



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu VIA
SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO**

ALEXANDRE CANDIDO SOARES

ALEGRE, ES

2020

Alexandre Candido Soares

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu VIA
SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Márcia Giardinieri de Azevedo

ALEGRE, ES
DEZEMBRO DE 2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

C217p Candido Soares, Alexandre, 1994-
Produção e caracterização de ligas de Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu via Sinterização por Plasma Pulsado / Alexandre Candido Soares. - 2020.
89 f. : il.

Orientador: Michel Picanço Oliveira.
Coorientadora: Márcia Giardinieri de Azevedo.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Sinterização. 2. Compostos de Nióbio. 3. Metalurgia Física. I. Picanço Oliveira, Michel. II. Giardinieri de Azevedo, Márcia. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

Alexandre Candido Soares

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu VIA
SINTERIZAÇÃO POR PLASMA PULSADO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Defendido em 18 de dezembro de 2020.

Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.^a Dr.^a Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.^a Dr.^a Márcia Giardinieri de Azevedo
Universidade Estadual do Norte Fluminense

Prof.^a Dr.^a Bárbara Ferreira de Oliveira
Instituto Superior de Ensino do Censa



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MICHEL PICANCO OLIVEIRA - SIAPE 2423456
Departamento de Ciências Florestais e da Madeira - DCFM/CCA
Em 25/01/2021 às 20:57

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/127056?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
DAMARIS GUIMARAES - SIAPE 2306518
Departamento de Engenharia Rural - DER/CCA
Em 26/01/2021 às 13:57

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/127383?tipoArquivo=O>

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus** e minha **Família** por me conceder a vida e a oportunidade de concretizar mais essa etapa.

Ao meu orientador e professor **Michel Picanço** pelos conselhos, ensinamentos e amizade.

A minha coorientadora **Márcia Giardinieri de Azevedo**, pelas considerações e apoio no meu projeto e na parte experimental na UENF.

Aos técnicos **Flaviane Mendonça Ambrozim** e **Pedro Henrique Fonseca Rabelo**, pela paciência nos laboratórios, e dedicação no suporte nas análises de Difração de Raios X e TGA nos LEQ's (Laboratórios da Engenharia Química), UFES, Alegre.

Ao técnico **Renan Da Silva Guimarães** pelo suporte na utilização do SPS no LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados), UENF.

Ao técnico **Sílvio Mendes**, pelo suporte na metalografia.

A mestranda **Yara Daniel Ribeiro**, por todas as correções e considerações em minha pesquisa.

A **CNPQ/CAPES** pelo apoio a pesquisa.

A **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração** (CBMM) pelo apoio cedendo o nióbio para o projeto.

A empresa **MULTICEL** por ceder o Ti-6Al-4V e o cobre para o projeto.

RESUMO

Soares, Alexandre Candido. **Produção e caracterização de ligas de Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu via Sinterização por Plasma Pulsado**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Michel Picanço Oliveira. Coorientador(es): Márcia Giardinieri de Azevedo.

A utilização de ligas a base de nióbio (Nb) vem ganhando destaque devido à combinação de seu alto ponto de fusão e baixas densidades, quando comparado com outros metais refratários, demonstrando grande potencial para aplicações em ambientes de elevada temperatura. Com isso o presente estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar uma liga de Nb-W-Ti6Al4V-Cu resistente a altas temperaturas. A liga teve três composições diferentes, variando a quantidade de tungstênio (W) em 5, 10 e 15%. A quantidade de Ti6Al4V foi fixada em 15% e a de cobre (Cu) em 1%. As misturas foram homogeneizadas por 2 horas em moinho de alta energia. Para a caracterização dos pós de partida e das misturas foi utilizada a técnica de difração de raios X (DR-X), validando sua pureza. Todas as composições foram sinterizadas via sinterização por plasma pulsado (SPS). Para isso, foi utilizada pressão axial de 30 MPa e as temperaturas de 1400 e 1500°C, realizados em triplicata. Para analisar o efeito da pré-compactação, foi realizado para todas as composições, uma prensagem dos corpos de prova com uma pressão de 150 MPa por 1 minuto e, em seguida, sinterizados a 1500°C. A caracterização das amostras sinterizadas foi realizada utilizando o DR-X, identificando as fases (Nb,W), β Ti, Nb, AlTi₃, TiO₂, TiC e α Ti. Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi estudada as microestruturas e homogeneização dos elementos, que apresentaram uma matriz composta por (Nb,W) com ilhas compostas basicamente pela liga de titânio Ti6Al4V dispersadas por toda a matriz. As densificações alcançadas no estudo variaram entre 93 e 97,5%, ocorrendo uma melhora com o aumento da quantidade de tungstênio na composição. No ensaio de dureza, as ligas apresentaram valores entre 600 e 750 HV, muito maiores quando comparados com ligas de composição similar. Por fim, no ensaio de oxidação, as composições com 5 e 10% de W exibiram um comportamento linear nas horas iniciais do estudo, característico de ligas sem camada de óxido protetora, mudando para um comportamento parabólico,

característico de ligas com camada protetora. No caso da M3, o comportamento parabólico foi observado desde o início do ensaio. As ligas mais resistentes à oxidação para o M1 e M2 exibiram respectivamente, uma taxa de oxidação linear de $0,98 \times 10^{-8}$ e $1,08 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ e taxa parabólica de $2,32 \times 10^{-11}$ e $3,74 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. No caso de M3, a taxa parabólica foi de $4,01 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Pode-se concluir que o presente estudo produziu uma liga Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu com alta densificação e elevada dureza, quando comparado com ligas similares. Além disso, pode-se afirmar que as composições inovadoras do presente estudo são potencialmente resistentes à altas temperaturas devido a seus baixos coeficientes de oxidação.

Palavras-Chaves: DR-X, pré-compactação, altas temperaturas, densificação.

ABSTRACT

SOARES, Alexandre Candido. **Production and characterization of Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu alloys by Pulsed Plasma Sintering**. 2020. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Co-adviser(s):

The use of niobium (Nb) based alloys has been gaining prominence due to the combination of its high melting point and low densities, demonstrating great potential for applications in high temperature environments. Thus, this study aimed to develop and characterize a high temperature resistant Nb-W-Ti6Al4V-Cu alloy. The alloy has three different compositions, varying the amount of tungsten (W) by 5, 10 and 15%. The amount of Ti6Al4V will be fixed at 15% and of copper (Cu) at 1%. The mixtures were homogenized for 2 hours in a high-energy mill. For the starting powders and mixtures characterization with X-ray diffraction technique (X-RD) was used, validating its purity. All compositions were sintered via spark plasma sintering (SPS). For this, axial pressure of 30 MPa and temperatures of 1400 and 1500°C were used, performed in triplicate. In order to analyze the effect of pre-compaction, for all compositions, a pressing of the specimens was carried out with a pressure of 150 MPa for 1 minute, and then sintered at 1500°C. The characterization of the sintered samples was performed using X-RD, identifying the phases (Nb, W), β Ti, Nb, AlTi₃, TiO₂, TiC, and α Ti. Scanning electron microscopy (SEM) studied the microstructures and homogenization of the elements, which presented a matrix composed of (Nb, W) with dispersing islands composed basically of the titanium alloy Ti6Al4V. The densifications achieved in the study varied between 93 and 97.5%, with an improvement with the increase in the amount of tungsten in the composition. In the hardness test, the alloys showed values between 600 and 750 HV, much higher when compared with alloys of similar composition. Finally, in the oxidation test, compositions with 5 and 10% W exhibited a linear behavior in the initial hours of the study, characteristic of alloys without a protective oxide layer, changing to a parabolic behavior, characteristic of alloys with a protective layer. In the case of M3, parabolic behavior was observed since the beginning of the test. The most oxidation resistant alloys for M1 and M2 exhibited, respectively, a linear oxidation rate of 0.98×10^{-8} and $1.08 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ and parabolic rate of 2.32×10^{-11} and $3.74 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. In the

case of M3, the parabolic rate was $4.01 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. It's concluded that the present study produced an Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu alloy with high densification and high hardness, when compared with similar alloys. In addition, it can be said that the innovative compositions of the present study are potentially resistant to high temperatures due to their low oxidation coefficients.

Keywords: XRD, pre-compaction, high temperatures, densification.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo principal	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.	Sinterização	5
3.1.1.	<i>Aspectos gerais sobre sinterização</i>	5
3.1.2.	<i>Sinterização por plasma pulsado</i>	8
3.2.	O nióbio e suas ligas	10
3.3.	Sistema Nb-W-Ti	12
3.3.1.	<i>Nióbio-Tungstênio</i>	12
3.3.2.	<i>Nióbio-Titânio</i>	14
3.3.3.	<i>Tungstênio-Titânio</i>	16
3.4	Considerações finais	17
4	METODOLOGIA	19
4.1	Determinação da composição e mistura dos pós	19
4.2	Caracterização dos pós de partida e das misturas	20
4.3	Sinterização	21
4.4	Caracterização dos corpos de prova sinterizados	23
4.4.1	Ensaio de densificação	23
4.4.2	Preparação metalográfica	24
4.4.3	Difração de raios-X (DR-X)	24
4.4.4	MEV e EDS	24
4.4.5	Ensaio de dureza	24
4.4.6	Análise de oxidação isotérmica	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Análise dos pós de partida e misturas	27
5.2	Caracterização dos corpos de prova sinterizados	30
5.2.1	Análise DR-X dos sinterizados	30
5.2.2	Análise microestrutural e da homogeneização por MEV e EDS	34
5.2.3	Densidades dos corpos de prova sinterizados	41
5.2.4	Análise da sinterabilidade das ligas pela técnica de SPS	45
5.3	Dureza	47
5.4	Teste de oxidação isotérmica	51
6	CONCLUSÃO	65
7	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da utilização do nióbio (Nb) tem como finalidade a fabricação de aços de alta resistência aplicados principalmente na indústria de construção civil (LIU *et al.*, 2020a; ZENG *et al.*, 2020). Porém, a utilização de ligas à base de Nb está aumentando pronunciadamente, devido à combinação do seu alto ponto de fusão e baixa densidade, que dentre todos os metais refratários com pontos de fusão superiores a 2000°C, as ligas de nióbio apresentam as menores densidades (NARESH *et al.*, 2019), demonstrando assim seu grande potencial principalmente para aplicações em ambientes extremos, superando as temperaturas de trabalho de ligas já utilizadas, como as superligas à base de níquel (Ni) (AFONSO *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2017b; SHI *et al.*, 2020). As principais utilizações das ligas à base de Nb são na indústria aeroespacial, na fabricação de turbinas e componentes de motores, além de ser aplicado em supercondutores e implantes médicos (GUO *et al.*, 2017b; LIU *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2020).

Com pretensão de melhorar as propriedades das ligas de nióbio, tem-se a possibilidade de se combinar com diversos elementos (SENKOV *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2020). A adição de tungstênio (W), por exemplo, que devido ao seu alto ponto de fusão, promove um aumento na temperatura de trabalho da liga e aprimora algumas propriedades mecânicas, como tensão de escoamento em elevadas temperaturas (LI; JIANG; ZHANG, 2012; SENKOV *et al.*, 2019). Além disso, outro ponto interessante da utilização desse elemento na liga de nióbio é no fato de ocorrer apenas a formação de solução sólida substitucional ilimitada/completa entre esses metais, não ocorrendo o surgimento de fases indesejáveis (CHEN *et al.*, 2017).

Um problema comum em ligas à base de nióbio é sua extrema oxidação quando exposto a elevadas temperaturas (LI *et al.*, 2020a). Contudo, elementos de liga podem ser adicionados para contornar esse problema como, por exemplo, o silício (Si) ou titânio (Ti) (LI, Qijun *et al.*, 2020; LI, Yang *et al.*, 2017). No caso do Ti, que é um metal extensamente utilizado em ligas de nióbio, sua adição promove uma expressiva melhora na resistência à oxidação a altas temperaturas para liga, pois esse elemento reage preferencialmente com o oxigênio, frente ao nióbio, propriedade de suma importância para aplicações aeroespaciais (LI, Qijun *et al.*, 2020; LI, Yang *et al.*, 2017). Segundo estudos, também ocorre a melhoria na

tenacidade à fratura e ductilidade do material, principalmente em temperatura ambiente (FANG; GUO; QIAO, 2020; GAO *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2020).

Além da composição, a técnica e os parâmetros de fabricação se destacam como fatores de suma importância nas propriedades finais dos materiais (MANIÈRE *et al.*, 2020). A técnica de sinterização por plasma pulsado (SPS) que tem se destacado por seus rápidos ciclos de fabricação, altas taxas de aquecimento e resfriamento quando comparado com as técnicas convencionais, possibilitando a fabricação de materiais com grãos finos e de alta densificação, promovendo materiais com propriedades superiores, como elevada dureza (KGOETE; POPOOLA; FAYOMI, 2019; RAHMANI *et al.*, 2020). Trabalhos utilizando essa técnica em ligas de alto ponto de fusão demonstraram que é possível obter densificações dos corpos de prova sinterizados superiores a 99%, além de promover um eficiente controle no crescimento dos grãos e desenvolver excelentes propriedades mecânicas nas ligas (FEI *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2020; LIU; FU; SHA, 2013; ZHANG; LIU; SHA, 2018).

Como demonstrado, além das excelentes propriedades que podem ser alcançadas com o nióbio, o Brasil destaca-se por possuir a maior reserva mundial deste elemento (80,2%) e também ser seu maior produtor (MOHAMAD *et al.*, 2019; SILVEIRA; RESENDE, 2020). Visto isso, pesquisas para aumentar a aplicação das ligas à base de nióbio são de suma importância, tanto para a tecnologia mundial, visto seu potencial, quanto para a economia do nosso país, pois com o surgimento de novas indústrias voltadas para a fabricação desses novos materiais, tem-se por consequência a geração de mais empregos.

Com tudo isso, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar ligas compostas por Nb-W-(Ti6Al4V)-Cu sinterizada via plasma pulsado, visando um material com alta resistência à oxidação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

A presente pesquisa tem como objetivo principal o desenvolvimento de ligas à base de nióbio, contendo tungstênio, Ti6Al4V e cobre via sinterização por plasma pulsado (SPS).

2.2 Objetivos específicos

- Sinterizar ligas com diferentes composições em diferentes temperaturas e relacionar as suas propriedades aos parâmetros de sinterização.
- Caracterizar os pós de partida, as misturas e os corpos de prova sinterizados.
- Caracterização microestrutural e das formações de fases de todas as ligas estudadas.
- Avaliar efeito da pré-compactação dos corpos de prova na sinterização por SPS.
- Avaliar a cinética de oxidação a 1100°C das ligas sinterizadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sinterização

O conjunto de técnicas de sinterização consiste basicamente em processos de ligação, densificação e/ou recristalização de pós-compactados, cerâmicos ou metálicos, por meio de pressão e/ou aquecimento por determinado tempo. Como a produção de materiais de alto desempenho cresce a cada ano, os estudos das técnicas e dos fenômenos que ocorrem nos processos de fabricação tornaram-se cruciais, visto que a partir disso, tem-se a possibilidade de se obter materiais de características únicas e com os mais diferentes formatos (VAKIFAHMETOGLU; KARACASULU, 2020).

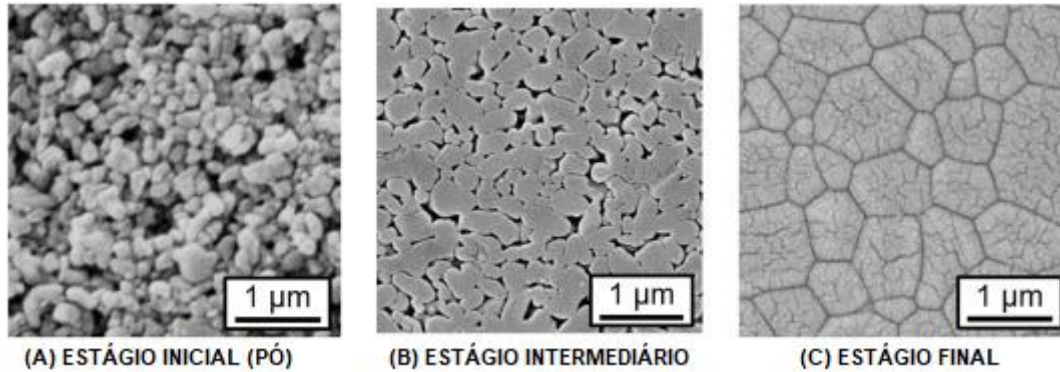
3.1.1. Aspectos gerais sobre sinterização

A sinterização é um processo acionado pelo transporte de massa entre as partículas de pó em contato, sob condições apropriadas de temperatura, pressão e ambiente. O objetivo geral da sinterização é produzir corpos densos a partir de corpos verdes frágeis, com o controle dos tamanhos dos grãos, da densidade, distribuição das fases e controle dos poros (BORDIA; KANG; OLEVSKY, 2017; KANG, 2005).

O principal fenômeno que ocorre na sinterização são os processos difusionais, tendo como força motriz a minimização da energia livre proveniente do agrupamento das partículas (VAKIFAHMETOGLU; KARACASULU, 2020). A sinterização convencional ocorre geralmente em duas formas básicas: por fase sólida e por fase líquida (KANG, 2005; VAKIFAHMETOGLU; KARACASULU, 2020).

A sinterização por fase sólida, apresentada na Figura 1, ocorre quando as temperaturas do processo não causam a formação de líquido no sistema, ou seja, é inferior ao ponto de fusão de cada um dos elementos e compostos que compõe a liga (HÖTZER *et al.*, 2019).

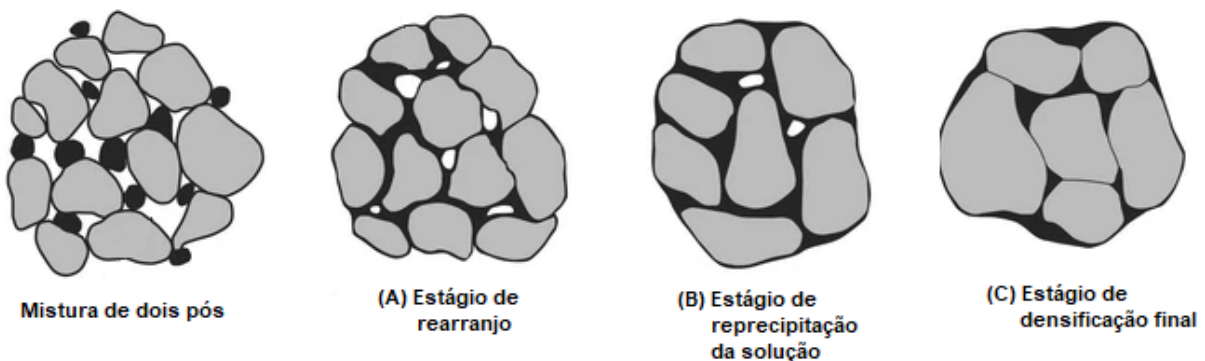
Figura 1 - Estágio da sinterização em fase sólida. Fonte: (HÖTZER *et al.*, 2019). Adaptada.



Nesse processo, ao passo que ocorre o aquecimento, as partículas em contato, pó misturado, começam a se unir, em função do fluxo de massa proveniente do contato entre as superfícies (evaporação-condensação), mostrado na Figura 1a. Em função da difusão entre as partículas, ocorre a formação do pescoço, nomeado como estágio intermediário, como observado na Figura 1b. Por fim, no estágio final ocorre o isolamento dos poros nos contornos de grãos, podendo ocorrer à eliminação dessa porosidade por processos difusionais, como mostrado na Figura 1c (HÖTZER *et al.*, 2019; KANG, 2005; LUO, 2008).

Na sinterização por fase líquida, o processo atinge a temperatura de fusão de algum componente da liga ou passa por um ponto eutético, formando assim uma fase líquida no sistema. Esse processo passa por estágios sucessivos, sendo eles, o rearranjo, reprecipitação da solução e a densificação final, os quais podem ser observados na Figura 2 (BORDIA; KANG; OLEVSKY, 2017).

Figura 2 - Estágio da sinterização em fase líquida. Fonte: (GERMAN; SURI; PARK, 2009). Adaptada.



O rearranjo ocorre quando é formado líquido no sistema. Essa fase líquida se distribui e penetra pelas partículas sólidas, rearranjando-as para alcançar o empacotamento máximo (menor energia), mostrado na Figura 2a. Além disso, devido à solubilidade do sólido no líquido, pode ocorrer melhoras nas taxas de transporte responsáveis pela densificação do material. No estágio de reprecipitação da solução, mostrado na Figura 2b, os sólidos que se dissolvem na fase líquida precipitam nos sólidos maiores e são dissolvidos. Esse processo permite que os grãos maiores cresçam à custa dos grãos menores. No último estágio, a densificação final se dá pela eliminação da porosidade, ocorrendo o crescimento do pescoço entre as partes sólidas em contato, aniquilando os poros e contraindo a estrutura, como pode ser observado na Figura 2c (BORDIA; KANG; OLEVSKY, 2017; GERMAN; SURI; PARK, 2009; KANG, 2005).

Além dos mecanismos da sinterização, os dois parâmetros de grande importância nesse processo são a temperatura e pressão (GUILLARD *et al.*, 2007). No caso da temperatura, seu acréscimo favorece os mecanismos de difusão e cinética que promovem o crescimento de grãos, mistura das composições e transformação de fases. Outros fatores, como densificação e melhora das propriedades mecânicas também estão relacionados com o aumento da temperatura de sinterização (MORAVEC *et al.*, 2019).

No caso da aplicação de pressão nos processos de sinterização, foi demonstrado que esse parâmetro exerce uma influência considerável nas propriedades mecânicas, como a dureza e na densidade. Outro fato importante é que com o aumento da pressão, se tem uma diminuição da temperatura de sinterização em virtude do maior contato superficial (empacotamento), que aprimora os mecanismos de difusão e possíveis deformações dos grãos (BALIMA *et al.*, 2018).

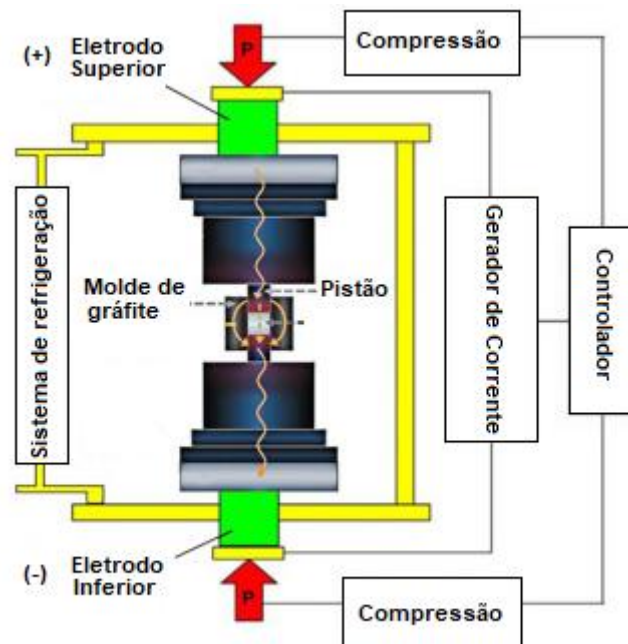
Após o conhecimento dos mecanismos de sinterização, é de suma importância definir a técnica aplicada para produzir o material de interesse. Nesse contexto, existem diversas técnicas de sinterização, como as tradicionais, exemplificadas pelos fornos resistivos e de pressão, e as técnicas avançadas, como a sinterização por plasma pulsado, por flash ou por micro-ondas (MANIÈRE *et al.*, 2020).

3.1.2. Sinterização por plasma pulsado

A sinterização por plasma pulsado (SPS) é uma técnica utilizada para produzir uma grande variedade de materiais novos e tradicionais, sendo eles condutores ou não condutores. Destacam-se nessa técnica as rápidas taxas de aquecimento e resfriamento, além de curtos tempos de espera e a possibilidade de obter materiais de alta densificação. Outro fato importante são as temperaturas baixas de sinterização, quando comparada com as técnicas tradicionais, e a não necessidade de pré-compactação dos pós (KGOETE; POPOOLA; FAYOMI, 2019; RAHMANI *et al.*, 2020).

A técnica de SPS consiste na aplicação de pressão uniaxial em uma matriz, normalmente de grafite reforçado, juntamente com pulsos de alta corrente (corrente contínua) e baixas tensões provenientes dos eletrodos que estão em contato direto com a matriz. Vale ressaltar que todo o sistema está dentro de uma câmara de vácuo, que por sua vez é resfriada por um sistema de água, com o objetivo de reduzir eficientemente a temperatura do forno, aumentando as taxas de resfriamento. O esquema de uma máquina SPS está representado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema simplificado de uma máquina de SPS. Fonte: (HU *et al.*, 2020). Adaptada.



As principais vantagens dessa técnica em relação às tradicionais incluem ampla faixa de temperatura de sinterização (300-2200°C) com controle preciso de

temperatura, taxa de aquecimento rápida (até $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de resfriamento de até $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (HU *et al.*, 2020; RAHMANI *et al.*, 2020). Além do fato da corrente elétrica fluir através dos pós na matriz, resultando em um rápido aumento de temperatura, em função da ocorrência do efeito Joule, e esse calor é gerado apenas dentro do sistema de pulsão e não na câmara do forno, aumentando a eficiência do processo. Também por causa das altas taxas de aquecimento, existe um aprimoramento nos mecanismos de transporte de massa e a inibição do crescimento de grão no estágio inicial da sinterização, resultando em efetivo controle desse parâmetro (DENG *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2020; KALE *et al.*, 2020).

