

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

REATIVIDADE DE MATERIAIS DE MOLDAGEM NA FUNDIÇÃO DE
PRECISÃO DE TITÂNIO

Diego Pedreira de Oliveira

São Carlos

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REATIVIDADE DE MATERIAIS DE MOLDAGEM NA FUNDIÇÃO DE
PRECISÃO DE TITÂNIO**

Diego Pedreira de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Aluno: Diego Pedreira de Oliveira
Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini
Ag. Financiadora: Capes

São Carlos
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48rm

Oliveira, Diego Pedreira de.

Reatividade de materiais de moldagem na fundição de
precisão de titânio / Diego Pedreira de Oliveira. -- São
Carlos : UFSCar, 2010.
88 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

1. Titânio. 2. Reatividade (Físico-química). 3. Materiais de
moldagem. 4. Fundição de precisão. I. Título.

CDD: 620.189322 (20^a)

"A natureza ama esconder-se"

Heráclito de Éfeso

DEDICATÓRIA

Dedico este singelo trabalho a todos meus entes queridos, em especial a minha mãe Eliana e ao meu pai Carlos, *in memoriam*, que acompanhou o início, mas não o término desta etapa.

Ao meu irmão, Daniel, pela confiança e amizade.

À querida Helena pelo apoio, o carinho e pelas conversas prazerosas ao longo de todos os dias...

À minha avó, Dona Luíza, que sempre distribuiu otimismo...

Quero dividir minha gratidão e dedicar este trabalho ao meu tio Urbino e ao meu primo Adriano.

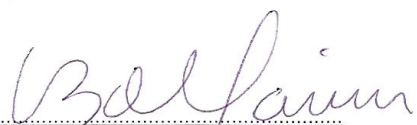
Enfim, compartilho essa felicidade com todos meus familiares e amigos, presentes ou não...

VITAE DO CANDIDATO

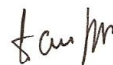
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2006)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
DIEGO PEDREIRA DE OLIVEIRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 14 DE ABRIL DE 2009.

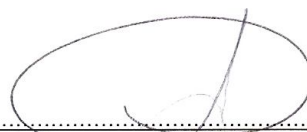
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI
ORIENTADOR
PPGCEM/UFSCAR



PROF. DR. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
PPGCEM/UFSCAR



PROF. DR. OMAR MALUF
FATEC/SERTÃOZINHO

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Claudemiro Bolfarini pela orientação, amizade, liberdade e confiança durante este período de aprendizado.

Aos Professores Walter José Botta Filho, Márcio Raimundo Morelli e Oscar Balancin pelas sugestões e ensinamentos ao longo deste curso.

A todas as pessoas que me acompanharam nesta trajetória, quero dizer, aos colegas de laboratório e aos técnicos do Dema, em especial, Walter Mariano, Edson D'Almeida e Samuel Tonucci.

Agradeço formalmente à Capes pelos recursos disponibilizados para a realização deste trabalho. Da mesma forma à Fapesp pelos recursos provenientes de um projeto temático do grupo de pesquisa.

Em especial ao DEMa e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) por toda a estrutura oferecida aos seus discentes e principalmente pela excelência dos recursos humanos que dele fazem parte.

RESUMO

A obtenção de peças de titânio pelo processo de fundição de precisão, livre de defeitos, é extremamente complicada devido à elevada reatividade do titânio no estado líquido com os constituintes do molde, os óxidos cerâmicos. Este trabalho objetivou estudar a reatividade do titânio com óxidos de alta estabilidade termodinâmica, a saber: de alumínio e de ítrio. Foram realizadas tentativas de fundição centrífuga de pequenas peças utilizando cadinhos revestidos com ítria e vazamento sobre moldes revestidos majoritariamente com os óxidos citados. Como aglomerantes destes pós refratários foram utilizadas suspensões coloidais de sílica, de alumina e de ítria além de acetato de zircônio. Os dois últimos não proporcionaram aos moldes resistência mecânica suficiente para serem trabalhados, sendo excluídos dos testes de fundição.

Com os aglomerantes à base de sílica e alumina foram então construídos os moldes nos quais foi vazado o titânio (comercialmente puro) por fundição centrífuga.

Através de perfis de microdureza Vickers verificou-se um comportamento similar das combinações de aglomerante mais refratário no que tange a espessura da camada alfa endurecida. No entanto, as combinações de maior estabilidade termodinâmica apresentaram menores valores de microdureza na superfície das amostras, com o par ítria/alumina apresentando resultados abaixo de 350 Vickers e o par alumina/alumina cerca de 720 Vickers na superfície de contato com o molde.

Ao final, foi proposta uma simulação matemática do processo gerando gráficos teóricos que puderam ser bem ajustados aos gráficos experimentais.

ABSTRACT

REACTIVITY OF MATERIALS MOLDING FOR TITANIUM INVESTMENT CASTING

Investment casting of Titanium parts free of defects is very difficult owing to the reactivity of this element in the liquid state. The objective of this study was to evaluate the reactivity of titanium with refractory oxides of high thermodynamic stability, such as yttria and alumina. Centrifugal castings of small parts were carried out by melting the metal in an yttria coated crucible and pouring the liquid into molds coated with a mixture of yttrium and aluminum oxides. As binder for the powders were added colloidal suspensions of silica, alumina, yttria or zirconium acetate. Only the silica and alumina colloidal bonded the moulds with useful mechanical strength allowing the centrifugal casting trials. Both, yttria colloidal and zirconium acetate were excluded of the trials.

By analyzing the hardness profile it could be noted that a similar curve was obtained for different moulds (oxides plus binder) related to the hardened layer thickness. However, the molds using a higher thermodynamic stability combination of binder and oxides presented lower Vicker values.

The pair Yttria/Alumina colloidal induced less than 350 Vickers and Alumina/Alumina colloidal less than 720 Vickers on the surface of titanium as cast, for instance.

Finally, a mathematical simulation of the process was proposed and it could be well adjusted and compared to the experimental graphics.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.2 Tecnologias de fundição de precisão.	5
2.2.2 Tecnologia referente à fusão do titânio e ligas.....	14
2.2.3 Fundição Centrífuga – noções básicas.....	18
2.3 Titânio e suas ligas na indústria aeroespacial – uma visão geral.	31
2.4 Ligas de titânio para substituição de juntas ortopédicas, os biomateriais – uma visão geral.....	33
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Preparação dos Cadinhos – Etapa 1.	40
4.2 Recobrimentos das superfícies dos cadinhos e moldes – Etapa 2.....	42
4.2.1 Cadinhos grandes - Etapa 2a	42
4.2.2 Moldes (Cadinhos pequenos) – Etapa 2b.....	43
4.3 Fundição Etapa 3.....	
4.3.1 Fusão a arco e vazamento sob gravidade (FAG) – Etapa 3a.....	44
4.3.2 Fusão por indução e vazamento sob centrifugação (FIC) – Etapa 3b.....	47
4.4 Preparação das amostras	49
4.5 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA – ETAPA 4.....	50
5 RESULTADOS	51

5.1	Comportamento dos moldes no processo FAG	51
5.2	Comportamento do cadinho na fusão pelo processo de fusão por indução e centrifugação - FIC	54
5.3	Comportamento dos materiais de moldagem no processo de fundição centrífuga - FIC.	58
5.3.1	Molde de cobre – aferição de fatores externos à análise dos moldes cerâmicos.	58
5.3.2	Moldes cerâmicos.....	60
6	DISCUSSÕES.....	73
7	CONCLUSÕES.....	81
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Constante de equilíbrio de reação (2.3) e coeficiente de interação, e_{Ca}^o , de <i>Ti</i> [14].....	9
Tabela 2.2: Constante de equilíbrio da reação (2.2.1.9) e coeficiente de interação, e_Y^o , para <i>Ti-cp</i> [10].....	9
Tabela 2.3: Constantes de <i>Clausius-Clapeyron</i> para <i>Ti</i> , <i>Al</i> , <i>V</i> [1] <i>apud</i> [11].	12
Tabela 2.4: Magnitudes dos parâmetros [15].....	25
Tabela 4.1: Materiais utilizados para fabricação dos corpos de prova e cadinhos.....	39
Tabela 4.2: Análise qualitativa dos cadinhos fundidos em diferentes temperaturas.....	42
Tabela 4.3: Combinações de óxidos-refratários e ligantes testados como recobrimento nas camadas superficiais com suas respectivas massas entre parênteses em gramas (g).....	43
Tabela 4.4: condições de fusão no forno a arco para diferentes superfícies de moldes e/ou metal.....	45
Tabela 4.5: Condições de fusão utilizadas para análise da desoxidação do metal.....	46
Tabela 4.6: condições de fusão da cunha.....	49
Tabela 4.7: condições de fusão nas fundições dos moldes cerâmicos.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de classificação de diagramas de fases das ligas de Ti (depois da ref. 38 <i>apud</i> [4]).....	5
Figura 2.2: Etapas do processo de fundição de precisão por cera perdida. (Extraído e traduzido da ref. [1]).....	6
Figura 2.3: Seção transversal de um de cadinho após fusão sob indução magnética (extraído e traduzido de [16]).....	15
Figura 2.4: Esquema de uma superfície livre parabólica de metal líquido durante centrifugação (extraído e traduzido de [16]).....	16
Figura 2.5: esquema do processo de fundição centrífuga.....	18
Figura 2.6: perfil de microdureza e % em massa de oxigênio (estimada) a partir da superfície de um corpo de prova de Ti-CP. [22].....	22
Figura 2.7: módulos de Young de várias ligas ortopédicas e do osso (adaptado da ref. [32])	34
Figura 2.8: A estrutura hierárquica do osso: ao nível molecular a , tripla hélice de tropocolágeno montados numa microfibrila b , com pequenas descontinuidades entre as moléculas onde pequenos cristais (5 a 30 <i>nm</i>) de hidroxiapatita se formam. Estas microfibrilas formam um conjunto maior, as fibrilas c , nas quais elas formam as camadas no osteon (d - corte para mostrar alternâncias de orientações das fibras nas camadas anelares). Osteons se associam entre eles, e , para formar o osso, f . <i>Depois de Vincent, 1990. Institute of Materials apud [33], extraído e traduzido</i>	35
Figura 4.1: Fluxograma das etapas principais do procedimento experimental.	40
Figura 4.2: (a) modelo para molde de gesso; (b) molde de gesso ; (c) cadinho e (d) molde para fundição.....	41
Figura 4.3: (a) forno a arco utilizado no experimento, (b) destaque do cadinho após o vazamento e (c) molde ítria com a amostra solidificada no interior..	46
Figura 4.4: Equipamento de fundição centrífuga com fusão por indução....	47

Figura 4.5: câmara de fundição com moldes, os dois cadinhos e a carga de Ti-CP.....	48
Figura 4.6: cunha obtida por centrifugação seccionada ao centro no eixo longitudinal.....	48
Figura 5.1: Região superficial da amostra fundida em molde revestido com alumina contendo marcas de endentações Vickers; (a) aumento de 100x e (b) de 200x.....	51
Figura 5.2: Região superficial da amostra fundida em molde revestido com ítria contendo marcas de endentações Vickers; (a) aumento de 50x e (b) de 100X.....	52
Figura 5.3: Gráfico de microdureza experimental ou concentração de oxigênio (estimada) vs distância a partir da superfície da amostra de titânio vazada em um molde revestido com alumina.....	52
Figura 5.4: Gráfico de microdureza experimental ou concentração de oxigênio (estimada) vs distância a partir da superfície da amostra de titânio vazada em um molde revestido com ítria.....	53
Figura 5.5: Região superficial da amostra de Ti-6Al-4V fundida em cadinho revestido com ítria; (a) superfície com aumento de 100x e (b) região central com aumento de 50X.....	54
Figura 5.6: Imagem da região superficial da amostra fundida em cadinho revestido com ítria; (a) superfície sem defeito com aumento de 200x, (b) mesma região com 500x.....	54
Figura 5.7: Imagem de MEV da superfície do recobrimento do cadinho utilizado durante uma fusão por indução (a). Concentração dos elementos obtida via EDS correspondente à imagem (b).....	55
Figura 5.8: Fotos de dois cadinhos que apresentaram defeitos durante a fusão: no fundo, mostrando a superfície do metal reagido (a) na superfície lateral atravessando a parede do cadinho (b).....	56
Figura 5.9: Imagem de MO da região superficial da amostra fundida em cadinho revestido com ítria; (a) superfície sem defeito com aumento de 100x,	

(b) mesma região com 500x, (c) região reagida com o substrato de mulita com aumento de 50x e (d) uma região próxima ao defeito, aumento 50x.....	56
Figura 5.10: Gráfico de microdureza experimental e Concentração de oxigênio estimada vs distância da superfície de alumina.....	57
Figura 5.11: Imagem da região superficial da amostra de Ti-CP fundida em coquilha de cobre; (a) aumento de 500x e (b) ponta da cunha com aumento de 500x.....	58
Figura 5.12: Gráfico de microdureza experimental e Concentração de oxigênio (estimada) vs número de medidas na cunha.....	59
Figura 5.13: Imagem da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde de alumina com alumina coloidal - AA8; (a) aumento de 50x e (b) aumento de 100x.....	60
Figura 5.14: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde AA8.....	61
Figura 5.15: Metalografias de Ti-CP fundida no molde de ítria aglomerada com sílica coloidal - YSi10; (a) região superficial com aumento de 50x, (b) aumento de 100x e (c) com 200x.....	62
Figura 5.16: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YSi10.....	63
Figura 5.17: Imagem de MO da amostra de Ti-CP fundida no molde de ítria com alumina coloidal YA6; (a) superfície aumento de 100x e de (b) 500x, (c) região central com aumento de 50x e (d) aumento de 500x.....	64
Figura 5.18: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YA6.....	64
Figura 5.19: Imagem de MEV, em (a) temos a superfície da amostra que reagiu com o substrato do cadinho durante a fusão por indução, (b) espectro de EDS da fase destacada na imagem.....	65
Figura 5.20: EDS da região central da cunha obtida na fusão por indução..	66
Figura 5.21 Imagens de MEV da amostra fundida no molde AA8, (a) e (b) imagens das superfícies inferiores das amostras, (c) e (d) superfície das	

amostras em aumento de 1000X. Em (e) e (f) tem-se os análises via EDS das regiões em destaque nas imagens.....	67
Figura 5.22: Imagem de MEV da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde YSi10.....	68
Figura 5.23: (a) Imagem de MEV da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde YSi10 e em (b) A concentração de uma fase rica em oxigênio no interior da amostra, obtida via EDS.....	68
Figura 5.24: Imagem de MEV da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde YA6. Observa-se em (a) e (b) a região superficial da amostra, nas regiões (c) e (d) verifica-se a presença de precipitados nos contornos de grão que puderam ser analisados via EDS, conforme (e).....	69
Figura 5.25: (a) o cadinho revestido de ítria após a fusão por indução, em (b) o molde YSi10 a esquerda e o YA6 a direita, (c) o molde de alumina, (d) as amostras fundidas nos moldes de ítria e alumina, respectivamente e (e) estão ilustradas as amostras obtidas nos moldes YSi10 e YA6.....	70
Figura 5.26: defeitos na superfície do molde recoberto com ítria aglomerada com acetato de zircônia.....	71
Figura 6.1: Variação da espessura da camada alfa reagida (<i>alfa case</i>) em função da taxa de resfriamento para o Ti CP e para o Ti-6Al-4V.....	74
Figura 6.2: Diagrama de Arrhenius de autodifusão e de difusão de vários elementos atômicos no titânio (transformação de fase alfa↔beta: linha tracejada) [36].....	75
Figura 6.3: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde AA10.....	76
Figura 6.4: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YSi8 (a). Gráfico de concentração de oxigênio (estimada) em função de x, a distância da superfície do molde, conforme a função abaixo do gráfico (b).....	77
Figura 6.5: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YA6 (a). Gráfico de	

concentração de oxigênio (estimada) em função de x , a distância da superfície do molde, conforme a função abaixo do gráfico (b).....	77
Figura 6.5: Diagrama de fases do Titânio e Oxigênio.....	79

1 INTRODUÇÃO

Nos meandros da Segunda Guerra Mundial as propriedades mecânicas e as características das ligas de titânio foram definidas e logo a importância comercial do metal estava evidente. Porém, a primeira peça de titânio fundida só foi produzida em 1954 pela empresa US Bureau Mines, em moldes de grafite com alta-densidade conformados pelo processo de usinagem. A moldagem através de grafite compactado, desenvolvida mais tarde pela mesma empresa foi responsável pela fabricação de peças com formas mais complexas [1]. Porém, a moldagem que permitiu a proliferação de ligas de titânio fundidas para a indústria aeroespacial foi através do método de fundição por cera perdida. Estimativas atuais apontam que cerca de 90% de todo material a base de titânio fundido seja da liga Ti-6Al-4V, amplamente utilizada na indústria aeroespacial.

É possível verificar esforços no desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia de fundição de precisão de titânio e suas ligas através do crescimento vertiginoso de publicações pelos países que detêm alto grau de desenvolvimento tecnológico. O Brasil, no entanto, situa-se em posição muito aquém destes países, em 2007, por exemplo, teve somente 4 artigos registrados no banco de dados da *Web of Science* enquanto que o Japão e os EUA registraram 60 (26,5%) e 59 (26,1%), respectivamente[2]. A consulta foi: *Title = (titanium and casting-)*, realizada em fevereiro de 2007 e foram retornados 226 resultados; sendo: 153 artigos, 67 resumos e 4 notas.

Quando o processo de fundição é utilizado para metais reativos, como é o caso do titânio, por exemplo, precisa-se de uma seleção criteriosa de matérias-primas para uma posterior e meticulosa construção do molde, porque certos defeitos são muito difíceis de serem controlados no produto final, tais como: porosidade, contração e contaminação proveniente do molde. No caso específico do titânio é muito difícil de ser evitada uma contaminação superficial da peça pelos elementos constituintes do molde, principalmente o oxigênio. O oxigênio dissolve-se intersticialmente estabilizando a fase alfa das ligas de

titânio (hexagonal compacta), fragilizando-a e diminuindo a resistência à fadiga. Isso leva à necessidade da remoção desta camada alfa endurecida (denominada na literatura inglesa como “*alfa case*”) por processos químicos.

Durante a fabricação de peças por fundição de precisão, na qual o refratário e o aglomerante são à base de óxidos cerâmicos, busca-se a utilização dos óxidos mais estáveis termodinamicamente e desta forma evitar a formação dessa camada alfa endurecida.

No entanto, para que ocorra a expansão da aplicação do titânio fundido, desde quando foi introduzido em aplicações críticas (aeroespaciais, biomédicas, etc.), há necessidade de um melhor entendimento principalmente dos defeitos provocados pelas cascas cerâmicas ou moldes, com intuito de evitá-los.

A partir de então, o escopo de inúmeras pesquisas vem sendo compreender o mecanismo de reação metal/molde que culmina na formação da camada alfa e prever sua espessura com objetivo de evitar ou diminuir ao máximo seu crescimento na superfície das peças fundidas. A previsão da espessura tem aplicação importante na produção industrial, principalmente para os ajustes dos parâmetros do ataque químico que as peças recebem para remoção desta camada, deletéria às propriedades mecânicas: ductilidade e resistência à fadiga, principalmente.

No contexto apresentado, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de fundição de precisão de titânio e de suas ligas, focando na reatividade entre o metal líquido e moldes cerâmicos.

Para isto, foram selecionados refratários (íttria e alumina) e aglomerantes a base de sílica, de alumina, de zircônia e de ítria. A sílica coloidal é o aglomerante mais utilizado em fundição de precisão e tem um desempenho excelente no que tange às exigências de fabricação durante o processamento e as propriedades mecânicas finais dos moldes. No entanto, a estabilidade termodinâmica e a refratariedade deste óxido é baixa frente ao titânio líquido, o que exige materiais alternativos como os propostos neste estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ASPECTOS FÍSICO-METALÚRGICOS DO TITÂNIO E LIGAS

Titânio existe em duas diferentes estruturas cristalinas. Na forma elementar e a temperatura ambiente estrutura-se na forma hexagonal compacta (HC), é a fase alfa (Ti- α). A 882°C transforma-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) conhecida como fase beta (Ti- β) [3].

Adições de elementos de liga alteram as temperaturas nas quais ocorre esta transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$, *beta transus*. Solutos responsáveis pela elevação da temperatura são denominados alfa estabilizantes e os que a decrescem são beta estabilizantes, vide figura 2.1 [3].

As ligas α podem conter elementos de liga que inibem as transformações de fase ou aumentam a temperatura de transformação e eles podem ser divididos em duas categorias que possuem estabilidade completa, uma na qual a fase α pode coexistir com o líquido, e há uma reação peritética simples, resultando na formação da fase β . A outra categoria é quando os elementos de liga possuem baixa estabilidade na fase α e se formam pela reação entre a fase β e um composto (β -peritetóide) [4].

As β , contêm elementos de liga os quais tendem a diminuir a temperatura de transição de α para β e promover o desenvolvimento da fase β , estes elementos podem ser β -isomorfos ou β -eutetóides. Os primeiros são elementos que possuem uma estrutura cristalina semelhante do Ti β (CCC), possuem uma solubilidade limitada na fase α e são completamente solúveis em β .

Em contraste, os β -eutetóides possuem solubilidade restrita no Ti- β e formam compostos intermetálicos pela decomposição eutetóide da fase β [4].

Para descrever as ligas de titânio, ficou convencional separá-las em termos das fases presentes em: ligas *alfa* (α), quase alfa (*near α*) *alfa* mais *beta* ($\alpha+\beta$) e *beta* (β).

As ligas *alfa* são mais resistentes à fluência que as de fase β . Não apresentam temperatura definida de transição frágil-dútil. Porém, não é possível aumentar sua resistência mecânica com tratamentos térmicos e são freqüentemente aplicadas na forma recozida ou recristalizada, para aliviar tensões residuais.

Ligas *alfa+beta* possuem composições que formam uma mistura de fases $\alpha + \beta$ e devem conter entre 10 e 50% de fase β a temperatura ambiente. Estas ligas apresentam geralmente boa trabalhabilidade e suas propriedades podem ser controladas através de tratamento térmico que ajusta as quantidades da fase β presente. Um tratamento de solubilização seguido por envelhecimento entre 450 e 650°C precipita fase α , resultando em uma refinada mistura de fase α e β em uma matriz de fase β retida ou transformada.

As ligas *beta* apresentam boas forjabilidade e endurecibilidade, após tratamentos térmicos. Um tratamento comum envolve solubilização e envelhecimento entre temperaturas de 450 a 650°C. Este tratamento resulta na formação de partículas de α finamente dispersas na fase β retida.

Ainda não há um consenso a respeito da classificação de uma liga beta, alguns autores como Bania *et al.*, 1993; Collings *et. al.*, 1984; Duerig *et. al.*, 1984 apud [5] trazem mais informação a este respeito, por tratar-se de uma fase metaestável à temperatura ambiente.

