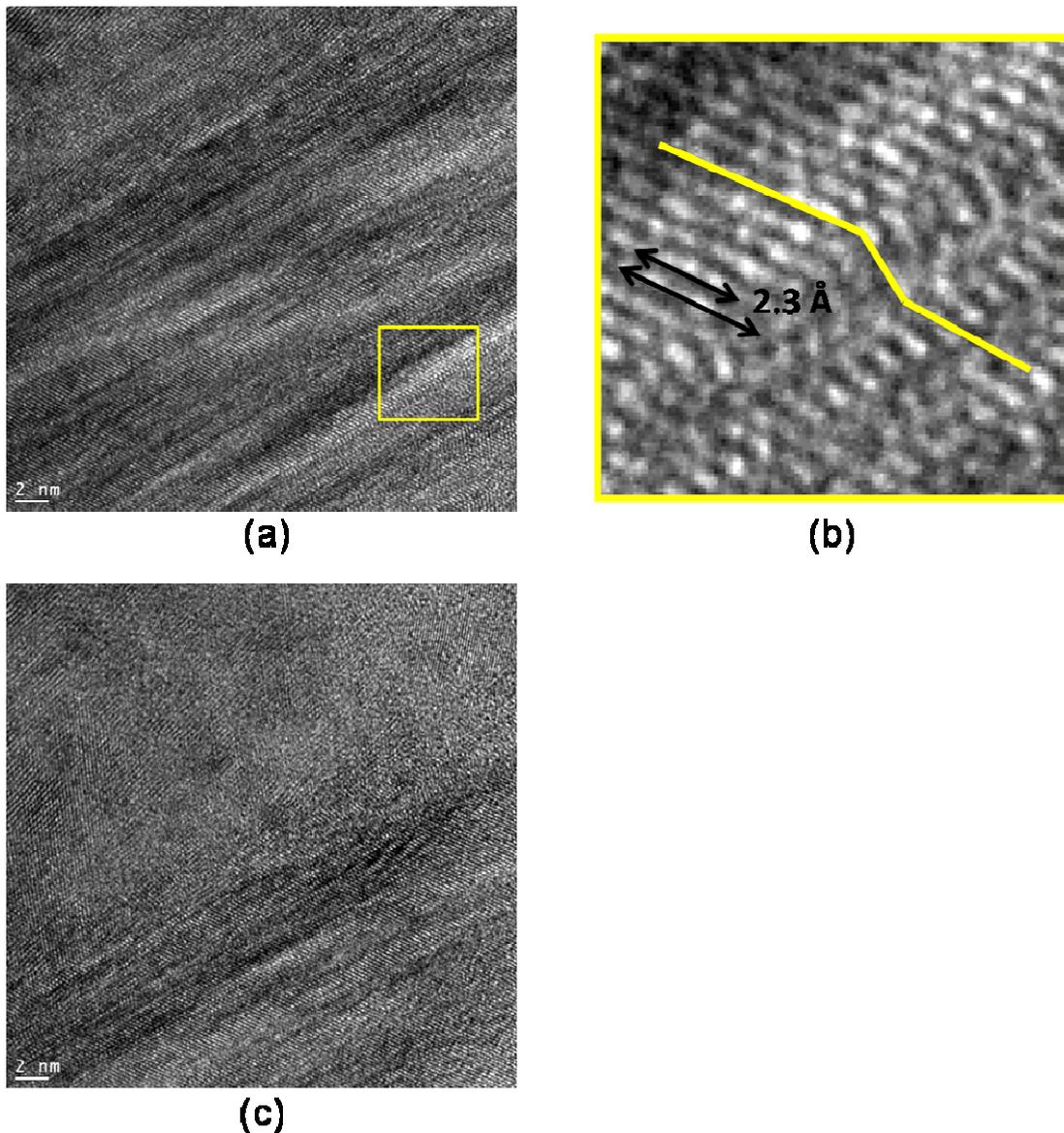


Figura 77. Micrografias, obtidas por MET no modo de alta resolução (HRTEM), de (a) uma região com alta concentração de defeitos, identificando (b) falhas de empilhamento e (c) detalhes da região de interface entre regiões com diferentes concentrações de defeitos.

Na análise por microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura (STEM), também se pode notar zonas com contraste diferente ao longo das regiões defeituosas (figura 78). Isso revela uma diferença de composição química, pois imagens de STEM são aproximadamente proporcionais a Z^2 , o que significa que regiões com elementos de maior Z aparecerão com a coloração mais clara.

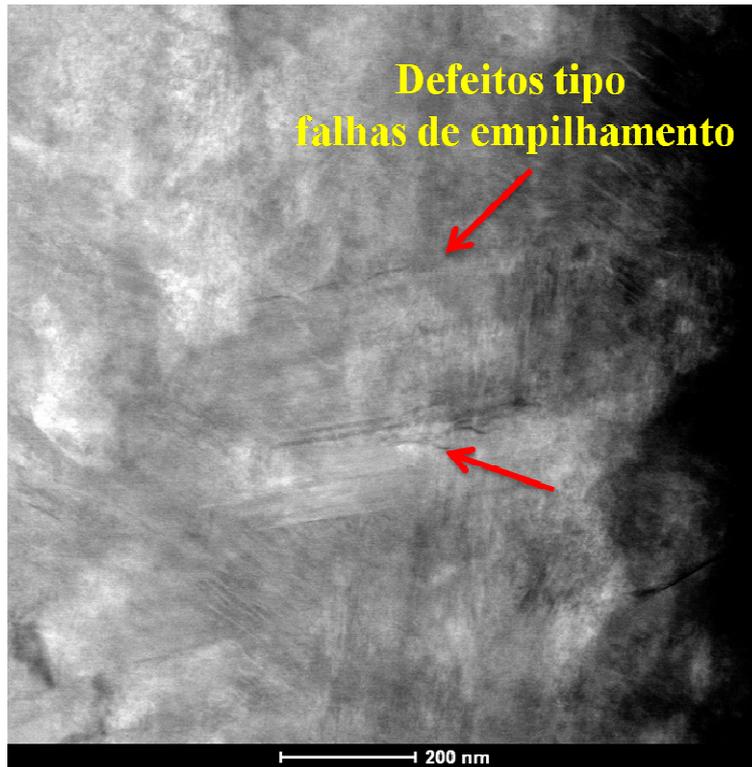


Figure 78. Micrografia de STEM da amostra de Ti (G) com 66% at. de B processada a 7,7 GPa/1000 °C/15 min.