Outras vantagens são as baixas temperaturas e tempos de sinterização. Essa diminuição da temperatura de sinterização ocorre por conta de mecanismos de difusão cineticamente mais rápidos presentes nessa técnica, como a difusão por evaporação-condensação e a difusão pelo contato de superfície. Essa diminuição de temperatura é aproximadamente de $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$ em relação aos métodos tradicionais de sinterização, o que facilita a consolidação de materiais de alto ponto de fusão (HU *et al.*, 2020; ORTALI *et al.*, 2018).

No caso dos baixos tempos de sinterização, na maioria dos processos industriais, 15 minutos são suficientes para obter os materiais na densidade e propriedades desejadas, com isso se tem maior produtividade e redução dos custos de processamento. Esses rápidos ciclos também podem impedir a ocorrência de reações prejudiciais ou transformações de fase, comuns nos métodos convencionais que podem demorar horas para sinterizar os materiais (DECKER; KRÜGER, 2017; HU *et al.*, 2020).

Outros fatos sobre o processo de SPS valem ser ressaltados, como as ocorrências de fenômenos físicos peculiares além do efeito de Joule, como o efeito de plasma ou faísca, de fusão local e o de eletro-migração. Esses efeitos podem ocorrer devido à estrutura do material no estágio inicial e intermediário da sinterização, que por sua vez são basicamente pós em contato, existindo vacâncias entre as partículas (DENG *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2019).

A ocorrência de faísca é o fenômeno mais notável, pois devido à alta corrente nos contatos entre as partículas ocorre à formação de arcos elétricos, elevando substancialmente a temperatura local, melhorando os processos difusionais e com isso promove a formação de pescoços pelo efeito da fusão local. No caso do efeito de eletro-migração, a alta corrente na área do pescoço promove um aumento

significativo da difusão atômica, resultando no crescimento desse pescoço (DENG *et al.*, 2019). Portanto, o efeito da passagem de corrente na estrutura dos materiais em pó desempenha um papel fundamental na rápida densificação na técnica de SPS.

Trabalhos utilizando a técnica de SPS para fabricar ligas refratárias contendo grande quantidade de nióbio são encontrados na literatura (FEI *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2020; LIU; FU; SHA, 2013; ZHANG; LIU; SHA, 2018). Essa técnica foi utilizada para produzir uma liga composta por 80% tungstênio e 20% nióbio, alcançando como resultado corpos de prova com tamanhos de grãos controlados e com apenas 0,1% de porosidade, ou seja, amostras com alta densidade (LUO *et al.*, 2018). Uma liga à base de Nb foi produzida via SPS, sinterizada a 1200°C por 5 minutos, obtendo corpos de prova com grãos ultrafinos e densidades superiores 99%, demonstrando grande potencial dessa técnica para a fabricação desse tipo de liga (KANG *et al.*, 2019). Provou-se também que a aplicação de pressão antes da utilização da SPS pode limitar mais ainda o crescimento de grãos melhorando as propriedades mecânicas (LIU *et al.*, 2020b; WAGNER *et al.*, 2019). Em relação a oxidação de ligas sinterizadas por SPS, Park *et al.* (2020), concluíram que a constante de taxa parabólica de oxidação (K_p) do lingote fundido foi $5,93 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, diminuindo para $2,31 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ no sinterizado via SPS, uma redução de mais de 60% na taxa de oxidação, demonstrando o potencial dessa técnica para materiais resistentes à oxidação.

3.2. O nióbio e suas ligas

O nióbio é um metal de cor cinza, pertence ao grupo de metais refratários, com boa resistência à corrosão, boa ductilidade à temperatura ambiente e densidade relativamente baixa ($8,57 \text{ g.cm}^{-3}$), quando comparada com seu grupo. Tem número atômico de 41, peso molar de 92.906 kg/mol, ponto de fusão de 2477°C, dureza de 80 HV e módulo de elasticidade de 103 GPa (ALVES; COUTINHO, 2015; PARK *et al.*, 2020).

O Nb possui apenas um isótopo estável com estrutura cristalina do tipo cúbico de corpo centrado (CCC). Sua alta resistência à corrosão é devido à formação de um filme de óxido em sua superfície. Em temperatura ambiente, não reage com hidrogênio, ar, água ou ácidos, com exceção do ácido fluorídrico. Por outro lado, sob

o efeito do aumento da temperatura, o Nb reage com a maioria dos não metálicos. (ALVES; COUTINHO, 2015; DE OLIVEIRA; DE SOUZA; LOPES-MORIYAMA, 2020) Seu alto ponto de fusão combinado com sua densidade relativamente baixa permite seu uso como componente de várias ligas, criando materiais resistentes à temperatura e de baixo peso, fator decisivo na indústria (AFONSO *et al.*, 2020)

O início da utilização industrial do nióbio se teve em 1933, quando foi aplicado como estabilizante de aços inoxidáveis contra a corrosão intergranular. Na década de 60, com os avanços nas pesquisas acerca desse elemento, pesquisas demonstraram que sua adição ao aço promove melhorias significativas na resistência desse material. Nas décadas seguintes, passou a ser utilizado em aplicações avançadas, com ênfase nos trabalhos em altas temperaturas (GUO *et al.*, 2017b).

Atualmente, a utilização do Nb aumenta de forma constante em diversos segmentos, por exemplo, fabricação de aços de alta resistência para a indústria automotiva, marítima e construção civil, que com a adição desse elemento se tem um aumento expressivo da resistência do aço, reduzindo os custos totais de projetos de estruturas (LIU *et al.*, 2020a; ZENG *et al.*, 2020). Sua utilização nas ligas também vem crescendo, principalmente para uso aeroespacial, turbinas e componentes de motores, além de aplicações como supercondutores (GUO *et al.*, 2017b; SHI *et al.*, 2020). Vale ressaltar a sua utilização em implantes médicos, devido a sua alta estabilidade e uma boa biocompatibilidade (LIU *et al.*, 2017).

Ainda a respeito do Nb, o Brasil destaca-se por possui a maior reserva mundial (80,2%) e também por ser o maior produtor desse metal, aproximadamente 88% de toda produção global, com a demanda aumentando a cada ano devido às suas diversas aplicações (MOHAMAD *et al.*, 2019; SILVEIRA; RESENDE, 2020). Vale ressaltar que o real potencial para aplicações do nióbio ainda não foi atingido, que seria a aplicação em larga escala do nióbio em ligas refratárias, pois sua maior utilização ainda é como elemento de liga (SILVEIRA; RESENDE, 2020). Com isso, devem ser estimuladas as pesquisas relacionadas a esse metal, visto seu grande potencial, principalmente para o Brasil.

Com todo esse destaque, pesquisas sobre as ligas à base de nióbio vêm aumentando nas últimas décadas, sendo combinadas com diversos elementos como o W, Mo, Ti, Si, Hf entre outros, para alcançar todas as propriedades desejadas no material final (SENKOV *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2020). Como exemplo, sabe-se que essas ligas podem atingir temperaturas superiores às superligas de níquel, sendo

então candidatos perfeito para aplicação estrutural em altas temperaturas (SHI *et al.*, 2020).

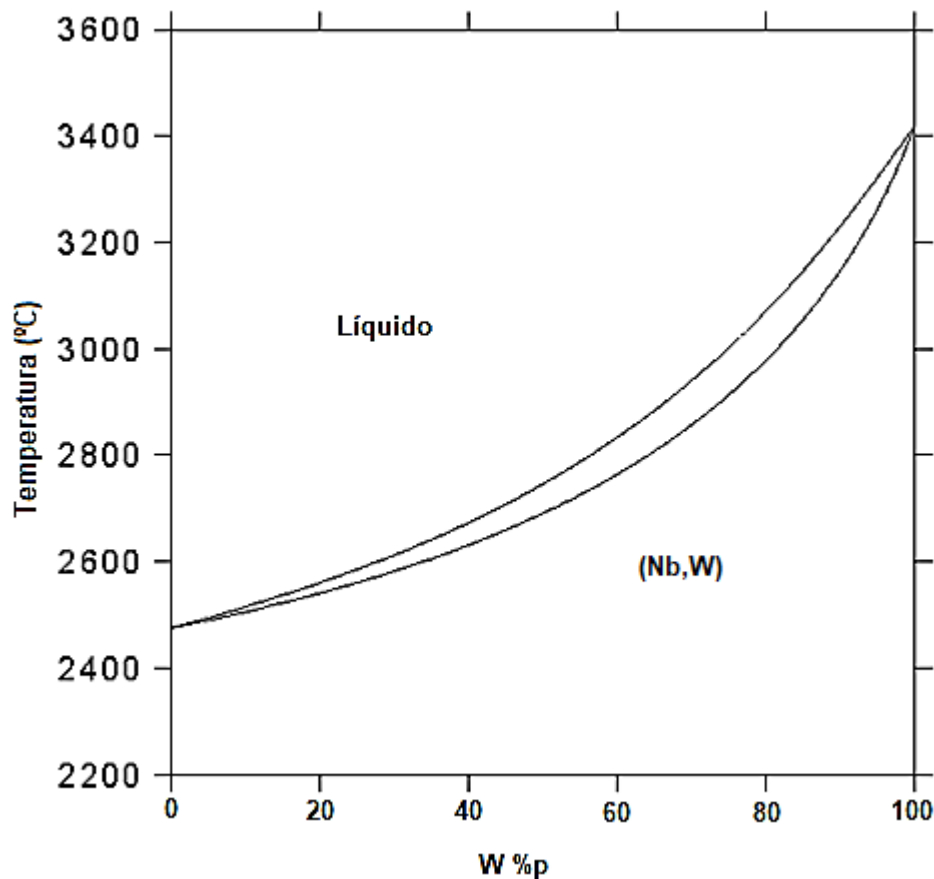
3.3. Sistema Nb-W-Ti

No presente estudo, as amostras sinterizadas são compostas por nióbio, tungstênio, uma liga comercial de titânio (Ti6Al4V) e cobre. O estudo da estabilidade termodinâmica dos elementos será realizado com o Nb, W e Ti, pois estes estão presentes em maiores quantidade na liga.

3.3.1. Nióbio-Tungstênio

O tungstênio é um metal que possui um elevado ponto de fusão (3693 K), boa resistência à oxidação e resistência de escoamento razoavelmente alta, cerca de 800 MPa (CHEN *et al.*, 2017; DAS *et al.*, 2014). As ligas de Nb-W demonstram ser uma promessa, visto que esses elementos formam um sistema isomorfo sem a formação de eutéticos ou intermetálicos, como mostrado no diagrama de fases na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de fase Nb-W. Fonte: ASM HANDBOOK (1992). Adaptada.



Diversos trabalhos utilizando W são encontrados na literatura atingindo excelentes propriedades para diversas aplicações como, por exemplo, na aplicação em reatores nucleares (DING *et al.*, 2014; GERMAN, 2015; PATRA *et al.*, 2017). No entanto, as aplicações desse metal são limitadas, devido a sua temperatura de transição dúctil frágil (200-500°C) e a formação de matrizes de baixa fusão, compostas principalmente por óxidos de tungstênio, deteriorando a integridade estrutural da liga (DAS *et al.*, 2014; JOHNSON, 2010).

No caso das ligas compostas por Nb-W, os óxidos formados pelo nióbio são mais estáveis que os de tungstênio, fornecendo uma proteção ao tungstênio pela preferência na formação de óxidos de nióbio. Essa proteção aumenta a estabilidade da liga em altas temperaturas, sendo possível aplicação em reatores elétricos, nucleares e veículos espaciais (CHEN *et al.*, 2017; DAS *et al.*, 2014; PATRA *et al.*, 2017). Além disso, como W possui um ponto de fusão mais alto que o Nb, sua adição à liga pode efetivamente aumentar sua temperatura de trabalho, e como ocorre apenas a formação de uma solução sólida entre o Nb e W existe um aprimoramento da resistência mecânica do material final (LI; JIANG; ZHANG, 2012).

Foram fabricadas ligas à base de Nb variando a quantidade de W entre 10, 20 e 30% em peso, concluindo que ocorreu um aumento significativo na resistência à oxidação em função do aumento da quantidade de tungstênio, que pelo teste de oxidação realizado a 1300°C por 4 horas, tendo um aumento de massa das amostras de 100 e 160 mg.cm⁻² para 30 e 10% de W. No caso da flexão do material, se teve um resultado de 458 MPa com 10%, aumentando para 596 MPa com 30% de W (LI; JIANG; ZHANG, 2012). Outros autores investigaram a oxidação de ligas W-Nb, variando o Nb em 5, 10 e 15% à 1000°C por 15 horas (DAS *et al.*, 2014). Concluíram que o aumento de nióbio está intimamente ligado com a diminuição da oxidação da liga, pois formam óxidos de nióbio preferencialmente, sendo esse óxido mais estável quando comparado com o de tungstênio. Com isso, os óxidos de nióbio protegem os outros metais da liga da oxidação.

3.3.2. Nióbio-Titânio

Como já foi citado, a liga de Ti utilizada no presente estudo é a Ti-6Al-4V, conhecida como titânio de grau 5, sendo essa uma das ligas comerciais mais utilizadas desse elemento, principalmente na indústria aeroespacial (AVELAR-BATISTA WILSON *et al.*, 2014; BOLZONI; RUIZ-NAVAS; GORDO, 2017; WEINMANN *et al.*, 2018). Entretanto, as propriedades das ligas à base desse elemento em ambientes de alta temperatura são limitadas, devido à oxidação dos elementos e o seu baixo ponto de fusão (DAI *et al.*, 2016, 2020).

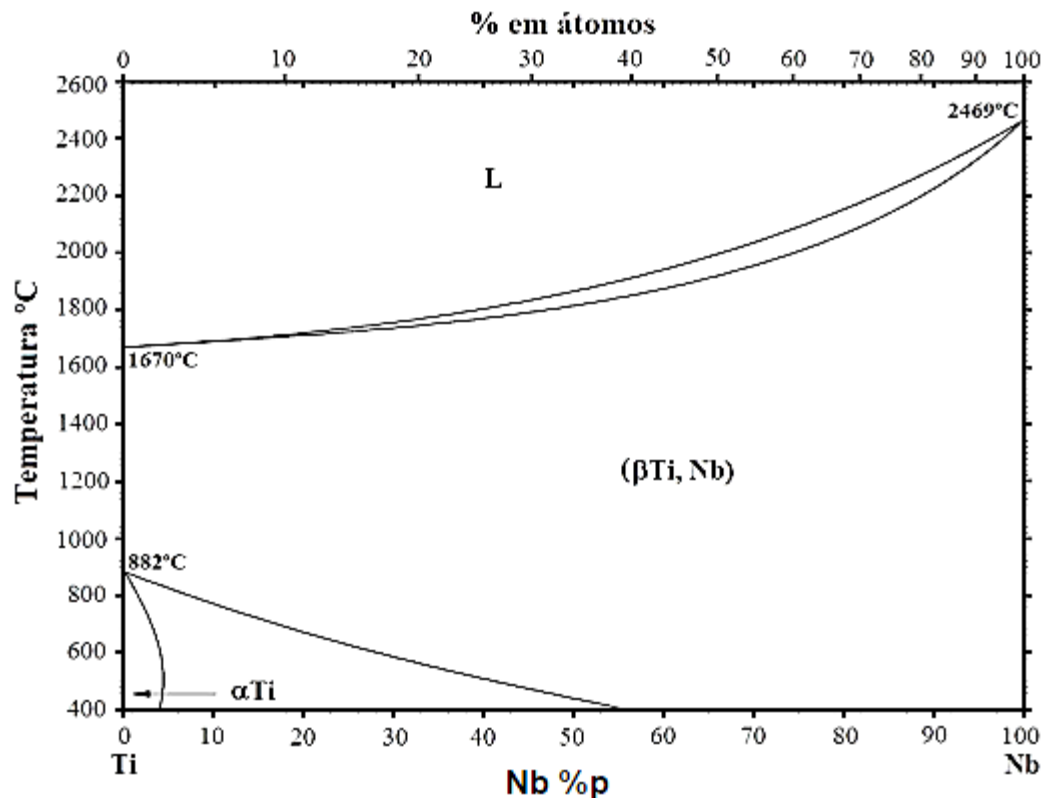
Nos últimos anos, as ligas de Nb-Ti tem se destacado como uma liga refratária leve e de alto desempenho, visada para aplicações estruturais em alta temperatura nas indústrias aeroespaciais (GAO *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020b).

Nas ligas à base de Nb, a adição de Ti pode melhorar significativamente a resistência à oxidação a alta temperatura, pois o Ti reage preferencialmente com o oxigênio, formando o óxido estável de titânio (LI *et al.*, 2020b, 2017), melhora a tenacidade à fratura (FANG; GUO; QIAO, 2020) e ductilidade em temperatura ambiente (GAO *et al.*, 2020) além de diminuir a densidade final da liga (SENKOV *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2020).

Outro fato importante a ser ressaltado, é que o Nb é um forte estabilizador da fase β do Ti, sendo essa fase a mais desejada para as aplicações aeroespaciais (LIU *et al.*, 2017; OPINI *et al.*, 2016; SURMENEVA *et al.*, 2020; WEINMANN *et al.*, 2018).

Como demonstra o diagrama de fases Nb-Ti apresentado na Figura 5, pode ocorrer à formação de três fases distintas, α Ti, (β Ti, Nb) e líquido, também não existindo as transformações do tipo eutético.

Figura 5 - Diagrama de fases do Nb-Ti. Fonte: ASM HANDBOOK (1992). Adaptada.



Como pode ser observada na Figura 5, a formação da solução sólida (β Ti, Nb) ocorre para concentrações <45%p de Ti. Para porcentagem em peso de 46 a 96% de titânio, ocorre a formação das fases α Ti e β Ti na matriz de Nb. As ligas de Ti extremamente pobres em Nb cristalizam apenas na estrutura α Ti.

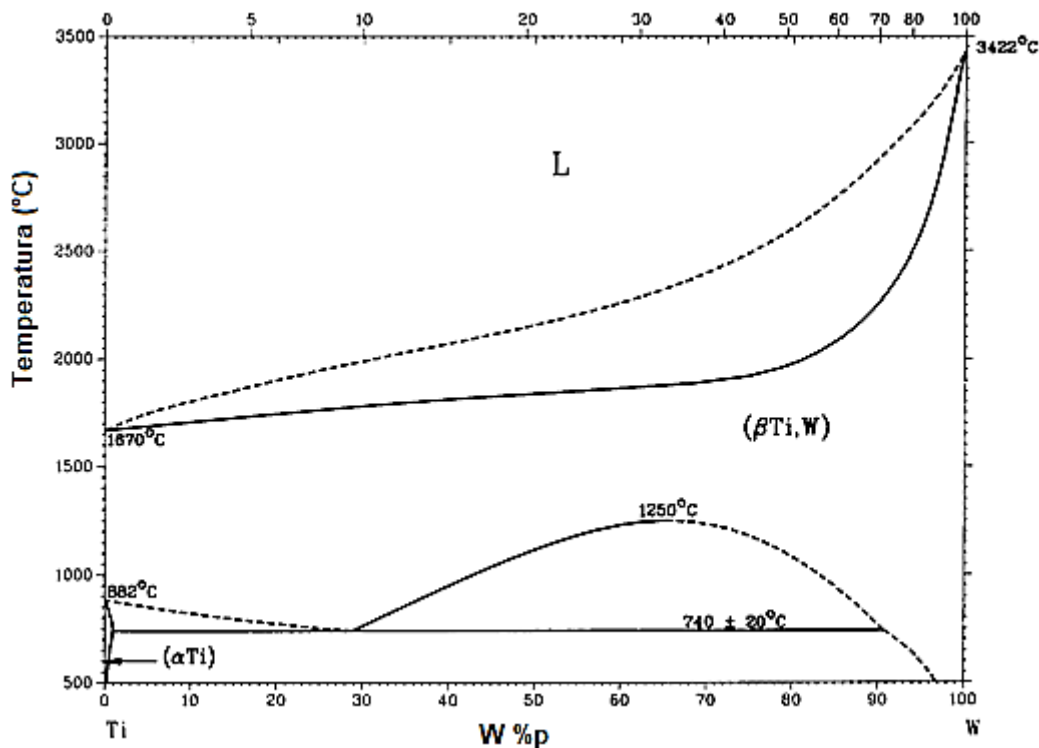
Uma investigação comprovou que com a adição de Ti em ligas à base de Nb, tem-se um expressivo aumento na resistência da oxidação da liga, principalmente pela formação de filmes compactos de TiO_2 nos contornos de grão (LI *et al.*, 2017). Outro estudo sobre oxidação de ligas ricas em Nb, reforçadas com TiAl, a 900°C, por 200 horas sob atmosfera a ar e demonstrou que ocorreu a formação de TiO_2 e Al_2O_3 estáveis, com pouca fragmentação, protegendo o nióbio da reação com o oxigênio (LI *et al.*, 2020a).

3.3.3. Tungstênio-Titânio

No caso da interação do W-Ti, a adição de Ti como ao Tungstênio pode ocorrer a mudança na estrutura do núcleo de deslocamento e altera o mecanismo de deslizamento, reduzindo a temperatura de transição dúctil-frágil e também aumentando sua ductilidade (CHEN; SUTRISNA, 2020; CHEN; ZENG, 2016; CHEN *et al.*, 2017; RICHTER *et al.*, 2017). Também foi provado por diversos trabalhos que a adição de Ti pode promover a diminuição da temperatura de sinterização da liga, auxilia na densificação e no refinamento dos grãos de materiais de tungstênio (CHEN; ZENG, 2016; CHEN *et al.*, 2017; PATRA *et al.*, 2018; RICHTER *et al.*, 2017).

Para uma melhor análise termodinâmica das fases desses dois elementos, diagrama de fase W-Ti está apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de fases do Ti-W. Fonte: ASM HANDBOOK (1992). Adaptada.



Na Figura 6, é possível observar que existem três fases possíveis, αTi, (βTi, W) e Líquido. Vale ressaltar que o W também é um elemento estabilizador da fase Beta do Ti (SURMENEVA *et al.*, 2020; WEINMANN *et al.*, 2018).

Ainda sobre a Figura 6, a fase (βTi, W) ocorre por toda faixa de concentração em temperaturas superiores a 740°C, porém, temperaturas abaixo desse ponto, ocorrem

a formação da fase metaestável $\alpha\text{Ti} + (\beta\text{Ti}, \text{W})$, só podendo ser garantido a formação da fase $(\beta\text{Ti}, \text{W})$ em concentrações acima de 95% de W. A formação da fase αTi está correlacionado a ligas extremamente pobres em tungstênio, com concentração máxima de 0,8%p.

3.4 Considerações finais

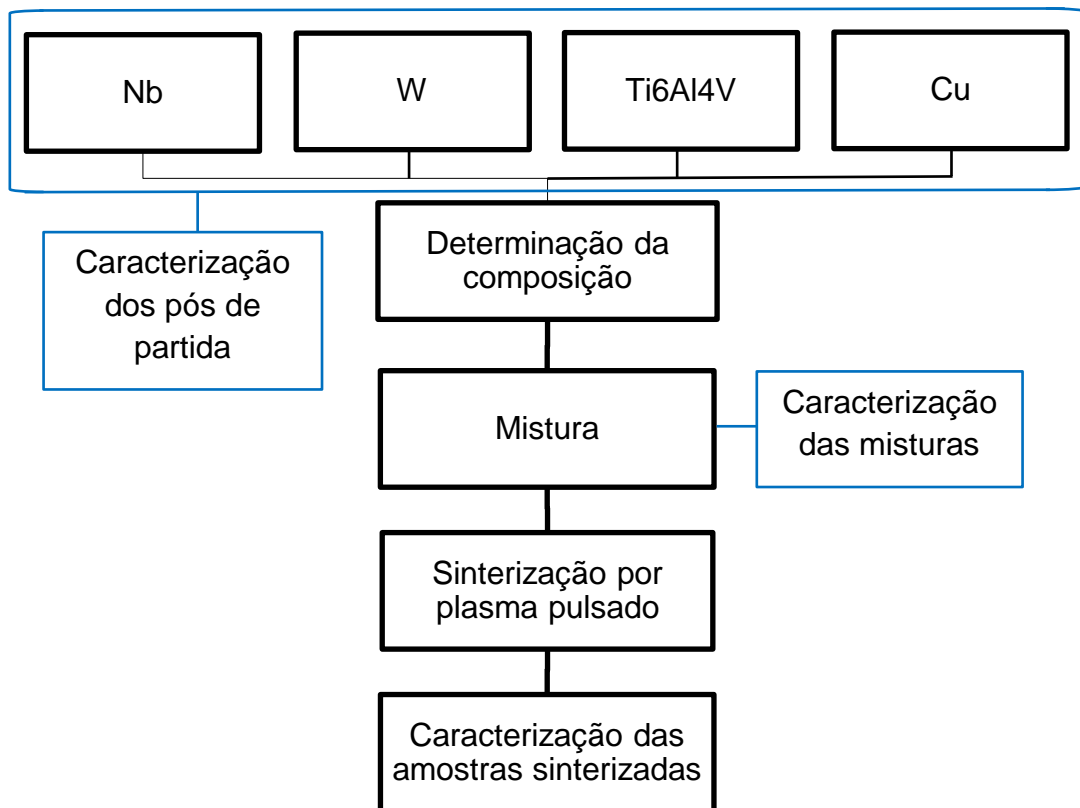
Estudos que buscam o desenvolvimento de novas ligas à base Nb são importantes tanto por contribuir para a tecnologia mundial, quanto para valorizar este elemento tão estratégico para o Brasil, visto que o país é o maior produtor desse elemento no mundo (MOHAMAD *et al.*, 2019; SILVEIRA; RESENDE, 2020).