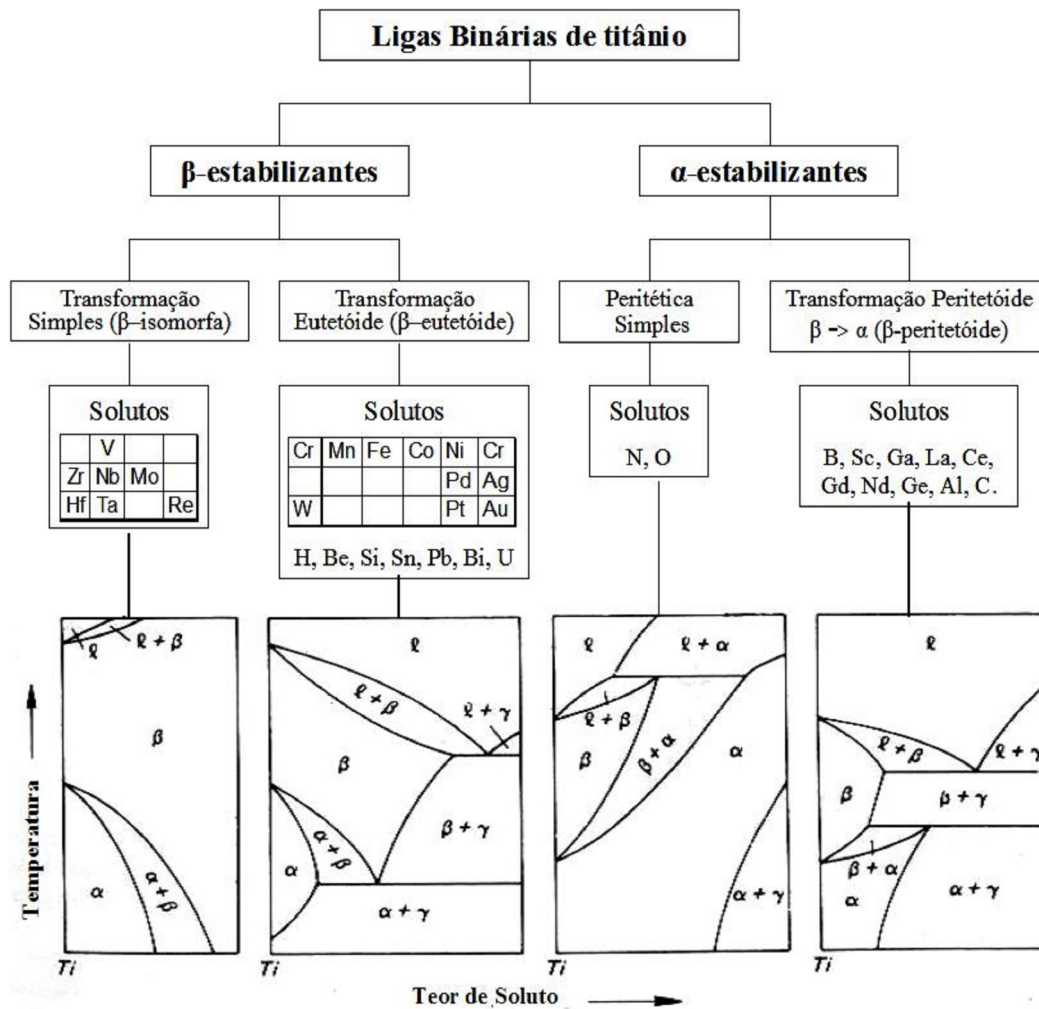


Figura 2.1: Esquema de classificação de diagramas de fases das ligas de Ti (depois da ref. 38 *apud* [4]).

2.2 TECNOLOGIAS DE FUNDIÇÃO DE PRECISÃO.

Sucintamente, o processo de fundição de precisão de metais consiste inicialmente na fabricação de modelos de cera por injeção em um molde. Estes modelos são então unidos com cera aos canais de ataque, de distribuição, de descida e à bacia de vazamento na etapa de montagem dos conjuntos. Cada conjunto é recoberto sucessivamente com lama e chamote até obter espessura e propriedades desejadas na casca, tais como, resistência ao choque térmico e estabilidade físico-química para evitar reações na superfície metal/molde nas primeiras camadas. Cada camada é secada e curada em temperatura e

umidade controladas. Obtido o molde, a etapa de decerção se dá geralmente em uma autoclave com temperatura e pressão controladas. Em seguida, é realizada a sinterização da casca em temperatura e tempo adequados – por volta de 1000°C com uma hora de patamar – e então o metal líquido é vazado no interior das cascas. As peças são extraídas com a quebra dos moldes e encaminhadas às fases finais: acabamento e inspeção.

Normalmente, as etapas constituintes dos processos de fundição de precisão por cera perdida são estas, conforme ilustrada pela figura 2.2.

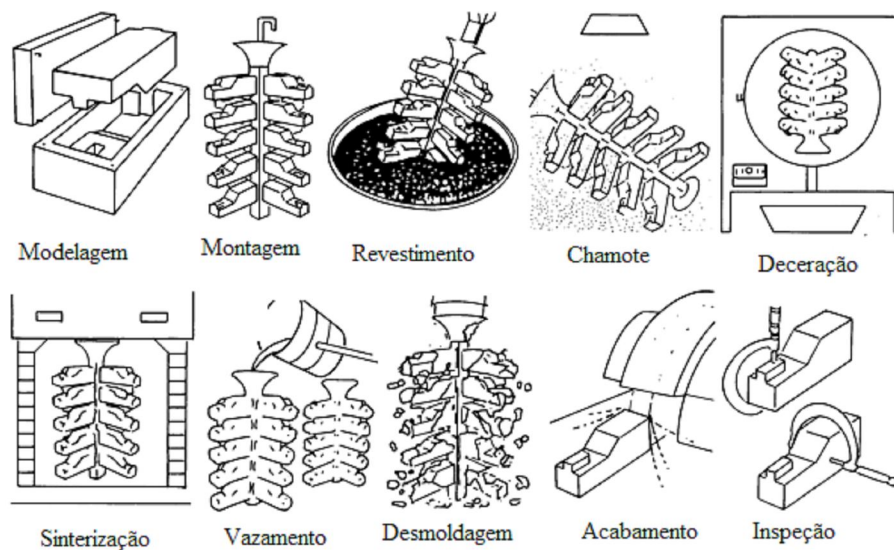


Figura 2.2: Etapas do processo de fundição de precisão por cera perdida. (Extraído e traduzido da ref. [1]).

Os materiais de moldagem amplamente utilizados na composição da lama para a fundição de precisão convencional são areias de zirconita (ZrSiO_4) com diâmetro médio de partícula menor que $44\ \mu\text{m}$ aglomerados com sílica coloidal nas primeiras camadas e areia de sílica (SiO_2) com sílica coloidal nas camadas posteriores. O chamote pode ser constituído tanto de zirconita quanto de sílica em tamanhos de partícula que variam de 44 a $500\ \mu\text{m}$ sucessivamente, a partir da primeira camada.

Entretanto, no caso do titânio líquido esta combinação de materiais não proporciona estabilidade termodinâmica suficiente para a etapa de

solidificação e resfriamento do metal, sendo necessária a utilização de materiais mais estáveis físico-quimicamente nas primeiras camadas do molde.

2.2.1 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A FUSÃO.

O Titânio é altamente reativo em temperaturas acima de 500°C o que torna difícil a produção de peças fundidas deste material. No estado líquido ele possui grande tendência a reagir com gases, líquidos e sólidos. Sendo qualificado por alguns autores como 'solvente universal'; Michell & Tripp, 1989 *apud* [6].

Para o processo de fundição, os elementos que precisam ser controlados cuidadosamente são os solutos intersticiais: hidrogênio, nitrogênio, carbono e oxigênio. A formação de fase α é possivelmente favorecida pela presença de átomos intersticiais de C, N e principalmente de O dissolvido dos moldes cerâmicos [7], enquanto o hidrogênio em solução sólida é β -estabilizante. Para evitar gases no Ti é requerido alto vácuo ou gás inerte e minimização de contanto com o refratário.

Termodinamicamente, o oxigênio é muito estável no interior do titânio líquido. A 1973 K, a variação de energia livre padrão para a dissolução de oxigênio no titânio é estimada como [8]:

$$O_{2(g)} = 2O \left(\% \text{ m. no Ti}_{(l)} \right) \quad (2.1)$$

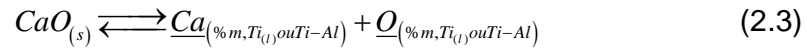
$$\Delta G^\circ(1973K) = -901 \text{ kJ/mol de } O_2 \quad (2.2)$$

Por exemplo, a pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com o titânio líquido a 1973 K contendo 1% em massa de oxigênio é calculada como sendo aproximadamente 10^{-17} atm. Neste contexto, verifica-se a impossibilidade de remover oxigênio dissolvido como molécula diatômica.

Por este motivo, o processo de desoxidação através de óxidos e/ou subóxidos com pressão de vapor elevadas, têm concentrado esforços de

alguns pesquisadores e foram encontrados na literatura que adições de cálcio[9], ítrio[10] e alumínio[11-13] contribuíram para a redução do teor de oxigênio do banho. Os estudos foram realizados através das propriedades termodinâmicas dos óxidos destes elementos nos metais fundidos.

Tsukihashi *et al* [9] analisaram a desoxidação com cálcio em banhos distintos de Ti, Ti₃Al e TiAl fundidos por indução, termodinamicamente no equilíbrio com um cadinho de CaO, conforme reação 2.3:



A constante de equilíbrio é expressa da seguinte forma, equação 2.4:

$$K = \frac{f_{Ca} \cdot [\%mCa] \cdot f_O \cdot [\%mO]}{a_{CaO}} \quad (2.4)$$

Os coeficientes de atividade de cálcio e oxigênio, f_{Ca} e f_O , são expressos usando parâmetros de interação, conforme equações 2.2.1.5 e 6:

$$\log f_{Ca} = e_{Ca}^{Ca} [\%mCa] + e_{Ca}^O [\%mO] \quad (2.5)$$

$$\log f_O = e_O^{Ca} [\%mCa] + e_O^O [\%mO] \quad (2.6)$$

Sendo que os parâmetros de interação seguem a relação termodinâmica abaixo:

$$e_O^{Ca} = e_{Ca}^O \cdot \left(\frac{M_O}{M_{Ca}} \right) = 0,399 \cdot e_{Ca}^O \quad (2.7)$$

A tabela 2.1 fornece os valores para constantes de equilíbrio (K) e os coeficientes de interação (e_{Ca}^O), entre oxigênio e cálcio no *Ti*.

Tabela 2.1: Constante de equilíbrio de reação (2.3) e coeficiente de interação, e_{Ca}^o , de Ti [14].

Temperatura (K)	log K	e_{Ca}^o
2003	-1,75	-0,019

A reação de dissociação do CaO em um banho de Ti puro a temperatura de 2003K expressa através da reação 2.3 possui variação de energia livre padrão igual a 67kJ/mol, calculada utilizando o valor de K da tabela 2.1 inserido-o na equação 2.8 na condição de variação de energia livre de Gibbs igual a zero, ou seja, na em equilíbrio termodinâmico:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln K = 0 \\ \Delta G^0 &= -RT \ln K = 67kJ / mol\end{aligned}\quad (2.8)$$

Este valor calculado representa a força motriz da reação e interfere na concentração dos produtos e reagentes em equilíbrio termodinâmico.

Experimentalmente foi reportado a relação de 0,0300% em massa de cálcio para 0,720% de oxigênio tendendo ao equilíbrio (após cerca de 40 min.) com o banho aquecido em um forno com resistência sob uma atmosfera de argônio desidratado e desoxidado com um fluxo de $1,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ [9].

A análise para a ítria em contato com Ti sucedeu de forma semelhante a da cálcia, conforme reação 2.9 e os valores da respectiva constante de equilíbrio, K , e do coeficiente de interação entre ítrio e oxigênio, e_Y^o , listados na tabela 2.2. Para essa análise partiu-se de uma “*pastilha*” de ítria em contato com o banho de titânio.

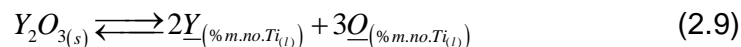


Tabela 2.2: Constante de equilíbrio da reação (2.9) e coeficiente de interação, e_Y^o , para Ti-cp [10].

Temperatura (K)	log K	e_Y^o
1991	-2,14	-0,589
2042	-1,73	-0,421
2093	-1,40	-0,377

A variação de energia livre padrão de formação foi equacionada conforme 2.10:

$$\Delta G^o = 601000 - 262T (\pm 2600) [J / mol] \quad (2.10)$$

A 1993K esta foi calculada como sendo $\Delta G^o = 78,8$ kJ/mol, isto é, a no equilíbrio termodinâmico tende-se ao a relação de 1,60% de ítrio para 0,227% de oxigênio após aproximadamente 10 minutos.

Em um trabalho semelhante, porém com outro elemento químico, Yahata *et al.* [8], entretanto, desoxidaram um banho de titânio via refusão por feixe eletrônico sob uma pressão de 10^{-8} atm, através da adição de alumínio em excesso. Esta adição levou a formação de um subóxido de alumínio, conforme reação 2.11, que foi evaporado do banho, em poucos minutos o teor de oxigênio do banho baixou de 0,05% em massa para 0,01%.



Foram calculadas as pressões de vapor dos óxidos quando em equilíbrio com a fase líquida através da seguinte equação [8]:

$$\log P_{Al_xO_y} = -\frac{\Delta G^0}{RT \cdot \ln 10} + x \log a_{Al} + \frac{y}{2} \log P_{O_2} \quad (2.12)$$

sendo: R a constante universal dos gases; T a temperatura na superfície do banho; a_{Al} a atividade do alumínio e P_i a pressão de vapor do componente i . Desta forma, as pressões de vapor foram classificadas [8]:

$$P_{Al_2O} > P_{AlO} > P_{Al_2O_2} > P_{AlO_2}$$

Entretanto, do ponto de vista cinético, AlO é mais favorável para volatilização.

Foram avaliadas, por Ivanchenko *et. al* [11], as perdas por evaporação de Ti, Al e V durante a fusão da Ti-6Al-4V por feixes eletrônicos em cadinho resfriado com base na termodinâmica das soluções líquidas dos componentes fundidos. Os estudos basearam-se nas taxas de evaporação (W_i) dos componentes da liga através da equação de Langmüir, equação 2.13, a partir dos cálculos das atividades dos componentes da liga.

$$W_i \left(\frac{Kg}{m^2s} \right) = P_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \quad (2.13)$$

$$P_i = X_i f_i P_i^0 \quad (2.14)$$

sendo X_i , f_i e M_i fração molar, coeficiente de atividade e massa molar das espécies em evaporação, respectivamente. P_i , a pressão de vapor do componente i ; R , a constante universal dos gases; T , a temperatura absoluta do banho; P_i^0 , a pressão de vapor acima do banho do elemento puro i .

As pressões de vapor acima do banho para o elemento i puro foram estimadas através da equação de *Clausius-Clapeyron*, 2.15:

$$P_i^o [Pa] = 133 \cdot 10^{\left(\frac{-A}{T+B}\right)} T^C \quad (2.15)$$

As constantes A , B e C estão listadas na tabela 2.3:

Tabela 2.3: Constantes de *Clausius-Clapeyron* para Ti, Al, V [1] *apud* [11].

Elementos	A	B	C
Al, líquido	16379	9979	-0,335
Ti, líquido	22946	10578	-0,373
V, líquido	24378	10762	-0,325

Os resultados foram encontrados após cálculos aproximados dos coeficientes de atividade dos elementos, f_i , através da energia livre parcial de Gibbs em excesso, $\Delta \bar{G}_i^{exc}$, ou seja [11]:

$$f_i = \exp\left(\frac{\Delta \bar{G}_i^{exc}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Ao final, foi constatado que a taxa de evaporação aumenta com a temperatura e foi verificado que as perdas de Ti e V são desprezíveis [11]. As perdas em massa de alumínio seguem a relação:

$$\Delta m = S \int_0^t W_{Al} dt \quad (2.17)$$

onde S é área do cadinho, o intervalo de tempo foi 1390s a uma temperatura de 2100K para uma carga de 30,1 Kg no banho, partindo de uma liga inicialmente com a composição Ti-7,41Al-4,3V. Após estas condições chegou em Ti-5,75Al-4,2V. A massa evaporada de alumínio foi 0,581 Kg (cerca de 27,5% em massa do alumínio do banho), de maneira semelhante a de titânio foi 0,711Kg (2,7% em massa do titânio) e de vanádio 0,016 Kg (1,3%).

Por este motivo, a atividade do alumínio e a evaporação deste do banho tornam-se importantes de serem conhecidas. Yahata *et. al.* chegaram a dois valores diferentes de acordo com a concentração de soluto, para o coeficiente de atividade a 2180 K e com 6,5 kW de potência, quando a razão molar do alumínio (X_{Al}) for 0,1 o coeficiente de atividade (f_{Al}) será 0,003 e quando X_{Al} estiver entre 0,1 e 0,2 o f_{Al} será 0,08 [8].

Obtendo a equação de evaporação do elemento i e seu respectivo ΔG^0 é possível determinar a pressão de vapor do elemento i acima do banho e desta forma estimar sua taxa de evaporação. Para o alumínio, por exemplo, foi encontrado na literatura $\Delta G^0 = 304800 - 109,5T [J]$ para a reação $Al_{(l)} \rightleftharpoons Al_{(g)}$ [8]. Portanto, é possível verificar que a 2000K o ΔG^0 para evaporação de alumínio do banho em equilíbrio termodinâmico ($\Delta G=0$) é de 85,8 kJ/mol. Entretanto, com base neste valor de variação de energia livre padrão é possível determinar a pressão de vapor do Al do banho.

$$P_{Al} = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} [atm] \quad (2. 18)$$

Resulta-se em um $P_{Al} = 0,00057 atm$.

Utilizando a equação 2.15 e os dados da tabela 2.3, chegamos a uma pressão de vapor acima do banho de 0,45 atm e substituindo este valor na equação 2.14, partindo de uma razão molar hipotética inicial de 0,14 (10% em massa) de alumínio e de um coeficiente de atividade de 0,08 [8], chegamos a pressão de vapor no banho de 0,0036 atm. Conclusão: a pressão de vapor do alumínio puro no banho é aproximadamente seis vezes menor que a requerida para evaporação do alumínio, por isso a evaporação como subóxido de alumínio aparenta ser coerente e útil para desoxidação do banho.

2.2.2 TECNOLOGIA REFERENTE À FUSÃO DO TITÂNIO E LIGAS.

Pequenas quantidades de titânio eram inicialmente fundidas experimentalmente em fornos aquecidos com resistências, por indução ou a arco com eletrodo de tungstênio. Entretanto, estes métodos não culminaram em utilização industrial e em 1950 o processo de fusão em cadinhos frios, e o processo de fusão a arco sob vácuo com eletrodos consumíveis, o “*skull melting*”, pela U.S. Bureau Mines tornaram possível a fusão de quantidades maiores de titânio, livres de contaminações, para fabricação de lingotes ou de formas definitivas [1].

Um método muito utilizado para fabricação de lingotes por vários anos foi o tradicional refusão a arco sob vácuo (VAR), no entanto, o processo de fusão com feixe eletrônico sobre cadinho frio (resfriado com água) (EBCHM) tem recebido grande aceitação, atualmente. Neste processo as etapas de purificação e solidificação são claramente separadas, o primeiro feixe de elétrons funde a carga que pode ser de várias formas (lingote, esponja ou escória), o metal fundido então escorre para o cadinho de cobre resfriado com água onde tem outro(s) feixe(s) de elétrons mantendo a temperatura do metal líquido, no fim deste cadinho, o metal flui por outro cadinho de cobre resfriado no qual o lingote é conformado. Desta forma, as vantagens enumeradas deste processo são [12]:

1. Separação das etapas de refino e solidificação;
2. Eliminação de elementos voláteis como cloretos e hidrogênio, devido o alto vácuo;
3. Bom controle do fluxo de elétrons;
4. Flexibilidade de matérias-primas.

Porém, o alto vácuo pode ocasionar problemas devido à volatilização não desejável de alumínio nas ligas que o contem; por isso, torna-se importante avaliar as perdas durante a etapa de fusão sob vácuo deste elemento [11-13]. Dependendo de quão crítica é a aplicação, o processo de fabricação de lingotes pode combinar EBCHM com VAR, por exemplo [15].

Outra alternativa tecnológica é o processo de fusão por indução em um cadinho resfriado. Neste processo, o metal é aquecido rapidamente e há a formação de uma “escória” de metal solidificado entre o banho e o metal líquido que fica parcialmente levitado pela ação do fluxo magnético [16]. Esta descrição está esquematizada na figura 2.2.1:

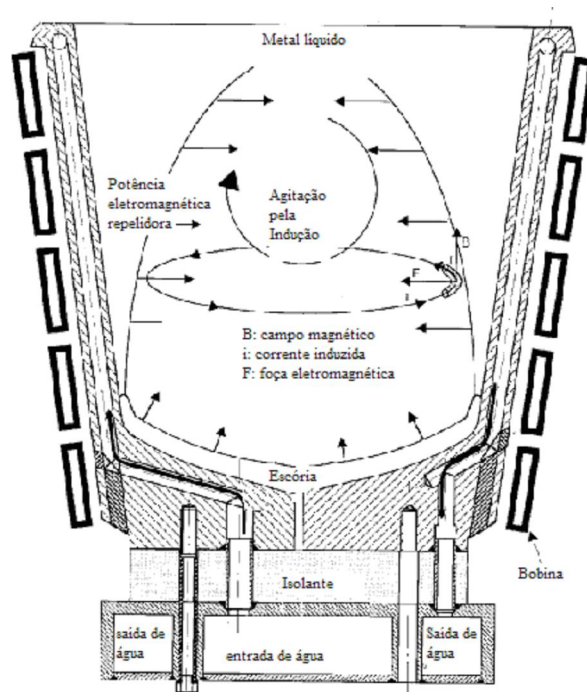


Figura 2.3: Seção transversal de um de cadinho após fusão sob indução magnética (extraído e traduzido de [16]).

O processo de fusão a vácuo com cadinho resfriado pode ser combinado com vazamento sob centrifugação. Este processo busca compensar a baixa pressão metalostática e o baixo superaquecimento que se consegue por esse processo de fusão, e assim auxiliar no preenchimento do molde, podendo preencher seções de 0,5 mm, por exemplo [16]. O preenchimento bem como o perfil da superfície do metal líquido está esquematizado na figura 2.4.

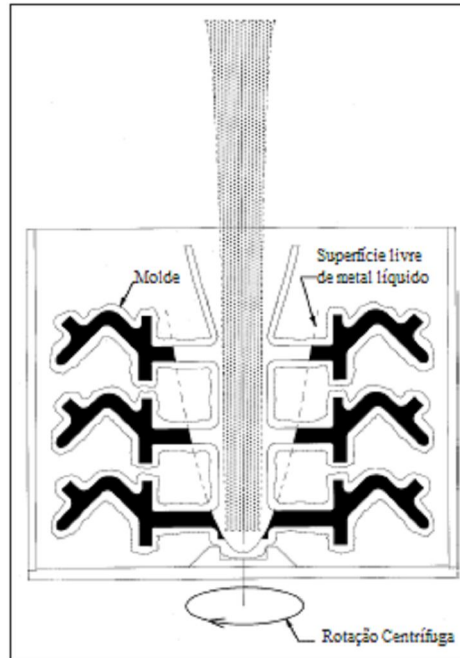


Figura 2.4: Esquema de uma superfície livre parabólica de metal líquido durante centrifugação (extraído e traduzido de [16]).

Devido ao elevado preço do cobre e à empírica constatação de gasto elevado de energia elétrica para fusão em cadinho de cobre resfriado, há pesquisas focando em combinar óxidos estáveis termodinamicamente na tentativa de fabricar cadinhos cerâmicos que minimizem ao máximo as reações metal/cerâmica [17] [18]. Porém, estas tecnologias são incipientes para esta aplicação e ainda não há muitos trabalhos publicados a este respeito.

Em um trabalho recente [18], foram investigados cadinhos de mulita recobertos com uma camada (300-350 μm) de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ coloidal com tamanho de partícula <10 μm , onde foram fundidas amostras de 18 g de Ti-CP durante 40 segundos por indução e vazados por centrifugação em um molde recoberto com a mesma composição. O cadinho foi analisado via difração de raio-X (DRX), MEV-EDS. O padrão de raio-X apresentou somente mulita e quartzo com uma fase vítrea presente (não analisada no trabalho), os resultados via MEV-EDS não mostraram nenhuma contaminação com titânio nem trincas e porosidades. O molde não causou aparentemente nenhuma evidência de contaminação (camada alfa) através do MEV, porém apresentou um acréscimo

de dureza a partir superfície do metal ($\sim 50\mu\text{m}$). Este resultado foi comparado com moldes de MgO, ZrO₂ (ligados com SiO₂ coloidal) que, no entanto, apresentaram maiores contaminações.

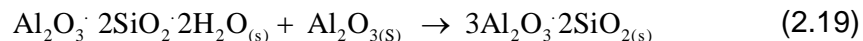
De qualquer maneira, pode-se constatar que o cadinho de mulita mostra ser promissor como material base (substrato) para esta aplicação, por garantir resistência ao choque térmico e custo não proibitivo.