Na região de maior concentração de defeitos (figura 79 (a)), também pode ser vista, através de mapeamentos da distribuição química de elementos (figura 79 (b) e (c)), uma concentração significativa de boro (~ 19 % at.), o que é consistente com a tonalidade mais escura comparada a de regiões menos defeituosas (figura 78). Isso mostra o papel dessas regiões no mecanismo através do qual o boro se difunde e se concentra nas regiões ainda não totalmente reagidas.

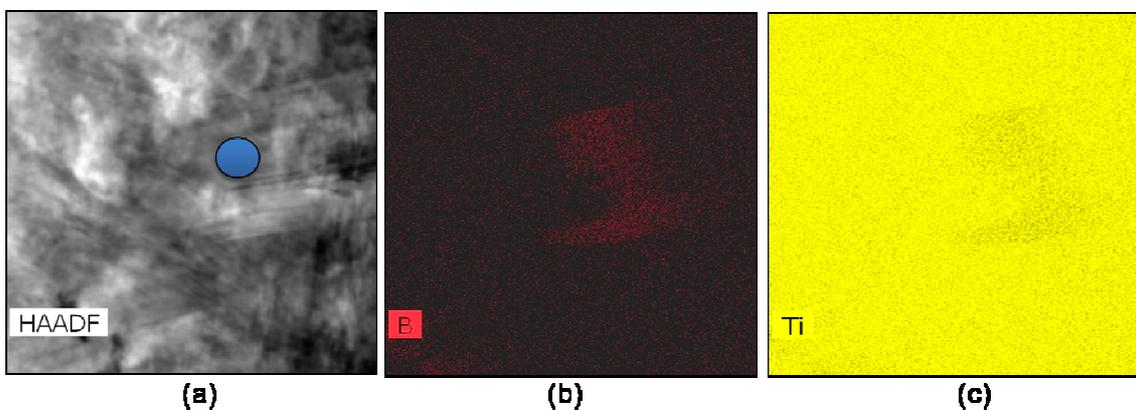


Figure 79. Micrografia (a) obtida por MET no modo varredura (STEM) da amostra de Ti (G) com 66% at. de B, onde (b) indica a distribuição de boro e (c) a distribuição de Ti.

É importante salientar que, mesmo nas regiões com menor concentração de defeitos, a fase metálica de titânio é constituída por pequenos domínios ou sub-grãos nanométricos (figura 76 anterior e figura 80 a seguir). Isso explica a não observação de picos de difração cristalinos por DRX, correspondentes à região do interior do grão de titânio parcialmente reagido na amostra produzida com pó grosso Ti (G) com adição de 66% at, de B, processada a 7,7 GPa/1000 °C (G15C11000).

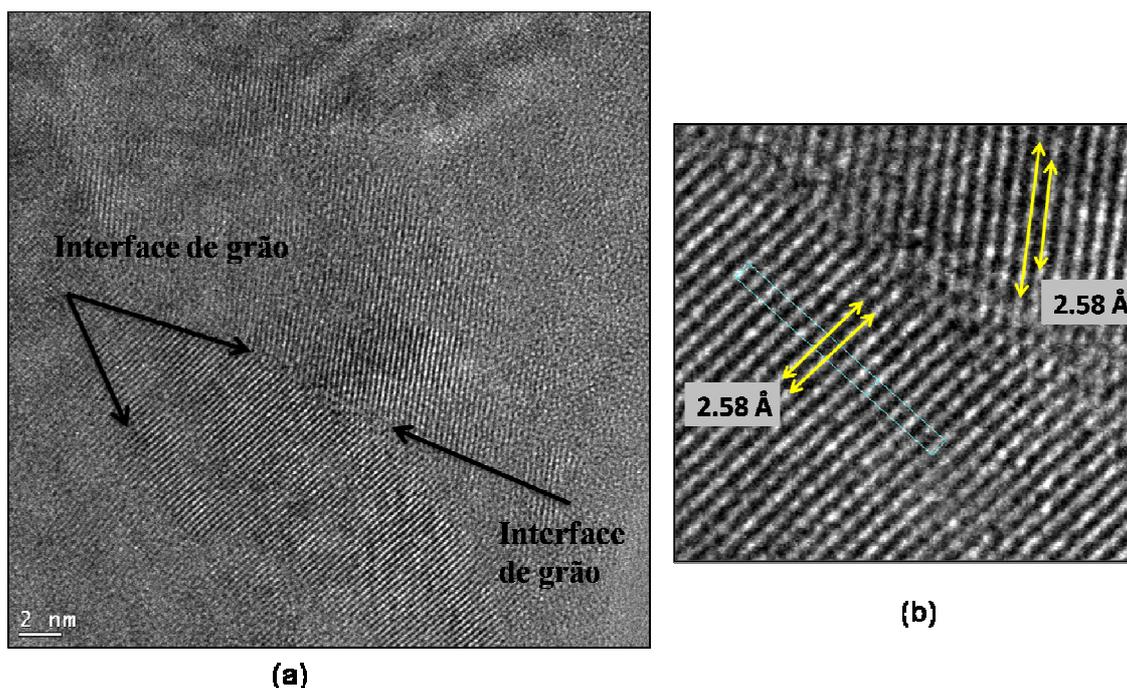


Figure 80. Micrografias, obtidas por MET no modo de alta resolução (HRTEM), mostrando (a) a formação de sub-grãos nanométricos de Ti (G) na amostra processada com boro e (b) uma fronteira entre estes sub-grãos.

Diferentemente do que foi feito para a amostra com adição de boro (66% at.), no caso das amostras de titânio (G) puro preparada para MET, não houve possibilidade de seleção de uma partícula específica do pó de partida, pois não era possível identificar os contornos de grão do compacto. Dessa forma foi preparada uma amostra, através de corte com um feixe de íons focalizados (FIB) como pode ser visto figura 81, de uma região aleatoriamente escolhida.