Com base na revisão realizada, o presente trabalho buscou desenvolver uma liga à base de nióbio para aplicações em ambientes de alta temperatura. Essa liga teve além do Nb, os elementos W, Ti6Al4V e Cu. O tungstênio foi escolhido por ser um elemento de alto ponto de fusão e por formar apenas solução sólida com o Nb, evitando a formação de fases indesejadas, além disso, pelo alto ponto de fusão do tungstênio, tem-se conseqüentemente o aumento da temperatura de fusão da liga, ocasionando no aumento da temperatura que esse material pode ser utilizado (CHEN *et al.*, 2017). Já a liga de Ti6Al4V, tem como intuito melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas, pois sua utilização para essa finalidade já foi comprovada na literatura (GAO *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020b). Por fim, o cobre foi adicionado para formar fase líquida gerando um aumento na densificação do sistema (ZHUO *et al.*, 2019). Também foram investigadas as propriedades da liga em diferentes temperaturas de sinterização (1400 e 1500°C), bem como o efeito da pré-compactação dos pós. Com isso, foi desenvolvido e aplicado uma metodologia para produzir a liga Nb-xW-15(Ti6Al4V)-1Cu via sinterização por plasma pulsado com o objetivo de obter amostras com alta densificação e resistentes a ambientes extremos, principalmente a altas temperaturas.

4 METODOLOGIA

Para o projeto de pesquisa de dissertação foi utilizado pós-elementares de nióbio, tungstênio, cobre e uma liga de titânio (Ti6Al4V). Foram caracterizados os pós de partida, as misturas e as amostras sinterizadas. A Figura 7 apresenta o fluxograma dos procedimentos que foram realizados no experimento.

Figura 7 - Esquema geral da metodologia. Fonte: autor.



4.1 Determinação da composição e mistura dos pós

O Nb utilizado foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), possui 99,0% de pureza e granulometria menor que 45 μm . O W é da marca Multicel, com pureza de 99,8% e granulometria máxima de 2 μm . Já a liga de Ti6Al4V é da marca Multicel, pureza 98,9% e granulometria 20 μm . O Cu marca Derivata, 99,8% de pureza e granulometria 1,2 μm .

Para realizar a presente pesquisa foram utilizadas as composições dos pós de acordo com os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das misturas.

Misturas	Nb (%p)	W (%p)	Ti6Al4V (%p)	Cu(%p)
M1	69	5	15	1
M2	79	10	15	1
M3	74	15	15	1

Fonte: autor.

Para a mistura, foi utilizado um moinho orbital de bolas de alta energia por 2 horas para garantir a homogeneização. Para isso, foram utilizadas esferas de carboneto de tungstênio (WC) na proporção esfera/pó de 10:1. O equipamento utilizado para a homogeneização foi o Spex CertiPrep, modelo 8000, pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados (LMAV) da UENF.

4.2 Caracterização dos pós de partida e das misturas

Para a caracterização dos pós antes e depois da mistura, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DR-X). Com essa técnica foi possível acompanhar as transformações das fases, composição química e a estrutura cristalina antes e após as misturas. Fato importante, pois tais mudanças podem influenciar significativamente nas características da liga sinterizada.

Foi utilizado o DR-X, marca Rigaku, modelo MiniFlex600-C, pertencente ao Laboratório de Engenharia Química 1 (LEQ1) da UFES - Campus Alegre. Foi feita uma varredura de 20-100 (2θ), com passo de 0,03 graus, em uma velocidade de 1 grau.min⁻¹, utilizando tubo de cobre (Radiação K α de comprimento de onda 1,54Å) operado a 40 kV e 15 mA.

4.3 Sinterização

A sinterização foi realizada pela técnica de plasma pulsado, com o objetivo de se obter corpos de prova sólidos de alto grau de densificação. O equipamento utilizado foi da FUJI, modelo SPS-211-LX (Figura 8), pertencente ao LAMAV da UENF.

Figura 8 - Máquina SPS utilizada nos experimentos. Fonte: autor.



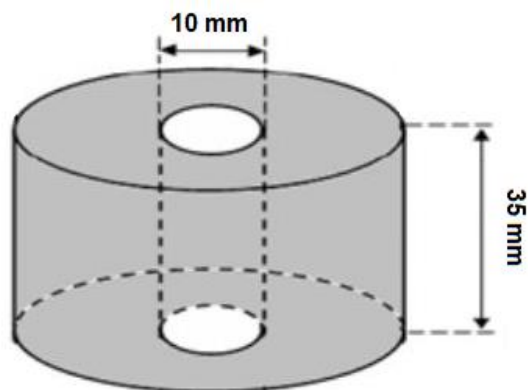
Cada mistura foi sinterizada com uma pressão uniaxial de 35 MPa e em 2 temperaturas diferentes, 1400°C e 1500°C, a uma taxa de aquecimento de 100°C.min⁻¹. As amostras foram mantidas nas temperaturas de sinterização por 10 minutos e, em seguida, resfriadas lentamente até a temperatura ambiente.

Também foi estudado o efeito da pré-compressão antes da sinterização. Para isso, as misturas foram pré-compactadas a uma pressão uniaxial de 150 MPa e, em seguida, sinterizadas a 1500°C com pressão de 35 MPa.

Todas as condições do estudo foram realizadas em triplicata. Os parâmetros do processo (voltagem, corrente elétrica, temperatura, pressão mecânica, deslocamento e pressão na câmara) foram visualizados em tempo real em um monitor conectado ao equipamento e gravados para análise posterior.

Para a realização da sinterização, as misturas foram inseridas em uma matriz cilíndrica de grafite e comprimidas entre dois pistões também compostos de grafite, como mostrado na Figura 9.

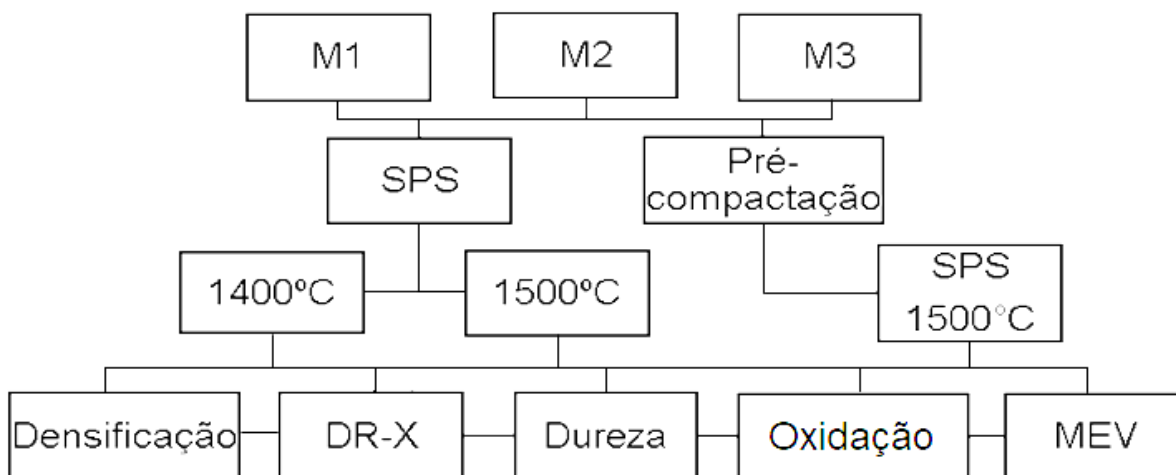
Figura 9 - Esquema da matriz de grafite. Fonte: autor.



Com isso, foram produzidas pastilhas com 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura. Vale ressaltar que foram utilizadas folhas de grafite entre as paredes do molde e a mistura, assim como entre as superfícies de contato do pó com os pistões, com o intuito de facilitar a retirada das amostras após a sinterização.

A caracterização dos corpos de prova sinterizados, visando conhecer as propriedades dos materiais produzidos, ocorreu de acordo com o fluxograma geral mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Representação das etapas de sinterização e caracterização. Fonte: autor.



4.4 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

4.4.1 Ensaio de densificação

A densificação dos corpos de prova sinterizados é um importante parâmetro que influencia diretamente nas propriedades da liga. As densidades das amostras foram determinadas pela técnica de Arquimedes, considerando um corpo poroso. Para esse método, foram necessárias as seguintes etapas:

- a) Determinação da massa da amostra seca (m_s , g);
- b) Determinação da massa aparente (m_{ap} , g);
- c) Determinação da massa da amostra úmida (m_u , g);
- d) Determinação da densidade da água de acordo com a temperatura;
- e) Utilizando a Equação 1, realizar o cálculo da densidade (d_c , g/cm³).

$$d_c = \frac{m_s}{m_u - m_{ap}} \times d_{H_2O} \quad (1)$$

A densidade teórica (d_t) foi determinada de acordo com a regra das misturas na Equação 2:

$$d_t = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{d_2} + \dots + \frac{m_n}{d_n}} \quad (2)$$

O qual, m_i : massa dos componentes da mistura (g); d_i : densidade dos componentes da mistura (g/cm³). i: elemento que compõe a mistura trocar.

A densificação ($d_{\%}$) é a razão entre a densidade aparente do material e sua densidade teórica, de acordo com a Equação 3:

$$d_{\%} = \frac{d_c}{d_t} \quad (3)$$

O cálculo da densificação foi realizado para todos os corpos de prova sinterizados.

4.4.2 *Preparação metalográfica*

A preparação metalográfica dos corpos sinterizados teve como objetivo obter superfícies planas com um bom acabamento para a realização das análises estruturais e de propriedades específicas dos corpos de prova.

Para isso, as amostras foram embutidas à quente com resina baquelite facilitando o desenvolvimento das etapas seguintes. Em seguida, os corpos de prova passaram por uma sequência de lixamento com o intuito de eliminar riscos e marcas da superfície, utilizando lixas d'água com granulometria de 100, 200, 400, 600 e 1200 meshes. Por fim, as amostras passaram por um polimento com pastas diamantadas de granulometrias de 1 e 1/4 μm .

4.4.3 *Difração de raios-X (DR-X)*

A técnica difração de raios X foi utilizada na caracterização dos corpos de prova para analisar a evolução das fases presentes de acordo com a composição e temperatura de sinterização. Foi feita uma varredura de 20-100 (2θ), com passo de 0,03 graus, em uma velocidade de 1 grau.min⁻¹, utilizado o DR-X pertencente ao LEQ1 da UFES - Campus Alegre.

4.4.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrômetro de dispersão de energia (EDS)*

No presente trabalho, as amostras sinterizadas foram analisadas no MEV, marca Jeol, modelo JSM-IT200, para acompanhar as mudanças morfológicas que ocorrem em função da variação de composição e temperatura de sinterização. Foi utilizado o EDS, marca Jeol, modelo EX-744OU7S61, acoplado ao MEV para analisar a distribuição dos elementos nas ligas sinterizadas.

4.4.5 *Ensaio de dureza*

A dureza é uma importante característica dos materiais, que pode até definir seu desempenho e em que aplicações o mesmo pode ser utilizado. No presente estudo

foi realizado o ensaio de dureza Vickers (HV), pela norma ISO 6507-1:2018, baseado na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de base quadrada e ângulo entre faces de 136° sob uma determinada carga e tempo. O durômetro da marca Micro-Vickers e modelo HVS-1000 foi utilizado para fazer a endentação na superfície do material por meio de um pistão com carga de 9,8N (1 kgf) por 15 segundos.

4.4.6 *Análise de oxidação isotérmica*

Para o teste de oxidação isotérmica foi utilizado um forno do tipo Mufla, marca NETLAB, modelo SSFM6L, em ar atmosférico em temperatura de 1100°C por 40 horas, ocorrendo a pesagem nos tempos de 1, 2, 3, 4, 10, 18, 26, 32 e 40 horas.

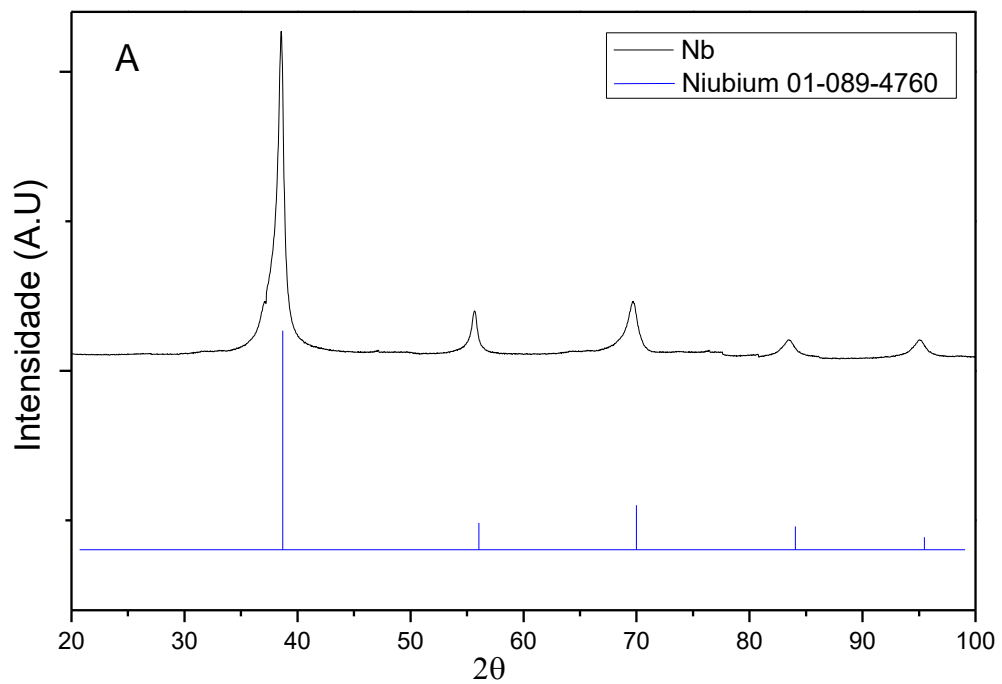
Para isso, foram utilizadas amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro por 3 mm de altura e o ensaio foi conduzido em cadinho de alumina. Foram pesados juntamente com o cadinho, para evitar perdas por fragmentação, conforme adaptação das metodologias aplicadas por GUO *et al.* (2017), MATHIEU *et al.* (2012), ZHENG *et al.* (2016) e PARK *et al.* (2020). Para isso foi utilizada uma balança analítica de precisão com uma exatidão de 0,0001 g. As amostras foram lixadas para retirar a camada de carbono proveniente das folhas desse material utilizados na superfície das amostras na sinterização, em seguida limpas em banho ultrassônico em hexano por 15 min. Com isso, esse teste possibilita a análise da superfície após o teste de oxidação e a identificação dos produtos de oxidação.

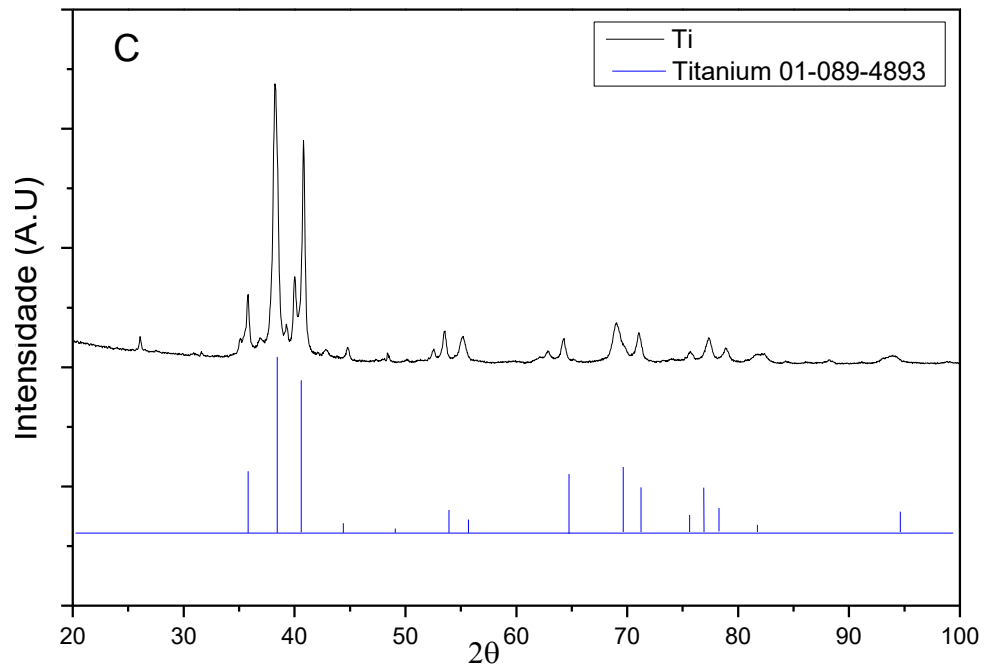
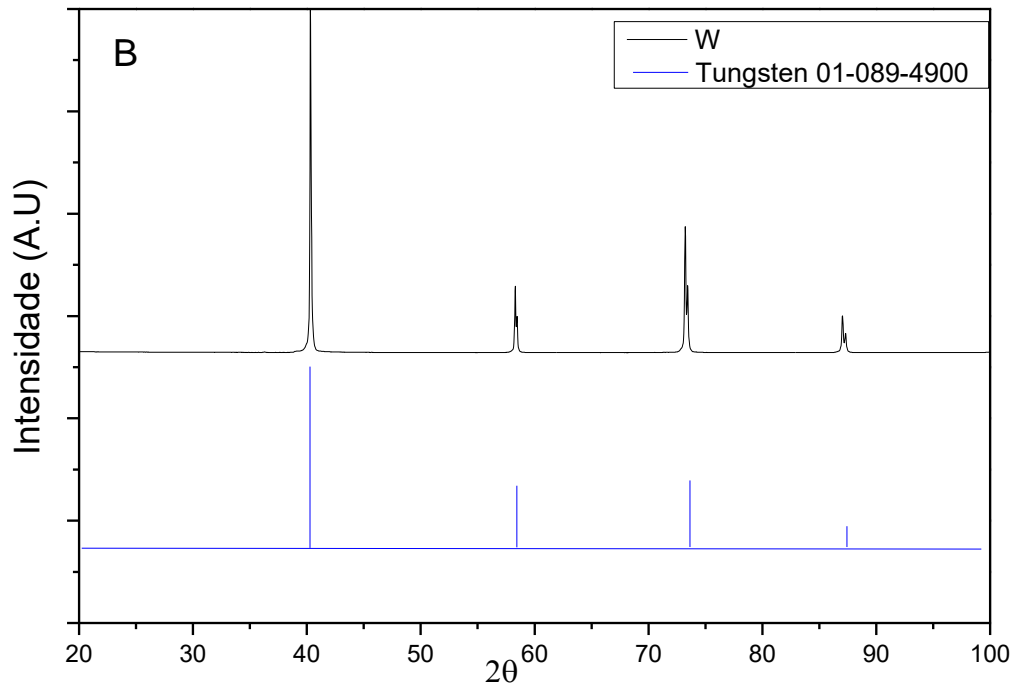
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

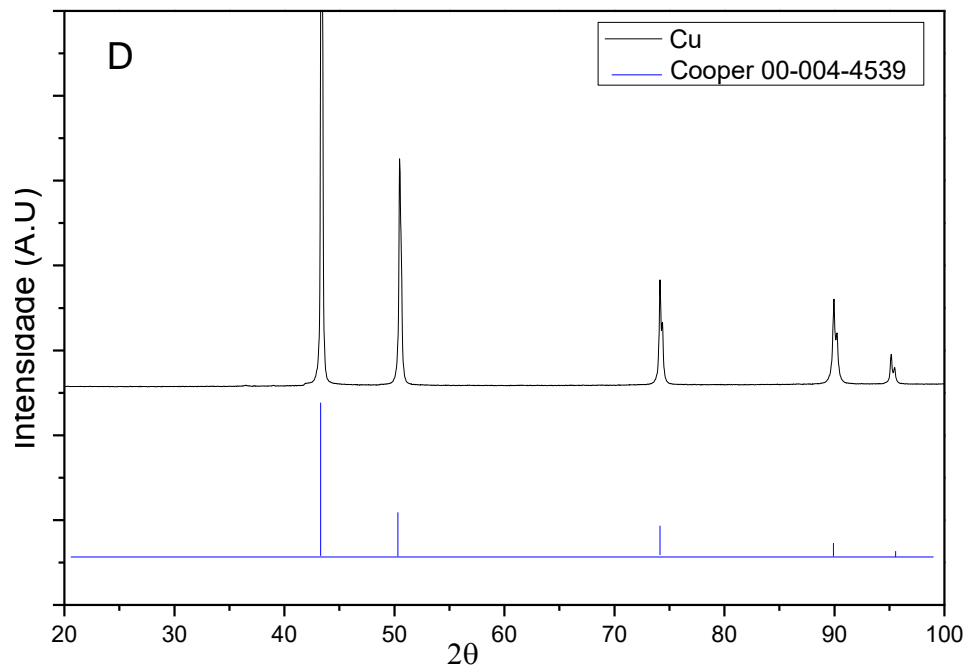
5.1 Análise dos pós de partida e misturas

A Figura 11 apresenta os difratogramas dos pós de partidas Nb, W, Ti6Al4V e Cu, juntamente com sua ficha cristalográfica.

Figura 11 - Difratogramas dos pós de partida, A – Nióbio, B – Tungstênio, C – Titânio e D – Cobre. Fonte: autor.



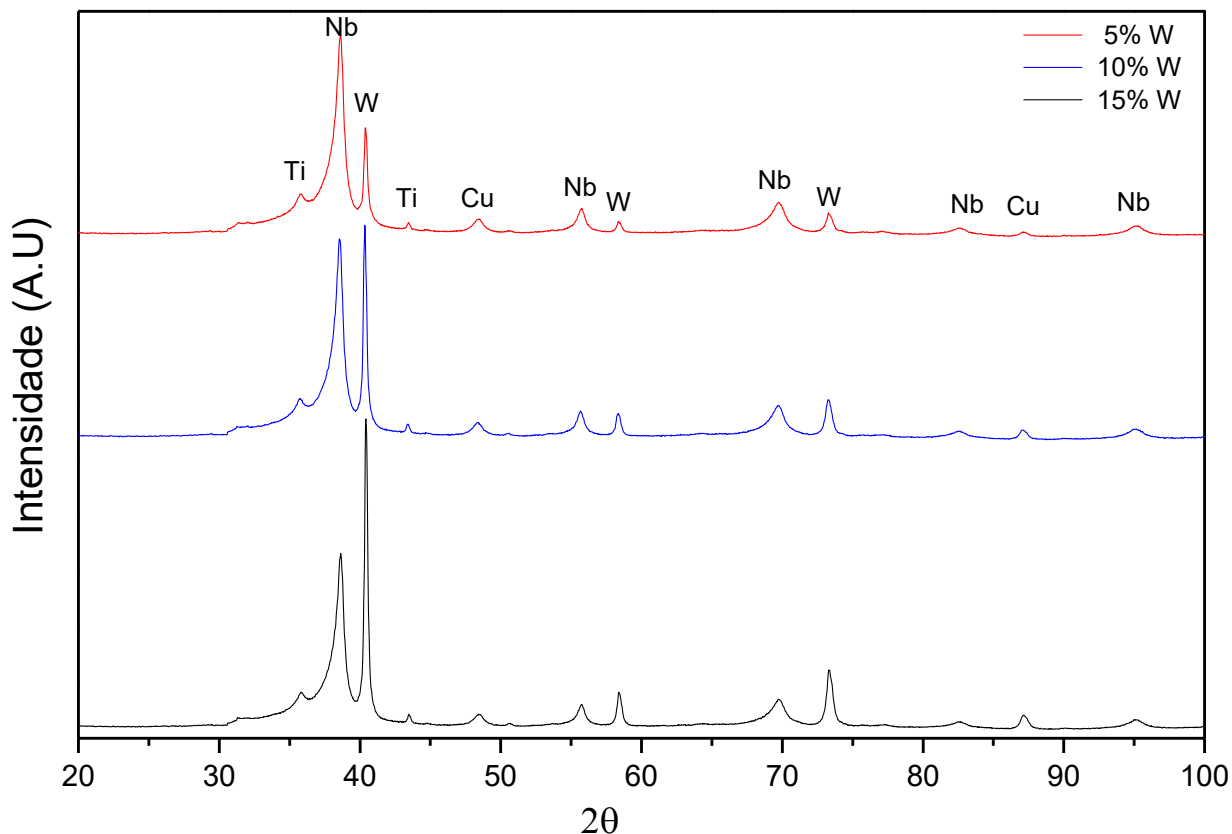




Com base nos gráficos apresentados na Figura 11 A, B, C e D, pode-se confirmar a pureza dos elementos, pois demonstraram os picos bem definidos dos respectivos elementos segundo suas fichas catalogadas nos bancos de dados da ICSD Code.

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas das misturas dos pós nas três composições, após a homogeneização realizada com o moinho orbital.

Figura 12 - Difratogramas das misturas após a homogeneização. Fonte: autor.



Como os gráficos mostrados na Figura 12, foi possível verificar que não houve a formação de nenhuma fase em função da homogeneização, demonstrando picos bem definidos característico de cada elemento separadamente. A única variação visível está relacionada com o alargamento dos picos, que pode ser explicado tanto pela sobreposição dos picos de cada metal quanto na deformação da rede cristalina proveniente da mistura, que contribui positivamente para a difusão entre os elementos da liga (CHAKRABORTY *et al.*, 2020).