Mulita é uma fase estável do sistema Al₂O₃-SiO₂ a temperatura ambiente até aproximadamente 1880°C sob pressão atmosférica. Apresenta baixo coeficiente de expansão térmica ($5,2 \times 10^{-6}$ entre 20 e 1000°C) além de boa refratariedade, estabilidade térmica e química, e resistência mecânica [19].

A mulita pode ser formada através de misturas de: argila e bauxita, argila e hidróxido de alumínio, argila e fluoreto de alumínio, e argila mais alfa-alumina. Além disso, através do tratamento térmico de aluminossilicato misturado com um material rico em alumínio.

Quando se usa matéria-prima de ocorrência natural, a temperatura de sinterização é geralmente elevada (1700° C), no entanto pode ser decrescido através da redução de tamanho médio de partículas. Outro problema é ocorrência de impurezas (óxidos de ferro, de titânio, de magnésio, etc) [20].

Através da adição de alumina e caulinita (um dos componentes do caulim) em proporção estequiométrica pode ser obtida mulita conforme a seguinte reação:



Para reação acima via sinterização no estado sólido, os reagentes devem estar na forma de pós, por isso alguns parâmetros devem ser controlados, tais como: tamanho, distribuição, forma e área de contato entre as partículas. Com isso obtém um produto policristalino mais homogêneo. A temperatura mais indicada para a sinterização está entre 1650-1700°C [20].

2.2.3 FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA – NOÇÕES BÁSICAS

A figura 2.5 esquematiza o processo de fundição por centrifugação na qual o eixo principal da máquina recebe um torque ω , o cadinho é mantido a um ângulo θ e a um raio R com relação ao eixo principal. O molde é mantido a uma distância l do bico de injeção do cadinho. O metal líquido é injetado a uma velocidade v para o interior do molde.

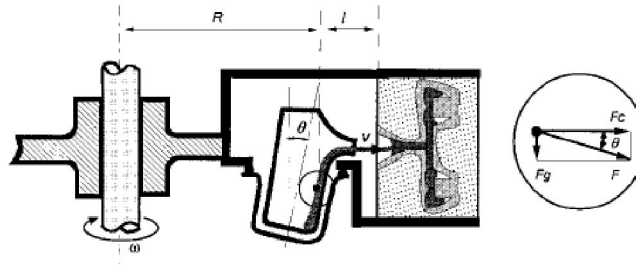


Figura 2.5: esquema do processo de fundição centrífuga.

Para permitir que o metal flua do cadinho em direção ao molde a força centrífuga, F_c , deve ser grande o suficiente para que a superfície livre do metal líquido esteja ao menos paralelo à parede do cadinho, ou seja:

$$\tan \theta = \frac{F_g}{F_c} = \frac{g}{a_R} \quad (2.20)$$

g : aceleração da gravidade $9,81 \text{ m/s}^2$;

a_R : aceleração centrífuga;

θ : ângulo do cadinho com relação ao eixo de rotação.

O cálculo da velocidade injeção pode ser dado da seguinte forma:

$$v = \sqrt{2la_R} = \sqrt{\frac{2gl}{\tan \theta}} \quad (2.21)$$

l : a distância de aceleração;

v : velocidade de injeção.

Na prática, o ângulo θ do cadinho com relação ao eixo de rotação é mantido a menos de 10° o que afere uma velocidade de preenchimento ao menos de 1,7 m/s [21].

2.2.4 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A REATIVIDADE ENTRE METAL/MOLDE E A FORMAÇÃO DA CAMADA ALFA.

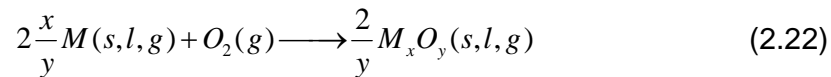
Estudos têm sido realizados por mais de 50 anos na tentativa de desenvolver moldes cerâmicos que mantivessem a estabilidade química necessária para receber o vazamento do metal líquido e a posterior solidificação com o mínimo ou ausência de reações na interface metal/molde. A reatividade entre o titânio líquido e o molde torna-se evidente, devido à formação na superfície das peças fundidas de uma camada fina, dura e frágil, comumente referida *camada alfa (alfa case)*.

Chapin & Frinske *apud* [6], por exemplo, examinaram materiais refratários distintos, incluindo óxidos, carbetos, boretos, um sulfeto, carbono e grafite como possíveis materiais para serem utilizados com a finalidade mencionada acima. Foi encontrado que nenhum dos sistemas estudados mostrou-se inerte ao titânio.

Neste contexto, outros refratários mais estáveis foram testados. Óxidos de terras raras, além de ZrO_2 e Y_2O_3 puderam ser organizados em um critério crescente de estabilidade química da seguinte forma [22]: $CeO_2 \rightarrow ZrO_2 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow$ óxido de dídimo $\rightarrow Sm_2O_3 \rightarrow Nd_2O_3 \rightarrow Y_2O_3$, conforme figura 2.6.

Desde então a Y_2O_3 tem sido mencionada por diversos autores (Weber *et. al.*, 1957; Chapin *et al.*; Alexander, 1972; Lyon *et al.*; Helderich *et. al.*) *apud* [22] em conjunto com a subestequiométrica, Y_2O_{3-x} , e $Y_2O_3 + 8$ a 15% de titânio, como um revestimento promissor de moldes cerâmicos. Porém, devido ao custo elevado torna-se mais desejável utilizá-la como aditivo em determinadas seções do molde, uma vez que a ítria melhora o desempenho de outros materiais, tais como ZrO_2 e Al_2O_3 .

A Termodinâmica mostra ser útil *a priori* para identificar materiais que podem ser eventualmente testados. Uma forma de análise baseia-se na comparação entre a Energia Livre Padrão de Formação do refratário candidato com a da fase que entrará em contato com o mesmo, o titânio líquido, neste caso. A equação geral representada pelo diagrama de Ellingham está escrita abaixo:



Porém, como reportado por Saha *et al*, [22] esta análise não leva em consideração os efeitos de solução, analisando apenas a formação dos óxidos. Esta hipótese foi testada com análise teórica e experimental do produto de solubilidade da ítria com o oxigênio e do zircônio com oxigênio, em dois experimentos distintos, ambos a 1963K, respectivamente, conforme equações[22]:

$$[(\%mY) \cdot (\%mO)^{3/2}]_{teórico} = 0,163$$

$$[0,05] \cdot [1,1]_{experimental}^{3/2} = 0,0577$$

$$[(\%mZr) \cdot (\%mO^2)]_{teórico} = 2376$$

$$[1,6] \cdot [7,3]_{experimental}^2 = 85,26$$

O produto de solubilidade para o ítrio e oxigênio apresentou mesma ordem de grandeza entre o valor teórico e o experimental, sendo a diferença obtida atribuída à cinética da reação que não possibilitou atingir o equilíbrio. Entretanto, a análise para o zircônio apresentou um resultado experimental muito aquém do esperado teórico. Os autores atribuíram duas possíveis razões: a primeira, que a reação com o oxigênio pode elevar a temperatura *liquidus* para 2153K e, portanto, forma-se uma superfície sólida com menor difusividade para o oxigênio; a segunda refere-se a questões cinéticas, pois 300 segundos não são suficientes para aproximar-se do equilíbrio [22]. É

importante observar que estes moldes experimentais foram construídos com ligantes a base de sílica.

Os ligantes em sua maioria são óxidos capazes de se re-hidratar promovendo a coesão das partículas do refratário conformado. Além do desenvolvimento de resistência mecânica, determinante do tempo de desmoldagem, os ligantes também influenciam as propriedades reológicas desses materiais, controlando sua trabalhabilidade [23].

Frueh *et al.* [6] reportaram que moldes compostos de refratários de alta estabilidade termodinâmica, porém com ligantes que contenham sílica, tratam-se de um gasto desnecessário, devido à dissolução do óxido de silício pelo titânio, mesmo assim muitos ligantes comerciais são feitos a base de sílica, devido ao custo. Comprobatoriamente, foram fundidos corpos de prova de Ti-CP e Ti-6Al-4V em moldes cônicos (\emptyset 25 mm e altura de 19 mm) com dois tipos de recobrimento superficial externo: (a) alumina/sílica e (b) ítria/sílica e com diferentes temperaturas de pré-aquecimento dos moldes. Após medidas de microdureza verificou-se que ambos possuem camada alfa com espessura de cerca de 350 μm para o Ti-CP e 250 μm para a liga Ti-6Al-4V. No entanto, a magnitude de microdureza Vickers obtida para o para ítria/sílica foi menor em comparação ao outro molde. O pré-aquecimento teve pouca interferência neste resultado, por exemplo, a diferença de espessura entre um molde pré-aquecido a 800° C e outro sem pré-aquecimento (25° C) foi de 30 a 50 μm .

No mesmo artigo científico foi reportado que para um cadinho comercial de ítria utilizado como molde (22 mm de diâmetro, 27 mm de altura, 2 mm de espessura de parede e menos de 1% de porosidade), o perfil de dureza não sofreu alteração, além de metalograficamente não ser perceptível qualquer contaminação. O problema reside na confecção deste molde, pois, conforme relatam, não conseguiram construí-lo devido o acetato de ítrio possuir tempo de cura muito pequeno ou instantâneo, além de baixa resistência tanto a verde quanto sinterizado.

Na figura 2.6 é possível verificar a estabilidade de vários refratários utilizados como moldes e ligados com sílica coloidal. Observa-se uma

crescente estabilidade a partir do óxido de cério em direção ao óxido de ítrio. Entretanto, verifica-se que não há alteração na camada alfa (cerca de 500 μm) para todos os óxidos testados, verificando a interferência do ligante a base de sílica, na espessura desta camada indesejável.

Resultados encorajadores foram reportados por Feagin *apud* [6] que fundiu peças maiores que as reportadas por Frueh *et al*, em moldes com cerca de 100% de recobrimento com ítria e obteve camada alfa inferiores a 3 μm .

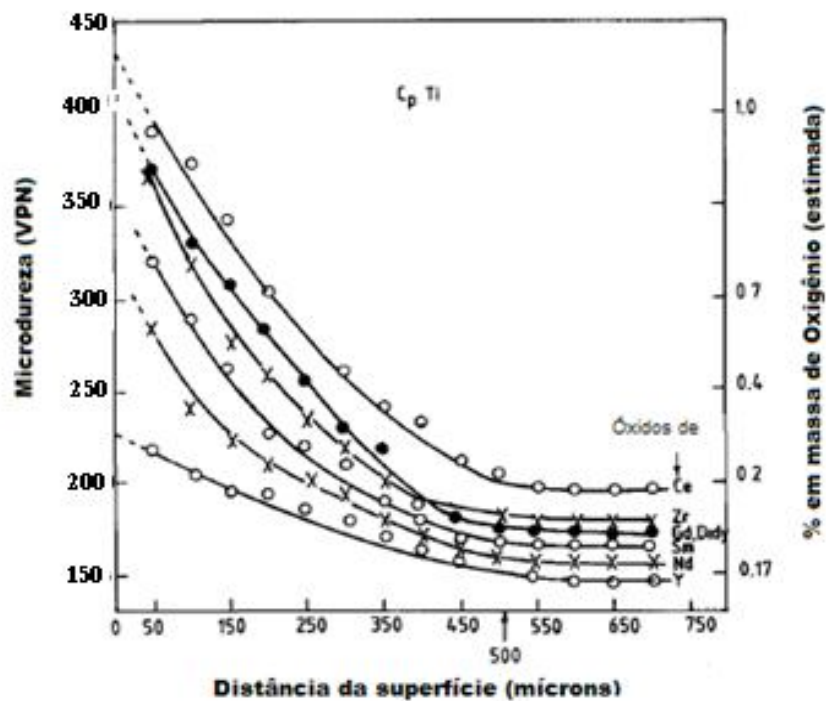


Figura 2.6: perfil de microdureza e % em massa de oxigênio (estimada) a partir da superfície de um corpo de prova de Ti-CP. [22]

Sung & Kim [24] e Sung *et al.* [25] analisaram o mecanismo de formação da camada alfa para alguns óxidos e verificaram que o mecanismo convencional não explica corretamente a interação entre $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Através de análises microestruturais, perfil de dureza, mapeamento por micro-analisador com sonda de elétrons (EPMA) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) constataram que a camada alfa era composta não somente de TiO_2 , mas também de Ti_3Al , ou seja, solutos substitucionais de Al, chegaram a uma

superfície reagida de cerca de 500 μm para moldes que foram fabricados com ligantes a base de sílica, concordando com resultados da figura 2.6. Em adição, propuseram uma casca cerâmica denominada “molde com camada alfa controlada” para fundição de precisão. Estes moldes contêm uma camada superficial contendo as fases TiO_2 e Ti_3Al sinterizadas propositalmente e que quando foram preenchidas com titânio resultaram em perfil de dureza (150 Vickers) constante na superfície do metal e nenhuma aparência metalográfica de contaminação, sugerindo, portanto, ser um molde promissor para esta aplicação.

Keanini *et al* [15] analisaram através da oxidação superficial aspectos termofísicos e propuseram um modelo empírico para formação da camada alfa em peças pequenas, da ordem de 10 cm. Este modelo foi comparado com resultados experimentais obtidos por Saha *et al* [22] através de um arranjo experimental da fusão de gotas de titânio, por um eletrodo de tungstenio, que eram vazadas em um molde de zirconia. As amostras obtidas foram cortadas e sujeitas a medidas de microdureza e estudos microestruturais.

Referindo a este experimento especificamente, Saha *et al* [22] determinaram a seqüência de eventos durante a fundição a partir da primeira gota de titânio a incidir no molde [15]. Inicialmente, baseando-se nos valores de microdureza, H [22], mostraram que H não varia através de certa profundidade subsuperficial, concluindo-se haver um *período de indução* τ_I , quantificado pela equação 2.23 para início da solidificação a partir das paredes do molde. Durante este período devido ao choque das gotas contra o molde a solidificação é suprimida e os elementos reativos constituintes do molde migram para o líquido [15]. Isto causa alteração composicional no material homogeneamente, devido à rápida difusão dos contaminantes dos moldes no interior do líquido.

$$\tau_I \approx \frac{\alpha \rho^2 L^2 \epsilon_\alpha^2}{(k_l^2 \Delta T^2)} \quad (2.23)$$

sendo: α é a difusividade térmica; ρ a densidade do líquido; L o calor latente de fusão, ϵ_α é a rugosidade média do molde; k_l a condutividade térmica do líquido, e ΔT é a diferença entre a temperatura do metal líquido e do molde ($\Delta T = T_o - T_{mo}$). Estes parâmetros bem como suas unidades e magnitudes estão listados na tabela 2.4.

Uma vez iniciada a solidificação na superfície do molde, a frente de solidificação cresce em direção ao interior do líquido. Devido a menor difusividade dos elementos constituintes do molde e de seus produtos de reação, a transferência de massa decresce e a camada de difusão para transferência de massa vai sendo formada. A questão chave da modelagem da transferência de massa relaciona-se a diferença de taxas entre o crescimento da frente de solidificação e da difusão na camada de fase sólida.

Investigações experimentais [26] no caso de fundição de titânio apontam que a frente de solidificação cresce muito mais rápida do que se dá a transferência de massa pela difusão na camada sólida, portanto, utiliza-se a equação clássica de difusão em uma dimensão, na qual a difusividade D é utilizada como constante:

$$C_{,t} = DC_{,yy} \quad (2.24)$$

Uma estimativa da velocidade de solidificação pode ser equacionada a partir da equação 2.25 [15]:

$$\rho UL \approx \frac{K_s \Delta T}{R} \quad (2.25)$$

sendo: ΔT diferença entre temperatura do metal líquido, T_o e do molde, T_{mo} . Usando os parâmetros da Tabela 2.4, encontra-se a velocidade de solidificação, U , através da equação (2.25), e posteriormente τ_s , o tempo de solidificação total, através da equação (2.26) [15]:

$$\tau_s \approx \frac{R}{U} \quad (2.26)$$

sendo R a dimensão da peça – o raio.

Tabela 2.4: Magnitudes dos parâmetros [15]

Parâmetros	Magnitude	Referências <i>apud</i> [6]
L	$3,88 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$	9
R	definir [m]	10
k_l, k_s	$2,19 \cdot 10 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	11
T_o	$2,5 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$	12
T_m	$1,668 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$	11
T_{mo}	$8,00 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$	3
α	$9,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	11
ρ	$4,54 \cdot 10^3 \text{ N s m}^{-2}$	11
D_s	$7,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	6
D_o	$1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$	28

Uma estimativa do crescimento da camada de fase sólida contaminante (camada alfa) δ_m , no titânio beta é obtido pela equação (2.27):

$$\delta_m \approx \sqrt{D_s t} \quad (2.27)$$

D_s é a difusividade do oxigênio na fase beta e t , o tempo.

Através da razão $\frac{\delta_m}{\delta_s} \approx \frac{1,4(10^{-3})}{t^{\frac{1}{2}}}$, verificou-se que taxa de solidificação

para $t \gg 10^{-6}$ segundos, ou seja, para quase todo o intervalo de solidificação, a interface cresce muito mais rápida e é muito mais espessa que a transferência de massa da camada contorno, reagida, concordando com a hipótese escolhida.

As análises precedentes permitiram interpretar muitas observações experimentais [15]:

1. pequeno período de indução τ_I , é proporcional ao quadrado de ϵ_α , uma medida, em comprimento, da rugosidade da superfície.
2. a contaminação de oxigênio no volume todo ocorre durante este período de indução, no qual o transporte de massa é rápido. Portanto a magnitude da concentração de oxigênio depende de τ_I e do processo de fabricação do molde.
3. Uma vez iniciada a solidificação, o transporte, principalmente de oxigênio, ocorre por transferência de massa no estado sólido formando uma camada com espessura fina, δ_m , a camada alfa, que cresce de acordo com $\sqrt{D_s t}$.
4. finalmente $\delta_m(t)$ não varia com a concentração de contaminantes na superfície do molde

Diversos autores [6, 7, 15, 22] utilizam medidas de microdureza para determinar o perfil de difusão do oxigênio e espessura da camada alfa. Como oxigênio aparenta ser o maior contaminante dos moldes [22] foi encontrada uma relação entre a microdureza com as concentrações de oxigênio:

$$\frac{H}{H_o} = \left(\frac{C}{C_o} \right)^m \quad (2.28)$$

sendo: H a microdureza e C a concentração de oxigênio. H_o e C_o são valores de referência, utilizando os de Saha *et al.* [26] temos $H_o=107$ VHN e $C_o = 794$ ppm e $m = 0,56059$, para um tamanho de grão da ordem de $400\mu\text{m}$.

Considerando amostras cilíndricas e $y = R-r$, devido à camada alfa possuir espessura muito pequena comparada ao raio da amostra, a equação que descreve o transporte de oxigênio é simplificada para $C_{,t}=DC_{,yy}$, pois se considera a difusividade D_s do oxigênio em β constante para temperaturas acima de 1425K [15]. Boettinger *et al* [7], mostraram que a camada alfa cresce pouco em temperaturas inferiores a 1422K. Desta forma a espessura da

camada alfa é essencialmente determinada em uma temperatura acima da β *transus* da liga a qual pode ser ajustada e predita usando a equação 2.29, que foi desenvolvida através de um modelamento com rede neural artificial e medidas experimentais Guo *et. al apud* [27]:

$$\beta_{tr} = 1155 + 21,1\% p.Al + 4,2\% p.Sn + 23,3\% p.Si + 123,0\% p.O - 9,5\% p.Mo - 6,9\% p.Zr - 11,8\% p.V - 12,1\% p.Cr - 15,4\% p.Fe \quad (2.29)$$

Conforme a solidificação se completa e a peça fundida resfria, um perfil de oxigênio será desenvolvido na fase beta até atingir a temperatura β *transus* da liga ($\beta/\alpha+\beta$). Com prosseguimento do resfriamento a temperatura cai para baixo da β *transus*, como o oxigênio é um alfa estabilizante ele aumenta com grande interferência esta temperatura, como pode ser observado na equação (2.29). Por esse motivo, a nucleação ocorrerá nas paredes do molde em direção ao centro da peça. Com a continuação do resfriamento, em alguns pontos teremos supersaturação e a nucleação de plaquetas da fase alfa será observada na fase beta. Distanciando-se um pouco da interface onde β *transus* é mais baixa, a microestrutura será composta por placas alfa mais espessas [27].

Desta forma, a microestrutura da camada alfa é principalmente governada pelo perfil de oxigênio existente na fase beta prévia à alfa. Por esse motivo alguns autores propuseram modelamentos para previsão da espessura da camada alfa [7, 15, 28].

De acordo com as referências citadas, um caso específico da segunda lei de *Fick* pode ser utilizado para descrever o perfil de oxigênio na superfície das peças fundidas, quando D , o coeficiente de difusão, neste caso do oxigênio em beta, é constante [7].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.30)$$

Como condições de contorno, temos:

$$C(0,t) = C_0$$

$$C(\infty,t) = C_\infty$$

$$C(x,0) = C_\infty$$

que correspondem às concentrações: C_0 : na superfície, C_∞ : no material homogeneamente e no instante inicial.

A solução da equação 2.30 para as condições de contorno é [7]:

$$C = C_0 - (C_0 - C_\infty) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (2.31)$$

sendo: x : distância da superfície; D : coeficiente de difusão; t : tempo [s]; erf : a

função erro de Gauss: $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$; onde $z = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$.

Se considerar, no entanto, que D é função do tempo, substitui-se o produto $D \cdot t$ pela equação 2.32 [7]:

$$\tau = \int_0^t D dt \quad (2.32)$$

Sendo:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (2.33)$$

Supondo o limite da camada alfa igual a δ_m e a concentração de oxigênio correspondente sendo C^* , substituindo os parâmetros das equações 2.33 em 2.34, temos:

$$C^* = C_0 - (C_0 - C_\infty) \operatorname{erf} \left(\frac{\delta_m}{\sqrt{4\tau}} \right) \quad (2.34)$$

levando à equação 2.35:

$$\delta_m = 2\lambda' \sqrt{\tau} \quad (2.35)$$

onde λ' é obtido substituindo equação 2.35 em 2.34, isto é:

$$\lambda' = \operatorname{erf}^{-1} \left[\frac{C_0 - C^*}{C_0 - C_\infty} \right] \quad (2.36)$$

Utilizando os dados da tabela 2.1 com auxílio das equações 2.4, 2.5 e 2.6 podemos obter a concentração de oxigênio e cálcio em equilíbrio termodinâmico no banho supondo um molde de $\text{CaO}_{(s)}$:

$$\log[\%Ca][\%O] = -1,75 + 0,019\{[\%O] + 0,3992[\%Ca]\} \quad (2.37)$$

Por exemplo, utilizando um cadinho de CaO para fundir Ti-CP até 2093K, após 40 minutos foi obtido experimentalmente 0,03% de cálcio e 0,720% de oxigênio encontravam-se em equilíbrio, de acordo com a equação 2.3 [14].

Para a ítria, de forma semelhante, foi obtida uma concentração de 1,23 % em massa de ítria para 0,287% em massa de oxigênio a 1991K, conforme equação 2.9 [10].

Estes teores de oxigênio em equilíbrio termodinâmico, tanto para a cálcia como para a ítria, em alguns casos podem ser considerados como a concentração de oxigênio na superfície do molde, C_0 , utilizados na equação 2.34.

É difícil experimentalmente quantificar a taxa de resfriamento, devido a impossibilidade de manter o vácuo na câmara durante a fusão e aferir esta

taxa com um termopar, por exemplo. Por este motivo, torna-se interessante estimar o resfriamento após o metal fundido ser vazado no molde [6]:

$$Q_R + Q_M = \rho'VC_p' \frac{dT}{dt} \quad (2.38)$$

$$Q_R = A_T \sigma \varepsilon (T^4 - T_s^4) \quad (2.39)$$

$$Q_M = \frac{A_S k (T - T_0)}{\sqrt{\pi \alpha t}} \quad (2.40)$$

sendo: Q_R e Q_M , perda de energias ($J s^{-1}$) por radiação e condução, respectivamente; ρ' e C_p' densidade e calor específico do metal fundido e V' seu volume. A_T e A_S são as áreas da superfície do fundido e da superfície do molde, respectivamente; σ é a constante de Stefan-Boltzman; k , α e T_0 são condutividade térmica, difusividade térmica e temperatura do molde no tempo t , T é temperatura do fundido e T_s a temperatura do ambiente ao redor.