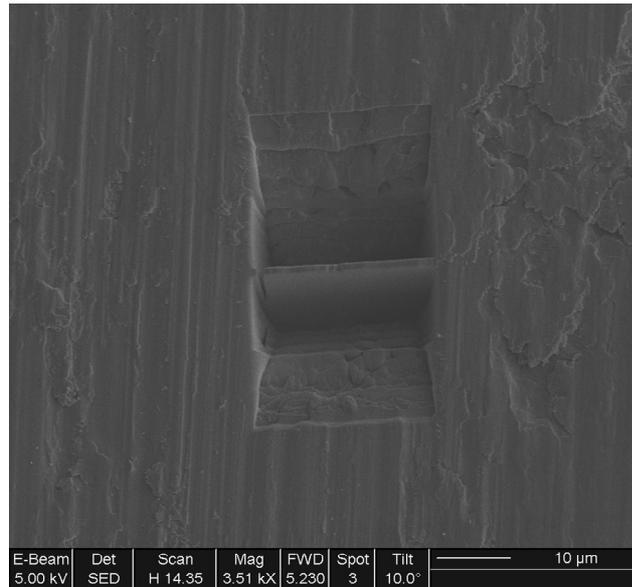


Figura 81: Micrografia obtida por MEV mostrando o corte feito com um FIB na amostra Ti (G) puro processado a 7,7 GPa/1000 °C/15 min.

Assim como para a amostra de titânio (G) produzida com adição de boro, a amostra de Ti (G) puro, processada nas mesmas condições (7,7 GPa/1000 °C), também apresentou regiões com concentração significativa de defeitos do tipo falhas de empilhamento, como mostrado pelas setas na figura 82(b).

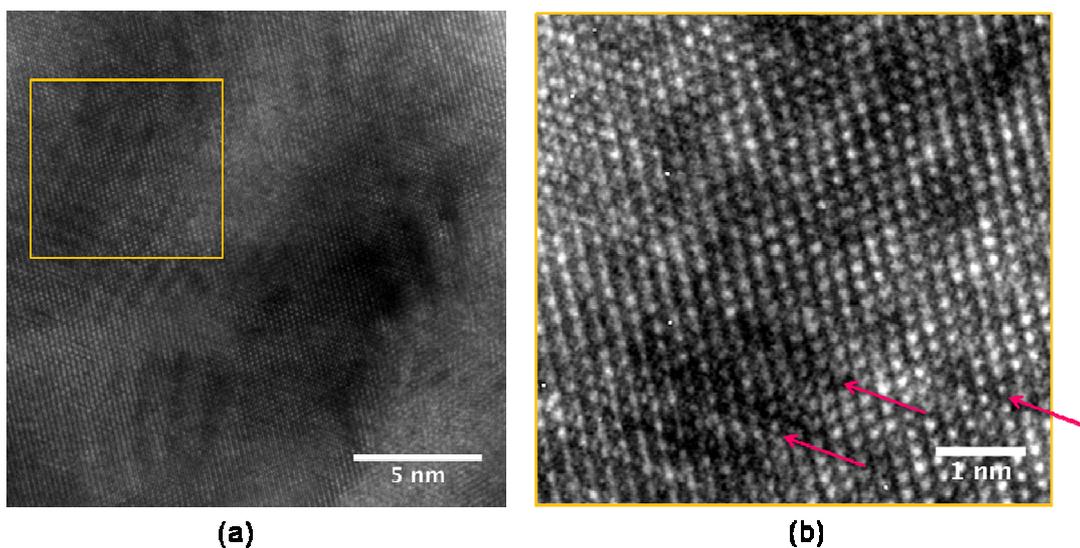


Figura 82. Micrografias, obtidas por MET no modo alta resolução (HRTEM), da amostra de Ti (G) puro processada a 7,7 GPa/1000 °C. (a) Vista mais geral mostrando a formação de regiões com diferentes concentrações de defeitos. (b) Detalhe de uma região com concentração significativa de defeitos do tipo falhas de empilhamento, indicados pelas setas.

Contudo, o grau de deformação observado foi distinto (figura 83). A amostra processada com adição de boro apresenta um grau de deformação maior em regiões mais extensivamente distribuídas ao longo da fase metálica, consistente com a não identificação da fase cristalina de Ti pelo DRX.

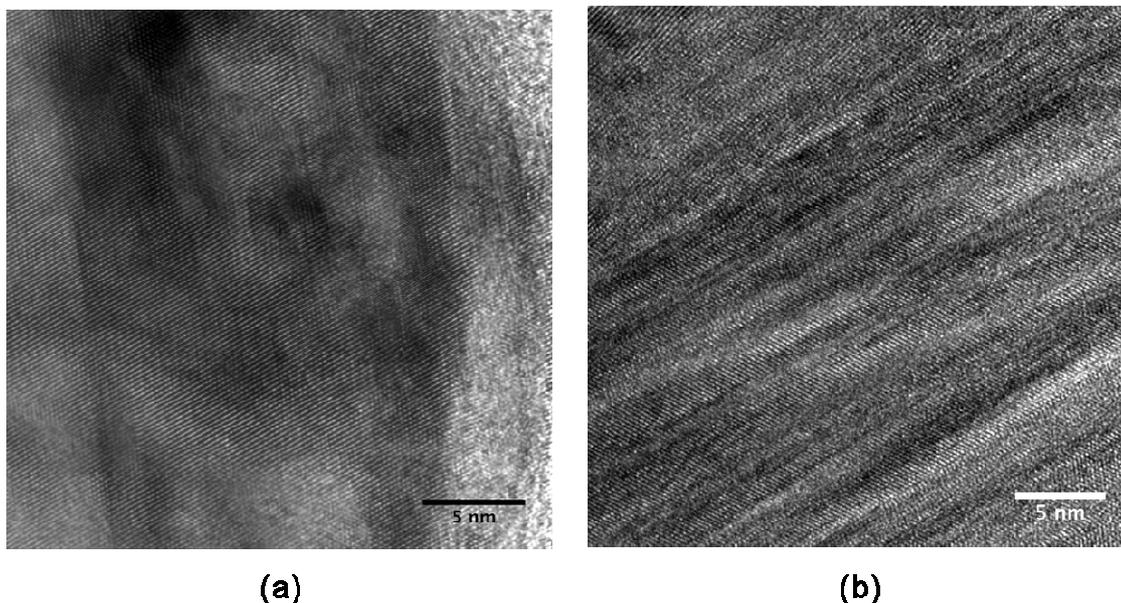


Figura 83. Micrografias, obtidas por MET no modo alta resolução (HRTEM), da amostra de Ti (G) puro (a) e da fase metálica da amostra produzida com 66% at. de B (b), ambas processadas a 7,7 GPa/1000 °C por 15 minutos.