5.2 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

5.2.1 Análise DR-X dos sinterizados

As Figuras de 13 a 15 apresentam os difratogramas dos pós dos sinterizados em todas as condições estudadas no presente trabalho, a fim de se analisar as fases formadas em função da sinterização pela técnica de SPS.

Figura 13 – Difratomogramas da Liga Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu. Fonte: autor.

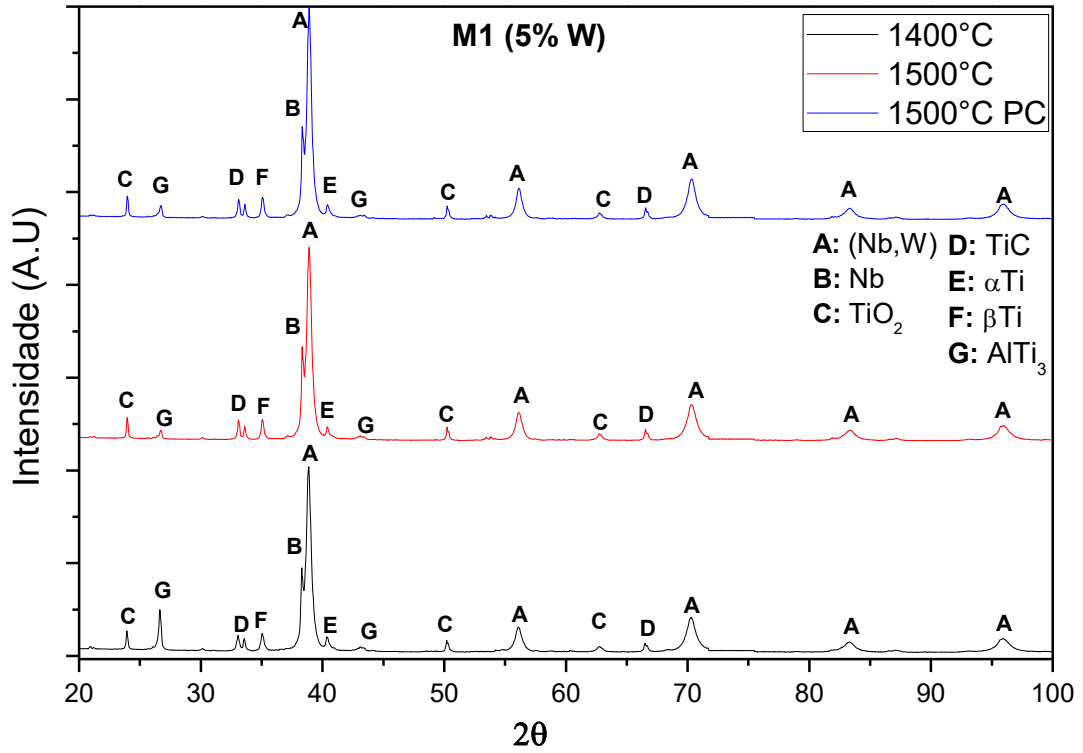


Figura 14 – Difratomogramas da Liga Nb-10W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu. Fonte: autor.

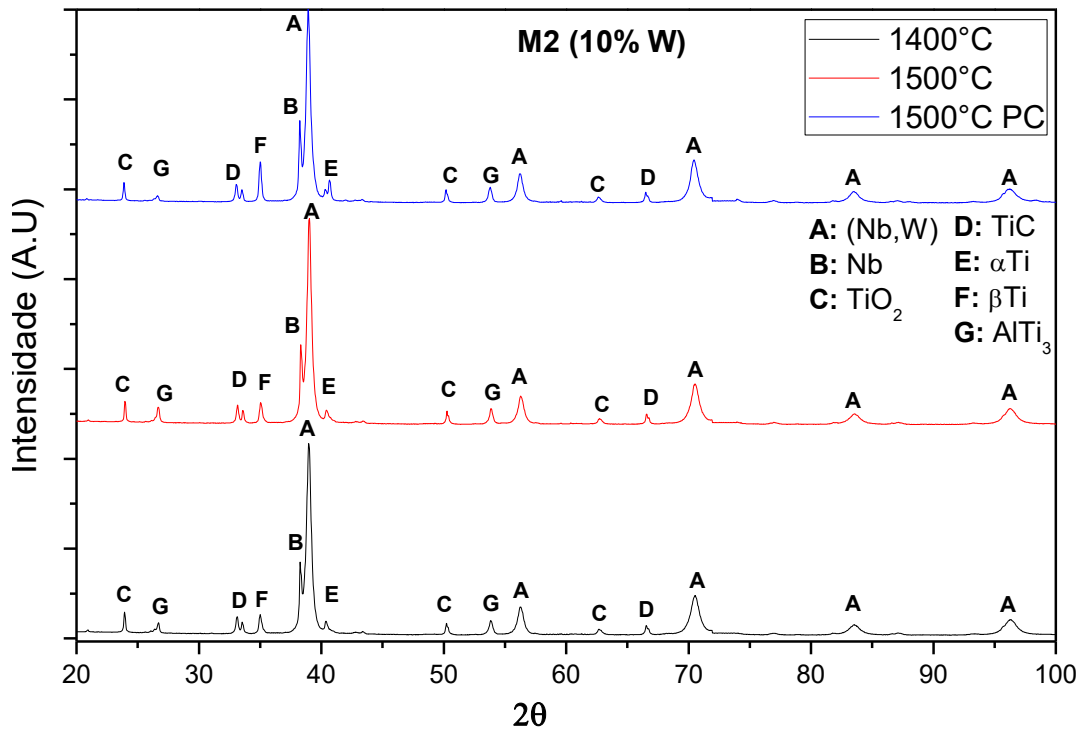
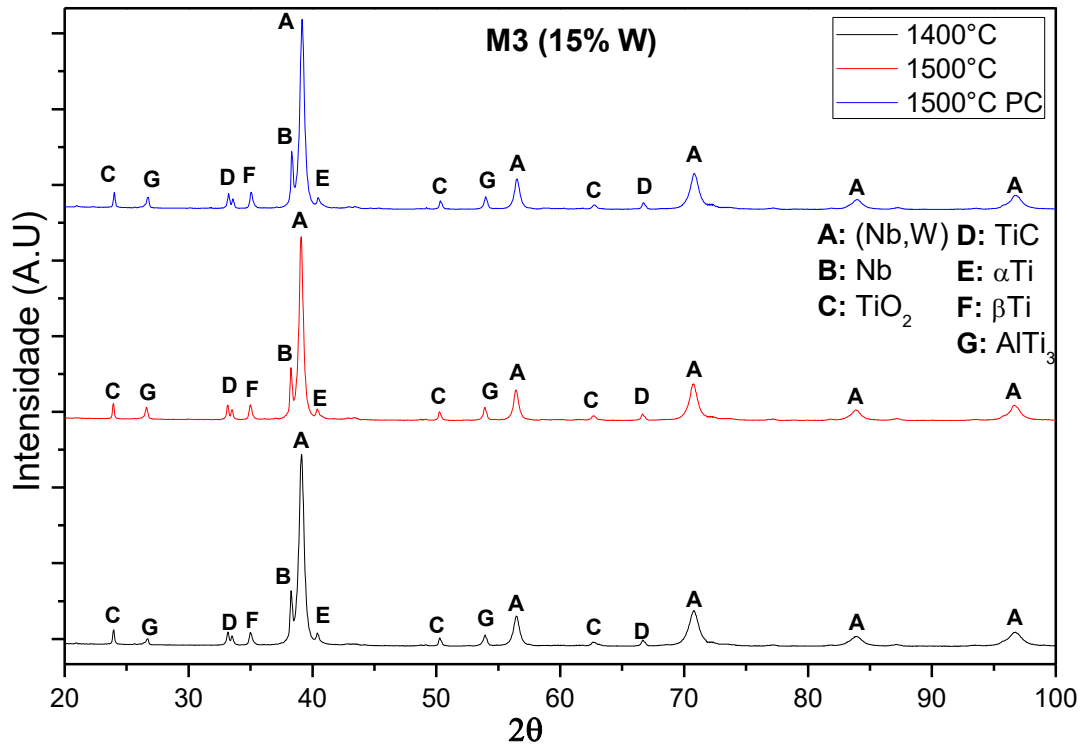


Figura 15 – Difratomogramas da Liga Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu. Fonte: autor.



Pela técnica de difração de raios X, foi possível identificar as fases (Nb,W), β Ti, Nb, AlTi₃, TiO₂, TiC e α Ti mostrados nas Figuras de 13-15. Em todas as condições foram localizado facilmente os picos correspondentes às formações das soluções sólida (Nb,W), resultado esse já esperado, visto que a maior parte da composição é de Nb e W e, como já foi citado na revisão, esses dois elementos formam facilmente uma solução sólida substitucional ilimitada (LIU *et al.*, 2017; SENKOV *et al.*, 2019).

No caso do pico correspondente à formação apenas da fase Nb, sua intensidade diminui em função do aumento da concentração de W, isso ocorre, pois quanto maior a disponibilidade de W mais se tem a formação de solução sólida entre no Nb e W (LI; JIANG; ZHANG, 2012; LUO *et al.*, 2018).

A fase β Ti também era esperada, visto que o Nb e W são estabilizadores dessa fase do titânio. A não formação da solução sólida entre (Nb,W) e o β Ti se deve ao lento coeficiente de difusão do titânio no nióbio (TSAKIROPOULOS, 2020). Com isso, demonstra-se que o tempo de sinterização de 10 minutos utilizado no presente trabalho foi insuficiente para a formação da solução sólida (Nb,W, β Ti).

No caso da formação do intermetálico AlTi₃, de acordo com os difratogramas nas Figuras de 13-15, para a sinterização a 1400°C se tem a diminuição dos picos referentes à esta fase a medida que se aumenta a quantidade de W. Para 1500°C,

tem-se o efeito contrário, aumenta-se a intensidade dos picos em função do aumento de tungstênio na liga. No caso da pré-compactação, não se teve diferenças pronunciadas em função desse pré-tratamento.

A formação de $AlTi_3$ descrita na literatura afirma que ocorre uma maior formação dessa fase em temperaturas mais baixas de sinterização (NIU *et al.*, 2016), corroborando com o presente estudo, que de acordo com as Figuras de 13-15, os maiores picos característicos dessa fase, foram encontrados na temperatura de 1400°C.

A ausência de formação de intermetálicos entre Al, Nb e W está relacionada à baixa difusividade do alumínio com esses dois elementos e, além disso, a adição de Ti na liga retarda ainda mais essa difusão, o que explica a formação apenas do intermetálico entre o Ti e Al (SHI *et al.*, 2020).

O surgimento da fase TiO_2 tem-se pelo fato da adição do oxigênio na etapa de homogeneização (MORAVCIK *et al.*, 2018), que por sua vez, reage mais facilmente com o titânio dentre todos os elementos das presentes ligas (LI *et al.*, 2017; SHAO; ZHOU, 2018). Além disso, vale ressaltar que durante a homogeneização podem ter sido formados outros óxidos, porém ao entrarem em contato com o titânio no processo de sinterização, ocorreu facilmente a transferência do oxigênio para esse metal (MORAVCIK *et al.*, 2018). Outra informação é que com base no DR-X, o titânio realmente protege o nióbio da oxidação, visto que não foi localizado picos de óxidos de nióbio.

A formação de TiC deve-se a contaminação por carbono proveniente do contato dos pós com a folha de grafite e os pistões (também compostos por grafite) durante o processo de sinterização, como já relatado na literatura (MORITA *et al.*, 2018). Como no caso do oxigênio, o Ti tem maior afinidade para a formação de carboneto (KANG *et al.*, 2019), justificando a presença dessa fase na liga estudada.

Sobre o αTi , foi possível identificar picos de baixa intensidade referentes a essa fase em todas as condições, com exceção da M2 1500°C pré-compactado, que demonstrou picos de alta intensidade. Como a formação dessa fase não estava prevista pelo diagrama de fase, pode estar ligada ao resfriamento relativamente lento até a temperatura ambiente e a presença do alumínio que estabiliza essa fase (OPINI *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2016b).

5.2.2 Análise microestrutural e da homogeneização por MEV e EDS

As Figuras de 16 a 18 apresentam as imagens obtidas pelo MEV, nas composições de 5, 10 e 15% de W, respectivamente, com (A) sinterizado a 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C pré-compactado.

Figura 16 – Micrografia da Liga Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em (A) 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C com pré-compactação, obtida pela técnica de MEV com aumento de 500x. Fonte: autor

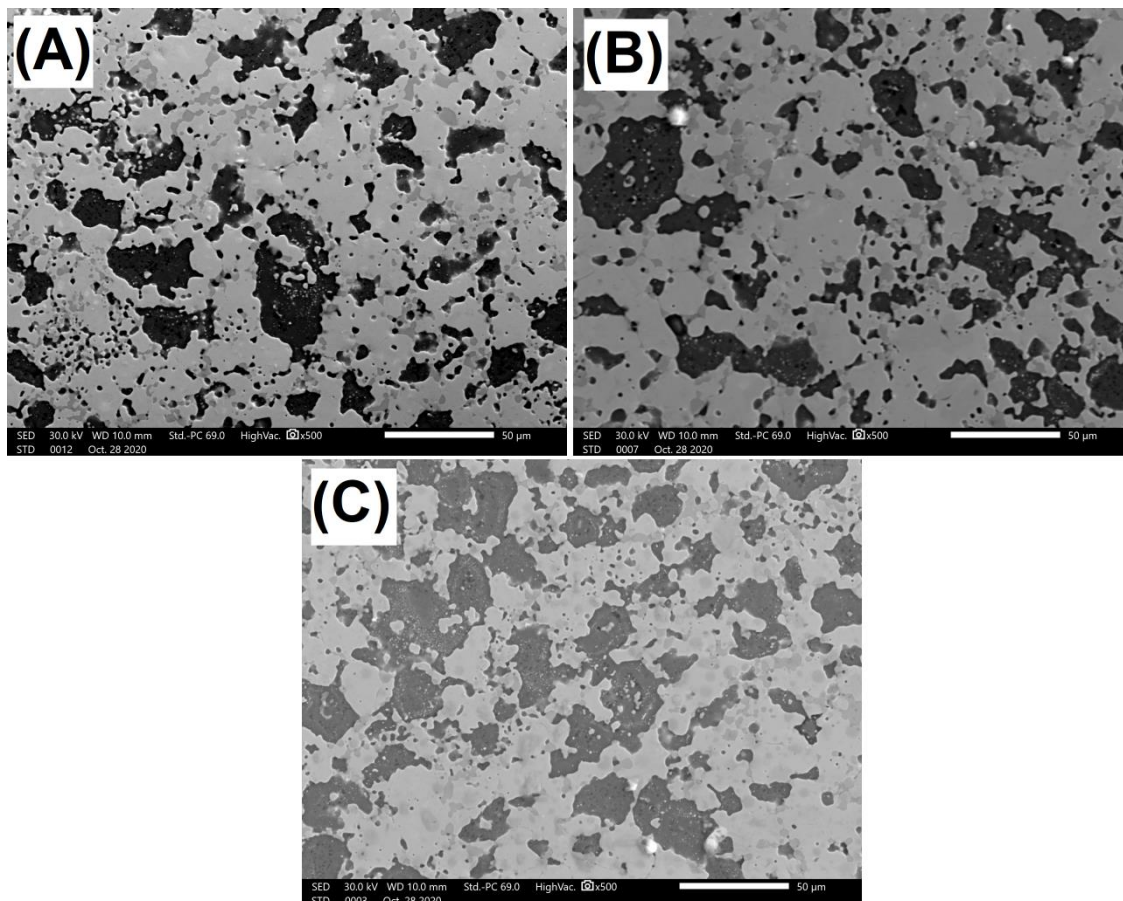


Figura 17 – Micrografia da Liga Nb-10W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em (A) 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C com pré-compactação, obtida pela técnica de MEV com aumento de 500x. Fonte: autor.

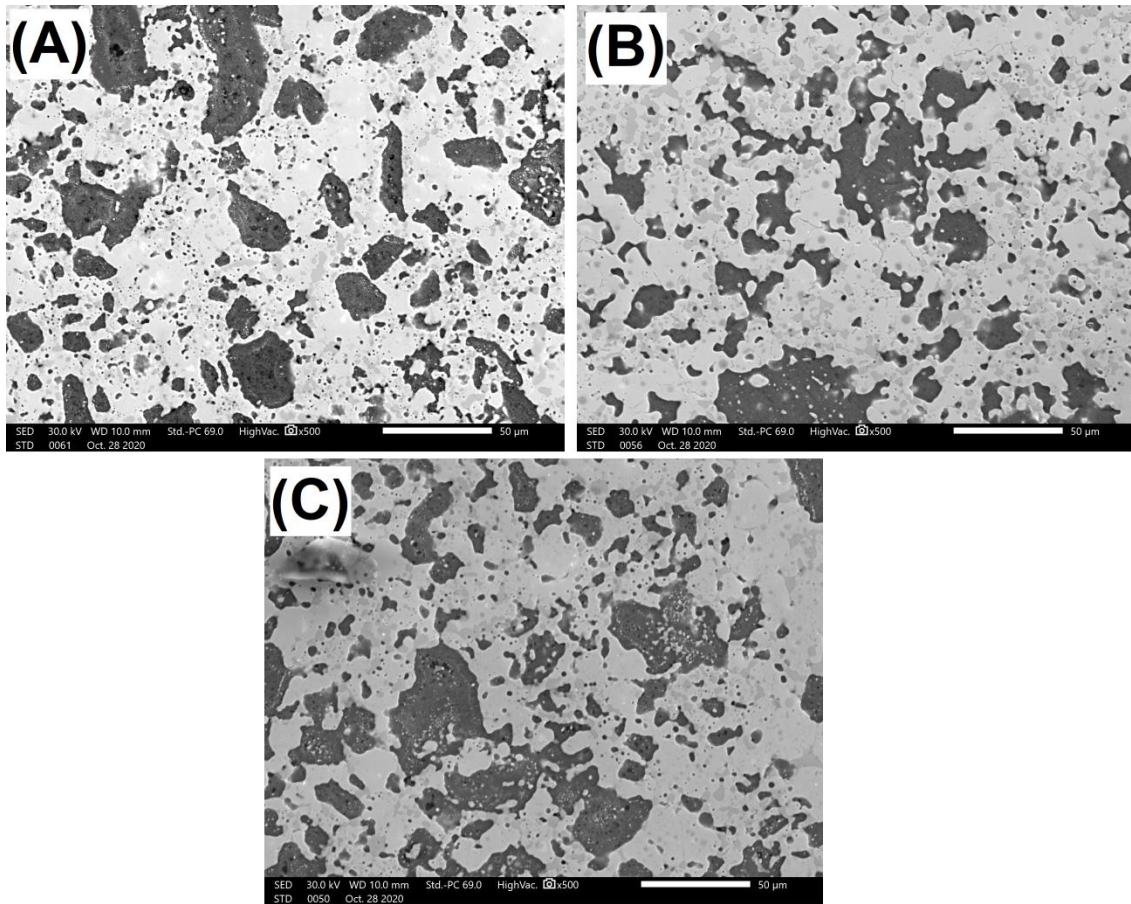
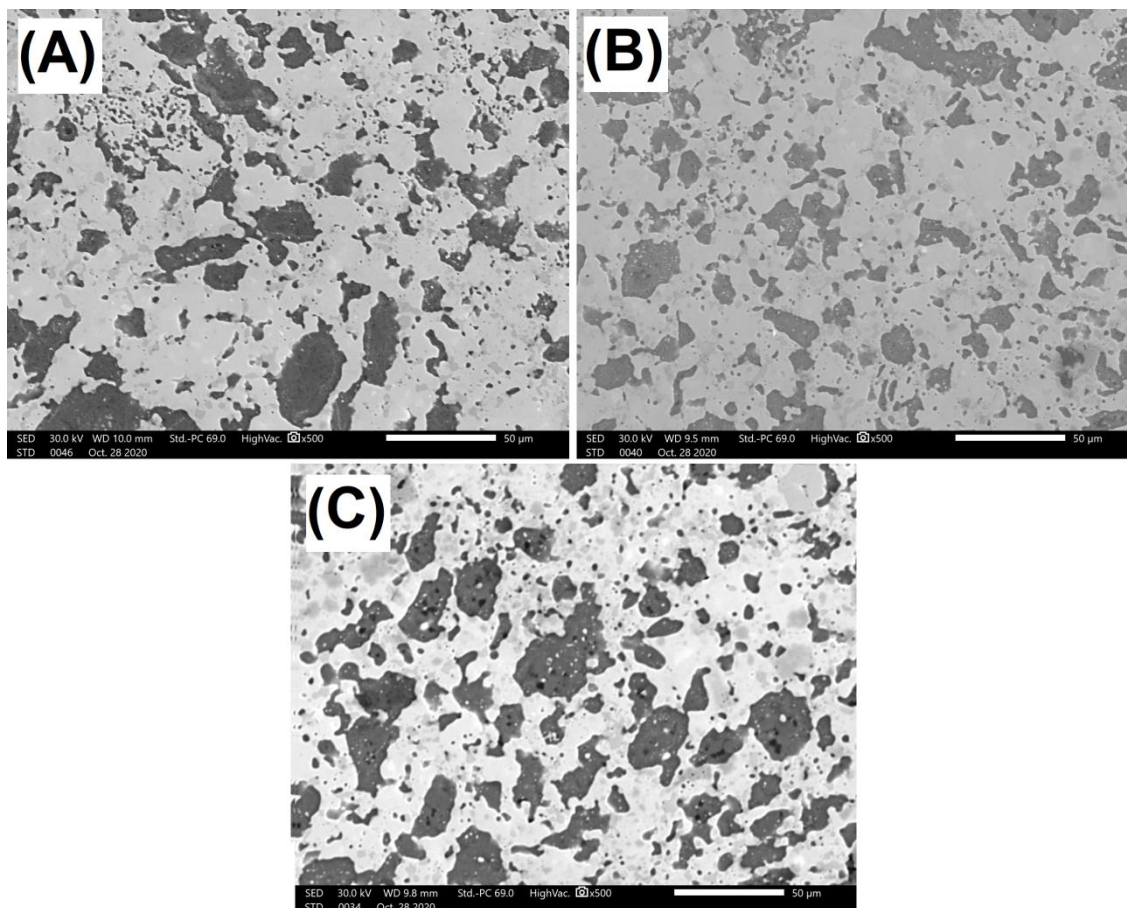


Figura 18 – Micrografia da Liga Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em (A) 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C com pré-compactação, obtida pela técnica de MEV com aumento de 500x. Fonte: autor.



Com base nas Figuras 16 a 18, pode-se afirmar que as microestruturas são semelhantes em todas as condições estudadas, sendo composta por uma matriz de contraste mais claro com fases desordenadas com tamanhos máximos de 50 µm, bem distribuídas e de tons escuros, com precipitados nas superfícies das fases. Além disso, percebe-se a baixa presença de poros e nenhuma formação de grãos característicos de transformações microestruturais, como eutéticas laminares, dendríticas, hipereutética, entre outras.

Ainda sobre a análise microestrutural, as Figuras de 19 a 21 apresentam a distribuição dos elementos das ligas em estudo pela técnica de EDS.

Figura 19 – Análise por EDS da Liga Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em (A) 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C com pré-compactação. Fonte: autor.

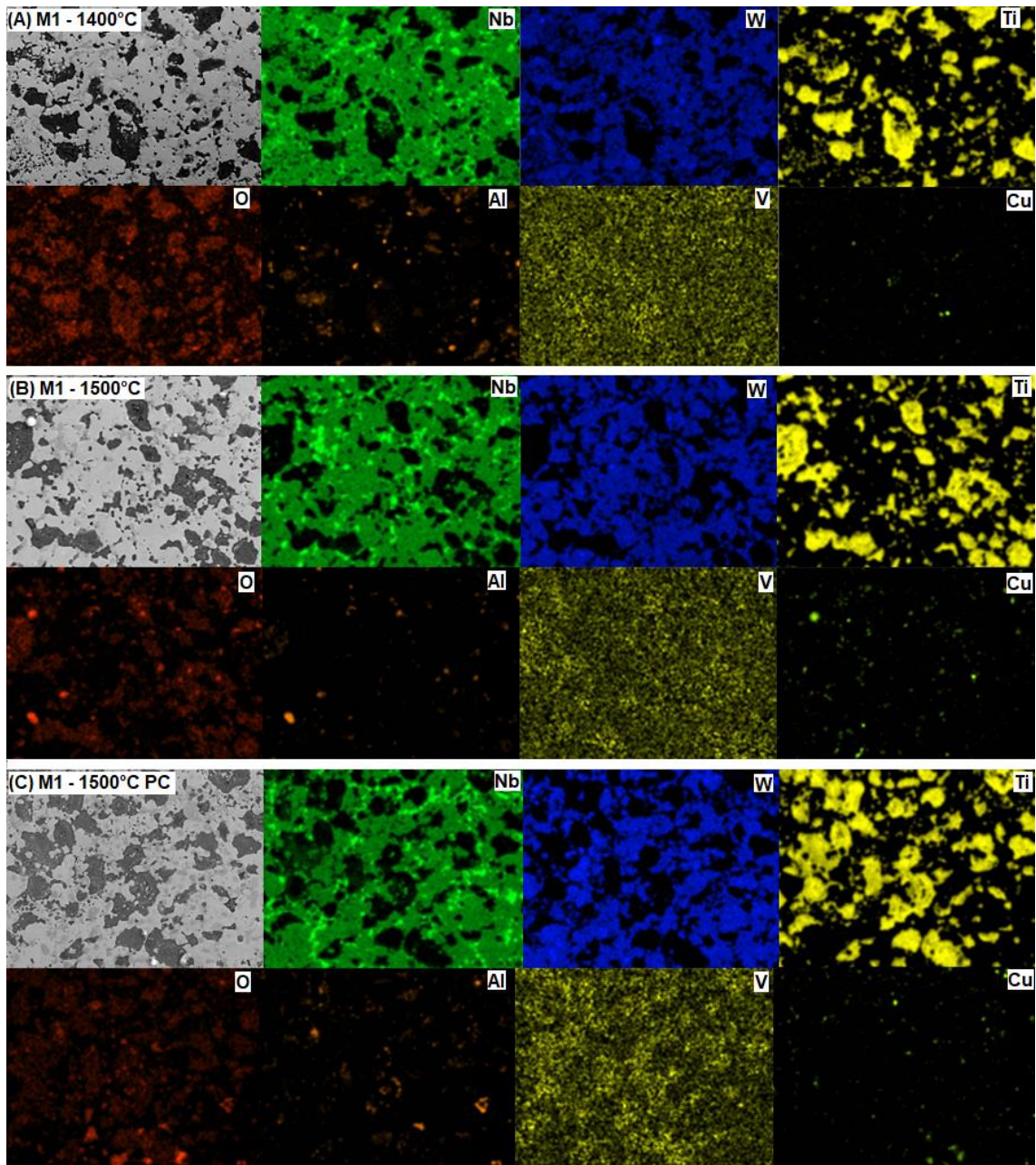


Figura 20 – Análise por EDS da Liga Nb-10W-10(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em (A) 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C com pré-compactação. Fonte: autor.