Finalmente, a busca de patentes foi realizada através da consulta ao Derwent Innovation Index [29], que possui abrangência mundial. A pesquisa consistiu nas seguintes palavras-chaves: **(Title: (investment and casting* and titanium))** foram retornados apenas dezenove patentes, porém após um melhor refinamento, foi constatado que doze delas tinham relação com o tema proposto neste trabalho.

No entanto, a patente chinesa [30], em suma se refere à produção de cascas cerâmicas através da mistura de óxidos de terras raras e uma solução de acetato de zircônia com a razão de 3:4:1. Imergindo a cera (modelo) nesta suspensão a 25° C e 70% de umidade com viscosidade de 22 segundos no copo Zahn #4. Colocar a casca em um recipiente e preenchê-lo com areia a base de silicato e injetar um gás na caixa para catalisar a cura do ligante, e então secá-la.

De maneira distinta, algumas outras patentes focavam na utilização de metais reativos com oxigênio na casca para evitar que oxigênio fosse do óxido para o banho metálico.

No Brasil, não foram encontrados registros de patente nas seguintes fontes consultadas: Derwent Innovation Index [29] e Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) [31].

2.3 TITÂNIO E SUAS LIGAS NA INDÚSTRIA AEROESPACIAL – UMA VISÃO GERAL.

As propriedades que tornam o titânio e suas ligas materiais importantes para o segmento aeroespacial são, principalmente, a razão entre alta resistência e baixo peso além da elevada resistência à corrosão. Os três tipos de liga (α , $\alpha+\beta$ e β) são demandados na indústria aeroespacial e a proporção das fases presentes na microestrutura dessas ligas é obtida com a adequada combinação dos solutos mostrados na figura 2.1. Neste contexto, as principais razões para utilizá-las na indústria aeroespacial são [5]:

- redução de peso (principalmente na substituição de aços, $\rho=1,7$ vezes a do Ti);
- espaço limitado (substituindo peças maiores de ligas de Al sob mesma carga);
- resistência à corrosão (substituindo Al e aços baixo carbono);
- temperatura de operação (ao invés de Al, Ni e ligas de aço);
- compatibilidade em compósitos (substituindo ligas de Al).

As ligas α possuem elevada resistência à fluência e são as que mais mantêm suas propriedades em temperaturas elevadas. Uma das principais ligas para este ambiente de aplicação é Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6-2-4-2-S), o

“S” representa Si que é adicionado traços à liga. O maior consumidor é a indústria de motores de turbina a gás [5].

As denominadas $\alpha+\beta$ possuem alta resistência mecânica, além de boa soldabilidade, que se eleva na medida em que decrescem os teores de β -estabilizantes. A liga Ti-6Al-4V é o “carro-chefe” desta classe, pois responde por cerca de 60% de toda produção industrial de ligas de titânio [5], por 80-90% da fuselagem e aproximadamente 90% dos fundidos [27].

As ligas classificadas como β provêm alta resistência mecânica combinada com elevadas tenacidade à fratura e resistência à corrosão sob tensão. A primeira liga comercialmente desenvolvida foi Ti-13V-11Cr-3Al cuja característica principal é a estabilidade térmica, além de elevada trabalhabilidade a quente [5].

O desenvolvimento de tecnologia de titânio para o futuro com relação às empresas fabricantes de aeronaves requer obviamente reduções de custo. Boyer, do grupo comercial da Boeing [5], aponta duas possibilidades, (1) desenvolvimento de ligas mais baratas e/ou (2) utilizar com maior incidência os seguintes processos de conformação: fundição, deformação plástica severa, conformação superplástica/união por difusão e extrusão próxima à forma final.

A maioria dos componentes dos motores e da fuselagem produzida por fundição possui requerimento de nível de qualidade grau C, ou melhor, pela norma AMS-STD-2175, esta é requerida para peças fundidas pelo Departamento de Defesa dos Estados Unidos da América. Há quatro classes designadas em ordem decrescente quanto ao rigor (1, 2, 3 e 4) as duas primeiras são requeridas para aviação e quatro graus (A, B, C e D), sendo o grau A o mais alto requisito de qualidade, na qual são permissíveis descontinuidades mínimas. O grau D normaliza peças não críticas e que são mais fáceis de serem produzidas [27].

2.4 LIGAS DE TITÂNIO PARA SUBSTITUIÇÃO DE JUNTAS ORTOPÉDICAS, OS BIOMATERIAIS – UMA VISÃO GERAL.

O aumento do uso de titânio e ligas como biomateriais deve-se a combinação de alta resistência e baixo peso, a excelente resistência à corrosão e ao baixo módulo de Young, propriedades mais adequadas quando comparadas ao aço inoxidável ou às ligas de cobalto.

Durante as décadas de 50 e 60, a artroplastia (reparação cirúrgica de uma junta óssea) passou por avanços importantes. Próteses metal-sobre-metal foram desenvolvidas com ligas feitas de aço inoxidáveis, as quais foram rapidamente substituídas por ligas de cobalto-cromo-molibdênio, objetivando diminuir a fricção entre o par de aços inoxidáveis [32]. Na década de 60 houve a introdução do polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) sobre a cabeça do implante metálico, denominado copo acetabular. Em seguida, desenvolvimentos focaram a utilização de cerâmica em contato com PEUAPM para diminuir atrito com a prótese metálica [32].

Até pouco tempo, as ligas de titânio utilizadas como materiais ortopédicos não passavam de adaptações das ligas já existentes. Por exemplo, Ti-6Al-4V ELI “extra low interstitial” (teor de intersticiais muito baixo).

As primeiras gerações de ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas eram também $\alpha+\beta$, mas o vanádio vem sendo substituído pelo Nb (Ti6Al7Nb) e Fe (Ti5Al2.5Fe) dentre outros elementos β -estabilizantes, devido à preocupação quanto à citotoxicidade do vanádio, Steinemann, 1980 [50] e Steinemann, 1985 [51] *apud* [32].

As ligas que focavam a redução do módulo de Young (E) são a segunda geração; tratam-se das ligas classificadas como β , das “famílias” “TMZF” e “TNZT”, como a Ti-12Mo-6Zr-2Fe e Ti-35Nb-5Ta-7Zr, respectivamente [32], estando esta última entre as mais biocompatíveis. Na figura 2.7 estão listados os módulos de Young de várias ligas ortopédicas e do osso (fêmur), em média. Verifica-se que apesar de estarem entre os materiais mais biocompatíveis para esta aplicação, as ligas TNZT ainda possuem E elevados com relação ao

osso, esta condição ainda é preocupante, devido a incidência de falhas provocadas por um comprometimento na regulação dinâmica do osso – a osseoregulação [33], melhor, mas brevemente, explicada a seguir.

Em termos de ciência dos materiais a complexidade aparente do osso pode ser descrita como um compósito com uma matriz de colágeno (polímero) reforçada com fração volumétrica de aproximadamente 50% de cristais nanométricos de hidroxiapatita (cerâmica). A maioria dos ossos possui uma estrutura celular porosa (cancelous) recoberta com uma casca compacta mais densa que varia de acordo com a sua localização. A porosidade e densidade do osso variam de acordo com a localização deste no corpo e com o estado de tensão naquela região.

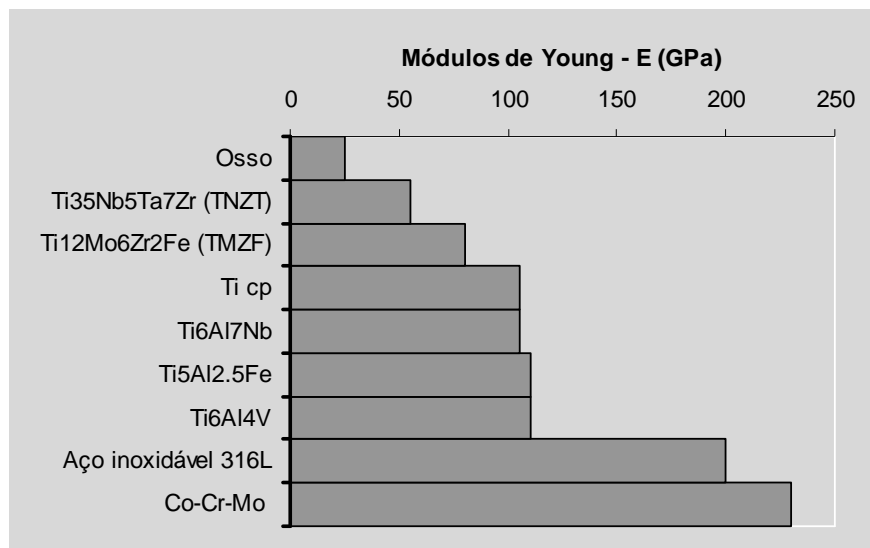


Figura 2.7: módulos de Young de várias ligas ortopédicas e do osso (adaptado da ref. [32]).

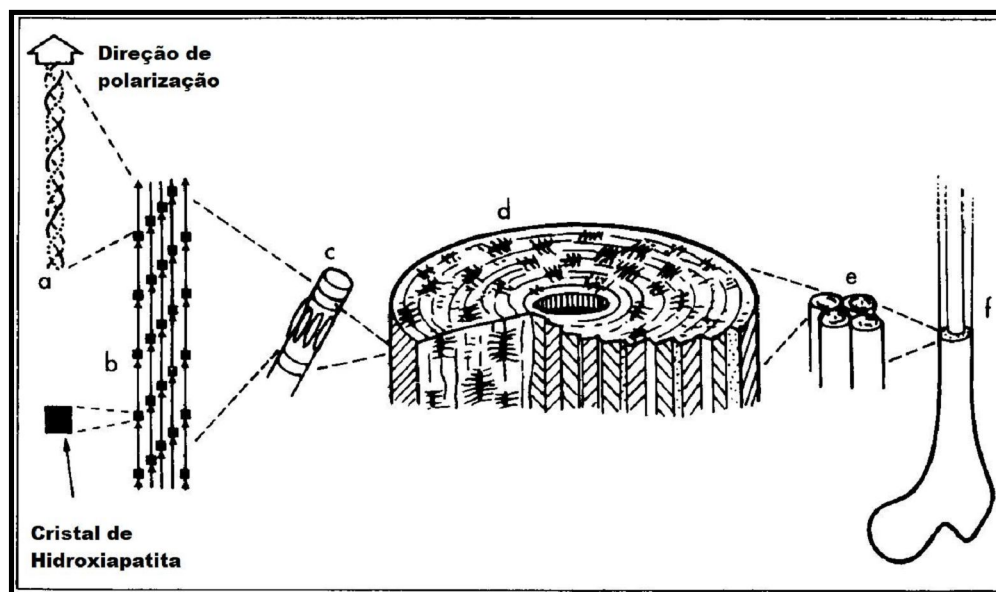


Figura 2.8: A estrutura hierárquica do osso: ao nível molecular **a**, tripla hélice de tropocolágeno montados numa microfibrila **b**, com pequenas descontinuidades entre as moléculas onde pequenos cristais (5 a 30 nm) de hidroxiapatita se formam. Estas microfibrilas formam um conjunto maior, as fibrilas **c**, nas quais elas formam as camadas no osteon (**d** - corte para mostrar alternâncias de orientações das fibras nas camadas anelares). Osteons se associam entre eles, **e**, para formar o osso, **f**. *Depois de Vincent, 1990. Institute of Materials apud [33], extraído e traduzido.*

Esta estrutura determina a resistência e a rigidez do osso. Porém não se trata de um tecido estático, ele possui uma regulação dinâmica no interior do corpo humano realizada tanto pelas células osteoblásticas, responsáveis pela produção de massa óssea, e as osteoclásticas, pela absorção desta massa óssea. Esta regulação está relacionada, entre outros fatores, aos níveis de solicitação de tensão no osso. Implantes ortopédicos com propriedades mecânicas, principalmente o módulo de Young, divergentes do osso podem culminar em desequilíbrio a este processo cíclico de reconstituição óssea [33]. Estudos mostram que quando as cargas trativas/compressivas ou o momento fletor que estão solicitando os ossos diminuem, estes culminam em decréscimos da espessura dos ossos, perdas de massa e aumentos da

osteoporose. Este fenômeno é denominado “stress shielding” (proteção de tensão mecânica) [74-76] *apud* [34].

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho focado no desenvolvimento de uma tecnologia de fundição de precisão de titânio e de suas ligas justifica-se tanto para a medicina quanto para o setor aeronáutico. As ligas utilizadas na fabricação de próteses são usinadas. De forma semelhante, uma tecnologia de fundição de precisão seria muito interessante pela redução de custos que poderia acarretar para o setor aeronáutico.

Para a utilização do processo de fusão por indução, desejável pelo baixo custo do equipamento e versatilidade, existe a necessidade de se utilizar cobre ou de um desenvolvimento de um sistema cerâmico que reduza a contaminação do titânio por oxigênio a um mínimo durante a fusão. O mesmo se aplica aos moldes, mesmo que nesse caso o problema seja a formação da camada alfa endurecida. A abordagem teórica da termodinâmica e os resultados disponíveis na literatura mostram que existem poucas possibilidades para evitar a contaminação do titânio pelos materiais constituintes dos óxidos refratários. No caso dos cadinhos de fusão a utilização do óxido de ítrio parece ser a possibilidade mais promissora, no entanto, trata-se de um material de alto custo. Há a necessidade de sua utilização apenas como recobrimento em um substrato que tenha alta resistência ao choque térmico e de baixo custo.

No caso dos moldes de fundição de precisão, aparentemente, é difícil prescindir do uso de sílica coloidal como ligante, por suas características de boa trabalhabilidade, resistência mecânica que ele confere ao molde e seu baixo custo. Os casos de sua substituição por outros ligantes a base de óxidos mais estáveis em relação ao titânio não parecem ter produzido bons resultados, a se confiar nos artigos publicados. Na prática, não existe um produto comercial que substitua a sílica coloidal.

Assim, não resta alternativa a não ser elaborar um plano de trabalho que englobe as etapas de desenvolvimento do cadinho e do molde, verificando as reações que aparecem e a contaminação provocada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados estão listados na Tabela 4.1.

O procedimento experimental aparece esquematizado na forma de um fluxograma na figura 4.2 que engloba as etapas de fabricação dos cadinhos e dos moldes cerâmicos, fundição das ligas e as etapas de análise das amostras obtidas.

Tabela 4.1: Materiais utilizados para fabricação dos corpos de prova e cadinhos.

Peças	Classe	Materiais	Descrição					
			N	C	H	Fe	O	Ti
Corpos de Prova	Ligas Metálicas	Ti-CP Grau II (Ti)	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	Bal.
		Ti-6Al-4V – ELI (Ti64)	Liga com ampla utilização comercial (alfa + beta) e com baixos teores de elementos intersticiais					
Cadinhos	Pós cerâmicos	Al ₂ O _{3(s)}	APC 3017 Alcoa					
		Caulim Horii	MinaSolo					
		Y ₂ O _{3(s)}	Sigma Aldrich					
	Defloculante	PA-NH4	Nome comercial: Darvam					
Recobrimento dos cadinhos pequenos (moldes)	Óxidos cerâmicos	Al ₂ O _{3(s)}	Alcoa A2 Ø≤45 µm					
		Y ₂ O _{3(s)}	Sigma Aldrich					
	Ligantes	SiO ₂ coloidal 40%	Nexsil 20 Nyacol					
		Al ₂ O coloidal	Al2O Nyacol					
		Acetato de ZrO ₂	ZrO2ac. Nyacol					
		Y ₂ O ₃ coloidal	Y2O3col. Nyacol					

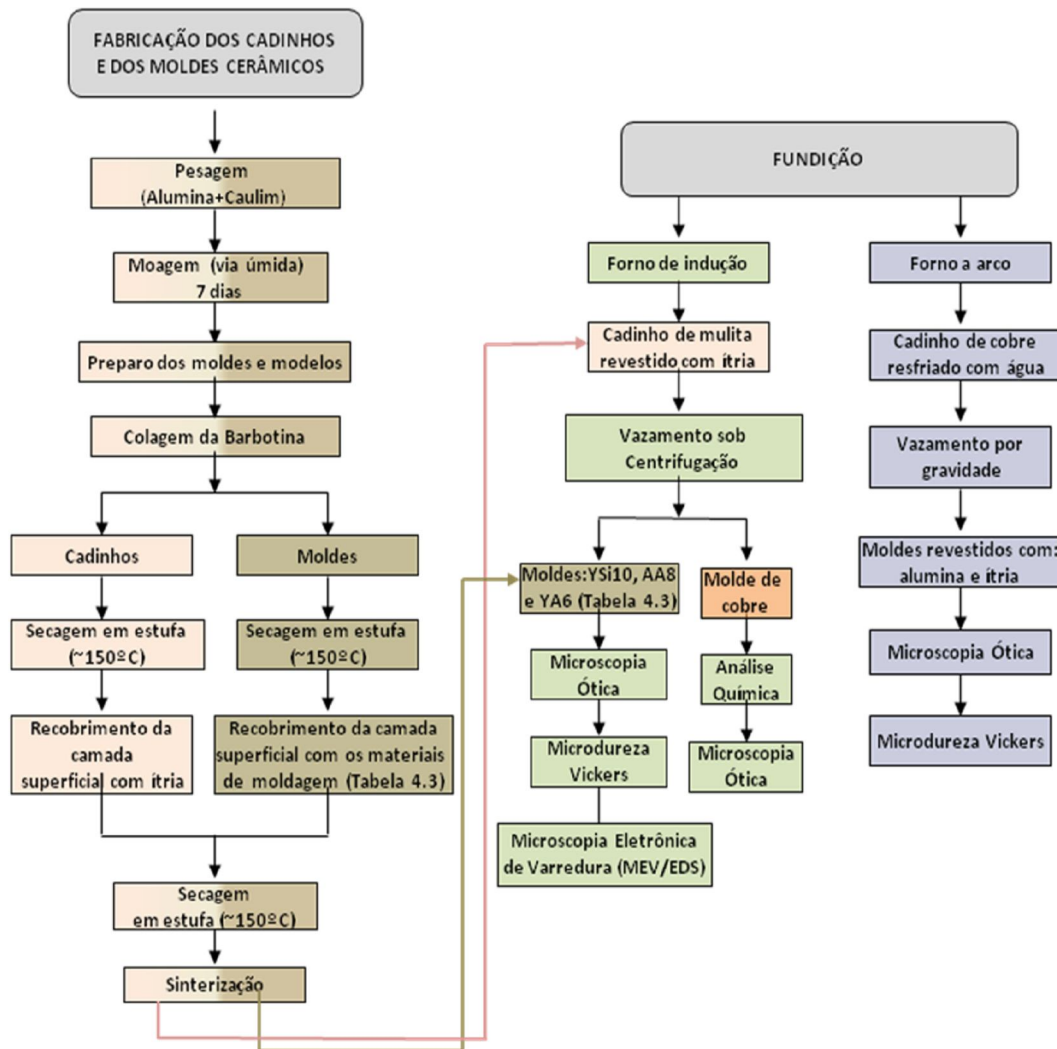


Figura 4.1: Fluxograma das etapas principais do procedimento experimental.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CADINHOS – ETAPA 1.

Os cadinhos compostos pelos materiais listados na tabela 4.1 foram conformados via colagem de barbotina utilizando-se moldes de gesso que foram moldados com auxílio de um modelo de alumínio previamente usinado na oficina do Dema/UFSCar. A figura 4.2a ilustra um modelo para a fabricação do molde da figura 4.2b. Foram confeccionadas duas dimensões diferentes de

cadinho, um maior, figura 4.2c e outro menor, figura 4.2d, este foi utilizado como **molde** durante o procedimento experimental proposto.

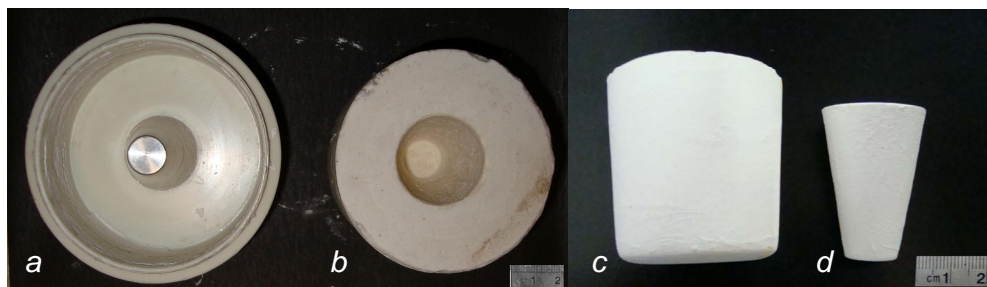


Figura 4.2: (a) modelo para molde de gesso; (b) molde de gesso; (c) cadinho e (d) molde para fundição.

Após conformação, os cadinhos foram mantidos em estufa ao menos por 24 horas para retirar toda a umidade e evitar trincas durante a sinterização.

O objetivo após a sinterização do cadinho é obter mulita como fase majoritária, por se tratar de uma fase estável do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, com a seguinte fórmula química: $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Para obedecer esta relação estequiométrica foram misturados 43,46% em peso de Alumina APC 3017 – Alcoa e 56,54% em peso de Caulim Horii (Silicato de Alumínio Hidratado) Mineração Horii, acrescentando-se mais 50% do peso desta massa de água e 1% de poliacrilato de amônio (PA-NH_4) que atua como defloculante. Esta mistura passou por moagem durante sete dias, com a barbotina pronta foi medido o tempo (s) do copo Zahn #4 para avaliação da viscosidade.

Neste ponto, o cadinho com dimensão maior terá uma rota de processamento diferente do cadinho menor e por esse motivo foi mantido a verde para a próxima etapa, ao passo que os cadinhos menores foram sinterizados a 1450°C com objetivo de manter certa porosidade para facilitar a adesão do revestimento aplicado *a posteriori*, e desta forma, não foram utilizados como cadinho, portanto, a partir deste momento passarão a ser denominados **moldes**.

4.2 RECOBRIMENTOS DAS SUPERFÍCIES DOS CADINHOS E MOLDES – ETAPA 2

4.2.1 CADINHOS GRANDES - ETAPA 2A

Ainda à verde (não sinterizados), os cadinhos receberam por meio de uma colagem de barbotina um revestimento de uma mistura composta em massa por 40% de ítria, 60% de água e 1% da massa total de poliacrilato de amônio (PA-NH₄). Os revestimentos variaram de 4 a 7 gramas de ítria por cadinho.

Para encontrar a condição adequada de sinterização foram utilizados três ciclos diferentes de queima, conforme exposto na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Análise qualitativa dos cadinhos fundidos em diferentes temperaturas.

Temperatura (° C)*	Análise
1450	A sinterização foi pouco eficiente, mantendo a superfície frágil e liberando partículas de ítria facilmente, com o toque dos dedos.
1500	Temperatura apresentou a condição permissível para o trabalho.
1575	Houve formação de fase vítrea e amolecimento na maioria das peças.

*ciclo com 1 hora de patamar e resfriamento ao forno.

Desta forma, foi utilizada a condição de 1500° C para sinterização com uma hora de patamar e resfriamento dentro do forno.

Os cadinhos que apresentaram alguns defeitos pequenos provenientes da sinterização, tais como, pequenas trincas e poros no revestimento, receberam um revestimento com uma mistura de ítria em pó com ítria coloidal e então submetidos a uma queima até 1000° C com uma hora de patamar e resfriamento ao forno.

4.2.2 MOLDES (CADINHOS PEQUENOS) – ETAPA 2B.

Cada molde, já sinterizado, recebeu um revestimento em sua superfície interior com a combinação de um óxido refratário + ligante + água deionizada com as proporções baseadas na referência [35] e ajustando os volumes de acordo com as diferenças entre as densidades dos diferentes óxidos, por exemplo, sendo 4 g/cm^3 a densidade da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 6 g/cm^3 a da Y_2O_3 . Portanto, foi adicionada uma quantidade em massa 1,5 vezes maior de ligante na alumina, conforme dados da tabela 4.3. Após serem misturados, passaram por um período de no mínimo três horas de agitação em um agitador da marca *Quimis*. A temperatura desta etapa foi aferida com um termômetro e controlada através da imersão do recipiente de vidro cuja lama estava contida em outro recipiente contendo água e gelo.