A formação da fase α Ti com parâmetro de rede alterado foi observada para ambas as granulometrias de titânio e todas as condições de processamento em alta pressão e alta temperatura, associado ao grau de deformação induzida nas amostras. Além disso, nossos resultados mostraram que a presença de boro causa uma alteração ainda maior dos parâmetros de rede, não apenas em função do aumento da temperatura de processamento, mas também do aumento da concentração de boro na mistura de partida.

Isso é consistente com o que já foi observado para essa fase pela incorporação de elementos leves na matriz. Contudo, a alteração dos parâmetros de rede da fase α Ti em função da possível incorporação de boro na estrutura cristalina não é um efeito que já tenha sido referido na literatura e a solubilidade de boro em titânio à pressão atmosférica é bastante limitada (< 2% at.). Por outro lado, os resultados de Krishna *et.*

al. [39] reforçaram a interpretação que a expansão da rede que observamos é uma consequência da inserção de elementos leves na matriz de Ti.

No nosso caso, os difratogramas das amostras não apresentaram indícios da presença de óxidos nem de nitretos, apenas a presença de um hidreto no caso do pó de Ti (G). Então, foi realizada uma análise química para verificar a possível presença de elementos leves nas amostras preparadas para MET. Foram observadas quantidades de nitrogênio de até 6% at., em regiões bem isoladas, e de oxigênio de até 20% at.. A concentração de nitrogênio observada não seria suficiente para explicar o aumento observado dos parâmetros de rede da fase α Ti (seção 2.1.1.3.3). A concentração observada de oxigênio poderia gerar uma deformação da ordem daquela observada, porém a presença de elementos leves como N, O e H não seria suficiente para explicar os elevados valores de dureza obtidos, sem uma fragilização significativa.

O processamento de titânio e boro em alta pressão e altas temperaturas altera as condições de reação entre eles. Observamos que o processo não é explosivo (exotérmico) e que o boro se difunde no titânio através de caminhos preferenciais ao longo de defeitos.

Dessa forma, nossa interpretação é que as alterações observadas nos parâmetros de rede da fase α Ti são consequência de alterações no campo de tensões a que a fase metálica é submetida. Esse campo de tensões pode ser influenciado, não apenas pelas condições de processamento (que não usa um meio transmissor de pressão perfeitamente hidrostático), mas também pela presença de boro. O boro poderia contribuir para o grau de deformação de duas formas: pela sua incorporação na rede cristalina da fase metálica (alterando parâmetros de rede, constantes elásticas e mecanismos de deformação plástica), e/ou pela formação de boretos, do tipo TiB, na forma de precipitados duros dispersos ao longo de linhas de discordâncias e/ou contornos de sub-grãos da fase metálica.

As diferenças de aumento da razão c/a em função do tamanho de partícula do pó de Ti, além da alteração da reatividade pela diferença de área específica, podem estar relacionadas a mudanças nos campos de tensões e nas deformações geradas associadas aos mecanismos de transmissão de pressão para as partículas metálicas na presença de diferentes concentrações de boro e/ou à moagem prévia em moinho de alta energia.

Os valores de dureza obtidos estão relacionados com duas contribuições que podem atuar sinergicamente:

- a deformação estrutural, alta concentração de defeitos e a formação de sub-grãos ou domínios nanométricos na fase metálica, produzidas pelas grandes deformações associadas ao processamento em pressões ultra elevadas e eventual inserção de elementos leves;
- o reforço com uma fase dura nanométrica homogeneamente distribuída ao longo da matriz metálica de titânio, produzido pela formação de boretos em canais preferenciais de difusão ao longo de contornos de sub-grãos e regiões altamente defeituosas.

5. CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma metodologia de preparação, processamento em altas pressões e altas temperaturas e caracterização das amostras de titânio, bem como de misturas de titânio com adição de boro, que permitiu a reprodutibilidade dos resultados. Essa metodologia possibilitou a produção de compactos de titânio puro ou com boretos, com alta dureza, mas mantendo suas características dúcteis, através de uma rota inovadora, que envolve um passo único de processamento.

No caso das amostras de titânio puro (F ou G) processadas em alta pressão e alta temperatura, foram obtidos valores de dureza superiores aos que são referidos para α Ti produzidos por outras técnicas de deformação severa (SPD). Além disso, não foi observada nenhuma evidência de fragilização da fase metálica que pode ser produzida na forma de compactos (amostras *bulk*).

Compósitos de Ti com boretos com microestrutura fina e homogênea foram produzidos de maneira particular (na forma *bulk*), sendo o boreto distribuído homogeneamente na fase metálica. Quando da adição de boro ao pó de titânio, foram produzidos compósitos de titânio (Ti, TiB e/ou TiB₂) com dureza elevada. Essa dureza elevada, sem fragilização, foi associada não apenas ao reforço pela presença dos boretos, mas também pelo alto grau de deformação da fase metálica. Essa deformação, maior em função do aumento da temperatura de processamento e da concentração de boro na mistura de partida, foi interpretada como resultado de mudanças no campo de tensões aplicadas devido as condições de processamento e a presença de boro, seja pela formação de boretos e/ou por sua possível incorporação na estrutura cristalina da fase metálica.

Os compactos produzidos podem ter interesse em aplicações que exijam o uso de peças de dimensões reduzidas que combinem as características de alta dureza e tenacidade obtidas. Em particular, aplicações biomédicas, como implantes dentários, podem ser particularmente interessantes, uma vez que as características mecânicas obtidas foram conseguidas sem a adição de elementos de liga potencialmente tóxicos.