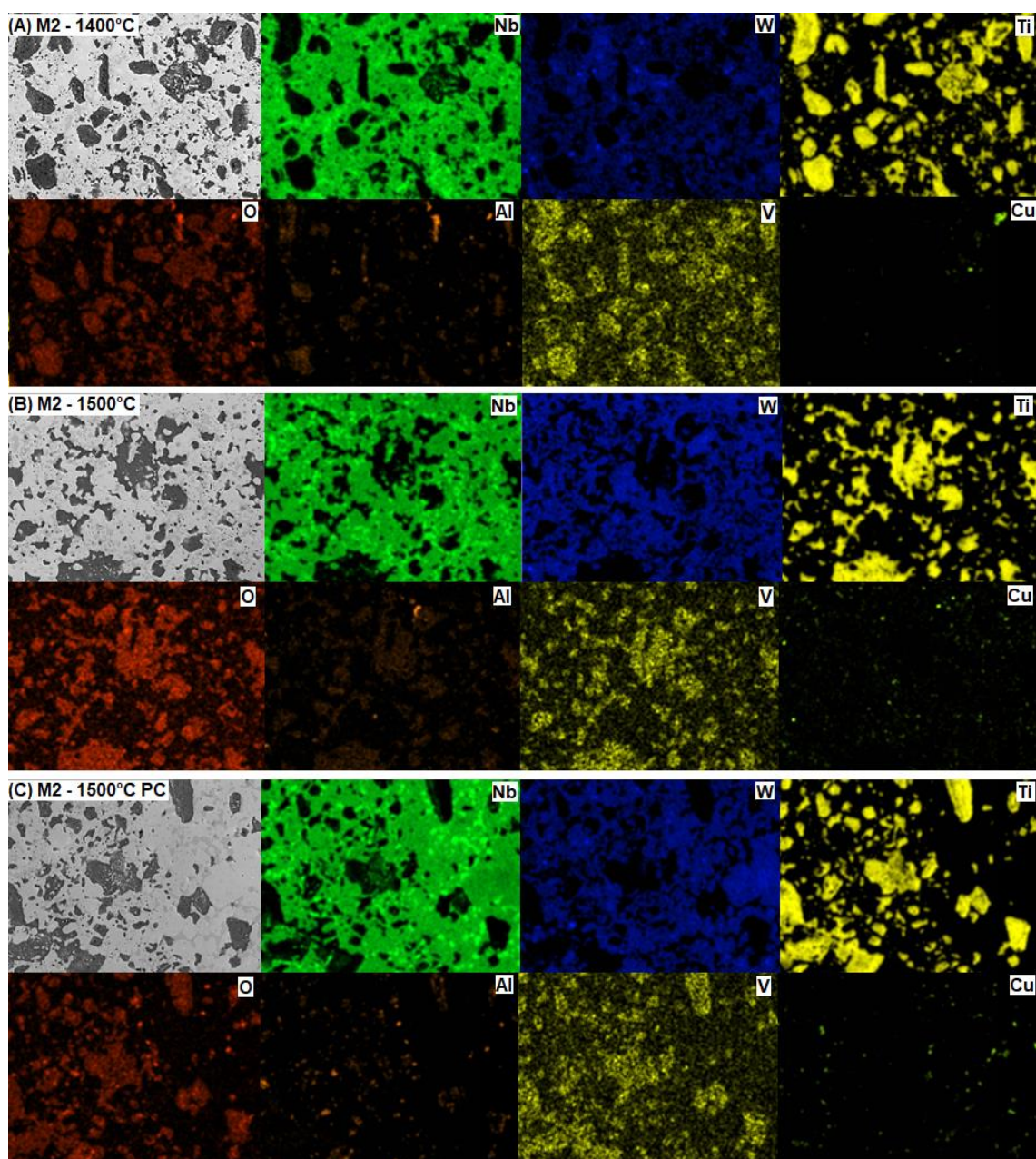
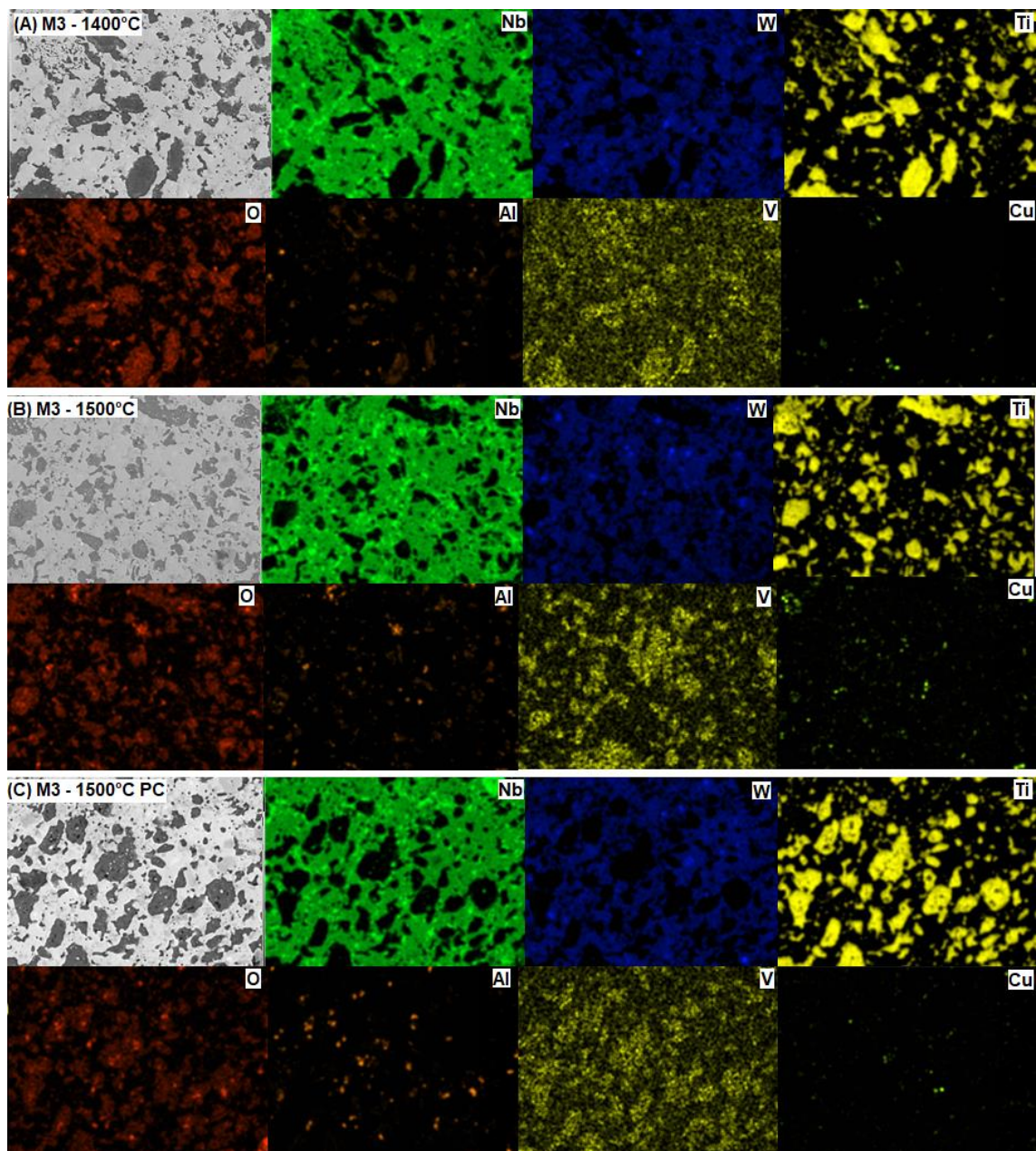


Figura 21 – Análise por EDS da Liga Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em (A) 1400°C, (B) 1500°C e (C) 1500°C com pré-compactação. Fonte: autor.



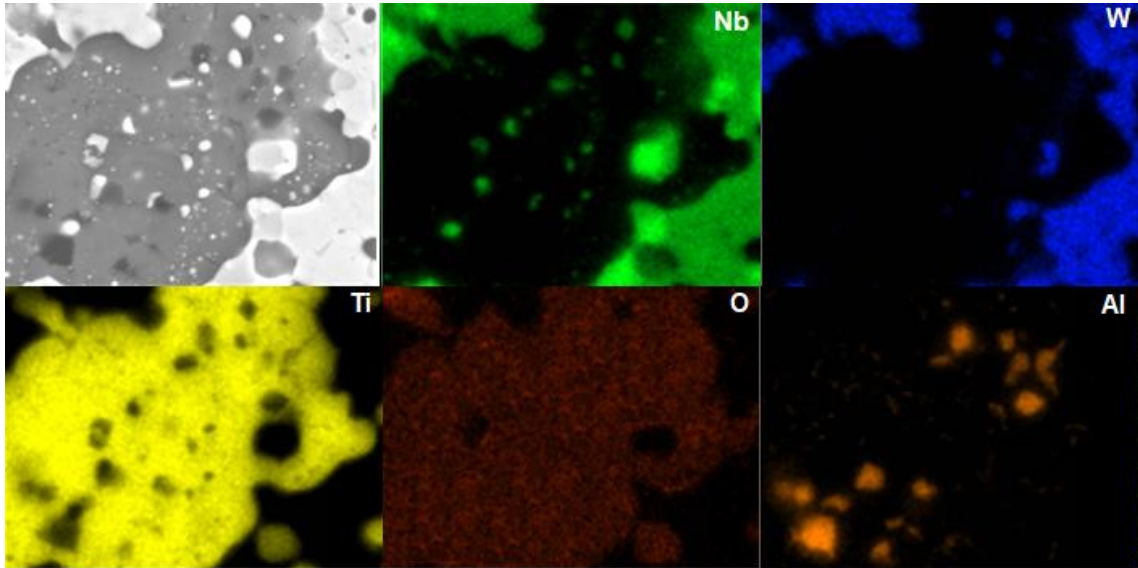
Como já dito anteriormente e comprovado novamente pelas Figuras 19 a 21, as microestruturas e homogeneização dos componentes da liga são extremamente semelhantes para todas as condições. Contudo, percebe-se uma boa distribuição dos elementos nas ligas. Como já esperado, a matriz é composta por nióbio e tungstênio, visto que esses dois elementos têm grande facilidade em formar solução sólida (LI *et al.*, 2017; SENKOV *et al.*, 2019; TSAKIROPOULOS, 2020). A baixa presença de titânio na matriz deve-se pelo fato da difusão entre o Nb e Ti ser praticamente unidirecional, do Nb para Ti, devido à difusividade significativamente maior do Nb para o Ti (LIU *et al.*, 2009). As fases de tons escuros, de acordo com os

EDS das Figuras 19 a 21, são formadas majoritariamente pela liga de titânio utilizada na pesquisa (Ti6Al4V), com grande presença de oxigênio e uma baixa quantidade de nióbio e tungstênio. Apesar da difusão do Nb tenda mais para a direção do Ti, como dito anteriormente, ela ainda é baixa, justificando a pouca presença de Nb e W nas fases compostas por titânio (PATRA *et al.*, 2017). Em relação ao cobre, nota-se a formação de pequenas ilhotas distribuídas por toda a liga. Como a temperatura utilizada nas sinterizações são maiores que seu ponto de fusão do cobre, presume-se que ocorreu a formação de líquido desse elemento, com isso ele se acumulou nos pontos onde seriam os macroporos, pois sua solubilidade nos outros metais da liga é muito baixa. Com isso, este fato contribuiu para a baixa quantidade dos macroporos e, por consequência, a elevação da densificação do sistema.

O variado tamanho das fases presentes nas ligas pode ser explicado pelo método de fabricação das ligas e interações entre os elementos das ligas. A formação das fases menores (<10 μm) são decorrentes dos efeitos combinados da deformação plástica induzida pela moagem de alta energia na homogeneização, que diminui os grãos dos pós de partida, combinada com os processos advindos da técnica de SPS juntamente com o curto tempo de sinterização, não havendo tempo suficiente para o crescimento dos grãos (MORAVCIK *et al.*, 2018). Além disso, a formação in-situ de dispersóides, principalmente compostos por espécies Ti(C,O), como mostrado pelo EDS inibe o crescimento dos grãos (PRAVEEN *et al.*, 2016). No caso dos grãos maiores (>10 μm), podem ser explicados principalmente pela autodifusão do Ti que em 1400 e 1500°C são, respectivamente, 7,1 e $11,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, com isso, grãos compostos por titânio muito próximos tenderam a se aglutinar (CHEN *et al.*, 2020). Entretanto, à medida que as fases de titânio foram se aglutinando, ocorreu o isolamento das mesmas, devido aos coeficientes de autodifusão do nióbio e tungstênio, que são da grandeza de $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, muito menores, com isso acabaram atuando como barreiras do fluxo de massa de Ti (CHEN *et al.*, 2020).

Para uma análise mais minuciosa acerca das fases, foram realizadas varreduras focadas, apresentadas na Figura 22, que foi considerada representativa, visto que todas as fases demonstraram similaridade.

Figura 22 – Análise por EDS da fase rica em titânio. Fonte: autor.



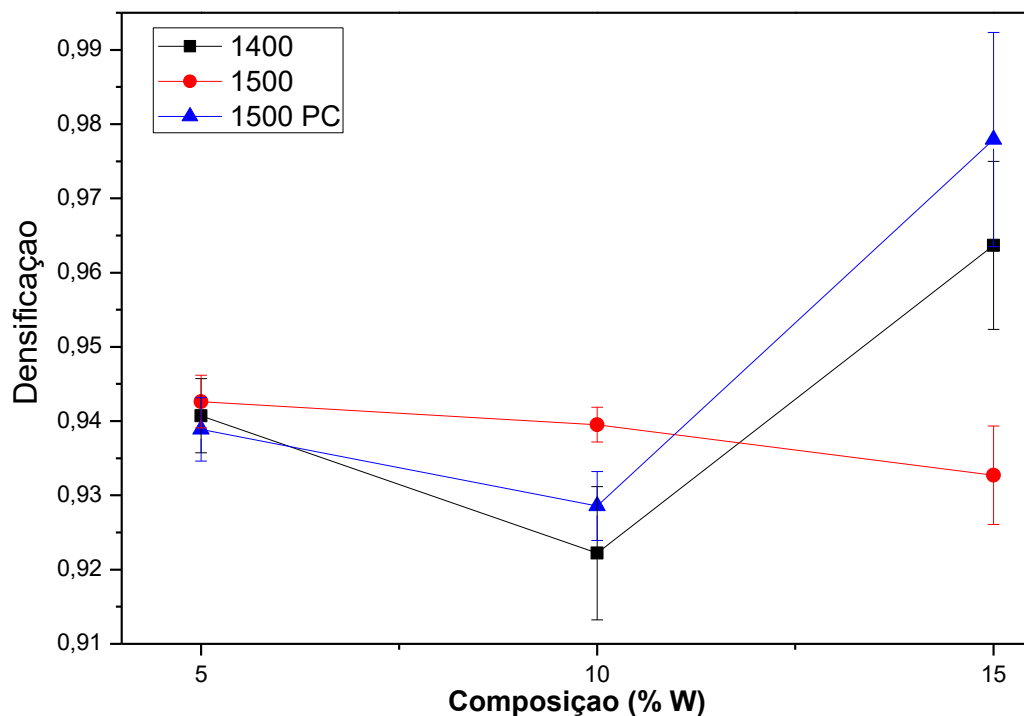
Com base na Figura 22, como esperado, visto os resultados do DR-X, existe uma grande presença de oxigênio nessas fases, por sua afinidade ao titânio, formando TiO_2 nos contornos e na superfície dos grãos (LI *et al.*, 2017; SHAO; ZHOU, 2018). A presença do alumínio em sua superfície também está associada à formação da fase AlTi_3 , identificado pelo DR-X. A baixa presença de nióbio e tungstênio no interior da fase se deve à combinação da baixa difusividade desses metais no titânio e o rápido ciclo de sinterização, não havendo tempo suficiente para maiores difusão (LIU *et al.*, 2009; PATRA *et al.*, 2017).

5.2.3 Densidades dos corpos de prova sinterizados

As densificações dos corpos de prova foram calculadas em função da densidade teórica das ligas Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu (**M1**), Nb-10W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu (**M2**) e Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu (**M3**). As densidades teóricas ficaram em 7,706, 7,903 e 8,111 g.cm^{-3} , respectivamente.

No gráfico da Figura 23, foram apresentados os resultados das densificações de acordo com as temperaturas de sinterização, além da amostra pré-compactada.

Figura 23 – Densificação dos corpos de prova Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu. Fonte: autor.



Para uma melhor análise sobre a densificação, a tabela da ANOVA está apresentada na Tabela 2, demonstrando a interação da temperatura e composição para essa variável. Foi utilizado o teste F e P com 5% de significância. As análises estatísticas foram feitas com o programa livre *Past*.

Tabela 2 – Teste F e P realizados para o ensaio de densificação.

	F	P
Temperatura	1,3	0,294603
Composição	9,9	0,001233
Temp x Comp	4,4	0,011316

Fonte: autor.

Como pode ser analisado em relação à Tabela 2, houve diferença significativa entre as densificações em função das composições.

Com isso, fez-se necessário a avaliação da interação dos parâmetros utilizando o teste de Tukey, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Teste de Tukey realizados para o ensaio de densificação.

Temperatura	Composição	A	B	C
1400	M1	****	****	****
1500	M1	****	****	****
1500PC	M1	****	****	****
1400	M2	****		
1500	M2		****	****
1500PC	M2	****	****	
1400	M3			****
1500	M3	****	****	
1500PC	M3			****

Fonte: autor.

Com base no estudo estatístico, é possível afirmar que na liga com 5% de Tungstênio (M1) a densificação se manteve estatisticamente igual na sinterização em 1400 e 1500°C com e sem pré-compactação, atingindo valores entre 93,5 e 94,5%.

Para a composição de 10% de W (M2), percebe-se um comportamento do aumento da densificação com o acréscimo da temperatura, alcançando patamares de 94%. No caso dessa composição, de acordo com a análise estatística, a pré-compactação não teve efeito significativo na densificação do material, sendo estatisticamente igual a da condição de 1400°C, diferentes do sinterizado a 1500°C.

A liga contendo 15% de Tungstênio (M3) teve um efeito contrário comparado com a de 10%, na qual a melhor densificação foi obtida na temperatura mais baixa utilizado no presente estudo, 1400°C, com uma densificação por volta dos 96%. Além disso, nessa composição a pré-compactação se mostrou muito vantajosa, obtendo uma densificação de 97,5%, sendo essa a maior densificação alcançada no estudo. Contudo, pela análise estatística, a densificação da 1400°C e 1500°C com pré-compactação são iguais.

Em linhas gerais, observou-se que, no caso da liga com 5% de W, a temperatura ótima para a sinterização foi de 1400°C, não sendo necessário uma pré-

compactação. Já na mistura com 10% de W, a sinterização a 1500°C, sem pré-compactação demonstrou melhores resultados. Já utilizando 15% em massa de tungstênio, a melhor condição foi a utilização da pré-compactação dos pós e sinterização a 1500°C ou simplesmente a sinterização a 1400°C.

A elevada densificação alcançada no presente estudo demonstra o potencial da aplicação da técnica de SPS para sinterizar ligas de alto ponto de fusão. Essa densificação também pode ser justificada pela presença da fase líquida proveniente do cobre durante o processo de sinterização, visto que o ponto de fusão do cobre é de 1085°C, bem menor que as temperaturas utilizadas no presente estudo. Além disso, esse metal é imiscível no nióbio e tungstênio, ficando assim disperso e com mobilidade na liga, ocorrendo o surgimento de lagos tendendo preencher os poros, consequentemente aumentando a densidade dos corpos de prova (DA COSTA *et al.*, 2015).

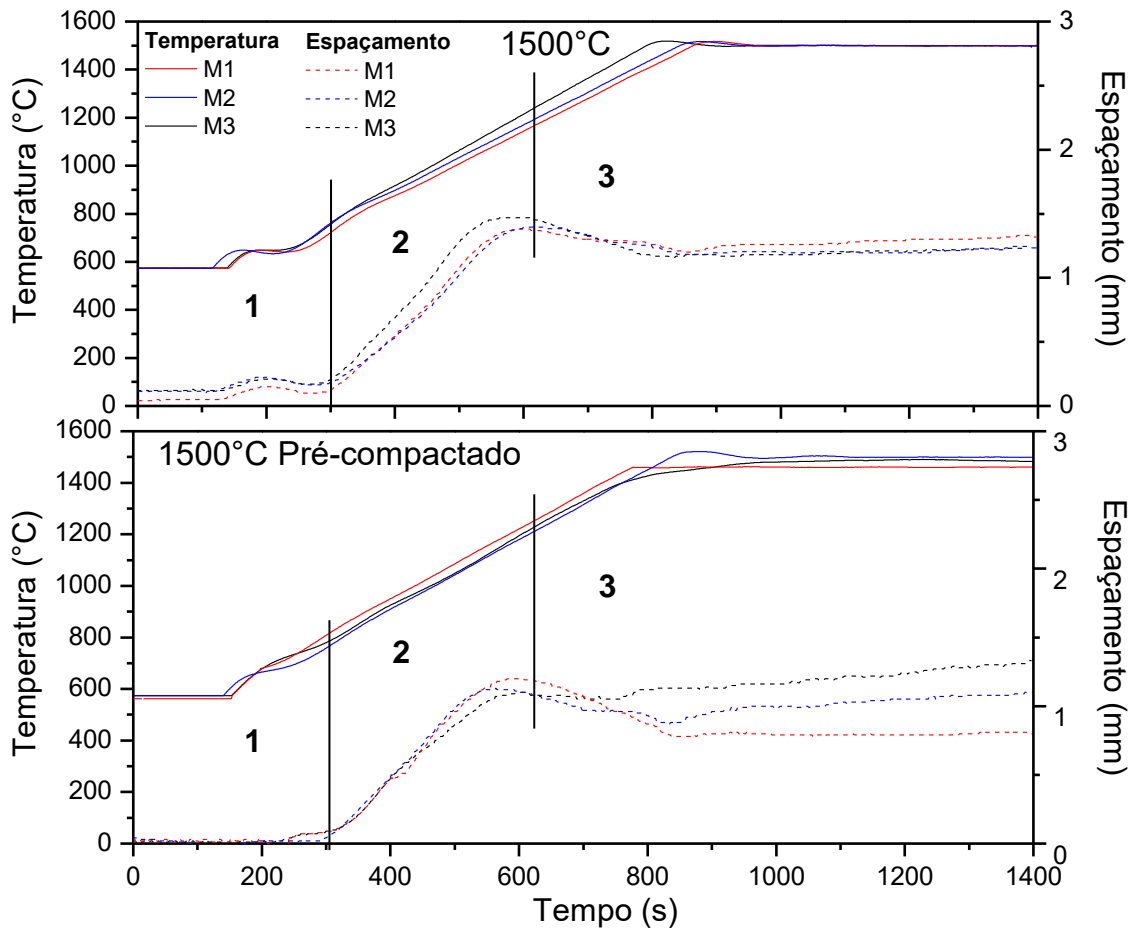
Outro fato que pode ser destacado é o efeito da pré-compactação, que com a pressão aplicada se tem o aumento das zonas de contato entre as partículas assim aprimorando os processos difusionais e podendo diminuir o ponto de fusão de algum dos componentes (GERMAN, 2014). Este fato pode justificar a alta densificação da liga M3 pré-compactada que alcançou 97,5%. Nesse caso, a temperatura pode ter sido suficiente para ocorrer a fusão da liga de titânio (1678°C), formando ainda mais líquido no sistema. Além da pré-compactação, o processo de homogeneização também pode ter ocasionado trabalho à frio que pode ter influenciado na diminuição do ponto de fusão da liga (CHEN *et al.*, 2017).