Em seguida, os moldes foram submetidos a um ciclo de queima a 1000°C com uma hora de patamar com objetivo de melhorar as propriedades físicas e químicas dos recobrimentos.

Tabela 4.3: Combinações de óxidos-refratários e ligantes testados como recobrimento nas camadas superficiais com suas respectivas massas entre parênteses em gramas (g).

Nome	Óxidos Refratários m (g) *	Ligantes – m (g)	Água Deionizada V (mL)	Fração $\frac{\text{ligantes}}{\text{óxidos}} \left(\frac{\text{g}}{\text{g}} \right)$	% Óxido dos ligantes no total
YSi10	Y_2O_3 (33 g)	Si_2O col. 40% (9 g)	10	0,27	9,8
AA8	Al_2O_3 (18 g)	Al_2O_3 col. 20% (8 g)	10	0,44	8,2
YA6	Y_2O_3 (9 g)	Al_2O_3 col. 20% (3 g)	8	0,33	6,2
AZac8	Al_2O_3 (18 g)	Ac. Zr_2O 20% (8 g)	10	0,44	8,2
YZac10	Y_2O_3 (9 g)	Ac. Zr_2O 20% (6 g)	3	0,33	11,7
AY6	Al_2O_3 (18 g)	Y_2O_3 col. 14% (8 g)	10	0,44	5,8
YY8	Y_2O_3 (9 g)	Y_2O_3 col. 14% (6 g)	3	0,33	8,5

* Al_2O_3 : $\emptyset_{\text{médio}} \leq 44 \mu\text{m}$;

* Y_2O_3 : $\emptyset_{\text{médio}} \leq 10 \mu\text{m}$;

4.3 FUNDIÇÃO – ETAPA 3.

Os corpos de prova foram obtidos em duas etapas distintas de fundição: na primeira foi utilizado um forno a arco voltaico sob atmosfera controlada e vazamento sob ação da gravidade (FAG), Arc Melting D72379 modelo Hechingen da Edmund Bühler, observado na figura 4.3a (etapa 3A). A segunda etapa foi executada com auxílio de um forno de indução sob atmosfera controlada com vazamento sob centrifugação (FIC) da Linn High Therm modelo Titancast – 700 – VAC, retratado na figura 4.4 (etapa 3B). Ambos os equipamentos possuem sistema de vácuo com uma bomba mecânica e outra turbomolecular em paralelo.

As barras de titânio utilizadas foram decapadas com uma mistura de HF + HNO₃ e água.

Todos os moldes utilizados durante a etapa experimental foram mantidos à temperatura ambiente, em torno de 25° C.

4.3.1 FUSÃO A ARCO E VAZAMENTO SOB GRAVIDADE (FAG) – ETAPA 3A

Esta etapa serviu para avaliar como se comportavam os moldes, recobertos com alumina e ítria sinterizados a 1575° C, com relação ao choque térmico antes de submetê-los à fusão por indução e também aplicá-los como moldes durante a centrifugação. Em adição, ter a primeira avaliação da reatividade do titânio com os dois materiais do revestimento e ao final comparar metalograficamente as microestruturas obtidas em vazamento sob ação da gravidade (convencional) com as obtidas via vazamento por centrifugação.

Os cadinhos grandes recobertos com ítria foram também testados nesta etapa com o mesmo intuito de avaliação dos pequenos, porém com um volume de metal maior.

Na realização experimental a câmara de fusão a arco foi evacuada por três vezes e preenchida sucessivamente com Argônio (comprimido Analítico 5.0) para limpeza da atmosfera de fusão, conforme relatado pela tabela 4.4. Após esta etapa, o *getter* de zircônio foi fundido duas vezes com intuito de reduzir ainda mais o oxigênio contido na câmara de fusão.

A temperatura do metal líquido não pode ser aferida neste equipamento devido à imprecisão e dificuldade de aferi-la com um pirômetro ótico. Por este motivo o metal foi aquecido até atingir a viscosidade que permitisse o vazamento no interior do molde.

Tabela 4.4: condições de fusão no forno a arco para diferentes superfícies de moldes e/ou metal.

Superfície do molde	Metal – massa (g)	Pressão (mBar)	Pressão de Argônio (mBar)	Temperatura (K)
Al ₂ O _{3(s)}	Ti – 15g	3,0 x 10 ⁻⁴ (<i>limpeza</i>)	500	NA*
		3,0 x 10 ⁻⁴ (<i>limpeza</i>)	500	
		8,2 x 10 ⁻⁵	900	
Y ₂ O _{3(s)}	Ti – 15g	3,0 x 10 ⁻⁴ (<i>limpeza</i>)	500	NA*
		4,0 x 10 ⁻⁴ (<i>limpeza</i>)	500	
		1,3 x 10 ⁻⁴	900	
Y ₂ O _{3(s)} **	Ti64 – 30g	4,0 x 10 ⁻⁴ (<i>limpeza</i>)	800	NA*
		4,8 x 10 ⁻⁴ (<i>limpeza</i>)	850	
		2,0 x 10 ⁻⁴	900	

*NA: não aferida

**Cadinho grande

Iniciada a fusão do metal e obtenção de um superaquecimento adequado ele pode ser vertido no molde instalado logo abaixo do cadinho de cobre refrigerado com água, conforme figura 4.3b e aguardou-se a solidificação e resfriamento com a câmara fechada.

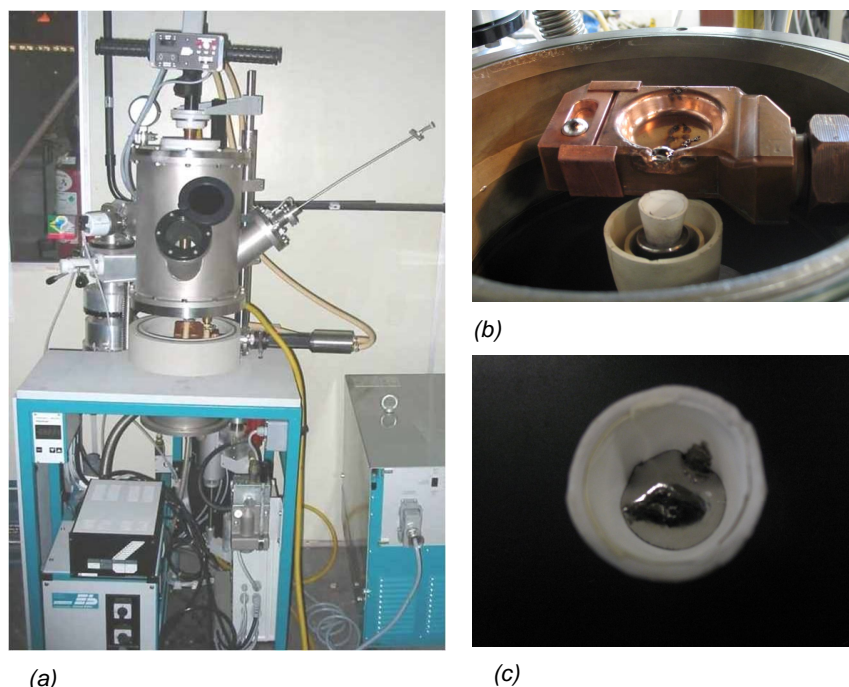


Figura 4.3: (a) forno a arco utilizado no experimento, (b) destaque do cadinho após o vazamento e (c) molde ítria com a amostra solidificada no interior.

Com intuito de verificar a viabilidade de desoxidação do Ti-CP foi adicionado 807,0 mg de alumínio (Al99,99%) a 20 g de Ti. A mistura foi fundida no forno a arco sobre cadinho de cobre resfriado com as condições da tabela 4.5 e após a fusão e com um superaquecimento imposto, a bomba mecânica foi acionada, até a solidificação da superfície da amostra no próprio cadinho, cerca de 10 segundos, em seguida a câmara foi novamente preenchida com Argônio até o completo resfriamento do lingote.

Tabela 4.5: Condições de fusão utilizadas para análise da desoxidação do metal.

Metal – massa (g)	Pressão (mBar)		Argônio (mBar)	Temperatura (K)
	Antes da fusão	Após a fusão		
Ti-CP II – 20g	$1,5 \times 10^{-4}$ (limpeza)	$7,0 \times 10^{-3}$	850	NA*
	$8,0 \times 10^{-5}$ (limpeza)			
	$1,8 \times 10^{-5}$			

*NA: não aferida

4.3.2 FUSÃO POR INDUÇÃO E VAZAMENTO SOB CENTRIFUGAÇÃO (FIC) – ETAPA 3B.

Esta etapa experimental foi realizada no forno de indução centrífuga, conforme figura abaixo:

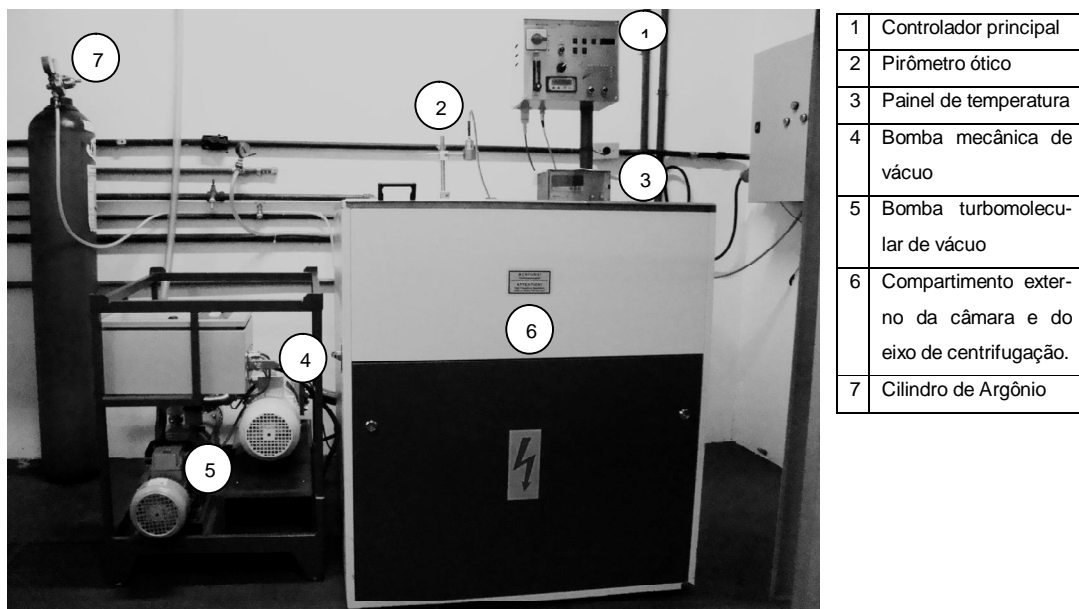


Figura 4.4: Equipamento de fundição centrífuga com fusão por indução.

A figura 4.5 mostra a câmara de fundição destacando o cadinho com bico injetor para direcionar o metal para o interior molde que está instalado dentro do tubo. Ao fundo do cadinho com o bico injetor observa-se o cadinho de mulita revestida com ítria e os pedaços de titânio antes da fusão.

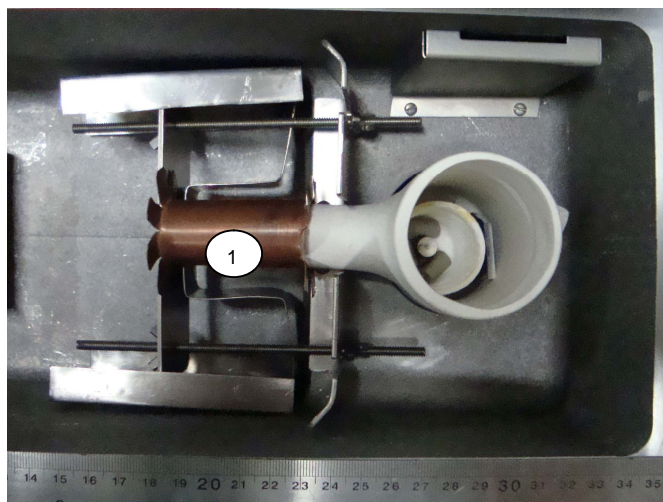


Figura 4.5: câmara de fundição com moldes, os dois cadinhos e a carga de Ti-CP.

O cadinho utilizado nas fusões foi aquele relatado na etapa 2A (mulita recoberta com ítria), a contaminação de oxigênio proveniente da fusão (portanto, do óxido) foi estimada vertendo o metal líquido em uma coquilha de cobre e analisando o teor de oxigênio da região A da figura 4.6 - uma cunha. A análise da região A foi realizada com auxílio do analisador de oxigênio da marca *Leco*[®], assim como, a análise da matéria-prima (Ti-Cp) foi executada para possibilitar a comparação ao final.

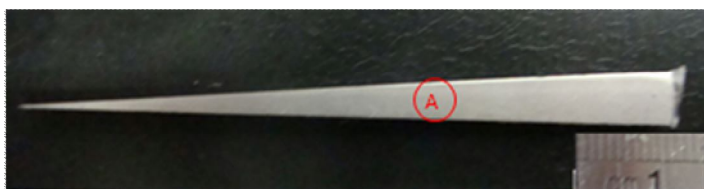


Figura 4.6: cunha obtida por centrifugação seccionada ao centro no eixo longitudinal.

A temperatura do metal líquido foi aferida durante a fusão, através de um vidro de sílica, com auxílio de um pirômetro óptico com fator de emissão ajustado para 1 (μm), acoplado acima do cadinho (figura 4.4) . O tempo t , em

segundos, do momento de todo o metal fundido até verter foi estimado com auxílio de um cronômetro.

As condições de fusão foram as seguintes, tabela 4.6.

Tabela 4.6: condições de fusão da cunha.

Molde	Metal – massa (g)	Pressão (mBar)	Argônio	Temperatura (K)	t(s)
Coquilha de cobre	Ti-CP II – 21g	$1,5 \times 10^{-2}$ (<i>limpeza</i>)	Preencher a câmara	1993	~5
		$1,0 \times 10^{-2}$ (<i>limpeza</i>)			
		$9,0 \times 10^{-3}$			

As fusões dos moldes recobertos com as misturas óxidos e ligantes listados na tabela 4.3 foram semelhantes ao processo de obtenção da cunha conforme tabela 4.7.

Tabela 4.7: condições de fusão nas fundições dos moldes cerâmicos.

Molde	Metal – massa (g)	Pressão (mBar)	Argônio	Temperatura (K)	t (s)
Coquilha de cobre	Ti-CP II – 21g	$1,5 \times 10^{-2}$ (<i>limpeza</i>)	Preencher a câmara	1993	~5
		$1,0 \times 10^{-2}$ (<i>limpeza</i>)			
		$9,0 \times 10^{-3}$			
AA10	Ti-CP II – 21g	$9,0 \times 10^{-3}$ (<i>limpeza</i>)	Preencher a câmara	1973	~5
		$9,0 \times 10^{-3}$ (<i>limpeza</i>)			
		$9,0 \times 10^{-3}$			
YSi10	Ti-CP II – 20g	$9,0 \times 10^{-3}$ (<i>limpeza</i>)	Preencher a câmara	1985	~7
		$1,2 \times 10^{-2}$ (<i>limpeza</i>)			
		$9,0 \times 10^{-3}$			
YA6	Ti-CP II – 25g	$8,0 \times 10^{-3}$ (<i>limpeza</i>)	Preencher a câmara	1993	~5
		$1,0 \times 10^{-2}$ (<i>limpeza</i>)			
		$9,0 \times 10^{-3}$			

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram seccionadas longitudinalmente com auxílio de uma Cut-Off e embutidas em resina poliéster, a superfície foi lixada utilizando-se

lixas de carbetto de silício com a granulometria referenciada pelos seguintes meshes: #220, #320, #400, #600, #1200, #1500 e #2000. Em seguida, a superfície foi polida utilizando um pano de polimento com abrasivo em pastas de diamante com $1\mu\text{m}$ e $1/4\mu\text{m}$, nesta seqüência.

O ataque químico utilizado para revelação da microestrutura foi 10% HF e 5% HNO_3 por aproximadamente 30 segundos.

4.5 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA – ETAPA 4.

As análises das amostras obtidas durante o procedimento experimental consistiram em caracterização do teor de oxigênio através do analisador Leco TC-436 DR.

Foram feitas análises metalográficas das amostras nas regiões de interesse utilizando-se microscópio ótico (MO) da marca Carl Zeiss modelo Axio imager.

Valores de microdureza foram extraídos com auxílio de um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2, utilizando um indentador Vicker com uma carga de 500 g por 10 segundos.

Em algumas regiões da amostra foram realizadas microanálises com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Philips XL30 – TMP com EDS Oxford, mod. 6650 acoplado.

5 RESULTADOS

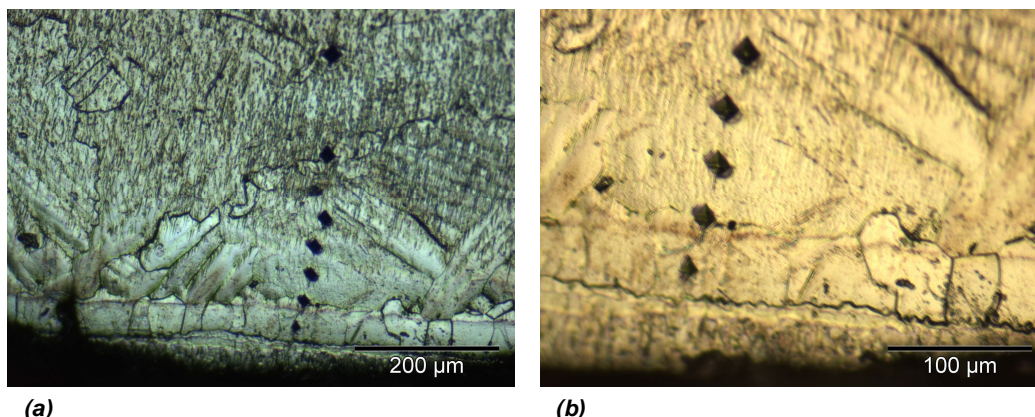
5.1 COMPORTAMENTO DOS MOLDES NO PROCESSO FAG

Nas figuras 5.1 e 5.2 estão apresentados os resultados da fusão de Ti-CP no forno a arco sobre um cadinho de cobre resfriado com água e vazamento em dois moldes distintos: um revestido com alumina e outro com ítria, ambos previamente sinterizados a 1575° C.

Observa-se na figura 5.1 que a superfície do Ti-CP apresentou evidência de *camada alfa endurecida* provocada pela contaminação do molde revestido com alumina, a superfície apresenta trincas e porosidade. Há evidência de alteração microestrutural na superfície da amostra até aproximadamente 350 µm de espessura.

A figura 5.2 retrata a superfície do metal solidificado dentro do molde revestido com ítria. Não há evidências microestruturais de contaminação na superfície da amostra, conforme a figura apresentada.

Ambas as amostras possuem microestruturas brutas de fusão com fase alfa e tamanho de grãos maiores que 300 µm.



(a) (b)
Figura 5.1: Região superficial da amostra fundida em molde revestido com alumina contendo marcas de endentações Vickers; (a) aumento de 100x e (b) de 200x.

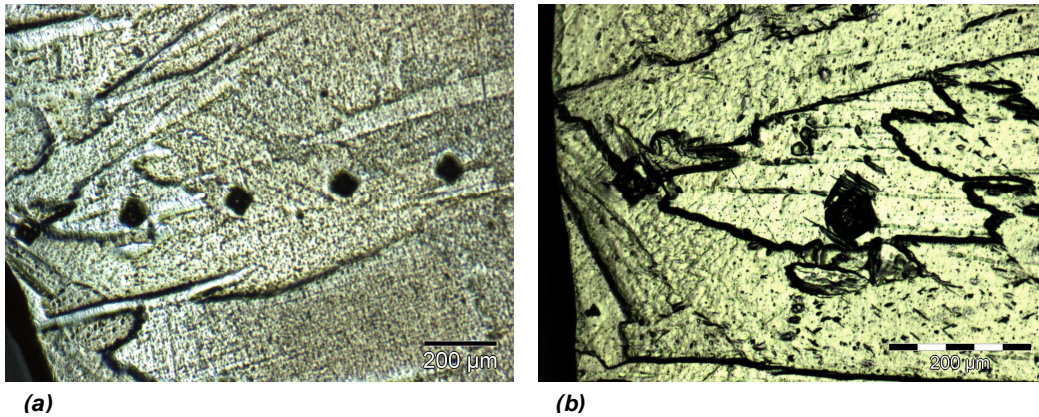


Figura 5.2: Região superficial da amostra fundida em molde revestido com ítria contendo marcas de endentações Vickers; (a) aumento de 50x e (b) de 100X.

Verifica-se através do gráfico da figura 5.3 o perfil de microdureza Vickers correspondente a amostra da figura 5.1, fundida no forno a arco voltaico e vertida em um molde com recobrimento superficial de alumina. A superfície apresentou 514 Vickers. O interior da amostra apresentou um valor médio de 170 Vickers, sendo a concentração de oxigênio **estimada** neste ponto de aproximadamente 1800 ppm.

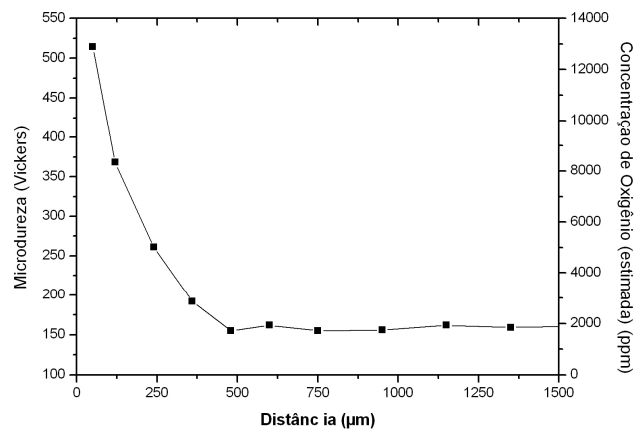


Figura 5.3: Gráfico de microdureza experimental ou concentração de oxigênio (estimada) vs distância a partir da superfície da amostra de titânio vazada em um molde revestido com alumina.

De forma semelhante, foi feita a análise para um molde recoberto superficialmente com ítria. na figura 5.4 são apresentados os valores de microdureza encontrados, Não há evidência de um perfil de difusão nesta amostra. O valor médio de microdureza encontrado é de 165 ± 10 Vickers, o que equivale a uma concentração de oxigênio estimada de $1720 \text{ ppm} \pm 185$.

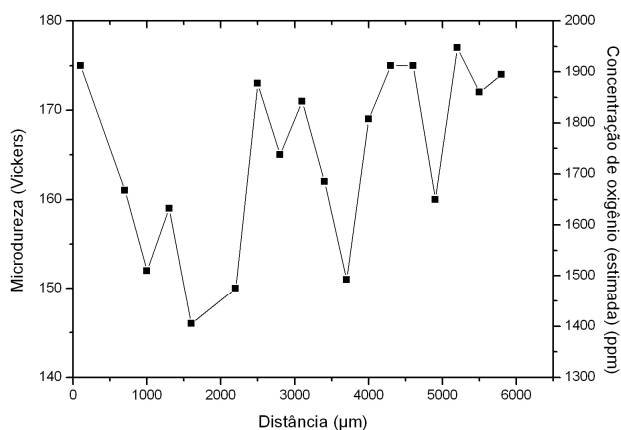


Figura 5.4: Gráfico de microdureza experimental ou concentração de oxigênio (estimada) vs distância a partir da superfície da amostra de titânio vazada em um molde revestido com ítria.

A liga Ti-6Al-4V em contato com o molde revestido com ítria durante a etapa experimental 3A não apresentou evidências de camada alfa na superfície da figura 5.5a. As microestruturas apresentadas nas figuras 5.5 a e b contêm fases alfas nucleadas a partir dos contornos de grão das fases betas prévias.

O tamanho de grão encontrado é da ordem de $1000 \mu\text{m}$, conforme figura 5.5b.