A confirmação dessa possibilidade é sugerida como um trabalho futuro envolvendo um estudo do efeito da temperatura sobre a estabilidade e as propriedades mecânicas das fases metálicas (α Ti) obtidas por processamento em alta pressão e alta temperatura, através da realização de medidas de análise térmica seguidas de

caracterização estrutural por difração de raios X e mecânica através de medidas de dureza Vickers.

Como continuidade deste trabalho, também seria interessante investigar a variação dos parâmetros de rede da fase α Ti após tratamentos térmicos em amostras de titânio com adição de 3% at. e de 30% at. de boro, sem a aplicação de altas pressões, em função do tempo de tratamento (15 min, 30 min...) até alcançar o equilíbrio termodinâmico, comparando os resultados obtidos com os deste trabalho.

Outra sugestão de trabalho futuro é um estudo do efeito da deformação mecânica das partículas de titânio e de uma possível incorporação por adsorção de elementos leves na superfície das mesmas, através de moagem de alta energia em atmosfera ambiente e, posteriormente, processamentos em alta pressão e alta temperatura.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Gao W, Li W, Zhou J, Hodgson PD. Thermodynamics approach to the hydrogen diffusion and phase transformation in titanium particles. *Journal of Alloys and Compounds* 2011;509:2523-9.
- [2] Morrison ML, Buchanan RA, Peker A, Liaw PK, Horton JA. Electrochemical behavior of a Ti-based bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007;353:2115-24.
- [3] Lu W, Zhang D, Zhang X, Wu R, Sakata T, Mori H. Microstructural characterization of TiB in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique. *Journal of Alloys and Compounds* 2001;327:240-7.
- [4] Mante FK, Baran GR, Lucas B. Nanoindentation studies of titanium single crystals. *Biomaterials* 1999;20:1051-5.
- [5] Todaka Y, Umemoto M, Yamazaki A, Sasaki J, Tsuchiya K. Effect of Strain Path in High-Pressure Torsion Process on Hardening in Commercial Purity Titanium. *MATERIALS TRANSACTIONS* 2008;49:47-53.
- [6] Zhilyaev AP, Langdon TG. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science* 2008;53:893-979.
- [7] Sasso M. Sinterização reativa no sistema Boro-Titânio em Alta Pressão. [Dissertação de Mestrado]. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/12541>; UFRGS; 2007.
- [8] Lutjering GW, J. C. Titanium. 2nd ed: Springer Berlin Heidelberg New York; 2007.
- [9] Askeland DRP, P. P. Ciência e engenharia de materiais. Cengage Learning Editions LTDA; 2008. p. 438-44.
- [10] Gaskell DR. Introduction to metallurgical thermodynamics. Gaskell. New York: [s.n.]; 1973.

- [11] Tonkov EY. High Pressure Phase transformations: A Handbook. Philadelphia: Gordon and Breach Science; 1992.
- [12] McQuillan MK. Phase Transformations in Titanium and its alloys. Metallurgical Reviews 1963;8:41-104.
- [13] Burgers WG. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. Physica 1934;1:561-86.
- [14] Newkirk JB, Geisler AH. Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium. Acta Metallurgica 1953;1:370-4.
- [15] Ogi H, Kai S, Ledbetter H, Tarumi R, Hirao M, Takashima K. Titanium's high-temperature elastic constants through the hcp–bcc phase transformation. Acta Materialia 2004;52:2075-80.
- [16] Vohra YK, Sikka SK, Vaidya SN, Chidambaram R. Impurity effects and reaction kinetics of the pressure-induced $\alpha \rightarrow \omega$ transformation in Ti. Journal of Physics and Chemistry of Solids 1977;38:1293-6.
- [17] Dammak H, Dunlop A, Lesueur D. Study of the irradiation-induced $\alpha \rightarrow \omega$ phase transformation in titanium: Kinetics and mechanism. Philosophical Magazine A 1999;79:147-66.
- [18] Trinkle DR, Bouchet J, Srinivasan SG, Albers RC, Wilkins JW, Hennig RG. Impurities block the α to ω martensitic transformation in titanium. Nature Materials 2005;4:129-33.
- [19] Errandonea D, Meng Y, Somayazulu M, Häusermann D. Pressure-induced transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress. Physica B: Condensed Matter 2005;355:116-25.
- [20] Todaka Y, Sasaki J, Moto T, Umemoto M. Bulk submicrocrystalline ω -Ti produced by high-pressure torsion straining. Scripta Materialia 2008;59:615-8.

- [21] Zhang J, Zhao Y, Hixson RS, Gray Iii GT, Wang L, Utsumi W, et al. Experimental constraints on the phase diagram of titanium metal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008;69:2559-63.
- [22] Gu G, Vohra YK, Brister KE. Phase transformation in titanium induced by laser heating at high pressure. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1994;31:167-71.
- [23] Vohra YK, Spencer PT. Novel γ -Phase of Titanium Metal at Megabar Pressures. *Physical Review Letters* 2001;86:3068-71.
- [24] Ahuja R, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Guillen JMO, Mattesini M, Johansson B, et al. Titanium metal at high pressure: Synchrotron experiments and *ab initio* calculations. *Physical Review B* 2004;69:184102.
- [25] Joshi KD, Jyoti G, Gupta SC, Sikka SK. Stability of γ and δ phases in Ti at high pressures. *Physical Review B* 2002;65:052106.
- [26] Poondla N, Srivatsan TS, Patnaik A, Petraroli M. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;486:162-7.
- [27] Murray JL, Liao PK, Spear KE. The B-Ti (Boron-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 1986;7:550-5.
- [28] Murray JL, Wriedt HA. The O-Ti (Oxygen-Titanium) system. *JPE* 1987;8:148-65.
- [29] San-Martin A, Manchester FD. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 1987;8:30-42.
- [30] Wriedt HA, Murray JL. The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 1987;8:378-88.
- [31] Bhosle V, Baburaj EG, Miranova M, Salama K. Dehydrogenation of TiH₂. *Materials Science and Engineering: A* 2003;356:190-9.
- [32] Domizzi G, Lупpo MI, Vigna G. Microstructural features of the hydrogenation process in Ti grade 2. *Journal of Alloys and Compounds* 2006;424:193-8.