Em relação à densidade, vale ser ressaltado que no presente trabalho as ligas sinterizadas têm a densidade relativamente baixa, quando comparada com outras ligas de alto ponto de fusão. Tem-se como exemplo, a liga comercial de nióbio C-3009 com densidade de 10,3 g.cm⁻³ (SENKOV *et al.*, 2019), ou seja, as ligas aqui produzidas são até 25% mais leves que essa liga comercial. Tem-se também a liga C-103, com 8,85 g.cm⁻³ de densidade (SENKOV *et al.*, 2019), que mesmo sendo bem mais leve que a primeira, ainda sim é até 13% mais pesada que as ligas sinterizadas neste estudo. A diminuição da densidade dos materiais significa basicamente a diminuição do gasto energético para sua utilização, ou seja, um parâmetro muito importante a ser avaliado (OPINI *et al.*, 2016).

5.2.4 Análise da sinterabilidade das ligas pela técnica de SPS

Um método de analisar a densificação dos pós durante a sinterização é avaliar o espaçamento referente aos pistões em conjunto com o perfil de temperatura. O espaçamento dos pistões revelam as mudanças no volume do compacto em função do tempo e temperatura. Quando o movimento do pistão é para dentro da matriz (direção positiva) significa à compactação do pó (diminuição do volume) e para fora da matriz (direção negativa) tem-se a expansão do pó (JEJE *et al.*, 2020). Com isso, a discussão acerca da densificação da liga Nb-(x)W-15(Ti6Al4V)-1Cu durante a SPS foi baseada no deslocamento dos pistões e na temperatura em função do tempo, apresentado na Figura 24, onde a parte A e B são, respectivamente, a sinterização à 1500°C sem e com pré-compactação dos pós, comparando o efeito desse pré-tratamento na densificação da liga.

Figura 24 – Gráfico do espaçamento dos pistões em função da temperatura dos corpos de prova Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu. Fonte: autor.



Como mostrado na Figura 24, a análise do espaçamento entre os pistões foi dividido em 3 zonas diferentes: zona (1) sendo o rearranjo de partículas, zona (2) a precipitação da solução e densificação final e zona (3), expansão térmica e inchaço do titânio.

A zona (1) se destaca pela compactação do pó inicial em função da pressão exercida, ocorrendo o empacotamento das partículas (OGUNBIYI *et al.*, 2020). No presente estudo, essa zona foi verificada entre 650 e 700°C como pode-se observar na Figura 24. Nessa mesma Figura, na parte A, que para os pós sem o pré-tratamento, se teve uma compressão de 0,21 mm para a liga M1, 0,15mm para M2 e 0,22mm para M3, demonstrando, assim, o empacotamento em função da pressão exercida pelo equipamento, além da possível ocorrência da liberação de gases presos durante a preparação do pó (OGUNBIYI *et al.*, 2020). Para a parte B, com o efeito da pré-compactação não se tem esse comportamento de empacotamento das partículas, visto que em função desse pré-tratamento já ocorreu esse processo de empacotamento, sendo assim, o espaçamento para M1 e M2 ficou em 0,02mm e para M3 ficou em 0,03mm.

A zona 2, também apresentada na Figura 24, está associada ao aquecimento do compacto. Essa etapa ocorreu por volta de 5 a 10 minutos do processo, iniciando em 700°C, atingindo o pico por volta dos 1200°C em todas as condições estudadas. Essa zona é caracterizada pelo expressivo aumento na taxa de crescimento do espaçamento que está associado ao aquecimento em função do efeito Joule formando fase líquida parcial (fluxo plástico) e a aniquilação da porosidade ocasionada pelo aumento da difusão atômica associada, seguido de uma contração da estrutura, alcançando a densificação final da liga (SHONGWE *et al.*, 2015). Na Figura 24 parte A, no caso da M2 e M3 tem-se um comportamento similar, com picos de contração da estrutura de 1,38 e 1,39 mm respectivamente. No caso da M1, o comportamento observado foi uma maior taxa de espaçamento quando comparado com as outras duas composições, tem como pico o valor de 1,47 mm. Na zona 2 com o efeito da pré-compactação, mostrado na Figura 24 parte B, o comportamento entre todas as amostras foi similar, sendo que no caso da M1, sua taxa é ligeiramente menor que a das outras condições. O pico máximo de espaçamento na zona 2 para o M1 foi de 1,10 mm, para o M2 e M3 foi de 1,20 e 1,13 mm respectivamente.

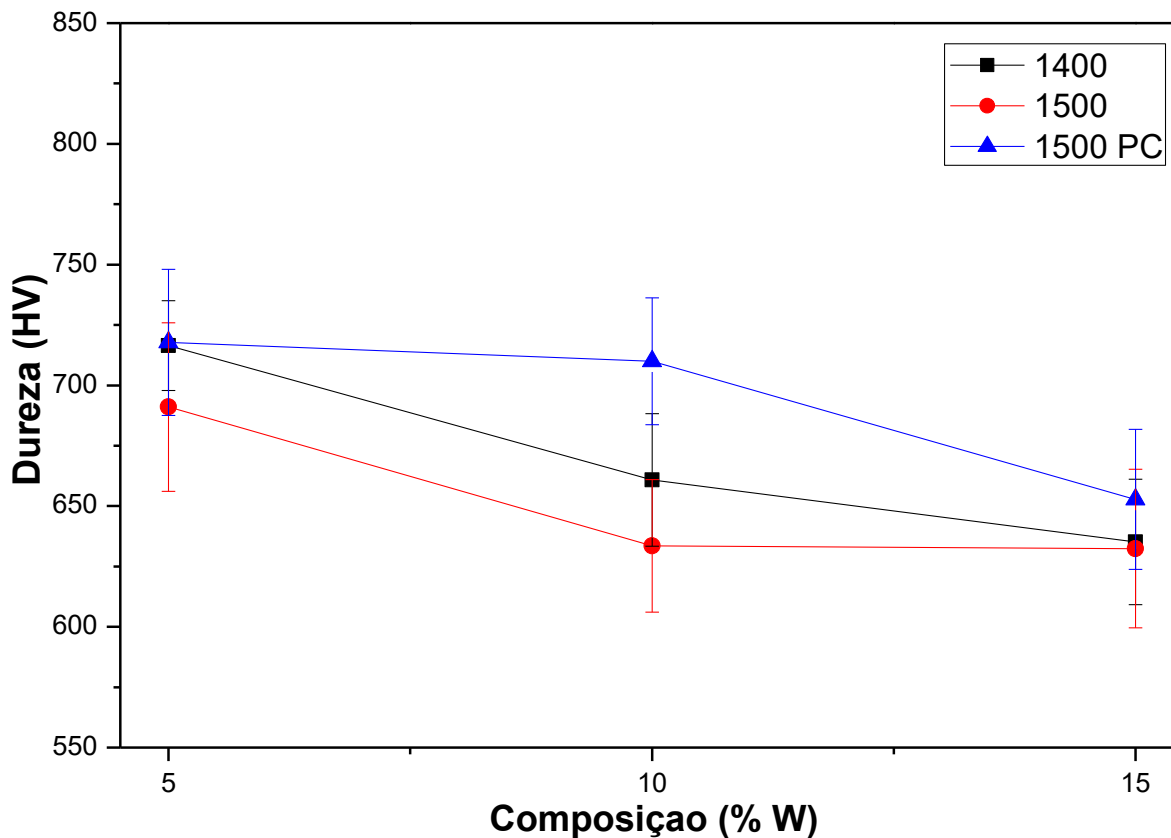
Na zona 3, a expansão térmica e inchaço da liga de titânio, tem-se que na parte A da Figura 24, o comportamento nessa zona ficou similar entre todas as composições

estudadas, ocorrendo à dilatação da amostra até alcançar os 1500°C, depois mantém seu tamanho praticamente constante até o fim do processo. Esse aumento na espessura do compacto está relacionado à dilatação térmica do material como foi observado previamente em outros trabalhos na literatura (ZHENG *et al.*, 2012). Outro motivo para tal fenômeno de dilatação característico do titânio em temperaturas acima de 1250°C, pois nessa faixa de temperatura tem-se o aumento da pressão dos gases nos poros fazendo com que eles cresçam e cause esse inchaço (GERMAN, 2020). Para a liga M1, se teve um aumento de 0,25 mm, para M2 0,09 mm e M3 de 0,15 mm. No caso da parte B, o ensaio com pré-compactação, o M1 praticamente se manteve constante ocorrendo uma leve expansão até atingiu os 1500°C, voltando a diminuir a estrutura, retornando para os 1,10 mm de espessura, ou seja, não ocorreram processos de dilatação ou inchaço nesse caso. Já para a M2, ocorreu o contrário, o corpo de prova expandiu até alcançar os 1500°C, permanecendo praticamente constante até o final da sinterização, aumentando 0,39 mm em relação ao pico máximo de contração. Para a M3, seguiu o comportamento da M2, porém com menor taxa de expansão, entretanto, após alcançar os 1500°C se teve uma leve contração da estrutura até o fim do processo, finalizando com aumento de apenas 0,03 mm do pico de contração dessa condição.

5.3 Dureza

As propriedades mecânicas em temperatura ambiente foram estudadas utilizando o teste de microdureza Vickers. A variação da dureza em função da composição e dos parâmetros de sinterização adotados é apresentada no gráfico da Figura 25.

Figura 25 – Dureza dos corpos de prova Nb-xW-15(Ti-6Al-4V)-1Cu. Fonte: autor.



Ao analisar o gráfico na Figura 25, pode-se afirmar que a dureza se mantém na faixa de 600-750 HV para todas as condições estudadas. Para analisar as diferenças estatísticas entre as médias, foi feito o estudo da ANOVA, pelos testes F e P com $\alpha = 5\%$ de significância apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Teste F e P realizados para o ensaio de dureza.

	F	P
Temperatura	0,600	0,554019
Composição	4,374	0,019935
Temp x Comp	1,271	0,299306

Fonte: autor.

Com base nos resultados na Tabela 5, pode-se afirmar que houve diferença apenas em relação à composição, sendo necessária a análise pelo teste de Tukey para especificar a interação entre os valores de dureza com a composição.

Tabela 5 – Teste de Tukey realizados para o ensaio de dureza.

Composição	A	B
M1		****
M2	****	****
M3	****	

Fonte: autor.

Com base no teste de Tukey, é possível concluir que estatisticamente a dureza da M1 é equivalente à M2 e M2 igual à M3. No entanto, a M1 se difere da M3.

Com isso, no presente estudo, em função da composição, tem-se que em geral ocorre a diminuição da dureza à medida que se aumenta a quantidade de Tungstênio. Esse comportamento pode estar ligado a maior formação de solução sólida de (Nb,W) sendo esta uma fase relativamente dúctil, justificando a diminuição da dureza da liga (GUO *et al.*, 2017a; SENKOV *et al.*, 2019).

Em relação à temperatura de sinterização, tem-se que o aumento desse parâmetro ocasiona a diminuição da dureza. Para a temperatura de 1400°C, como observado no DR-X, houve uma maior formação do intermetálico AlTi₃ e do óxido TiO₂, que são fases responsáveis por aumentar a dureza do material (LI *et al.*, 2017). Outro ponto importante é que, com o aumento da temperatura, tem-se o crescimento dos grãos, principalmente dos ricos em titânio como visto pelo MEV, que por sua vez ocasiona a diminuição da dureza da liga (GUO *et al.*, 2017b; HU *et al.*, 2020), justificando o comportamento ocorrido no presente estudo.

As ligas submetidas ao pré-tratamento mecânico, como já era esperado, considerando o erro experimental, demonstraram uma maior dureza em relação aos outros experimentos. Isso ocorre devido às deformações plásticas provenientes da pré-compactação dos pós que promoveu o processo de encruamento, aumentando sua dureza (CHEN *et al.*, 2020; MORAVCIK *et al.*, 2018). Além desse fato, teve-se uma maior formação de α Ti em função desse pré-tratamento, ocorrendo o fortalecimento da liga pela precipitação dessa fase, diminuindo a movimentação das discordâncias (CHEN *et al.*, 2020).

Para comparação, a Tabela 6 apresenta valores de durezas, densidades e processos de fabricação de outras ligas à base de nióbio além da liga comercial C-3009.

Tabela 6 - Valores de dureza, densidade e processo de fabricação de diversas ligas à base de nióbio.

Sistema	Processo	Dureza (HV)	Ref.
Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu	SPS	708	Este trabalho
Nb-10W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu	SPS	669	Este trabalho
Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu	SPS	640	Este trabalho
Nb-20Mo-13Ti-12Cr-12V-1Ta	SPS	741	(KANG <i>et al.</i> , 2019)
C-3009 (Nb-6W-22Hf)	Fusão a arco	274	(SENKOV <i>et al.</i> , 2019)
Nb-18Ti-8W	Fusão a arco	313	(SENKOV <i>et al.</i> , 2019)
Nb-23Ti-15Al	Prensagem à quente	620	(SHI <i>et al.</i> , 2015a)

Fonte: autor.

Como observado na Tabela 6, a dureza das ligas utilizadas no presente trabalho superam consideravelmente a maior parte das ligas apresentadas de outros estudos. Isso se deve principalmente ao método de fabricação e aos mecanismos de reforço, como de solução intersticial, por dispersão de carbonetos e reforço de limite de grãos.

A técnica de SPS, utilizada na fabricação dos corpos de prova, promove a formação de ligas com excelente controle de crescimento de grãos, o que comprovadamente aumenta a dureza do material (KANG *et al.*, 2019; MORAVCIK *et al.*, 2018).

Outra fonte que contribuiu com a alta dureza das presentes ligas é a formação de solução intersticial induzida pelos elementos carbono e oxigênio. O tamanho atômico desses elementos é substancialmente menor do que o dos metais das ligas, com isso, sua adição como impureza intersticial cria um campo de tensão considerável que faz com que o se diminua o movimento de discordâncias aumentando, assim, sua dureza (WANG; BAKER, 2016). Pelo EDS, pode-se comprovar a grande dispersão de oxigênio pela liga, sendo consistente a afirmação do aumento da dureza em função da formação de solução intersticial com esse elemento.

No caso do carbono, além de solução intersticial, também ocorreu a formação do carboneto TiC. Os carbonetos são frequentemente utilizados como fases de reforço importantes em ligas à base de Nb (SHI *et al.*, 2015b). Além da elevada dureza, essa fase também é responsável pelo fortalecimento que surge devido à distorção causada entre a matriz CCC (Nb, β Ti,W) e o TiC de estrutura CFC, o que resulta na

diminuição do movimento das discordâncias aumentando assim a dureza da liga (KANG *et al.*, 2019). O mesmo efeito é causado pela precipitação da fase αTi , que possui estrutura cristalina HC (GUO *et al.*, 2017b; OPINI *et al.*, 2016). Outro efeito que impede a propagação das discordâncias é o reforço causado pela formação de TiO_2 na região de contorno e superfície das fases ricas em titânio (LI *et al.*, 2017).

Ainda sobre a Tabela 6, SENKOV *et al.* (2019) fabricaram uma liga com a composição similar a do presente estudo, entretanto obtiveram uma dureza muito menor. Essa característica pode estar relacionada ao processo de fabricação, que no caso foi fusão a arco, resultado em um material com grãos muito maiores. Além disso, se teve a formação apenas solução sólida entre os elementos que compõe a liga, sendo essa fase extremamente dúctil. Mesma justificativa pode ser utilizada para a baixa dureza da liga comercial C-3009 também produzida pelo autor citado anteriormente.

SHI *et al.* (2015) produziram uma liga à base de Nb de baixa densidade e com dureza apreciável, bem próxima as encontradas no presente trabalho. A justificativa dos autores para a elevada dureza encontrada foi a formação de intermetálicos duros (Nb_3Al) e a formação de $\text{Ti}(\text{O},\text{C})$ que também são fase de fortalecimento, corroborando com o presente estudo.

Também utilizando a técnica de SPS, KANG *et al.* (2019) sinterizaram uma liga à base de nióbio com elevada dureza, superando inclusive a do presente estudo. Os autores justificaram esse elevado parâmetro tanto como resultado do refinamento extremo dos grãos causado pela aplicação do processo de moagem de bolas juntamente com a SPS, quanto pela formação in-situ de dispersoides de TiC que ocasionaram o fortalecimento da liga (KANG *et al.*, 2019), eventos similares ao ocorrido na liga aqui estudada.

5.4 Teste de oxidação isotérmica

Para estudar a cinética de oxidação, experimentos foram realizados na temperatura de 1100°C por 40 horas. Os gráficos das mudanças de massa em função do tempo para os corpos de prova em todas as condições do estudo são mostrados nas Figuras 26 a 28.

Figura 26 – Ganho de massa por área no teste de oxidação para a liga Nb-5W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em 1400°C, 1500°C e 1500°C com pré-compactação (PC). Fonte: autor.

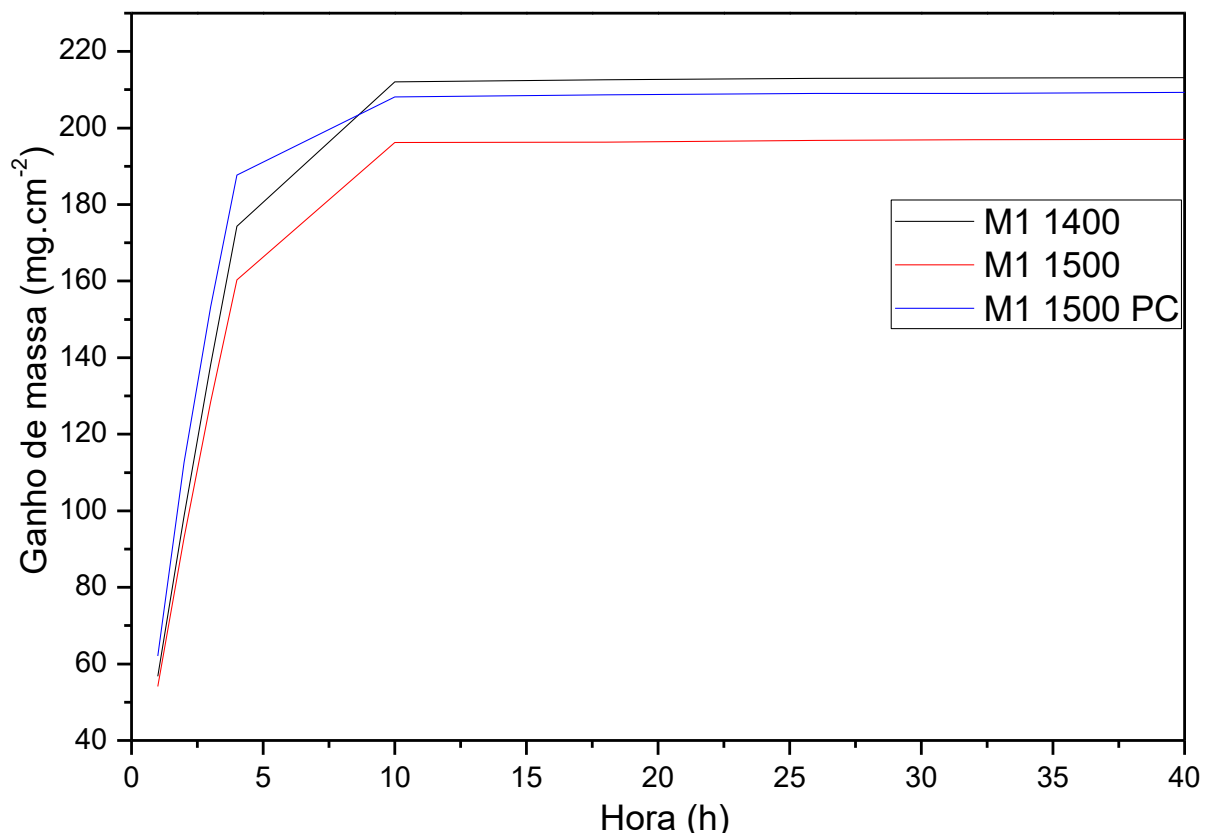


Figura 27 – Ganho de massa por área no teste de oxidação para a liga Nb-10W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em 1400°C, 1500°C e 1500°C com pré-compactação (PC). Fonte: autor

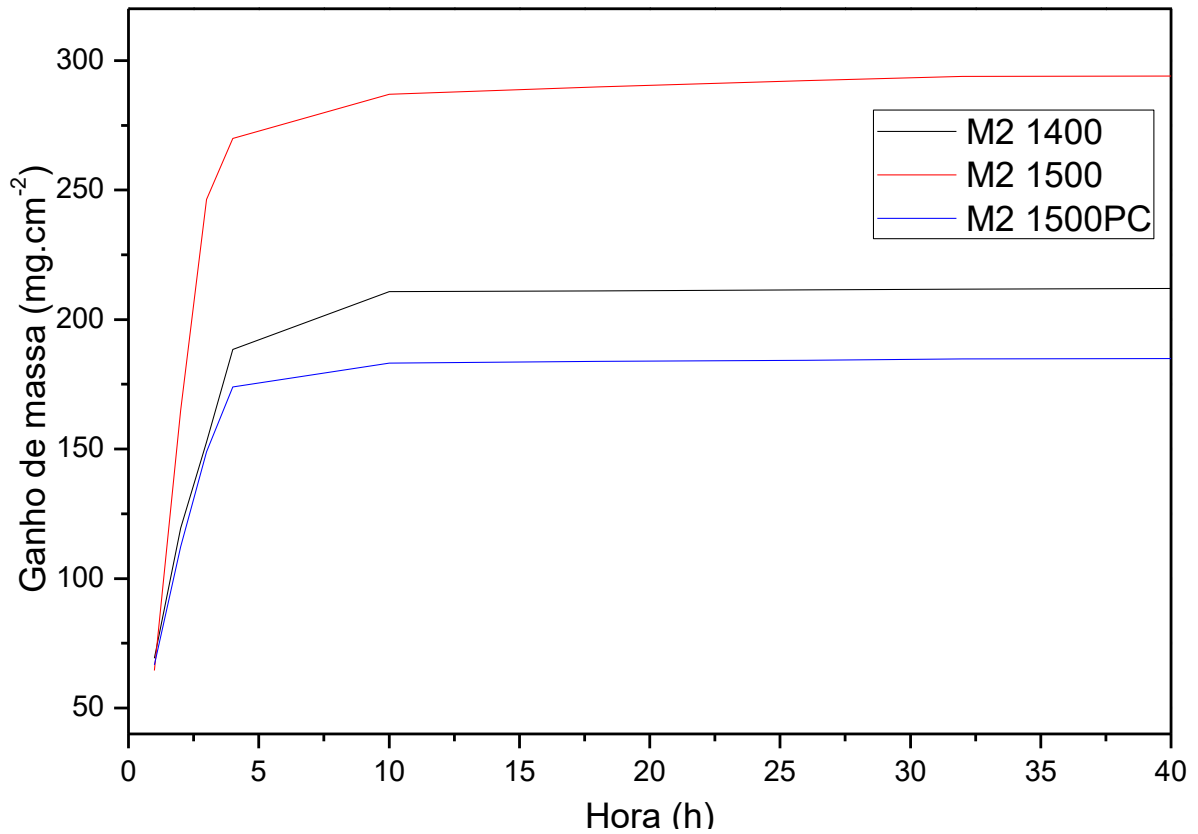
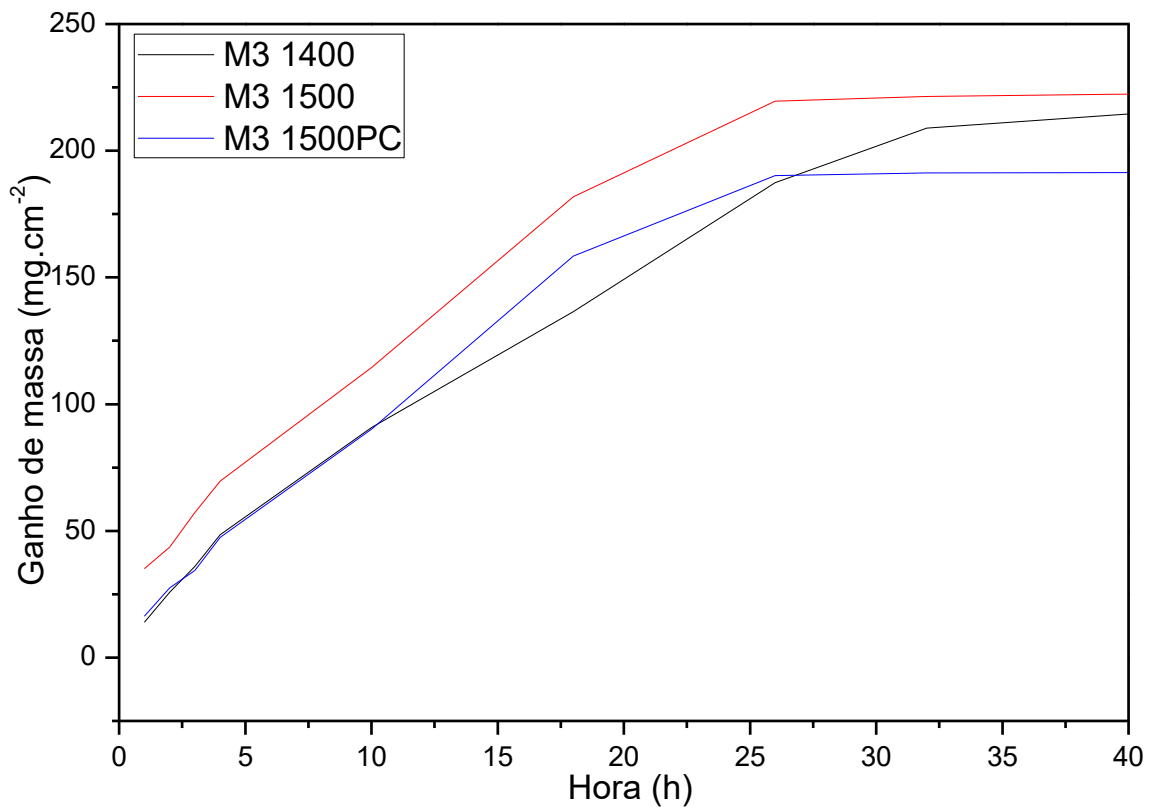


Figura 28 – Ganho de massa por área no teste de oxidação para a liga Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em 1400°C, 1500°C e 1500°C com pré-compactação (PC). Fonte: autor.