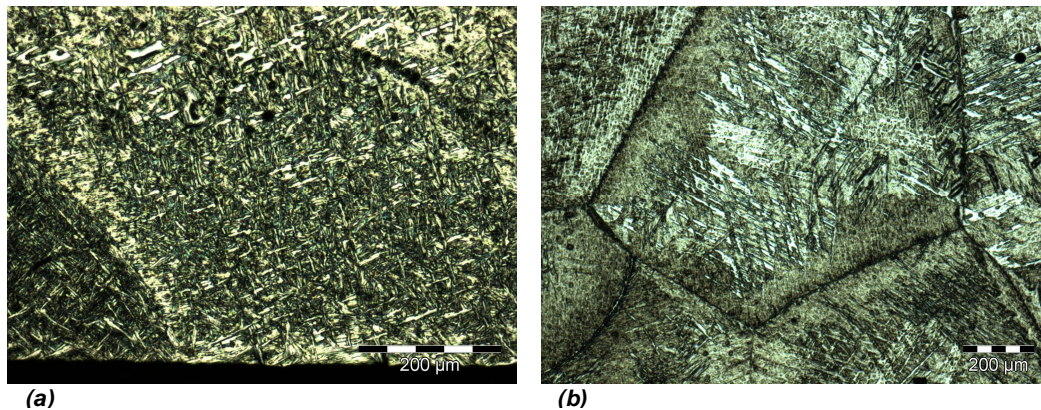


Figura 5.5: Região superficial da amostra de Ti-6Al-4V fundida em cadinho revestido com ítria; (a) superfície com aumento de 100x e (b) região central com aumento de 50X.

5.2 COMPORTAMENTO DO CADINHO NA FUSÃO PELO PROCESSO DE FUSÃO POR INDUÇÃO E CENTRIFUGAÇÃO - FIC

A figura 5.6 ilustra as microestruturas encontradas na fusão de Ti-CP durante etapa 3B e resfriamento no interior do próprio cadinho, ou seja, sem verter o metal em um molde. Temos nas figuras 5.6a e 5.6b as superfícies da amostra com aumento de 100x e 500x, respectivamente.

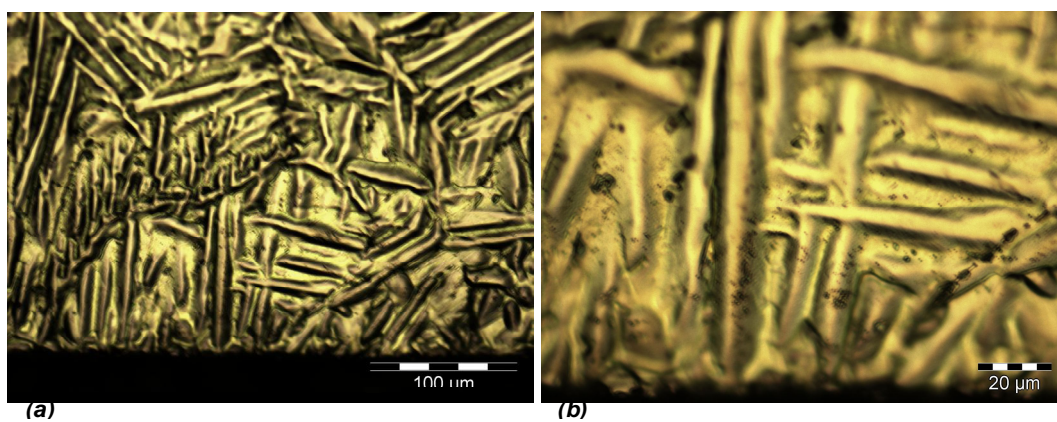
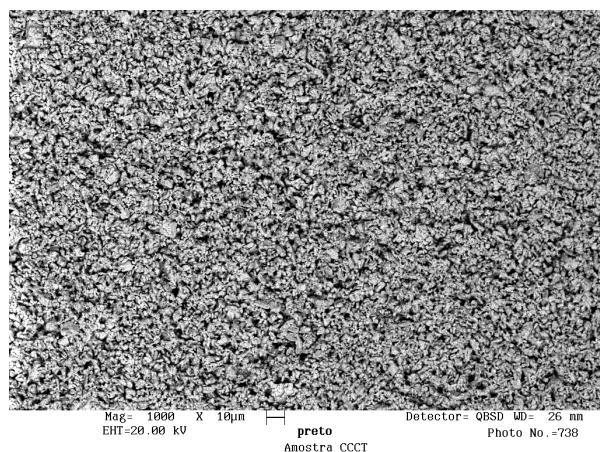


Figura 5.6: Imagem da região superficial da amostra fundida em cadinho revestido com ítria; (a) superfície sem defeito com aumento de 200x, (b) mesma região com 500x.

A imagem de MEV da figura 5.7 ilustra a superfície de um cadinho revestida com Y_2O_3 que foi utilizado durante a fusão por indução, ao lado na figura 5.7b temos em forma de tabela a porcentagem dos elementos obtidos via EDS.



(a)

Elemento	%(massa)
C	2,28
O	2,94
Y	85,25
Ti	9,53

(b)

Figura 5.7: Imagem de MEV da superfície do recobrimento do cadinho utilizado durante uma fusão por indução (a). Concentração dos elementos obtida via EDS correspondente à imagem (b).

Durante a fusão, alguns revestimentos dos cadinhos apresentaram pequenos defeitos e nestes casos, o Ti no estado líquido infiltrou pelas pequenas fissuras e atingiu o substrato de mulita. Verifica-se a reatividade elevada do titânio fundido com o substrato do cadinho (mulita) observando-se a figura 5.8a e 5.8b onde se encontra o produto da reação entre o titânio líquido e um material composto com alumina e sílica (mulita): resultado é um metal completamente oxidado e poroso.

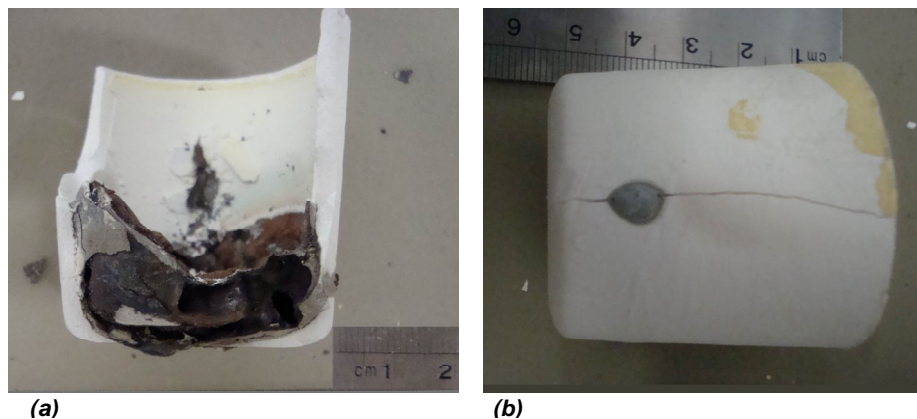


Figura 5.8: Fotos de dois cadinhos que apresentaram defeitos durante a fusão: no fundo, mostrando a superfície do metal reagido (a) na superfície lateral atravessando a parede do cadinho (b).

A amostra de titânio no interior do cadinho da figura 5.8b possibilitou ser analisada microscopicamente. Nota-se com auxílio das figuras 5.9a e 5.9b as microestruturas formadas pelas reações do titânio líquido com a mulita. Há evidências de formação de uma fase mais dura e com porosidade elevada comparada à região não reagida.

Os cadinhos que apresentavam defeitos superficiais reduzidos puderem ser utilizados para fundir o titânio até atingir um superaquecimento em média de 50°C e assim submetê-lo ao vazamento pro centrifugação.

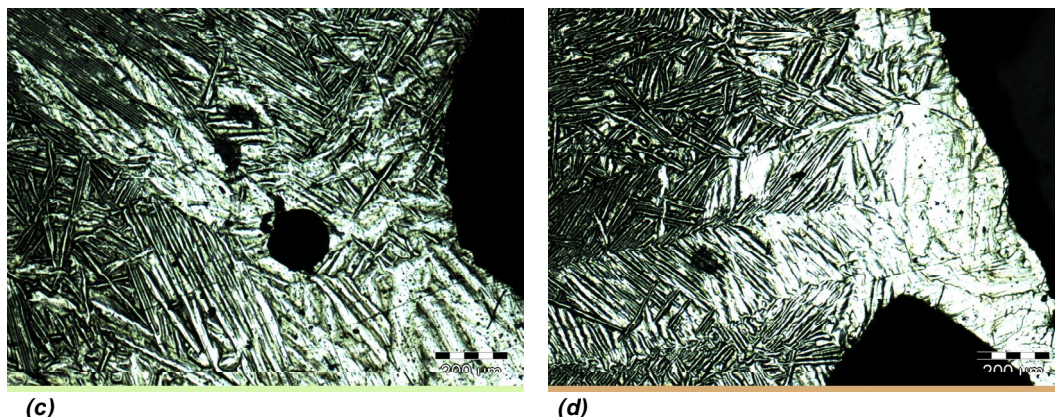


Figura 5.9: Imagem de MO da região superficial da amostra fundida em cadinho revestido com ítria; (a) superfície sem defeito com aumento de 100x,

(b) mesma região com 500x, (c) região reagida com o substrato de mulita com aumento de 50x e (d) uma região próxima ao defeito, aumento 50x.

Os resultados de microdureza e concentração de oxigênio estimada versus distância a partir da superfície da amostra da figura 5.9, apresentam uma dispersão elevada como pode ser observado na figura 5.10. Não há um perfil de difusão de algum contaminante proveniente do cadinho. O que se nota é a dispersão elevada dos resultados de microdureza e/ou concentração de oxigênio (estimada) resultante provavelmente da dissolução dos óxidos do metal com o substrato de mulita.

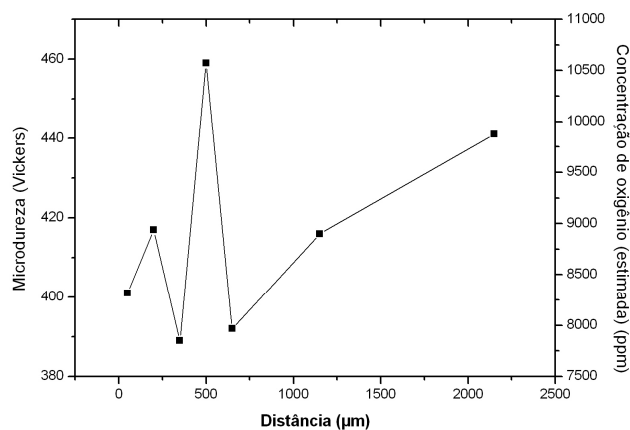


Figura 5.10: Gráfico de microdureza experimental e Concentração de oxigênio estimada vs distância da superfície de alumina.

5.3 COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS DE MOLDAGEM NO PROCESSO DE FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA - FIC.

5.3.1 MOLDE DE COBRE – AFERIÇÃO DE FATORES EXTERNOS À ANÁLISE DOS MOLDES CERÂMICOS.

As microestruturas apresentadas na figura 5.10 referem-se à etapa 3B, na qual as amostras foram obtidas através da fusão por indução e vertidas por centrifugação em uma coquilha de cobre. A utilização de um molde de cobre, ou seja, com alta condutividade térmica, não ocasionou evidências de regiões superficiais contaminadas nas amostras, conforme figura 5.11 e a amostra apresentou uma microestrutura refinada.

Desta forma, a análise química para obtenção do teor de oxigênio desta amostra representa tanto as contaminações provocadas pelo cadinho devido à dissolução do óxido de ítrio quanto à dissolução do oxigênio residual da atmosfera (O_2) contido na câmara de fusão mesmo após as três seqüências de vácuo e preenchimento com argônio com intuito de limpar a câmara de fusão.

Em adição, as medidas de microdurezas realizadas na cunha e o teor de oxigênio estimado através da equação 2.28 estão plotados no gráfico da figura 5.12. Os resultados de microdureza medidos nas regiões próximas à superfície superior do eixo longitudinal da cunha, são as medidas 1 a 3, e as demais na região central da amostra, medidas de 4 a 6.

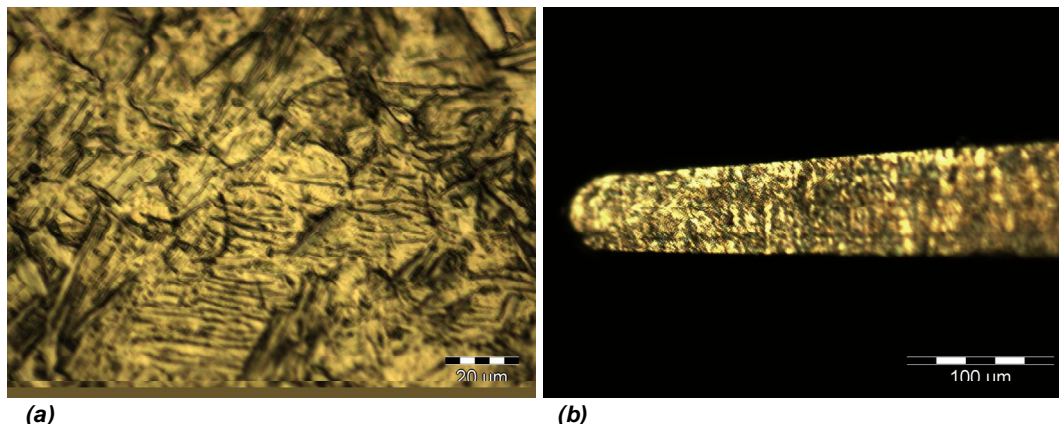


Figura 5.11: Imagem da região superficial da amostra de Ti-CP fundida em coquilha de cobre; (a) aumento de 500x e (b) ponta da cunha com aumento de 500x.

Obtendo o teor de oxigênio da cunha via análise química e ao compará-lo com os valores de microdureza encontrados e as respectivas concentrações de oxigênio estimadas, podemos ter uma aferição simples da plausibilidade de utilizar a concentração de oxigênio estimada como uma estimativa da contaminação do oxigênio proveniente dos moldes.

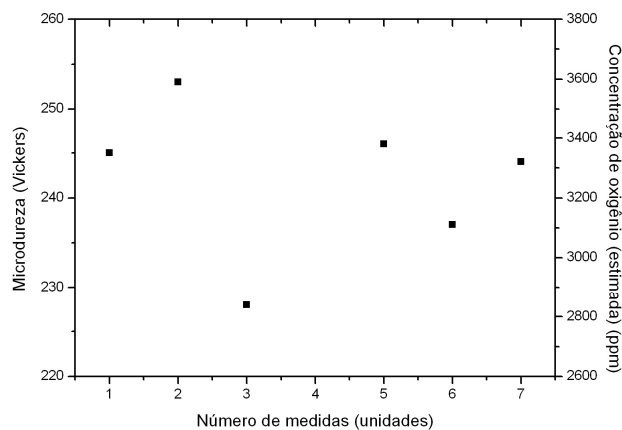


Figura 5.12: Gráfico de microdureza experimental e Concentração de oxigênio (estimada) vs número de medidas na cunha.

Os valores de microdureza ficaram entre 228 e 253 Vickers, equivalente a uma concentração estimada de oxigênio entre 2764 e 3677 ppm. Entretanto, o teor de oxigênio obtido na porção central da amostra em porcentagem mássica foi de $0,275 \pm 0,032$ (2750 ppm) e o valor encontrado de oxigênio no material antes da fusão é de $0,130 \pm 0,014$ (1300 ppm).

5.3.2 MOLDES CERÂMICOS.

As superfícies das amostras fundidas no molde AA8 da tabela 3.3 estão apresentadas nas figuras 5.13a e 5.13b. Nota-se pela imagem a existência de uma camada superficial, contendo trincas e porosidades, com uma espessura de aproximadamente 50 μm e uma alteração microestrutural de cerca de 400 μm .

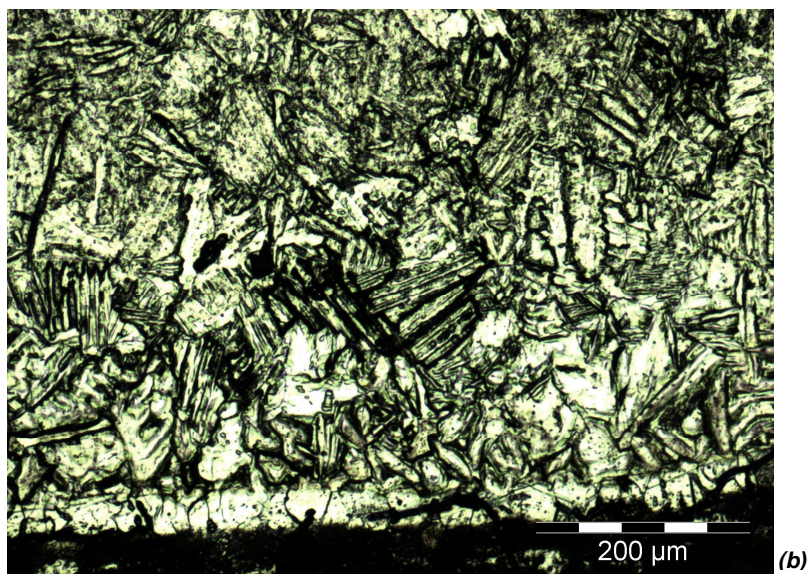
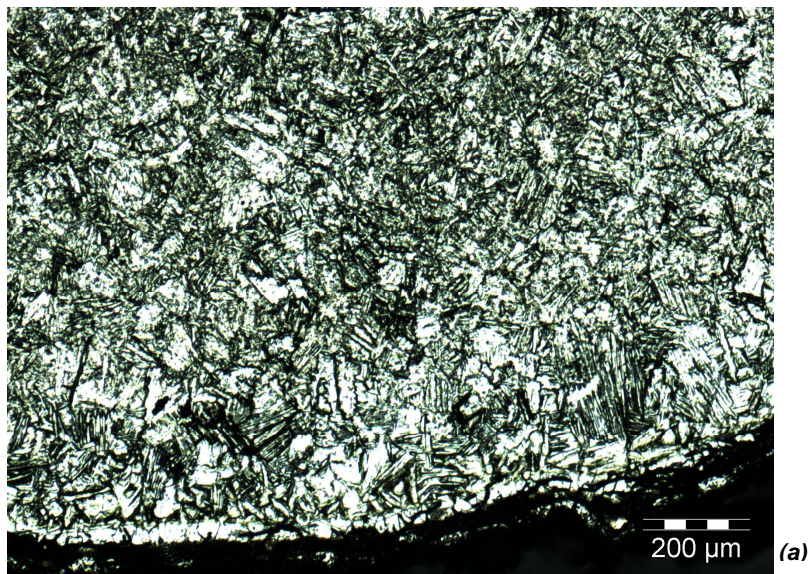


Figura 5.13: Imagem da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde de alumina com alumina coloidal - AA8; (a) aumento de 50x e (b) aumento de 100x.

Com relação à amostra analisada metalograficamente na figura 5.13, obtida a partir de um molde revestido com alumina e alumina coloidal – AA8, conforme a tabela 3.3, temos plotados graficamente na figura 5.14 os valores de microdureza e de concentração de oxigênio estimada (ppm) pela equação 2.28 a partir da superfície da amostra em direção ao seu centro. Na região mais próxima à superfície foi encontrado um valor de microdureza de 680 Vickers, e nota-se a partir deste valor um perfil decrescente de microdureza até aproximadamente 450 μm , onde manteve-se constante em cerca de 210 Vickers e 2300 ppm de oxigênio estimado.

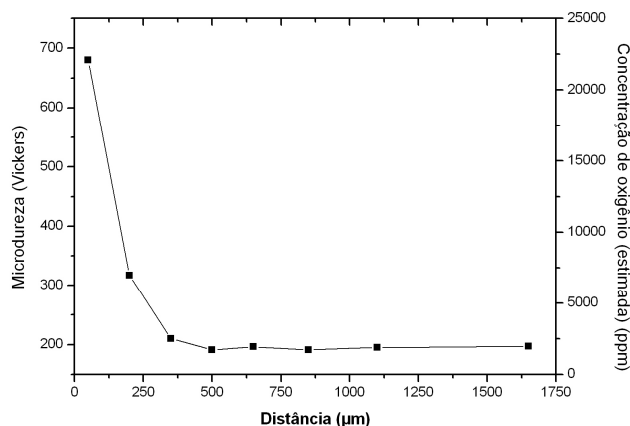
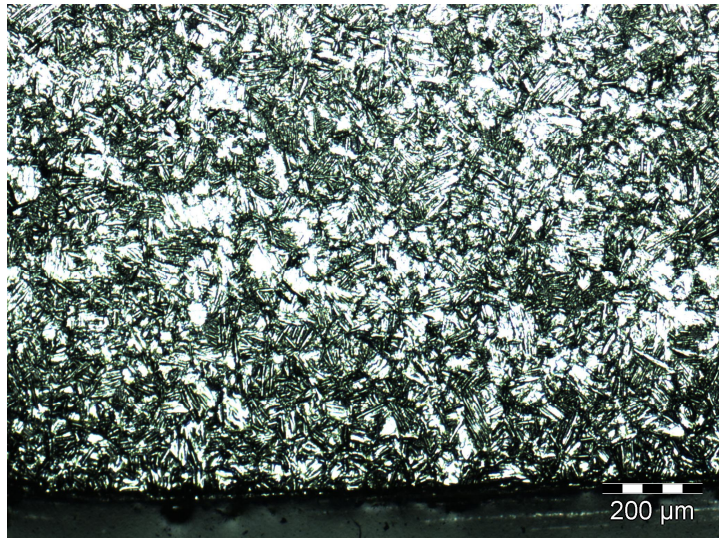
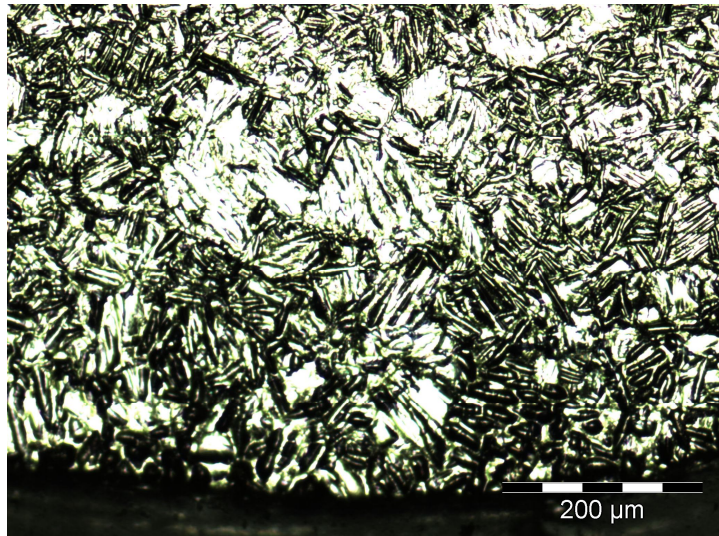


Figura 5.14: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde AA8.

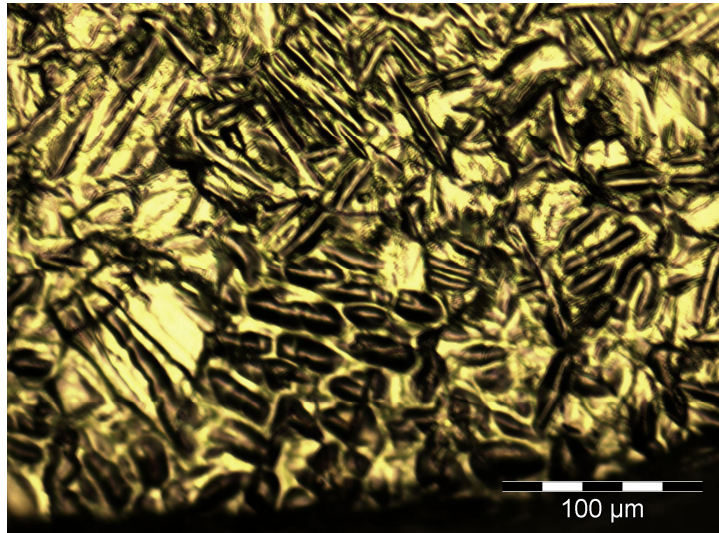
Os moldes YSi10 causaram na amostra alteração microestrutural pequena na sua superfície como podem ser vistas através das imagens das figuras 5.15 a, b e c.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.15: Metalografias de Ti-CP fundida no molde de ítria aglomerada com sílica coloidal - YSi10; (a) região superficial com aumento de 50x, (b) aumento de 100x e (c) com 200x.