- [33] Schwanke CM. Obtenção de Ti particulado pelo processo Hidretação-Dehidretação [Tese de Doutorado]: UFRGS; 2000.
- [34] Dobrovolsky VD, Ershova OG, Solonin YM. Mechanical alloys in the Ti–B–H system: Influence of dispersion and alloying by boron upon thermal stability of hydride phases. *Journal of Alloys and Compounds* 2011;509:614-9.
- [35] Nakamura K, Fukai Y. High-pressure studies of high-concentration phases of the Ti–H system. *Journal of Alloys and Compounds* 1995;231:46-50.
- [36] Selva Vennila R, Durygin A, Merlini M, Wang Z, Saxena SK. Phase stability of TiH₂ under high pressure and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:6667-71.
- [37] Wasz ML, Brotzen FR, McLellan RB, Griffin AJ. Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium. *International Materials Reviews* 1996;41:1-12.
- [38] Cerreta E, Gray GT, Lawson AC, Morris CE, Hixson RS, Rigg PA. The Influence of Interstitial Oxygen on the Alpha to Omega Phase Transition in Titanium and Zirconium. *AIP Conference Proceedings* 2006;845:1149-52.
- [39] Siva Rama Krishna D, Brama YL, Sun Y. Thick rutile layer on titanium for tribological applications. *Tribology International* 2007;40:329-34.
- [40] Malinov S, Sha W, Guo Z, Tang CC, Long AE. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. *Materials Characterization* 2002;48:279-95.
- [41] Lubas M, Sitarz M, Jasinski JJ, Jelen P, Klita L, Podsiad P, et al. Fabrication and characterization of oxygen – Diffused titanium using spectroscopy method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014;133:883-6.
- [42] Bars JP, David D, Etchessahar E, Debuigne J. Titanium α - nitrogen solid solution formed by high temperature nitriding: diffusion of nitrogen, hardness, and crystallographic parameters. *MTA* 1983;14:1537-43.

- [43] Ma X, Li C, Du Z, Zhang W. Thermodynamic assessment of the Ti–B system. *Journal of Alloys and Compounds* 2004;370:149-58.
- [44] Ogden HRJ, R. I. Titanium-Boron Alloys. *Trans AIME* 1951;191:335-6.
- [45] Palty AE, Nielsen JP. *Titanium-nitrogen and Titanium-boron Systems*: New York University; 1954.
- [46] Rudy E, Windisch S, LAB. A-GCSCMR. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-boron-carbon-silicon Systems. Part II. Ternary Systems. Volume XIII. Phase Diagrams of the Systems Ti-B-C, Zr-B-C, and Hf-B-C: Defense Technical Information Center; 1966.
- [47] Munro RG. Material Properties of Titanium Diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 2000;105:709-20.
- [48] Kao YL, Tu GC, Huang CA, Liu TT. A study on the hardness variation of α - and β -pure titanium with different grain sizes. *Materials Science and Engineering: A* 2005;398:93-8.
- [49] Ting C-C, Chen S-Y, Liu D-M. Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti films. *Thin Solid Films* 2002;402:290-5.
- [50] Williams JC. *Titanium: Alloying*.:5086-9.
- [51] Banerjee D, Williams JC. Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Materialia* 2013;61:844-79.
- [52] Wang CT, Gao N, Gee MG, Wood RJK, Langdon TG. Effect of grain size on the micro-tribological behavior of pure titanium processed by high-pressure torsion. *Wear* 2012;280–281:28-35.
- [53] Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A* 1998;243:231-6.

- [54] Lopes ESN, Cremasco A, Afonso CRM, Caram R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys. *Materials Characterization* 2011;62:673-80.
- [55] Oak J-J, Inoue A. Attempt to develop Ti-based amorphous alloys for biomaterials. *Materials Science and Engineering: A* 2007;449–451:220-4.
- [56] Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials* 2003;4:445-54.
- [57] Bermingham MJ, McDonald SD, Nogita K, St. John DH, Dargusch MS. Effects of boron on microstructure in cast titanium alloys. *Scripta Materialia* 2008;59:538-41.
- [58] Ravi Chandran KS, Miracle D. Titanium-boron alloys and composites: Processing, properties, and applications. *JOM* 2004;56:32-3.
- [59] Liu Z, Welsch G. Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys. *MTA* 1988;19:527-42.
- [60] Zabler S. Interstitial Oxygen diffusion hardening — A practical route for the surface protection of titanium. *Materials Characterization* 2011;62:1205-13.
- [61] Valiev RZ, Langdon TG. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science* 2006;51:881-981.
- [62] Tsuji N, Saito Y, Lee SH, Minamino Y. ARB (Accumulative Roll-Bonding) and other new Techniques to Produce Bulk Ultrafine Grained Materials. *Advanced Engineering Materials* 2003;5:338-44.
- [63] Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science* 2000;45:103-89.
- [64] Valiev R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nat Mater* 2004;3:511-6.

- [65] Stolyarov VV, Zhu YT, Lowe TC, Islamgaliev RK, Valiev RZ. Processing nanocrystalline Ti and its nanocomposites from micrometer-sized Ti powder using high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A* 2000;282:78-85.
- [66] Xu C, Horita Z, Langdon T. Evaluating the influence of pressure and torsional strain on processing by high-pressure torsion. *J Mater Sci* 2008;43:7286-92.
- [67] Edalati K, Daio T, Arita M, Lee S, Horita Z, Togo A, et al. High-pressure torsion of titanium at cryogenic and room temperatures: Grain size effect on allotropic phase transformations. *Acta Materialia* 2014;68:207-13.
- [68] Edalati K, Matsubara E, Horita Z. Processing Pure Ti by High-Pressure Torsion in Wide Ranges of Pressures and Strain. *Metallurgical and Materials Transactions A-physical Metallurgy and Materials Science* 2009;40:2079-86.
- [69] Xu W, Edwards DP, Wu X, Stoica M, Calin M, Kühn U, et al. Promoting nano/ultrafine-duplex structure via accelerated α precipitation in a β -type titanium alloy severely deformed by high-pressure torsion. *Scripta Materialia* 2013;68:67-70.
- [70] Sergueeva AV, Stolyarov VV, Valiev RZ, Mukherjee AK. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure. *Scripta Materialia* 2001;45:747-52.
- [71] Wang C, Fox A, Langdon T. Microstructural evolution in ultrafine-grained titanium processed by high-pressure torsion under different pressures. *J Mater Sci* 2014;49:6558-64.
- [72] Nie M, Wang C, Qu M, Gao N, Wharton J, Langdon T. The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion. *J Mater Sci* 2014;49:2824-31.
- [73] Ouchi C, Iizumi H, Mitao S. Effects of ultra-high purification and addition of interstitial elements on properties of pure titanium and titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A* 1998;243:186-95.
- [74] Ghazisaeidi M, Trinkle DR. Interaction of oxygen interstitials with lattice faults in Ti. *Acta Materialia* 2014;76:82-6.