Pode-se observar que a cinética de oxidação para o M1 e M2 (5 e 10% de W) não seguem um comportamento parabólico simples nem linear e sim uma combinação de ambos. Nesse caso, as curvas de oxidação podem ser divididas em dois estágios. No primeiro estágio ocorre uma oxidação rápida, até às 4 horas de ensaio, caracterizando um comportamento linear que está associado à não formação de filme de óxido protetor, resultando na oxidação contínua da liga (VARMA *et al.*, 2020). Uma explicação para esse comportamento é que, quando as ligas à base de Nb são oxidadas em alta temperatura, o oxigênio difunde rapidamente pela solução sólida de Nb devido à sua alta taxa de difusão à essa temperatura (PARK *et al.*, 2020). Apesar de a liga conter titânio, com a finalidade de oxidar prioritariamente em relação ao nióbio, isso não ocorreu por conta do Ti que se encontra distribuído em ilhas, como foi observado anteriormente pelo MEV na Figura 16-18. Com isso, ocorre uma oxidação acentuada até a formação dos óxidos protetores de titânio. No segundo estágio, das 4 às 40 horas, as duas composições apresentaram uma oxidação mais lenta e de comportamento parabólico, variando pouco o aumento na quantidade de massa. As curvas de oxidação parabólica são características de ligas que formam uma camada protetora de óxidos, ocasionando a diminuição da taxa de oxidação continuamente à medida que a espessura da camada de óxido aumenta, corroborando com o segundo estágio observado no presente estudo (VARMA *et al.*, 2020).

Os valores de ganho de massa no primeiro estágio para o M1 nas temperaturas de 1400 e 1500°C foram de 174,32 e 160,35 mg.cm⁻² respectivamente. Nessa composição, o efeito da pré-compactação foi negativo, pois aumentou o ganho de massa, resultando no valor de 187,70 mg.cm⁻². Já no segundo estágio, ocorreu o aumento gradual, atingindo o pico por volta das 10 horas de ensaio, variando menos de 1% em peso até alcançar às 40 horas. Os resultados dos ganhos de massa totais foram de 212,04 e 196,21 mg.cm⁻² para as temperaturas de sinterização de 1400 e 1500°C e 208,08 mg.cm⁻² para o corpo de prova pré-compactado.

Para o M2, na região linear, os ganhos de massa foram de 188,45 e 269,98 mg.cm⁻² para as temperaturas de 1400 e 1500°C. Nessa composição, o efeito da pré-compactação foi extremamente positivo, diminuindo em 35% o ganho de massa no ensaio, resultando no valor de 174,04 mg.cm⁻². Já no segundo estágio, o comportamento seguiu o demonstrado pela M1, pois o ganho a partir das 10 horas de ensaio, variou menos de 1% até às 40 horas. Os valores de ganho de massa

para os corpos de prova sinterizados a 1400 e 1500°C foram de 211,94 e 294 mg.cm⁻². Nesse estágio, o efeito da pré-compactação foi ainda mais pronunciado, alcançando o valor máximo de 184,93 mg.cm⁻², reduzindo em 37% o ganho de massa quando comparado ao corpo de prova sem esse pré tratamento.

Com isso, pode-se afirmar que as composições com 5 e 10% (M1 e M2) exibem uma alta taxa de oxidação enquanto ocorre a formação da camada protetora de óxido. Ao ser formada essa camada, os ganhos de massa não ultrapassam 1% em peso.

Para a composição M3, 15% de W, também mostrado na Figura 28, o comportamento de oxidação segue a lei de taxa parabólica simples, com ganhos de massa de 214,49 e 222,391 mg.cm⁻² para os corpos de prova sinterizados a 1400 e 1500°C. A pré-compactação nessa composição demonstrou efeito positivo, visto que diminuiu em 14% o ganho de massa quando comparado com a amostra sem esse pré tratamento, resultando em um ganho de massa de 191,40 mg.cm⁻². Como mostrando no gráfico na Figura 28, a diminuição da taxa de oxidação ao longo do tempo indica a formação de incrustação de oxidação protetora desde o início do processo de oxidação, fato também observado por outros autores, que estudaram ligas de Nb-W (LI; JIANG; ZHANG, 2012).

Para uma melhor avaliação acerca da cinética de oxidação, nos gráficos da Figuras 29 a 31 foram realizadas os ajustes lineares com base nas Equações 4 para as regiões lineares e Equação 5 para o comportamento parabólico (ZHANG *et al.*, 2020).

$$\frac{\Delta m}{A} = k_l t \quad (4)$$

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{k_p t} \quad (5)$$

Em que $\Delta m/A$ é o ganho de massa por área, t é o tempo, k_l é a inclinação da equação linear, k_p é a constante de taxa parabólica.

Figura 29 – Gráfico da regressão linear dos ganhos de massa por área pela raiz quadrado do tempo no teste de oxidação para a liga Nb-5W-5(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em 1400°C, 1500°C e 1500°C com pré-compactação (PC). Fonte: autor.

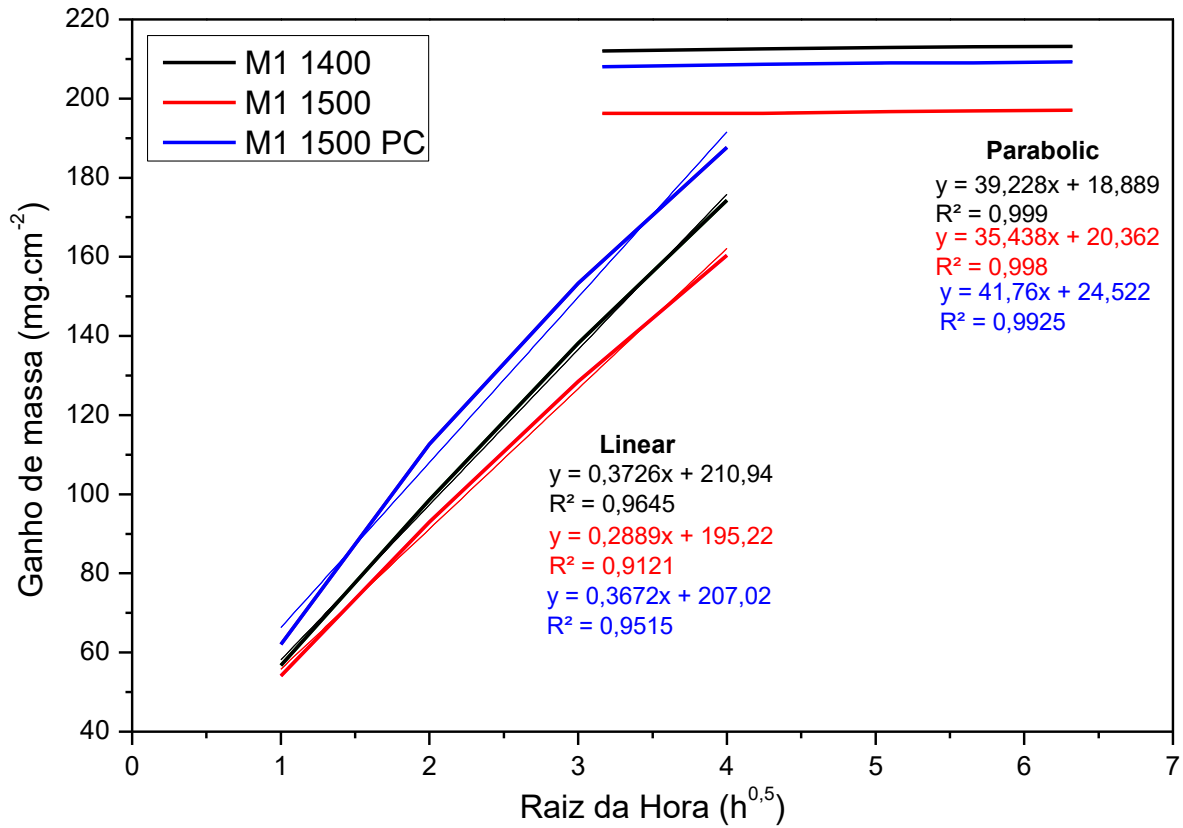


Figura 30 – Gráfico da regressão linear dos ganhos de massa por área pela raiz quadrado do tempo no teste de oxidação para a liga Nb-10W-10(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em 1400°C, 1500°C e 1500°C com pré-compactação (PC). Fonte: autor.

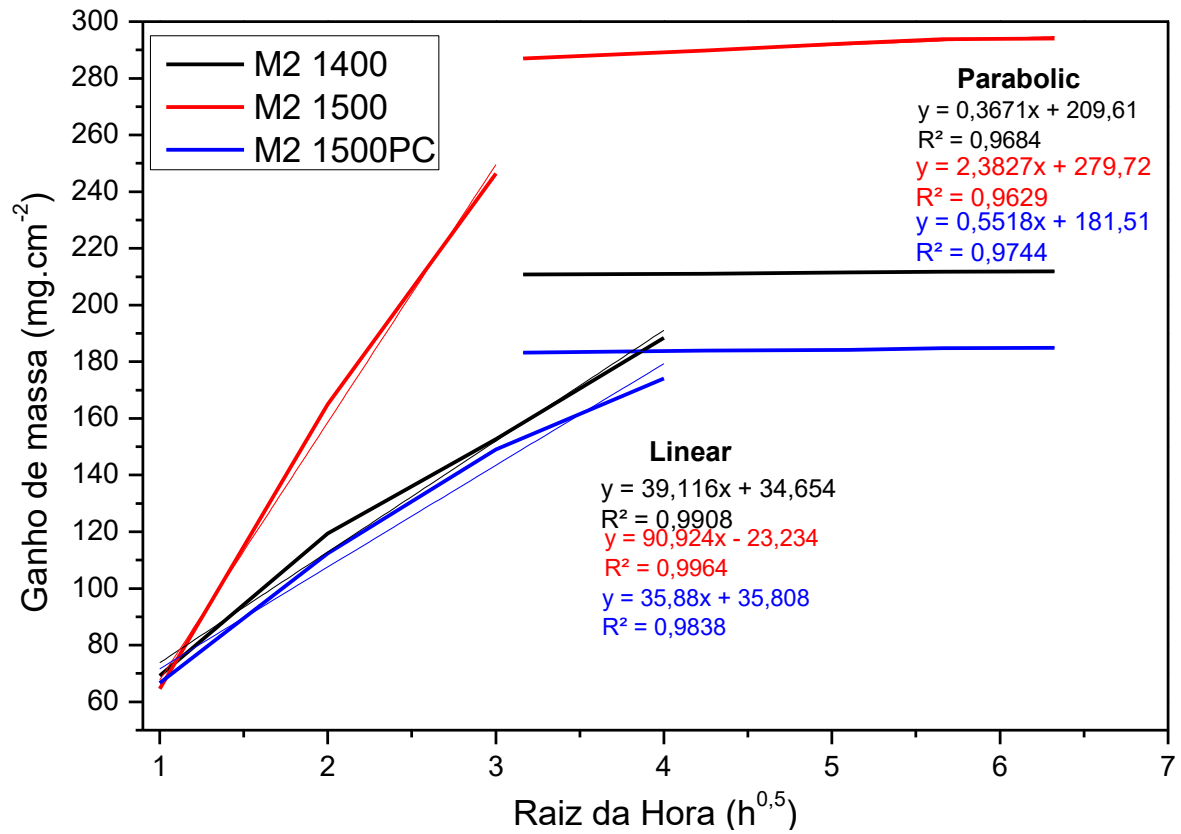
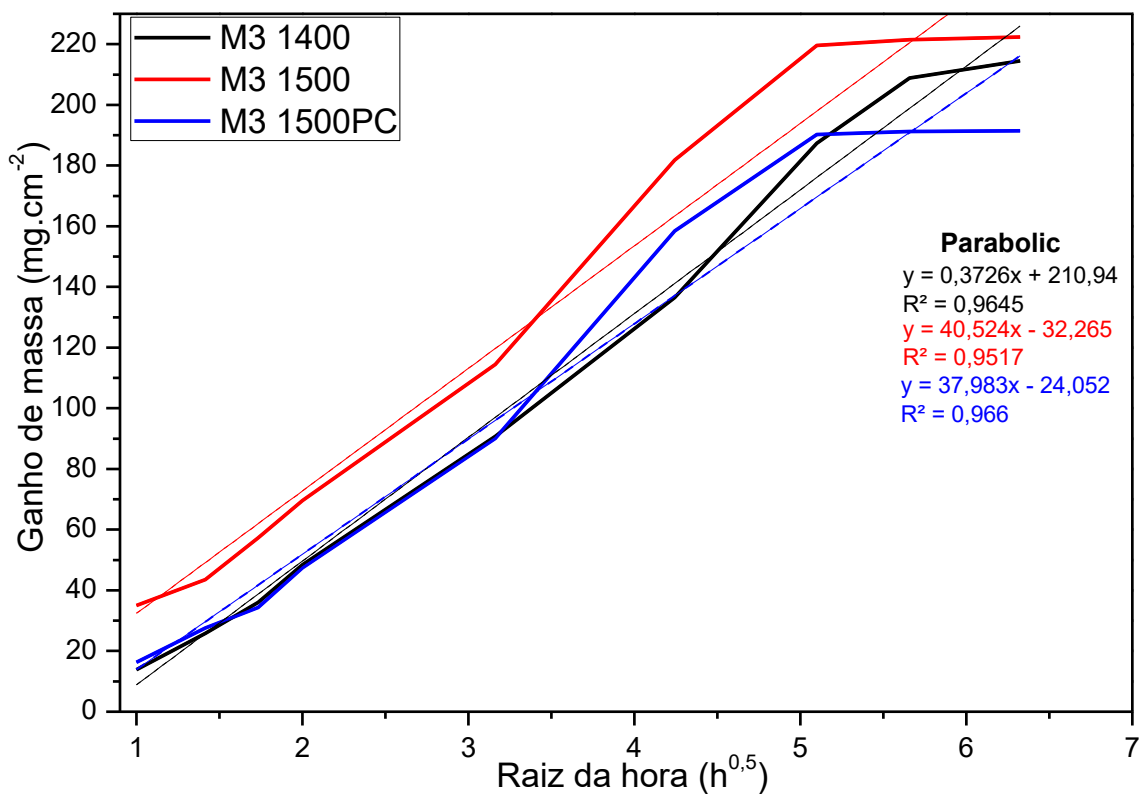


Figura 31 – Gráfico da regressão linear dos ganhos de massa por área pela raiz quadrado do tempo no teste de oxidação para a liga Nb-15W-15(Ti-6Al-4V)-1Cu, sinterizada em 1400°C, 1500°C e 1500°C com pré-compactação (PC). Fonte: autor.



Com base nas equações das retas apresentadas nas Figuras 29 a 31, a Tabela 7 apresentam as constantes das taxas de oxidação linear e parabólica.

Tabela 7 – Constantes de oxidação linear e parabólica de todas as condições do estudo.

	Amostra	K_p (g².cm⁻⁴.s⁻¹)	K_l (g².cm⁻⁴.s⁻¹)
M1	1400°C	$3,85 \times 10^{-11}$	$1,09 \times 10^{-8}$
	1500°C	$2,32 \times 10^{-11}$	$0,98 \times 10^{-8}$
	1500°C PC	$3,74 \times 10^{-11}$	$1,16 \times 10^{-8}$
M2	1400°C	$3,74 \times 10^{-11}$	$1,08 \times 10^{-8}$
	1500°C	$15,57 \times 10^{-11}$	$2,52 \times 10^{-8}$
	1500°C PC	$8,45 \times 10^{-11}$	$1,11 \times 10^{-8}$
M3	1400°C	$4,61 \times 10^{-7}$	-
	1500°C	$4,56 \times 10^{-7}$	-
	1500°C PC	$4,01 \times 10^{-7}$	-

Fonte: autor.

Como pode ser observado na Tabela 7, ao fazer uma análise em relação às temperaturas de sinterização, percebe-se que no primeiro estágio (linear) das composições M1 e M2 tem-se, respectivamente, a diminuição e o aumento das taxas de oxidação. Agora em função da composição, tem-se uma pequena diminuição da taxa da liga M2 para a M1 sinterizada em 1400°C. Já para as amostras sinterizadas a 1500°C, esse comportamento é contrário. No caso dos corpos de prova com o efeito da pré-compactação, a taxa diminuiu com o aumento da quantidade de tungstênio. Comparando a melhor taxa dessas duas composições, pode-se afirmar que para o comportamento linear, o M1 1500°C ($0,98 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) teve uma taxa de oxidação cerca de 10% menor que a da M2 1400°C ($1,08 \times 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

Em relação às taxas de oxidação no segundo estágio (parabólica), como já esperado, o comportamento seguiu a tendência do primeiro estágio. Com o aumento da temperatura de sinterização, para o M1, houve uma diminuição da taxa de oxidação. Para o M2, o aumento da temperatura de sinterização induziu um aumento na taxa de oxidação. No caso do tratamento com a pré-compactação, para M1 aumentou a taxa de oxidação, entretanto no caso de M2 esse efeito foi benéfico, ocasionando a diminuição dessa taxa. Comparando novamente as melhores condições dessas duas composições, tem-se que M1 1500°C ($2,32 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) teve uma taxa de oxidação 38% menor que a da M2 1400°C ($3,74 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

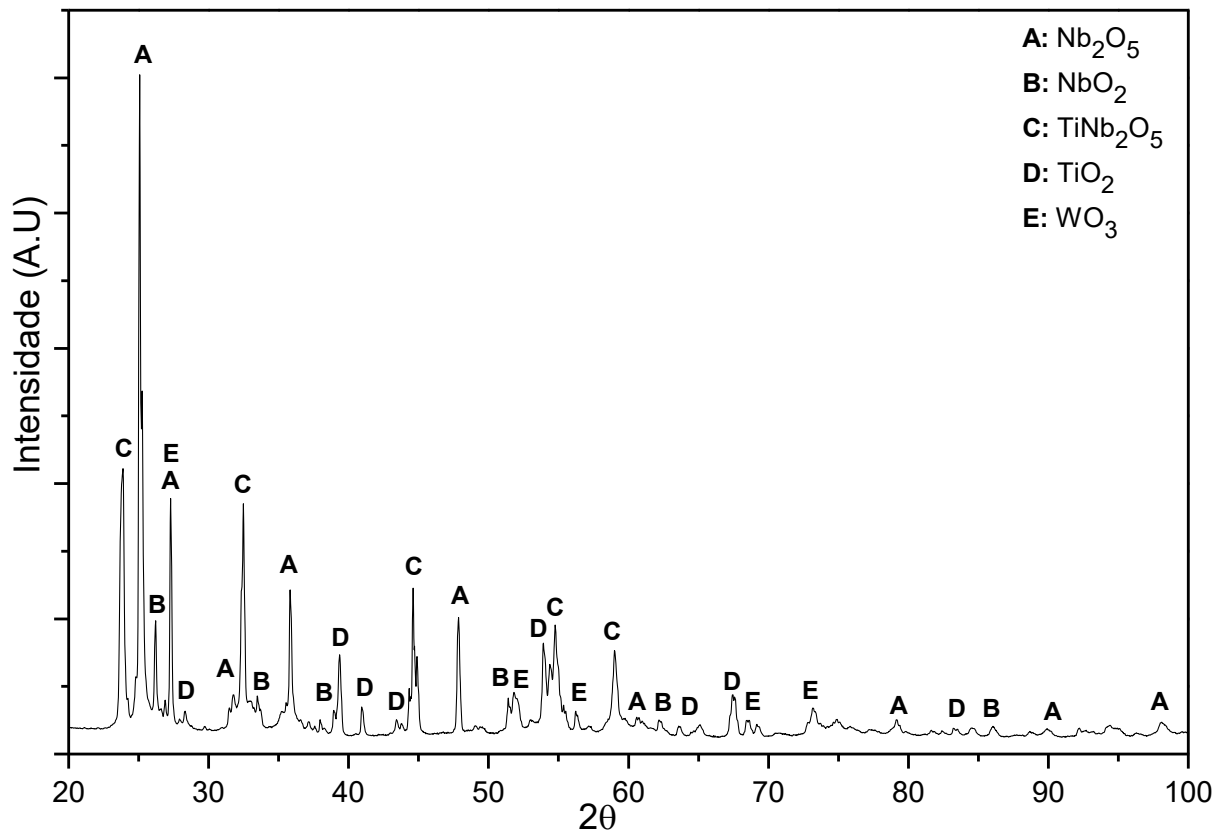
Com isso, pode-se afirmar que entre as composições M1 e M2, a amostra que apresentou melhor resistência à oxidação foi a M1 sinterizada a 1500°C. No estudo de MATHIEU *et al.* (2012), foi analisado a oxidação da liga de Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si também apresentando um estágio linear e parabólico com valores de K_p e K_l respectivamente de $6,8 \times 10^{-9}$ e $1,2 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Os valores obtidos pelos autores foram muito maiores que os do presente estudo, demonstrando o potencial da composição testada. Outro trabalho utilizado para comparação é o de ZHENG *et al.* (2016), que sinterizaram uma liga Nb-Ti-Cr-Al-W-Mo-Hf com propósito para resistir a altas temperaturas. Os autores também obtiveram um comportamento de oxidação linear com o final parabólico, com K_l de $2,92 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, consideravelmente menor que o do atual estudo. Isso pode ser justificado pela formação de inicial de óxidos de cromo, muito mais estáveis que os de nióbio. Contudo, no estágio parabólico, os autores apresentaram o valor do K_p de $6,45 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, resultado esse muito maior ao encontrado no presente trabalho. Os autores verificaram a partir

de certo ponto, os novos óxidos formados foram quebrando as camadas protetoras, aumentando a taxa de oxidação por exposição da superfície do metal.

Para a M3, como também pode-se observar na Tabela 7, teve-se uma pequena diminuição da taxa de oxidação tanto com o aumento da temperatura de sinterização quanto com o efeito da pré-compactação. LI *et al.* (2012), fabricaram uma liga Nb-20W, ao realizar o teste de oxidação os autores obtiveram uma taxa de oxidação parabólica de $16,37 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Ao comparar o resultado de LI *et al.* (2012) com melhor taxa de oxidação da M3, que foi na condição de 1500°C pré-compactada ($4,01 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$), afirma-se que a adição de 15% Ti6Al4V diminuiu em 75,5% a taxa de oxidação da liga. Já GUO *et al.* (2017) estudaram a fabricação de ligas de Nb-Si resistentes à altas temperaturas. No teste de oxidação, os autores encontraram um K_p de $3,98 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, muito próximo ao valor encontrado no presente estudo, corroborando com a informação que a liga aqui fabricada é potencialmente resistente à oxidação.

A Figura 32 apresenta o difratograma dos óxidos produzido após as 40 horas de ensaio. Vale ser ressaltado que todos os difratogramas apresentaram basicamente os mesmos picos, então optou-se por utilizar apenas um representativo.

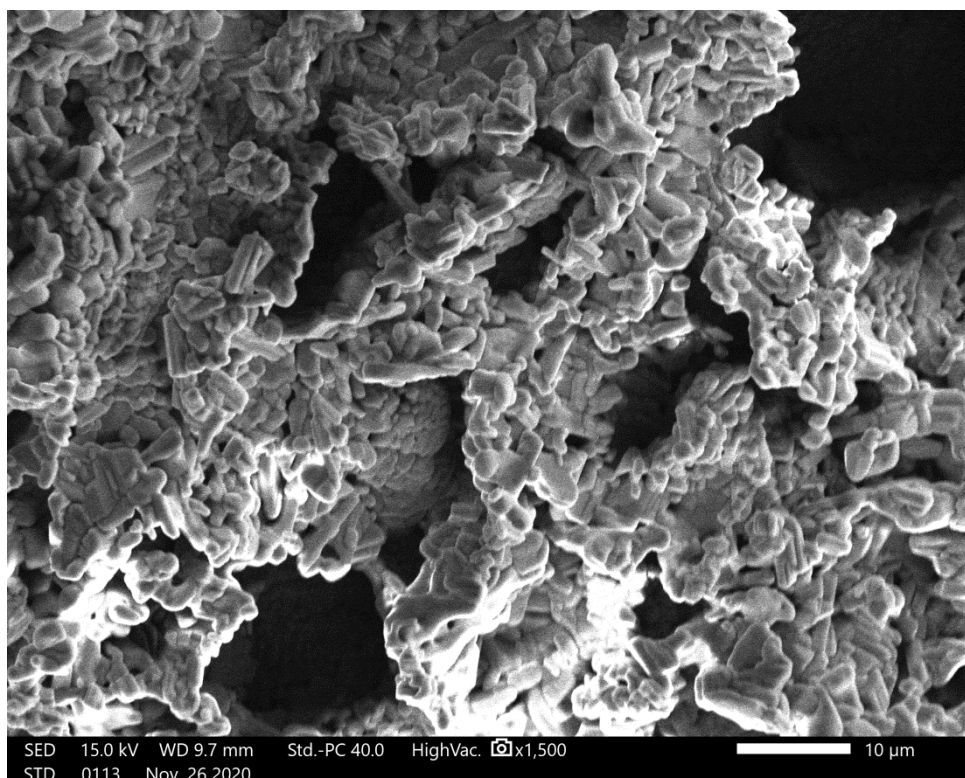
Figura 32 – Difratoograma dos óxidos formados em 40 horas da liga Nb-XW-15(Ti-6Al-4V)-1Cu. Fonte: autor.