Observa-se pelo gráfico da figura 5.16 os resultados obtidos da fusão em um molde revestido com ítria aglomerada com sílica coloidal, o YSi10 da tabela 3.3. Verifica-se uma dureza elevada na superfície 440 Vickers um comportamento difusional decrescente até a estabilização da microdureza por volta de 290 Vickers a cerca de 500 μm a partir da superfície e aproximadamente 4500 ppm de oxigênio estimada a partir desta distância.

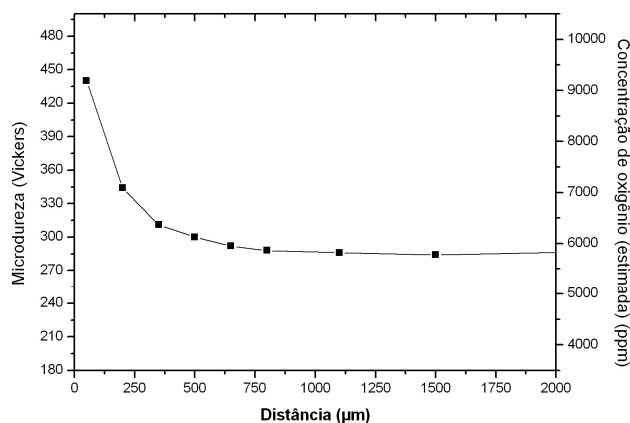
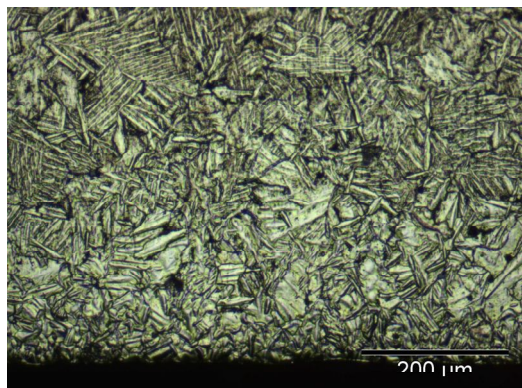
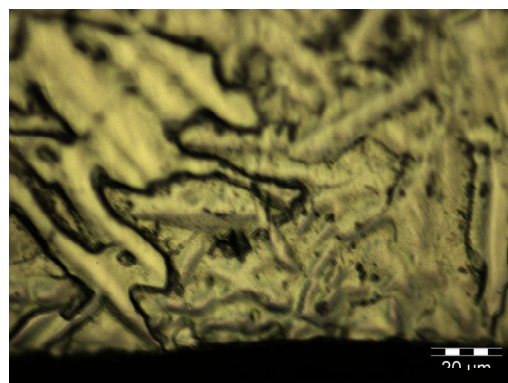


Figura 5.16: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YSi10.

Os moldes compostos por ítria e alumina coloidal aparentemente não causaram evidências de contaminação na superfície das amostras e de formação da camada alfa como observado na figura 5.17.



(a)



(b)

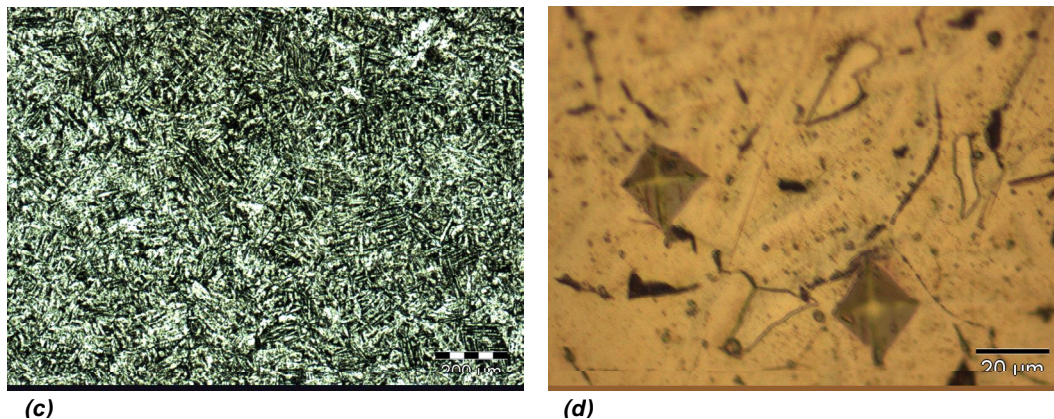


Figura 5.17: Imagem de MO da amostra de Ti-CP fundida no molde de ítria com alumina coloidal YA6; (a) superfície aumento de 100x e de (b) 500x, (c) região central com aumento de 50x e (d) aumento de 500x.

Com base no gráfico da figura 5.18 verifica-se um perfil decrescente de microdureza a partir da superfície da amostra obtida no molde YA6 da tabela 3.3. Além disso, nota-se que a magnitude da microdureza medida na superfície é por volta de 320 Vickers, enquanto a 500 μm o valor chega a cerca de 220 Vickers.

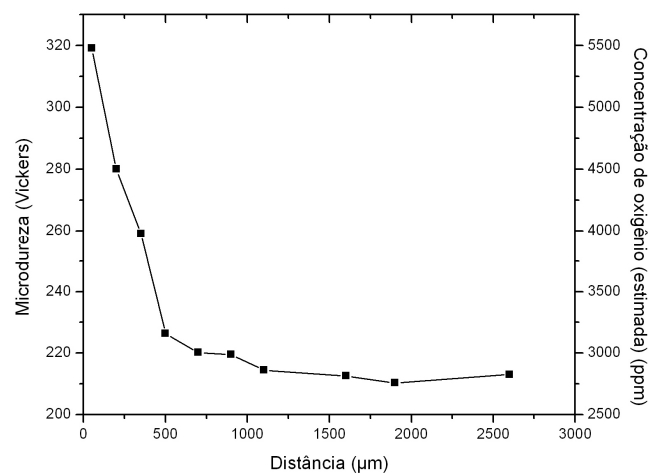


Figura 5.18: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YA6.

Através das figuras 5.13, 5.15 e 5.17 é possível verificar que as microestruturas brutas de fusão do processo de centrifugação apresentaram-se refinadas e a fase Ti- α na forma de lamelas e/ou ripas.

Com intuito de elucidar algumas dúvidas encontradas nos resultados expostos até este momento, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com micro análise via espectroscopia por dispersão de energia, o MEV-EDS. Abaixo, têm-se expostas as imagens obtidas com esse recurso e ao lado a análise semi-quantitativa através do espectro obtido via EDS, quando necessário.

A imagem seguinte, figura 5.19, obtido com detector de elétrons retro-espalhados (ERE), foca-se na região apresentando defeitos ocasionados durante a fusão do Ti-CP em um cadinho que apresentou defeitos superficiais, temos, portanto formação de fases ricas em ítrio e oxigênio, como pode ser observada pelos EDS das figuras 5.19b e 5.19c.

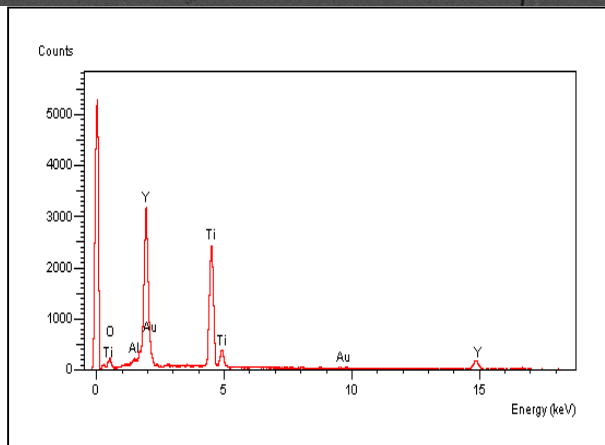
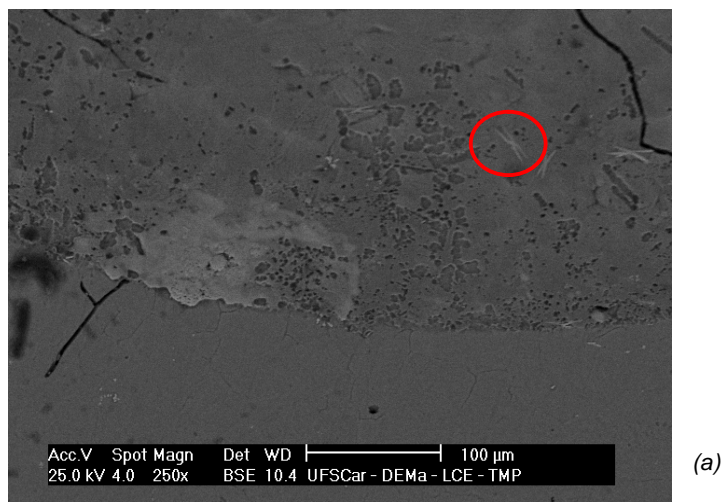


Figura 5.19: Imagem de MEV, em (a) temos a superfície da amostra que reagiu com o substrato do cadinho durante a fusão por indução, (b) espectro de EDS da fase destacada na imagem.

As próximas imagens focam as regiões superficiais das amostras de titânio que ficaram em contato com o moldes da tabela 3.3 durante a etapa de solidificação.

Foi analisado via EDS prováveis contaminações na cunha. Abaixo, figura 5.20, é apresentado o espectro desta análise.

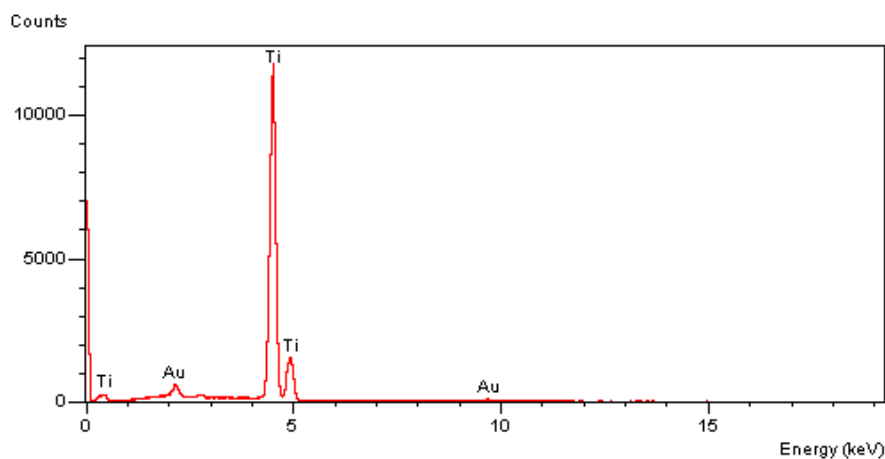


Figura 5.20: EDS da região central da cunha obtida na fusão por indução.

A figura 5.21 fornece imagens de MEV da amostra fundida no molde AA8, obtida com feixe de elétrons secundários (ES), figura 5.21a, na qual se verifica as endentações Vickers e a 5.21b obtida com ERE. Na superfície da amostra há uma quantidade excessiva de trincas provocadas pela reação do titânio com o molde, como pode ser observado pelas figuras 5.21c e 5.21d, obtidas com ES e ERE. As figuras 5.21e e 5.21f são os EDS das regiões das imagens destacadas.

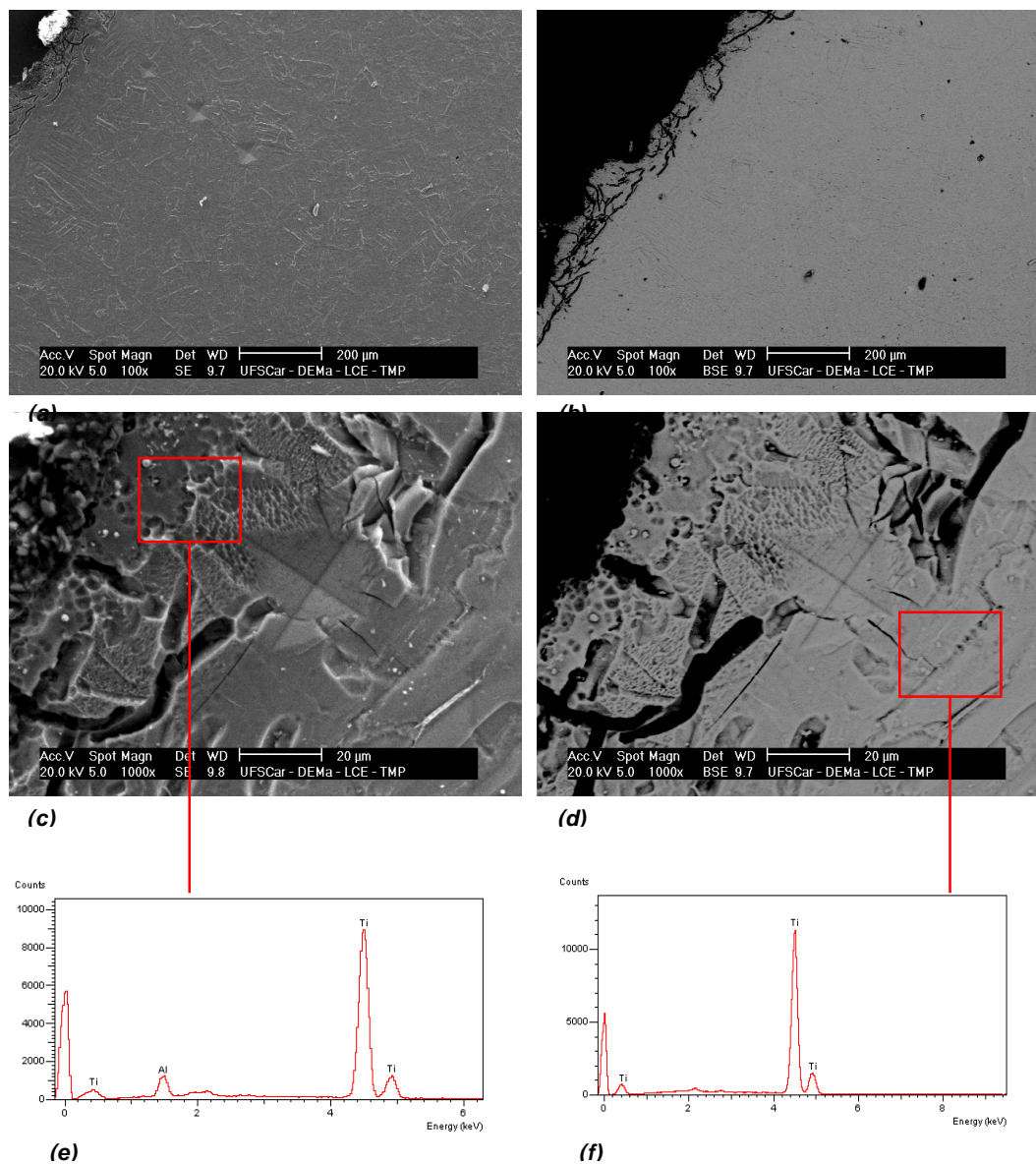


Figura 5.21 Imagens de MEV da amostra fundida no molde AA8, (a) e (b) imagens das superfícies inferiores das amostras, (c) e (d) superfície das amostras em aumento de 1000X. Em (e) e (f) tem-se os análises via EDS das regiões em destaque nas imagens.

Com relação ao molde YSi10, temos as imagens de MEV na figura 5.22, onde se nota alteração na microestrutura superficial, provocado possivelmente pela contaminação difusional.

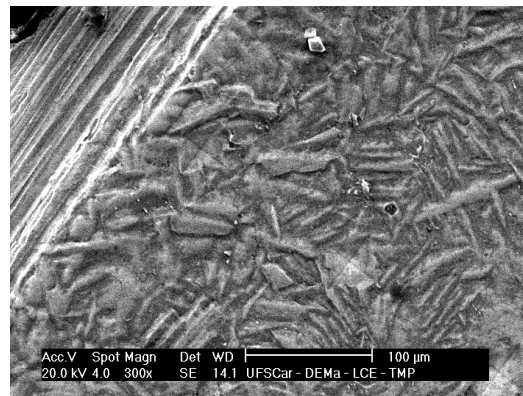


Figura 5.22: Imagem de MEV da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde YSi10.

Foi constatada a presença de inclusões, com aferição semi quantitativa dada pelo EDS da figura 5.23b. Além disso, nota-se a presença de precipitados nos contornos de grão, região na figura 5.23a

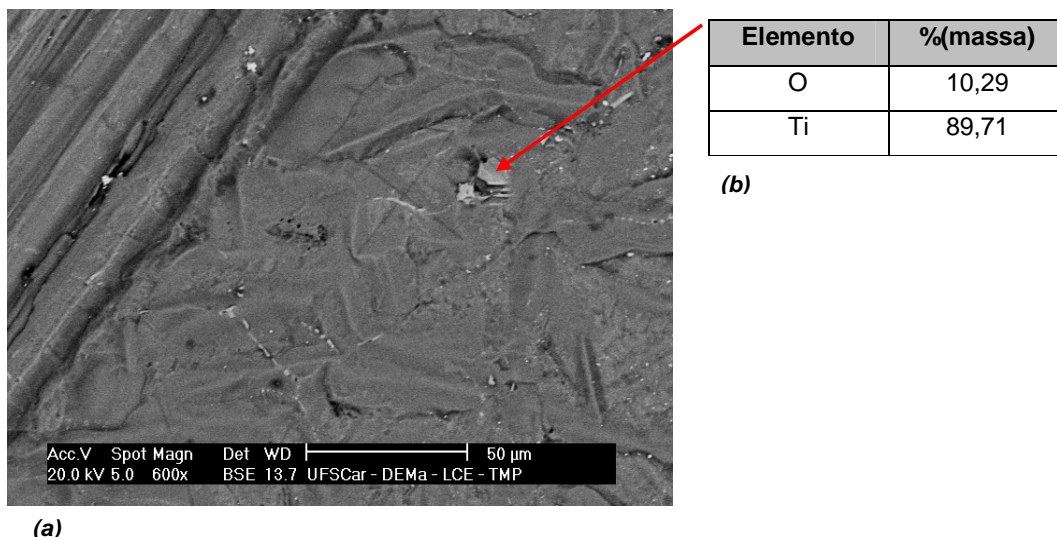
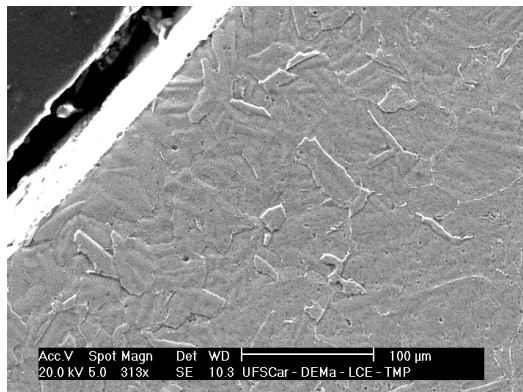


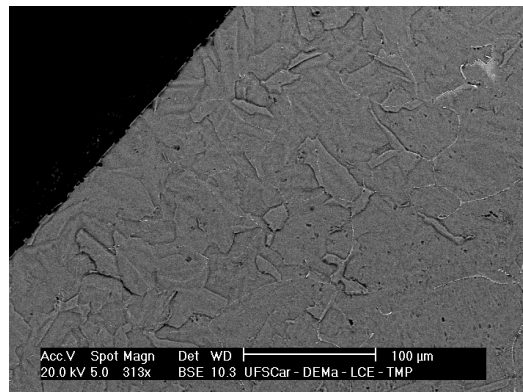
Figura 5.23: (a) Imagem de MEV da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde YSi10 e em (b) A concentração de uma fase rica em oxigênio no interior da amostra, obtida via EDS.

A última combinação testada, o molde YA6, resultou nas microestruturas observadas pelas imagens formadas pelo MEV, figura 5.24. Observa-se uma

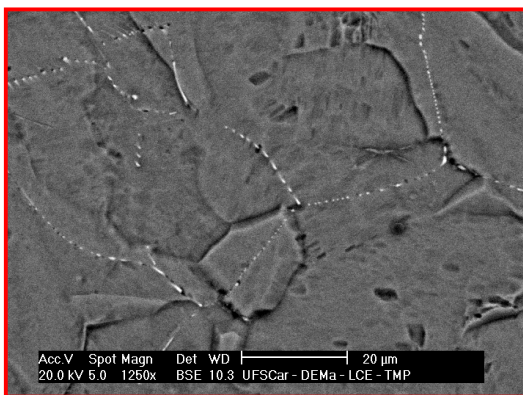
superfície com pouca evidência de contaminação. Na figura c nota-se a presença de precipitados nos contornos de grão, por este motivo foi obtida a figura X d e o EDS, dado na figura e.



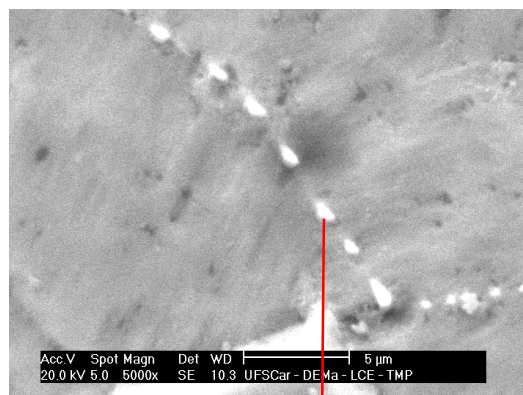
(a)



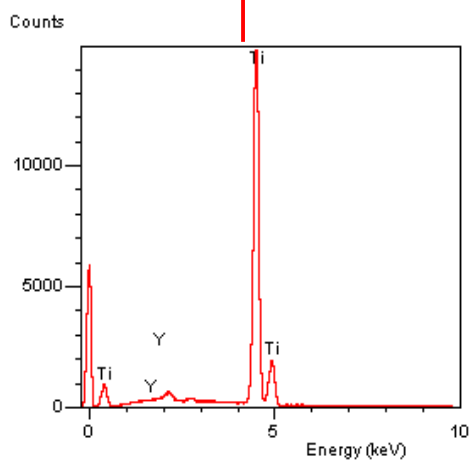
(b)



(c)



(d)



(e)

Elemento	% (massa)
O	9,59
Ti	84,79
Y	5,62

(f)

Figura 5.24: Imagem de MEV da região superficial da amostra de Ti-CP fundida no molde YA6. Observa-se em (a) e (b) a região superficial da amostra, nas regiões (c) e (d) verifica-se a presença de precipitados nos contornos de grão que puderam ser analisados via EDS, conforme (e).

Abaixo na figura 5.25 estão apresentados (a) o cadinho revestido de ítria após a fusão por indução, em (b) o molde YSi10 a esquerda e o YA6 a direita, (c) o molde de alumina, (d) as amostras fundidas nos moldes de ítria e alumina, respectivamente. Em (e) estão ilustradas as amostras obtidas nos moldes YSi10 e YA6.