- [75] Sun BL, S.; Imai, H.; Umeda, J.; Kondoh, K. Oxygen solid solution strengthening pure titanium powder materials. *Transactions of JWRI* 2012;41:59-64.
- [76] Rampin I, Brunelli K, Dabalà M, Magrini M. Effect of diffusion of Ni and B on the microstructure and hardness of Ti Cp. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;481:246-53.
- [77] Sahay SS, Ravichandran KS, Atri R, Chen B, Rubin J. Evolution of microstructure and phases in in situ processed Ti–TiB composites containing high volume fractions of TiB whiskers. *Journal of Materials Research* 1999;14:4214-23.
- [78] Shen X, Zhang Z, Wei S, Wang F, Lee S. Microstructures and mechanical properties of the in situ TiB–Ti metal–matrix composites synthesized by spark plasma sintering process. *Journal of Alloys and Compounds* 2011;509:7692-6.
- [79] Chaudhari R, Bauri R. Reaction mechanism, microstructure and properties of Ti–TiB insitu composite processed by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A* 2013;587:161-7.
- [80] Borkar T, Nag S, Ren Y, Tiley J, Banerjee R. Reactive spark plasma sintering (SPS) of nitride reinforced titanium alloy composites. *Journal of Alloys and Compounds* 2014;617:933-45.
- [81] Hill D, Banerjee R, Huber D, Tiley J, Fraser HL. Formation of equiaxed alpha in TiB reinforced Ti alloy composites. *Scripta Materialia* 2005;52:387-92.
- [82] Sun S, Wang M, Wang L, Qin J, Lu W, Zhang D. The influences of trace TiB and TiC on microstructure refinement and mechanical properties of in situ synthesized Ti matrix composite. *Composites Part B: Engineering* 2012;43:3334-7.
- [83] Feng H, Jia D, Zhou Y. Spark plasma sintering reaction synthesized TiB reinforced titanium matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2005;36:558-63.
- [84] Gorsse S, Chaminade JP, Le Petitcorps Y. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1998;29:1229-34.

- [85] Feng H, Meng Q, Zhou Y, Jia D. Spark plasma sintering of functionally graded material in the Ti–TiB₂–B system. *Materials Science and Engineering: A* 2005;397:92-7.
- [86] Kawabata K, Sato E, Kuribayashi K. Observation of weakened and strengthened creep behavior in Ti/TiB(w) composites at high temperatures. *Materials Science and Engineering: A* 2004;387–389:623-7.
- [87] Yamamoto T, Otsuki A, Ishihara K, Shingu PH. Synthesis of near net shape high density TiB/Ti composite. *Materials Science and Engineering: A* 1997;239–240:647-51.
- [88] Morsi K, Patel VV, Naraghi S, Garay JE. Processing of titanium–titanium boride dual matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology* 2008;196:236-42.
- [89] Li DX, Ping DH, Lu YX, Ye HQ. Characterization of the microstructure in TiB-whisker reinforced Ti alloy matrix composite. *Materials Letters* 1993;16:322-6.
- [90] Meng Q, Feng H, Chen G, Yu R, Jia D, Zhou Y. Defects formation of the in situ reaction synthesized TiB whiskers. *Journal of Crystal Growth* 2009;311:1612-5.
- [91] Edalati K, Iwaoka H, Horita Z, Konno M, Sato T. Unusual hardening in Ti/Al₂O₃ nanocomposites produced by high-pressure torsion followed by annealing. *Materials Science and Engineering: A* 2011;529:435-41.
- [92] Soares SRS. Sinterização de TiB₂ em altas pressões [Tese de Doutorado]: UFRGS; 2003.
- [93] Chervin JP, J. La Pression: un outil pour les sciences. Paris: CNRS ed.; 2003.
- [94] Fischer RB. What are the, combined effects of temperature and very high pressure on metals? *Journal of Metals* 1966;September:700-2.
- [95] Conference on Very High P, Bundy FP, Hibbard WR, Strong HM, United S, Wright Air Development D, et al. Progress in very high pressure research; proceedings of an international conference. New York: Wiley.

- [96] Williams PD, Hawn DD. Aqueous Dispersion and Slip Casting of Boron Carbide Powder: Effect of pH and Oxygen Content. *Journal of the American Ceramic Society* 1991;74:1614-8.
- [97] Turatti AM. Sinterização de Carbetto de Boro com alta resistência ao desgaste [Dissertação de mestrado]. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18428>: UFRGS; 2009.
- [98] Villanueva AEL. Produção de novos materiais carbonáceos por Altas Pressões [Dissertação de mestrado]. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3788>: UFRGS; 2003.
- [99] Cullity BD. *Element of X-Ray Diffraction*. 2nd ed. New York: The Addison-Wesley Publising Company, Inc.; 1977.
- [100] Klug HPA, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*. New York: John Wiley & Sons; 1976.
- [101] Manual de usuário do programa Fullprof. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>.
- [102] Kinast EJ. Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf. [Dissertação de mestrado]. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/77765>: UFRGS; 2000.
- [103] Zapatta MJM. Estudo estrutural e avaliação da citotoxicidade de uma hidroxiapatita dopada com silício preparados por reação mecano-química. [Dissertação de mestrado]: Universidade Federal de Alagoas; 2012.
- [104] Young RA. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press Inc.; 1993.
- [105] Williams D, Carter CB. *The Transmission Electron Microscope*. *Transmission Electron Microscopy*: Springer US; 1996. p. 3-17.
- [106] Dedavid BAG, C. I. Machado, G. . *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EdiPUCRS; 2007.