De acordo com os picos apresentados na análise de DR-X, foi possível constatar a formação das fases NbO₂, Nb₂O₅, TiO₂, TiNb₂O₇ e WO₃. Durante a oxidação em alta temperatura, os elementos Al, Ti e Nb formam óxidos facilmente, obedecendo a ordem decrescente de estabilidade de acordo seu ΔG Al₂O₃ > TiO₂ > Nb₂O₅ (JIANG *et al.*, 2020). No entanto, nenhum Al₂O₃ foi detectado, embora o Al³⁺ possua alta afinidade pelo oxigênio, sua baixa taxa de difusão na liga de Nb somado a pequena quantidade de alumínio na liga, tornou impossível a formação de óxido (MATHIEU *et al.*, 2012).

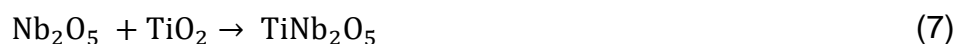
Para analisar a morfologia dos óxidos formados no teste, a Figura 33 apresenta a microestrutura obtida pelo MEV. Vale ser ressaltado que todos os óxidos apresentaram as mesmas morfologias, optando-se por apresentar uma imagem representativa para todas as composições, assim como no DR-X.

Figura 33 – Micrografia da Liga Nb-XW-15(Ti-6Al-4V)-1Cu obtida pela técnica de MEV com aumento de 1500x. Fonte: autor.



A microestrutura mostrada na Figura 33, dos óxidos formados em 40 horas a 1100°C tem características de bastonetes granulares e porosos típicos de óxidos de nióbio (Nb_2O_5 e TiNb_2O_7) (JIANG *et al.*, 2020). As microestruturas observadas no presente estudo é extremamente similar às apresentadas em diversos estudos envolvendo ligas à base de nióbio com adições de titânio e/ou tungstênio, corroborando os resultados do presente estudo com a literatura (DAS *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2017c; LI *et al.*, 2020c; ZHENG *et al.*, 2016a).

O surgimento dos óxidos complexos de Nb_2O_5 e TiNb_2O_7 estão ligados a sucessivas reações de estado sólido dos óxidos mais simples (NbO_2 , TiO_2), como mostrado na Equação 6 e 7 (JIANG *et al.*, 2020).



Os óxidos contendo Ti evoluem em função da temperatura TiO_2 (800°C) \rightarrow TiO_2 + TiNb_2O_7 (1100°C) (ZHENG *et al.*, 2016a). O óxido TiNb_2O_7 é comumente observado em ligas de nióbio com grande quantidade de titânio e se desenvolve na interface

óxido/substrato, resultando no crescimento constante dos Nb_2O_5 , TiO_2 (MATHIEU *et al.*, 2012).

Para as ligas M1 e M2, o comportamento de oxidação linear exibido no presente trabalho está ligada à formação inicial de NbO_2 , que foi gradualmente convertido para Nb_2O_5 , um óxido volumoso e poroso, induzindo fissuras pelo seu crescimento, levando à oxidação e degradação contínua e linear da liga, observado na Figura 34, que mostra o desprendimento dessas camadas de óxidos nas amostras do presente estudo (DAS *et al.*, 2014; MATHIEU *et al.*, 2012; VOGLEWEDE; RANGEL; VARMA, 2012). Além da expansão dos óxidos volumosos, a fragmentação (craqueamento) dos óxidos também são resultados dos estresses térmicos durante o resfriamento nos experimentos de oxidação descontínuos, pois os coeficientes de expansão térmica dos óxidos são significativamente diferentes quando comparados com as dos metais (GUO *et al.*, 2017c; MATHIEU *et al.*, 2012; VOGLEWEDE; RANGEL; VARMA, 2012).

Figura 34 – Oxidação característica em função do tempo nos corpos de prova sinterizados das ligas M1 e M2. Fonte: autor.



Quando a solução sólida de nióbio está praticamente saturada começa a ocorrer a precipitação dos óxidos dos elementos mais reativos e protetores (Ti e Al). Com isso, tem-se que a pressão parcial de oxigênio é reduzida, juntamente com sua difusividade na interface do óxido metálico (GUO *et al.*, 2017c; PARK *et al.*, 2020). Assim, a taxa de oxidação da liga é reduzida, demonstrando o comportamento parabólico exibido no presente estudo que também pode ser observado na Figura 34, pois a partir das 10 horas não ocorreu um maior desprendimento das camadas de óxidos.

No caso da M3, além dos fenômenos que o foram discutidos para o M1 e M2, o comportamento parabólico desde o início do processo pode ser atribuído à grande

quantidade de tungstênio nessa composição (15%). Pois a medida que se aumentou da quantidade óxido Nb_2O_5 , ocasionou um aumento na concentração local de W na interface metal/óxido. Com isso, se teve a formação de WO_3 , que forma facilmente solução sólida com o Nb_2O_5 (LI; JIANG; ZHANG, 2012). A formação dessa solução sólida, juntamente com os óxidos de titânio, promoveram uma grande diminuição da difusividade do oxigênio, aumentando a resistência à oxidação da liga (DAS *et al.*, 2014; JIANG *et al.*, 2020; LI; JIANG; ZHANG, 2012). Esse comportamento pode ser demonstrado na Figura 35 que apresenta a oxidação visual dos corpos à 1100°C em relação ao tempo.

Figura 35 – Oxidação característica em função do tempo nos corpos de prova sinterizados das ligas M3. Fonte: autor.



Pode-se observar na Figura 35, que ocorreu a formação de óxidos mais aderentes ao corpo de prova, sendo que os desprendimentos observados ocorreram pelo estresse térmico ao resfriar as amostras. Mesmo assim, no final das 40 horas observam-se menos lascas de óxidos desprendidos quando comparado com os ensaios do M1 e M2.

6 CONCLUSÃO

Com base nas análises dos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia proposta para a fabricação de pastilhas compostas por Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu foi aplicada com sucesso, visto a alta densificação, variando entre 92 e 97,5% da densidade teórica.

Segundo a análise pelo DR-X, foram identificadas as fases (Nb,W), β Ti, Nb, AlTi₃, TiO₂, TiC, e α Ti. Pelo MEV/EDS, pode-se concluir que a sinterização pela técnica de SPS promoveu uma boa homogeneização dos componentes nas ligas, que foi composta por uma matriz de (Nb,W) com ilhas compostas por basicamente pela liga de titânio.

No ensaio de densificação, ocorreu um aprimoramento neste parâmetro com o aumento da quantidade de tungstênio. Além disso, para a liga com 15% de W, a pré-compactação demonstrou ter influência positiva na sinterização, alcançando a maior densificação do estudo.

Todas as ligas produzidas no presente estudo demonstraram uma dureza relativamente alta, quando comparado com ligas de composição similar, tendo os valores entre 600 e 750 HV. Conclui-se que essa elevada dureza foi resultante da combinação da técnica de SPS com a precipitação de diversas fases e intermetálicos.

No teste de oxidação, as composições de 5 e 10% de tungstênio apresentaram um comportamento linear até cerca de 4 horas, associado a não formação de filme de óxido protetor, ocorrendo a oxidação contínua da liga. A partir das 5 horas de ensaio, as ligas exibiram um comportamento parabólico, caracterizando a formação de uma camada protetora de óxidos, diminuindo a taxa de oxidação continuamente em função do aumento dessa camada. Já a liga com 15% de W demonstrou um comportamento parabólico desde o início do teste. Isso ocorreu pela grande quantidade de tungstênio nessa composição. Com isso, concluiu-se que ao comparar as amostras que exibiram mesmo comportamento, isto é, M1 e M2, a melhor resistência à oxidação foi a M1 sinterizada a 1500°C, contendo o K_i e K_p 10 e 38% respectivamente, menores quando comparados com os valores encontrados na melhor condição de M2. Para o M3, o K_p teve uma redução de 75% quando comparado com ligas de Nb-W, sendo esse fato justificado pela adição do titânio.

Nesse estudo, concluiu-se que o efeito da pré-compactação dos pós antes da sinterização teve efeitos diferentes para cada um dos parâmetros analisados, sendo que na:

- **Densificação:** exibiu efeito significativo para a liga com 15% de W, não sendo vantajoso para as demais composições.
- **Dureza:** demonstrou um efeito negativo (diminuindo a dureza) à medida que se aumentou a quantidade de tungstênio, devido a formação da solução sólida (Nb,W) que possui menor dureza.
- **Oxidação:** Ocasinou os menores ganhos de massa para 10 e 15% de W, não provocando muita diferença para a composição com 5% de tungstênio.

Em suma, o presente estudo produziu uma liga Nb-W-(Ti-6Al-4V)-Cu com alta densificação, pelo processo de SPS à 1400 e 1500°C, e elevada dureza, quando comparado com ligas similares. Além disso, pode-se concluir que as composições inovadoras do presente estudo são potencialmente resistentes à altas temperaturas devido a seus baixos coeficientes de oxidação. Por fim, concluiu-se que as condições que resultaram na melhor liga foram a M3 sinterizada na temperatura de 1500°C com a aplicação pré-compactação dos pós.

7 REFERÊNCIAS

- AFONSO, C. R. M. *et al.* Characterization, corrosion resistance and hardness of rapidly solidified Ni–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 829, 2020.
- ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, 2015.
- AVELAR-BATISTA WILSON, J. C. *et al.* On the response of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys to a Nitron-100 treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 335–346, 2014.
- BALIMA, F. *et al.* High pressure pulsed electric current activated equipment (HP-SPS) for material processing. **Materials and Design**, v. 139, p. 541–548, 2018.
- BOLZONI, L.; RUIZ-NAVAS, E. M.; GORDO, E. Evaluation of the mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-7Nb alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 67, n. November 2016, p. 110–116, 2017.
- BORDIA, R. K.; KANG, S.-J. L.; OLEVSKY, E. A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 6, p. 2314–2352, jun. 2017.
- CHAKRABORTY, S. *et al.* Nanomechanical properties of mechanically alloyed and spark plasma sintered W-nanoparticulate dispersed Cu-Nb alloys. **Materials Letters**, v. 274, p. 128004, 2020.
- CHEN, C. L.; SUTRISNA. Influence of alloying elements, in-situ dispersoids and fabrication on microstructure and properties of W-(Ta,V,Ti) ODS alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 834, n. 1, p. 154952, 2020.
- CHEN, C. L.; ZENG, Y. The effect of La on the synthesis and properties of a W-Ti alloy. **Fusion Engineering and Design**, v. 113, p. 30–36, 2016.
- CHEN, J. B. *et al.* Influence of ball milling processing on the microstructure and characteristic of W–Nb alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 905–913, 2017.
- CHEN, Y. *et al.* Sintering and biocompatibility of blended elemental Ti-xNb alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 104, n. December 2019, p. 103691, 2020.

DA COSTA, F. A. *et al.* Effect of high energy milling and compaction pressure on density of a sintered Nb-20%Cu composite powder. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 51, p. 207–211, 2015.

DAI, J. *et al.* High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 784–798, 2016.

DAI, J. *et al.* The effect of Nb and Si on the hot corrosion behaviors of TiAl coatings on a Ti-6Al-4V alloy. **Corrosion Science**, v. 168, n. December 2019, p. 108578, maio 2020.

DAS, J. *et al.* Oxidation studies on W-Nb alloy. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 25–37, 2014.

DE OLIVEIRA, T. F.; DE SOUZA, C. P.; LOPES-MORIYAMA, A. L. Acid leaching and thermal treatments in the obtaining of mixed oxides of Nb and Ta from ferrocolumbite. **Minerals Engineering**, v. 147, n. December 2019, p. 106157, 2020.

DECKER, S.; KRÜGER, L. Mechanical properties of a CrMnNi steel/Mg-PSZ-FGM processed by asymmetric Spark Plasma Sintering. **Materials & Design**, v. 115, p. 8–16, fev. 2017.

DENG, S. *et al.* Effect of electric current on crystal orientation and its contribution to densification during spark plasma sintering. **Materials Letters**, v. 229, p. 126–129, 2018.

DENG, S. *et al.* The influence of the local effect of electric current on densification of tungsten powder during spark plasma sintering. **Powder Technology**, v. 356, p. 769–777, 2019.

DING, X. *et al.* Study on activated W powders by chemical activation pretreatment and its sintering behavior. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 12–17, nov. 2014.

FANG, X.; GUO, X.; QIAO, Y. Effect of Ti addition on microstructure and crystalline orientations of directionally solidified Nb–Si based alloys. **Intermetallics**, v. 122, n. January, p. 106798, 2020.

FEI, T. *et al.* The deformation and fracture modes of fine and coarsened Nb SS phase in a Nb-20Si-24Ti-2Al-2Cr alloy with a Nb SS /Nb 5 Si 3 microstructure. **Materials & Design**, v. 116, p. 92–98, fev. 2017.

GAO, Y. *et al.* Investigation on strengthening and toughening mechanisms of Nb-Ti-ZrB₂ metal matrix ceramic composites reinforced with in situ niobium and titanium boride. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 92, n. 2, p. 105282, 2020.

GERMAN, R. M. Consolidation Techniques. In: **Comprehensive Hard Materials**. [s.l.] Elsevier, 2014. v. 1p. 237–263.

GERMAN, R. M. Lower sintering temperature tungsten alloys for space research. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 53, p. 74–79, nov. 2015.

GERMAN, R. M. Titanium sintering science: A review of atomic events during densification. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 89, n. November 2019, p. 105214, jun. 2020.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 1 jan. 2009.

GUILLARD, F. *et al.* Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 7, p. 2725–2728, 2007.

GUO, E. *et al.* Effect of gallium addition on the microstructure and micromechanical properties of constituents in Nb[*sbnd*]Si based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 704, p. 89–100, 2017a.

GUO, Y. *et al.* Microstructure of rapidly solidified Nb-based pre-alloyed powders for additive manufacturing. **Applied Surface Science**, v. 409, p. 367–374, 2017b.

GUO, Y. *et al.* Improvement in the oxidation resistance of Nb-Si based alloy by selective laser melting. **Corrosion Science**, v. 127, n. August, p. 260–269, 2017c.

HÖTZER, J. *et al.* Phase-field simulation of solid state sintering. **Acta Materialia**, v. 164, p. 184–195, 2019.

HOU, Q. *et al.* Oxidation and interdiffusion behavior of Mo-Si-B coating on Nb-Si based alloy prepared by spark plasma sintering. **Corrosion Science**, v. 169, n. March, p. 108638, 2020.

HU, Z. Y. *et al.* A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. **Materials and Design**, v. 191, p. 108662, 2020.

JEJE, S. O. *et al.* Sintering behavior and alloying elements effects on the properties

of CP-Titanium sintered using pulsed electric current. **Materials Chemistry and Physics**, v. 256, n. June, p. 123707, 2020.

JIANG, W. *et al.* Microstructure and oxidation resistance of composition gradients Nb-Si based alloy thin film. **Materials and Design**, v. 192, p. 108687, 2020.

JOHNSON, J. L. Sintering of refractory metals. In: [s.l.] Sintering of Advanced Materials, 2010. p. 356–388.

KALE, A. B. *et al.* An investigation of the corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by SLM and SPS techniques. **Materials Characterization**, v. 163, n. February, p. 110204, 2020.

KANG, B. *et al.* Fabrication, microstructure and mechanical property of a novel Nb-rich refractory high-entropy alloy strengthened by in-situ formation of dispersoids. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 81, n. November 2018, p. 15–20, 2019.

KANG, S.-J. L. SINTERING PROCESSES. In: **Sintering**. Dordrecht: Elsevier, 2005. p. 3–8.

KGOETE, F. M.; POPOOLA, A. P. I.; FAYOMI, O. S. I. Oxidation resistance of spark plasma sintered Ti6Al4V-TiN composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 943–948, 2019.

LEE, G. *et al.* Electric current effects in spark plasma sintering: From the evidence of physical phenomenon to constitutive equation formulation. **Scripta Materialia**, v. 170, p. 90–94, 2019.

LI, B.; JIANG, S.; ZHANG, K. Effects of W content on high temperature oxidation resistance and room temperature mechanical properties of hot-pressing Nb-XW alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 556, p. 15–22, 2012.

LI, D. *et al.* Optimizing high-temperature oxidation behaviors of high-Nb-containing TiAl alloys by addition of boron. **Corrosion Science**, v. 177, n. April, p. 108971, 2020a.

LI, Q. *et al.* Characterization of plasma rotating electrode atomized Nb-Ti based alloy powder. **Metal Powder Report**, v. 75, n. 2, p. 82–91, 2020b.

LI, Y. *et al.* Phase equilibria in the Nb–Ti side of the Nb–Si–Ti system at 1200 °C and its oxidation behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 704, p. 311–321, 2017.

LI, Y. *et al.* Microstructure and isothermal oxidation behavior of Nb-Ti-Si-based alloy

- additively manufactured by powder-feeding laser directed energy deposition. **Corrosion Science**, v. 173, n. April, p. 108757, 2020c.
- LIU, J. *et al.* Microstructure, mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb-Ti-Ta alloys as biomedical material. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 512–519, 2017.
- LIU, W.; FU, Y.; SHA, J. Microstructure and mechanical properties of Nb–Si alloys fabricated by spark plasma sintering. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 1, p. 55–63, 2013.
- LIU, X. *et al.* Mechanisms of Ti and B on improving weld metal toughness of a Nb-alloyed steel. **Materials Science & Engineering A**, p. 139535, 2020a.
- LIU, Y. *et al.* Kinetic modeling of diffusion mobilities in bcc Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 429–435, 2009.
- LIU, Y. *et al.* The mechanical properties and formation mechanism of Al/Mg composite interface prepared by spark plasma sintering under different sintering pressures. **Vacuum**, v. 176, n. February, p. 109300, 2020b.
- LUO, J. Liquid-like interface complexion: From activated sintering to grain boundary diagrams. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 5–6, p. 81–88, 2008.
- LUO, L. M. *et al.* Influence of Nb content on the microstructure and deuterium retention of W–Nb alloys. **Fusion Engineering and Design**, v. 129, n. February, p. 120–129, 2018.
- MANIÈRE, C. *et al.* Graphite creep negation during flash spark plasma sintering under temperatures close to 2000 °C. **Carbon**, v. 162, p. 106–113, 2020.
- MATHIEU, S. *et al.* On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites. **Corrosion Science**, v. 60, p. 181–192, 2012.
- MOHAMAD, T. *et al.* Long-term prediction of non-processed waste radioactivity of a niobium mine in Brazil. **Journal of Sustainable Mining**, v. 18, n. 3, p. 142–149, 2019.
- MORAVCIK, I. *et al.* Synergic strengthening by oxide and coherent precipitate dispersions in high-entropy alloy prepared by powder metallurgy. **Scripta Materialia**, v. 157, p. 24–29, 2018.
- MORAVEC, J. *et al.* Determination of grain growth kinetics and assessment of welding effect on properties of s700mc steel in the HAZ of welded joints. **Metals**, v.

9, n. 6, 2019.

MORITA, K. *et al.* Distribution of carbon contamination in oxide ceramics occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: II - Effect of SPS and loading temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 6, p. 2596–2604, 2018.

NARESH, C. *et al.* Optimization of Process Parameters on Performance Measures of Wire Electrical Discharge Machining on Niobium C-103 Using Taguchi Method. In: SCIENCES, R. A. IN M. (Ed.). . **Recent Advances in Material Sciences**. [s.l: s.n.]. p. 409–423.

NIU, H. Z. *et al.* Fabrication of a powder metallurgy Ti₂AlNb-based alloy by spark plasma sintering and associated microstructure optimization. **Materials and Design**, v. 89, p. 823–829, 2016.

OGUNBIYI, O. *et al.* Influence of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced Inconel 738 LC composites. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

OPINI, V. C. *et al.* α phase precipitation and mechanical properties of Nb-modified Ti-5553 alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 670, p. 112–121, 2016.

ORTALI, C. *et al.* Consolidation of bone-like apatite bioceramics by spark plasma sintering of amorphous carbonated calcium phosphate at very low temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 2098–2109, 2018.

PARK, K. B. *et al.* Effect of the microstructure refinement by powder metallurgy on the oxidation behavior of Nb-6Mo-20Si-3Cr silicide-based alloy. **Materials Characterization**, v. 170, n. October, p. 110708, 2020.

PATRA, A. *et al.* Fabrication and characterization of nano-Y₂O₃ dispersed W-Ni-Mo and W-Ni-Ti-Nb alloys by mechanical alloying and spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 707, p. 245–250, jun. 2017.

PATRA, A. *et al.* Effect of nano Y₂O₃ dispersion on thermal, microstructure, mechanical and high temperature oxidation behavior of mechanically alloyed W-Ni-Mo-Ti. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 70, n. May 2017, p. 134–154, 2018.

PRAVEEN, S. *et al.* Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 361–367, 2016.

- RAHMANI, R. *et al.* Perspectives of metal-diamond composites additive manufacturing using SLM-SPS and other techniques for increased wear-impact resistance. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 88, n. January, p. 105192, 2020.
- RICHTER, A. *et al.* Evaluation of defect formation in helium irradiated Y₂O₃ doped W-Ti alloys by positron annihilation and nanoindentation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 494, p. 294–302, 2017.
- SENKOV, O. N. *et al.* Ductile Nb alloys with reduced density and cost. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 808, p. 151685, 2019.
- SHAO, W.; ZHOU, C. Oxidation behavior of the B-modified silicide coating on Nb-Si based alloy at intermediate temperatures. **Corrosion Science**, v. 132, n. December 2017, p. 107–115, 2018.
- SHI, Z. *et al.* Blocky and columnar microstructures and the influence on mechanical behaviors of a hot-pressed Nb-23Ti-15Al alloy. **Materials and Design**, v. 87, p. 1003–1009, 2015a.
- SHI, Z. *et al.* Investigation of microstructure in hot-pressed Nb-23Ti-15Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 61–66, 2015b.
- SHI, Z. *et al.* Investigation on the microstructure and mechanical behaviors of a laser formed Nb-Ti-Al alloy. **Materials Characterization**, v. 162, n. February, p. 110193, abr. 2020.
- SHONGWE, M. B. *et al.* Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Fe-30%Ni alloys produced by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 824–832, 2015.
- SILVEIRA, J. W.; RESENDE, M. Competition in the international niobium market: A residual demand approach. **Resources Policy**, v. 65, n. January, p. 101564, mar. 2020.
- SUN, D. *et al.* Mechanical behaviour and microstructural evolution of Ti-37 at.%Nb alloy subjected to hot compression deformation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 834, p. 155010, 2020.
- SURMENEVA, M. A. *et al.* In situ synthesis of a binary Ti–10at% Nb alloy by electron beam melting using a mixture of elemental niobium and titanium powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 282, n. June 2019, 2020.
- TSAKIROPOULOS, P. Alloys for application at ultra-high temperatures: Nb-silicide in

situ composites: Challenges, breakthroughs and opportunities. **Progress in Materials Science**, n. May, p. 100714, 2020.

VAKIFAHMETOGLU, C.; KARACASULU, L. Cold sintering of ceramics and glasses: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, n. February, 2020.

VARMA, S. K. *et al.* Static and cyclic oxidation of Nb-Cr-V-W-Ta high entropy alloy in air from 600 to 1400 °C. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 38, p. 189–196, 2020.

VOGLEWEDE, B.; RANGEL, V. R.; VARMA, S. K. The effects of uncommon silicides on the oxidation behavior of alloys from the Nb-Cr-Si system. **Corrosion Science**, v. 61, p. 123–133, 2012.

WAGNER, A. *et al.* Highly-doped Nd:YAG ceramics fabricated by conventional and high pressure SPS. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12279–12284, 2019.

WANG, Z.; BAKER, I. Interstitial strengthening of a f.c.c. FeNiMnAlCr high entropy alloy. **Materials Letters**, v. 180, p. 153–156, 2016.

WEINMANN, M. *et al.* Development of bio-compatible refractory Ti/Nb(/Ta) alloys for application in patient-specific orthopaedic implants. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 75, n. March, p. 126–136, 2018.

ZENG, Z. *et al.* Microstructure and mechanical properties of Nb and Ti microalloyed lightweight δ -TRIP steel. **Materials Characterization**, v. 164, n. March, p. 110324, 2020.

ZHANG, H. *et al.* Oxidation behavior and thermal stability of Cr₂AlB₂ powders. **Corrosion Science**, v. 176, n. June, p. 108941, 2020.

ZHANG, S.; LIU, W.; SHA, J. Microstructural evolution and mechanical properties of Nb-Si-Cr ternary alloys with a tri-phase Nb/Nb₅Si₃/Cr₂Nb microstructure fabricated by spark plasma sintering. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 28, n. 5, p. 626–634, out. 2018.

ZHENG, D. *et al.* Bulk WC-Al₂O₃ composites prepared by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 30, n. 1, p. 51–56, 2012.

ZHENG, J. *et al.* Isothermal oxidation mechanism of a newly developed Nb-Ti-V-Cr-Al-W-Mo-Hf alloy at 800-1200°C. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 54, p. 322–329, 2016a.

ZHENG, Y. *et al.* The role of the ω phase on the non-classical precipitation of the α phase in metastable β -titanium alloys. **Scripta Materialia**, v. 111, p. 81–84, 2016b.

ZHUO, L. *et al.* Preparation and properties of ultrafine-grained W-Cu composites reinforced with tungsten fibers. **Materials Letters**, v. 243, p. 26–29, maio 2019.