7. Anexo 1

Distribuição cumulativa dos valores de dureza (G30C1850)

Uma amostra processada a 7,7 GPa, a 850 °C durante 30 minutos, produzida a partir de uma mistura de Ti (G) com 66% atômico de B, foi utilizada para investigar a distribuição cumulativa dos valores de dureza obtidos pela aplicação cargas de 50 e 200 gf por 15 segundos no interior dos grãos de titânio. A figura mostra imagens de impressões de dureza Vickers obtidas com essas cargas na região avaliada.

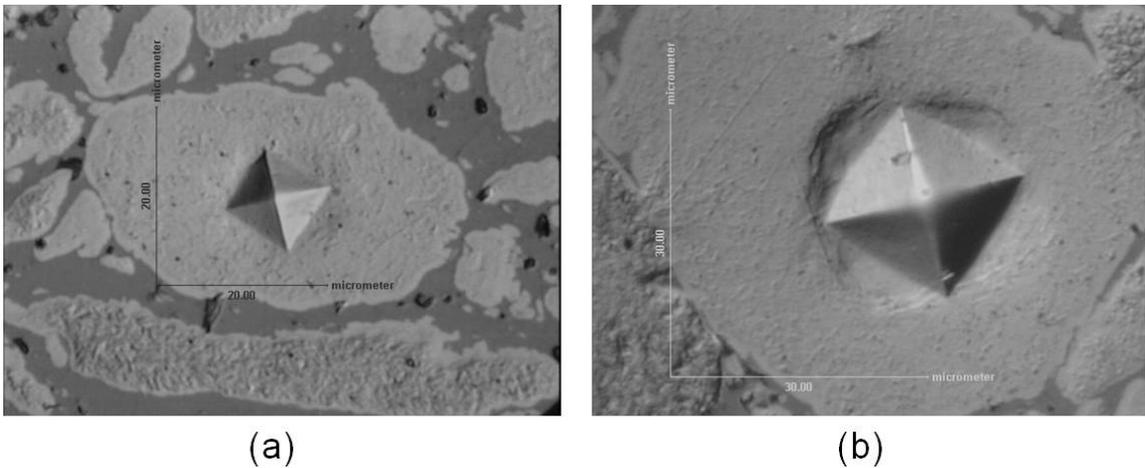


Figura 55: Imagens das impressões de dureza obtidas com (a) 50 gf e (b) 200 gf durante 15 segundos na amostra G30C1850.

Uma comparação entre as distribuições cumulativas dos valores de dureza para as duas cargas aplicadas é apresentada na figura abaixo.

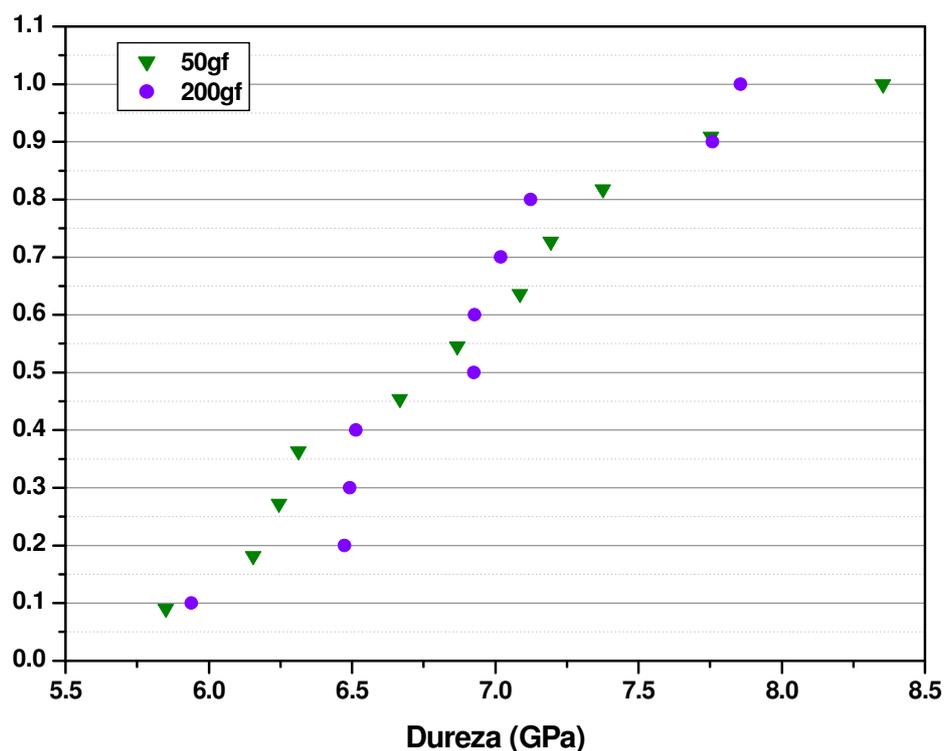


Figura 56: Distribuição cumulativa dos valores de dureza no interior dos grãos de Ti para indentações nas amostras G30C1 processada a 850 °C/30 minutos.

Os resultados obtidos indicam uma distribuição de frequência do tipo monomodal com valores médios de dureza muito próximos, indicando que os valores obtidos nessa região independem da carga aplicada.

Essa investigação também foi realizada para o conjunto de amostras processadas nas mesmas condições, em diferentes temperaturas e os resultados obtidos foram muito similares.

Uma avaliação da profundidade de penetração das impressões de dureza usando cargas de 50 gf no interior dos grãos de titânio foi feita e um valor de aproximadamente 1,5 μm foi obtido. Isso revelou que grãos de titânio deveriam ser escolhidos com um tamanho mínimo de 15 μm de profundidade para que não houvesse influência da fase em que este estava imerso (boro e/ou boretos).