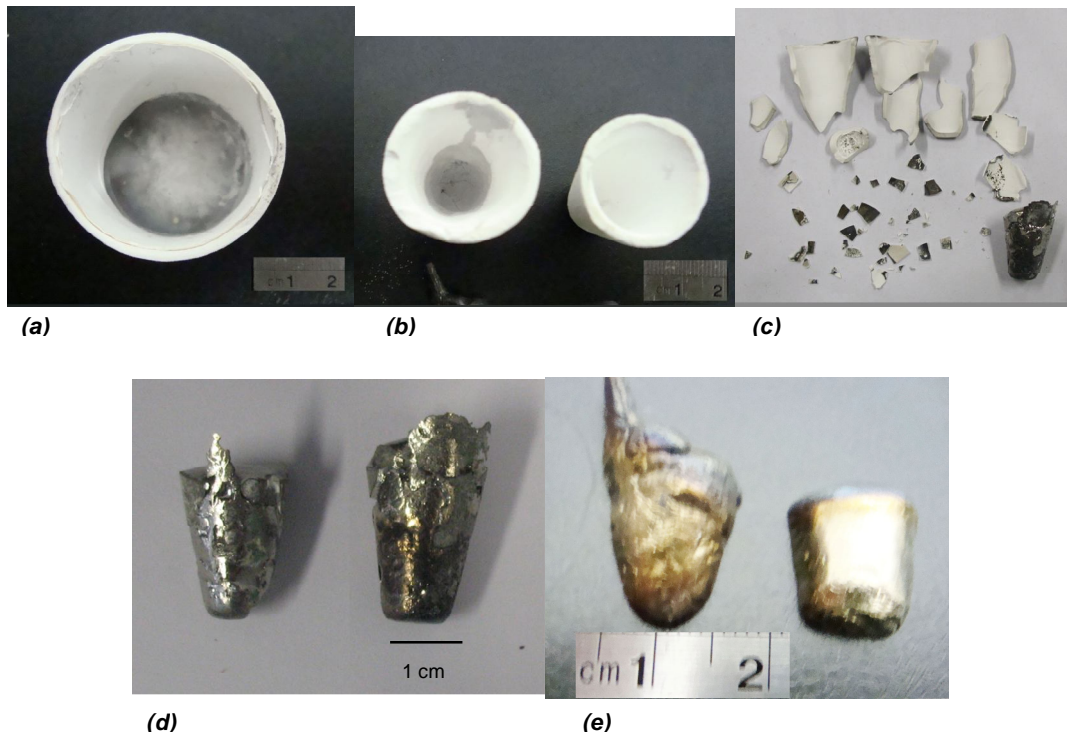


Figura 5.25: (a) o cadinho revestido de ítria após a fusão por indução, em (b) o molde YSi10 a esquerda e o YA6 a direita, (c) o molde de alumina, (d) as amostras fundidas nos moldes de ítria e alumina, respectivamente e (e) estão ilustradas as amostras obtidas nos moldes YSi10 e YA6.

As fusões nos moldes AZac8, YZac10, AY6 e YY8 da tabela 3.3 não foram viabilizadas devido ao molde recoberto com estas combinação apresentaram baixa resistência mecânica a verde, como pode ser observado pela figura 5.26, que mostra a superfície do molde totalmente trincada.

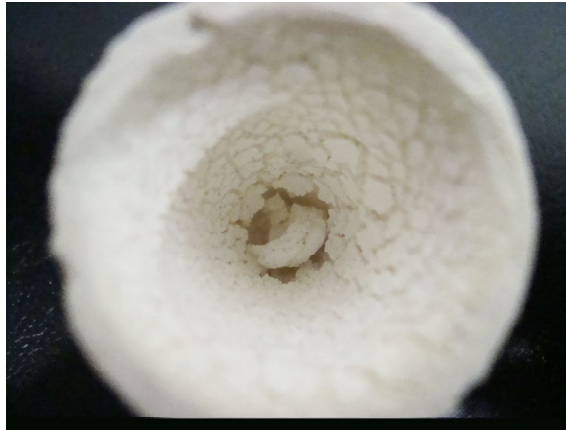


Figura 5.26: defeitos na superfície do molde recoberto com ítria aglomerada com acetato de zircônia.

A análise feita para a adição de alumínio ao titânio para fusão a arco e diminuição da pressão acima do banho através do acionamento da bomba mecânica de vácuo atingindo pressão de $7,0 \times 10^{-3}$ mBar ocasionou o decréscimo do teor de oxigênio do banho de $0,130 \pm 0,014$ para $0,109 \pm 0,003$.

6 DISCUSSÕES

Os resultados expostos na seção anterior podem ser analisados conjuntamente para avaliar a contaminação proveniente dos moldes cerâmicos no metal bem como a reatividade ou a estabilidade dos moldes utilizados. Desta forma, combinando análises metalográficas com os perfis de microdureza é possível ter uma estimativa da estabilidade físico-química do molde.

A contaminação proveniente da etapa de fusão pôde ser aferida através da análise do teor de oxigênio na cunha fundida em molde de cobre, obtendo uma concentração de oxigênio de 0,275% em massa. Este valor representa tanto a contaminação de oxigênio proveniente da atmosfera do forno quanto da dissolução do cadinho cerâmico.

Através dos dados da tabela 2.2 obtém-se o valor da constante de equilíbrio da equação 6.1 que representa a dissolução da camada de ítria da superfície do cadinho utilizado na fusão:

$$K = \frac{f_y \cdot [\%mY]^2 \cdot f_o \cdot [\%mO]^3}{a_{Y_2O_3}} \quad (6.1)$$

Sendo a atividade de Y_2O_3 unitária, chegamos à equação abaixo.

$$\log K = 2 \cdot \{\log[f_y \cdot (\%mY)]\} + 3 \cdot \{\log[f_o \cdot (\%mO)]\} \quad (6.2)$$

Usando as relações termodinâmicas da equação 2.7 e aproximando os cálculos de forma a considerar nulos os coeficientes de auto-interação e utilizando parâmetros de interação de primeira ordem, ou seja, não incluindo a influência das impurezas presentes na liga, devido ao fato de não obter os coeficientes de interação entre oxigênio e nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, entre outros; com o titânio líquido, consultando a literatura disponível.

Com essas relações chega-se ao final a uma concentração em massa de ítrio calculado equivalente a 1,30% em equilíbrio com aquela concentração de oxigênio (0,274% m O).

Esta dissolução da ítria, ou seja, a incorporação durante a fusão dos elementos, oxigênio como soluto intersticial, e ítrio como soluto substitucional, podem sinergicamente ter contribuído para um aumento de microdureza na liga homoganeamente e este motivo pode explicar as diferenças de microdureza obtidas nas regiões centrais das amostras.

O fato da dissolução pôde ser comprovado observando a imagem de MEV das figuras 5.23c e 5.23d nas quais se verifica a presença de precipitados nos contornos de grão contendo ítrio, conforme EDS ao lado da mesma figura.

Através dos gráficos de microdureza, da seção de resultados, é possível verificar que a camada alfa endurecida é formada quando as paredes finas de solidificação se formaram, portanto, verifica-se um perfil de difusão no estado sólido e o principal contaminante dos óxidos componentes dos moldes é o oxigênio, que endurece intersticialmente o titânio, enquanto o elemento metálico do óxido entra substitucionalmente na rede cristalina, por isso apresenta uma difusividade menor que a do oxigênio, conforme figura 6.2.

É encontrada pela literatura que a espessura da camada alfa é determinada principalmente pela taxa de resfriamento da amostra fundida, conforme equação [28]:

$$t_{\alpha} = kC_R^{-\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (6.3)$$

Sendo, t_{α} a espessura da camada alfa reagida; a constante k , uma avaliação da concentração de oxigênio e do coeficiente de difusão e C_R é a taxa de resfriamento da peça. A variação da camada alfa reagida pela taxa de resfriamento está plotada na figura 6.1.

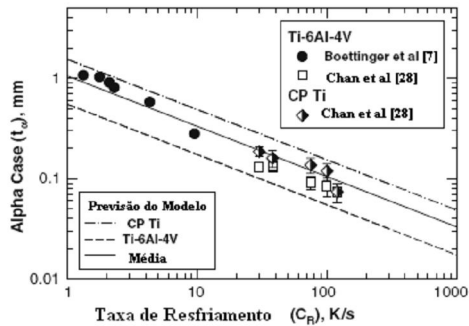


Figura 6.1: Variação da espessura da camada alfa reagida (*alfa case*) em função da taxa de resfriamento para o Ti CP e para o Ti-6Al-4V.

Analisando o gráfico da figura 6.1 é possível estimar a taxa de resfriamento dos moldes utilizados neste trabalho com base nas espessuras de camadas alfa endurecidas encontradas. Através dos gráficos de microdureza, figuras 5.14, 5.16 e 5.18, nota-se que a espessura mede em torno de 500 μm , portanto esse valor será adotado como estimativa para obtenção da taxa de resfriamento do molde, ou seja, aproximadamente 6 Ks^{-1} .

A figura 6.2 fornece informações a respeito do coeficiente de difusão de vários elementos químicos no titânio em função da temperatura. Verifica-se que na temperatura de transformação alotrópica (β transus) há um decréscimo apreciável (da ordem de 100 vezes) da difusividade, devido à mudança de estrutura cristalina no resfriamento da fase beta (CCC) transformando-se em fase alfa (HC).

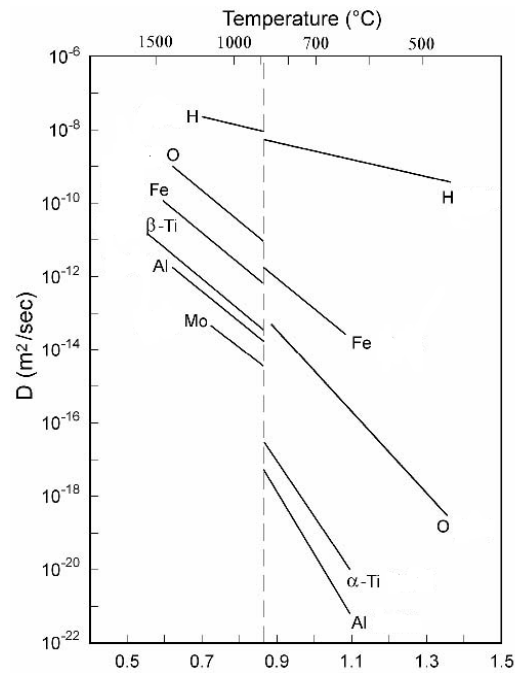


Figura 6.2: Diagrama de Arrhenius de autodifusão e de difusão de vários elementos atômicos no titânio (transformação de fase alfa↔beta: linha tracejada) [36].

Com os dados encontrados é possível obter um modelo de difusão e realizar uma simulação do evento, conforme equação 2.31, reescrita abaixo:

$$C = C_0 - (C_0 - C_\infty) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{4\sqrt{(D \cdot t)}}\right) \quad (2.31)$$

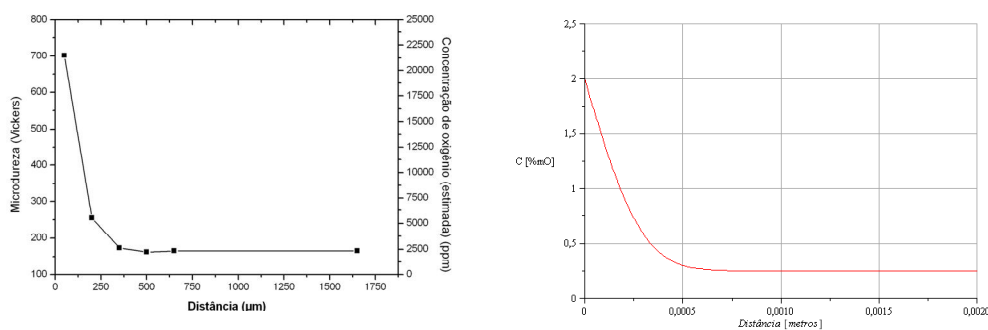
Sendo: C_0 dependente da disponibilidade de oxigênio de cada molde; C_∞ o teor de oxigênio nominal da amostra; erf a função Erro de Gauss, x a distância a partir da interface metal/molde; t o tempo em que ocorre a difusão de oxigênio no resfriamento da amostra e D a difusividade do oxigênio na fase beta durante os eventos de solidificação e resfriamento.

Cabe neste momento uma digressão a respeito do valor de D que deve ser adotado para essa modelagem. Sabe-se que a difusividade ou coeficiente de difusão é dependente da temperatura conforme a equação 2.33. Na equação 2.31 a difusividade é adotada como constante isotermicamente por

um tempo t . No caso prático deste trabalho, o processo de difusão vai ocorrendo conforme as paredes de solidificação se formaram na superfície do molde e prossegue durante o resfriamento da peça até a temperatura de 882°C na qual ocorre a transformação da fase beta em alfa e há o decréscimo de difusividade do oxigênio no titânio, vide figura 5.2. Em suma o valor de D pode variar de aproximadamente 5×10^{-9} a $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ durante o processo de solidificação e resfriamento no intervalo de temperatura escolhido, ou seja, de 1700°C a 883°C .

Por este motivo, adotar alguma difusividade constante não representa de fato o evento que ocorre, porém devido à dificuldade de encontrar o valor de D corretamente em cada temperatura através de interações matemáticas, foram feitas simulações e foi constatado que no experimento realizado o coeficiente que mais ajustou ao processo foi $D=2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Isso quer dizer que esse valor é que melhor representa uma média das difusividades em função das temperaturas e do tempo neste processo.

Abaixo nas figuras 6.3, 6.4 e 6.5 temos os gráficos de microdureza e concentração de oxigênio estimada em função da distância da interface obtidas experimentalmente e ao lado o correspondente gráfico calculado com base nas equações escritas abaixo dos gráficos que simulam o evento:



$$C(x) = 2.0 - 1.75 \operatorname{erf}(3100.868365x)$$

Figura 6.3: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde AA10.

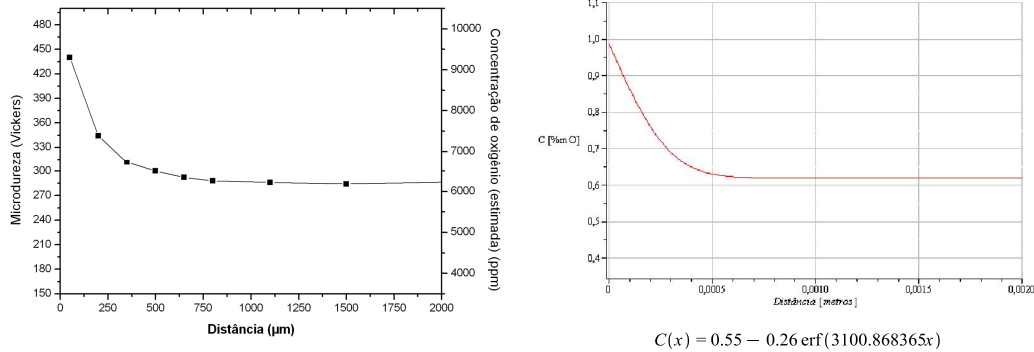


Figura 6.4: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YSi8 (a). Gráfico de concentração de oxigênio (estimada) em função de x, a distância da superfície do molde, conforme a função abaixo do gráfico (b).

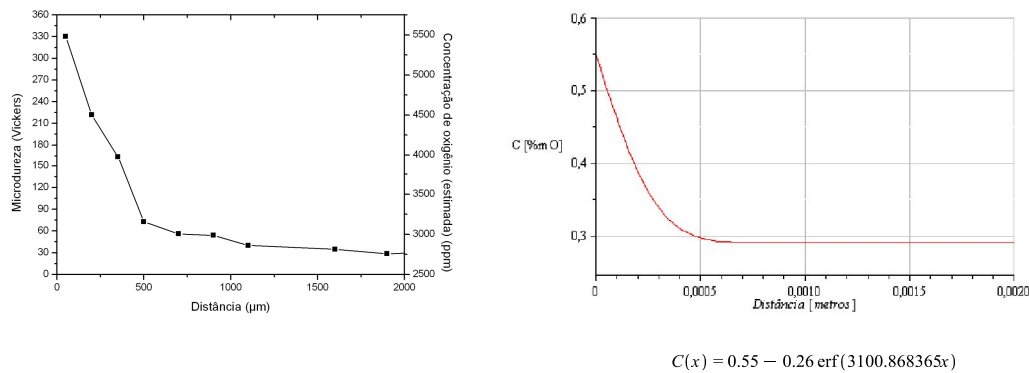


Figura 6.5: Gráfico de microdureza experimental e concentração de oxigênio (estimada) vs a distância da superfície do molde YA6 (a). Gráfico de concentração de oxigênio (estimada) em função de x, a distância da superfície do molde, conforme a função abaixo do gráfico (b).

Conforme análise feita anteriormente, as espessuras de camada alfa encontradas aproximam-se de 500μm para o moldes YSi8 e YA6, porém um valor um pouco reduzido foi encontrado para a amostra fundida em AA10, este fato pode ser explicado pelo fato da amostra nesta condição ter apresentado menor massa que as duas primeiras analisadas, portanto uma taxa de resfriamento maior comparada às demais. Essa análise pode ser corroborada pelo fato do molde AA10 possuir menor estabilidade termodinâmica, portanto

não haveria de possuir espessura de camada reagida menor que a do molde YA6 nas mesmas condições experimentais, mas poderia ser melhor que o YSi8.

Entretanto, a magnitude de contaminação de oxigênio estimada e de microdureza são maiores na superfície das amostras quando se utilizou moldes que apresentam menor estabilidade físico-química, na seguinte ordem do menos estável para o mais estável: AA10, YSi8 e YA6, conforme pode ser observado para os gráficos de microdureza na seção de resultados.

A análise através de EDS das amostras fundidas, nas quais, não foram encontrados resíduos dos elementos metálicos na amostra, podem ser comprobatórias. Por exemplo, foi feita análise via EDS para o molde AA8 antes e após a endentação de microdureza. Na região mais próxima à superfície obteve-se um teor de alumínio estimado em 6,03%, enquanto a uma distância de aproximadamente 35 μm da primeira medida foi encontrado nenhum pico referente ao elemento alumínio.

A contaminação proveniente da dissolução do molde quando a interface é composta com o metal no estado líquido, ela tende a aumentar a concentração do oxigênio e/ou do elemento metálico do óxido na composição nominal da liga, ou seja, homogeneamente na amostra.

A concentração ou disponibilidade de oxigênio nos moldes é muito complicada de ser estimada, porém em alguns casos a concentração em equilíbrio com o metal líquido parece ser uma boa estimativa, uma vez que a pressão parcial de O_2 tanto no molde quanto no líquido estima-se serem iguais durante a contaminação para tender ao equilíbrio.

Através do diagrama de fases, Ti-O da figura 6.5, verifica-se que a solubilidade máxima do oxigênio na fase beta é cerca de 2,0%, por esse motivo a contaminação deve atingir tais níveis para iniciar a formação de uma segunda fase rica em oxigênio, o que parece não ter sido encontrado experimentalmente.

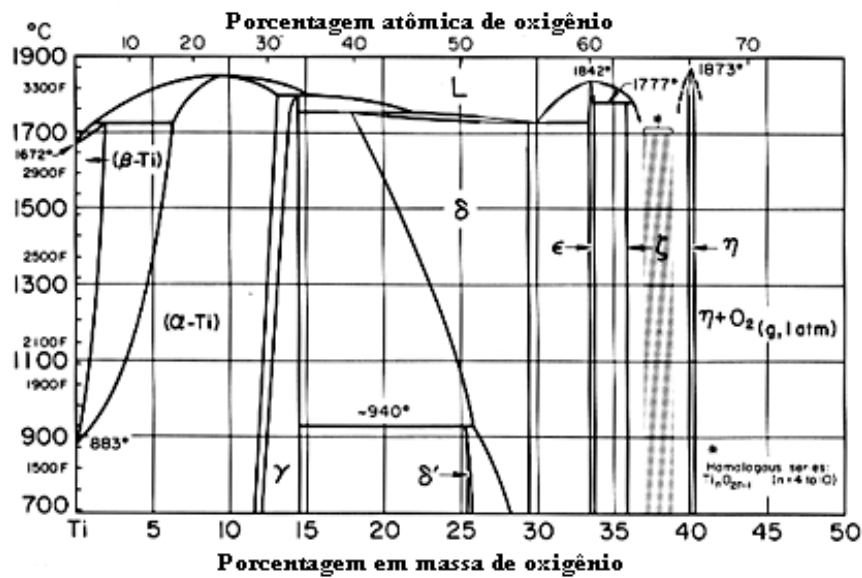


Figura 6.5: Diagrama de fases do Titânio e oxigênio.

Comparando os resultados obtidos, nos dois métodos de processamento observa-se que a fusão no forno a arco e vazamento sob gravidade apresentou menores contaminações de oxigênio, como pode ser visto pelo comportamento da curva das figuras 5.10 e 5.12, justamente pelo fato de possuir um cadinho de cobre para fusão do titânio e um sistema de vácuo mais eficiente.

7 CONCLUSÕES

O uso de cadinho cerâmico mesmo revestido com ítria pode levar à contaminação do titânio tanto com ítrio quanto com oxigênio.

A utilização do aglomerante (ligante) sílica coloidal em combinação com o refratário de ítria levou a um resultado melhor comparado ao molde constituído do aglomerante a base alumina coloidal e refratário de alumina.

A combinação aglomerante alumina coloidal e refratário ítria levou ao melhor resultado, com os menores valores de microdureza e com um bom acabamento superficial.

Analisando as simulações matemáticas para a previsão do processo de contaminação superficial e formação da camada alfa endurecida pôde-se verificar uma boa concordância com os resultados experimentais.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as melhores composições da mistura refratário e ligantes visando utilizar o mínimo de ligante que possui menor estabilidade termodinâmica.
- Testar moldes compostos com óxidos refratários de alta estabilidade termodinâmica com uma mistura de ligantes, por exemplo, alumina coloidal com ítria coloidal, entre outros.
- Construir moldes de cera perdida nas quais as primeiras camadas sejam constituídas com refratário ítria e alumina coloidal como ligante.
- Avaliar a influência da variação da camada alfa endurecida nas propriedades mecânicas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Handbook, A.M., *Castings*. 1988.
2. <http://www.isiwebofknowledge.com/>. *Web of science*. 2008 [cited 2008 02/2008].
3. Handbook, A.M., *Properties and Selection of Non Ferrous*. 1988. **2**.
4. Suryanarayana, C., F.H. Froes, and R.G. Rowe, *Rapid Solidification Processing of Titanium Alloys*. *Int. Mater. Rev*, 1998. **36**.
5. Boyer, R.R., *An overview on the use of titanium in the aerospace industry*. *Materials Science and Engineering: A*, 1996. **213**: p. 103-114.
6. Frueh, C., D. Poirier, and M. Maguire, *The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat reaction*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997. **28**(5): p. 919-926.
7. Boettinger, W., et al., *Alpha case thickness modeling in investment castings*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000. **31**(6): p. 1419-1427.
8. Yahata, T., T. Ikeda, and M. Maeda, *Deoxidation of molten titanium by electron-beam remelting technique*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1993. **24**(4): p. 599-604.
9. Tsukihashi, F., T. Hatta, and E. Tawara, *Thermodynamics of calcium and oxygen in molten titanium and titanium-aluminum alloy*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1996. **27**: p. 967-972.
10. Kobayashi, Y. and F. Tsukihashi, *Thermodynamics of yttrium and oxygen in molten Ti, Ti3Al, and TiAl*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998. **29**: p. 1037-1042.
11. Ivanchenko, V., O. Ivasishin, and S. Semiatin, *Evaluation of evaporation losses during electron-beam melting of Ti-Al-V alloys*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003. **34**(6): p. 911-915.
12. Akhonin, S., et al., *Mathematical modeling of aluminum evaporation during electron-beam cold-hearth melting of Ti-6Al-4V ingots*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003. **34**(4): p. 447-454.

13. Bellot, J., D. Ablitzer, and E. Hess, *Aluminum volatilization and inclusion removal in the electron beam cold hearth melting of Ti alloys*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000. **31**(4): p. 845-854.
14. Kobayashi, Y. and F. Tsukihashi, *Thermodynamics of calcium and oxygen in molten Ti3Al*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997. **28**(5): p. 956-959.
15. Keanini, R.G., et al., *Theoretical Study of Alpha Case Formation during Titanium Casting*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2007. **38**(4): p. 729-732.
16. Broihanne, G. and J. Bannister, *Using cold-crucible melting for titanium precision castings*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2000. **52**(5): p. 21-23.
17. Kostov, A. and B. Friedrich, *Selection of crucible oxides in molten titanium and titanium aluminum alloys by thermo-chemistry calculations*. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2005. **41 B**: p. 113-125.
18. Smeacetto, F., M. Salvoa, and M. Ferrarisa, *Protective coatings for induction casting of titanium* Surface & Coatings Technology, 2007. **Volume 201**(Issue 24): p. 9541-9548
19. Meng;, Guang-Yao;, and Huggins., *A New Chemical Method for Preparation of Both Pure and Doped Mullite*. Journal of the Ceramic Association, Japan, 1983. **91**(1058): p. 57a %U <http://ci.nii.ac.jp/naid/110002312835/en/>.
20. Mariano, W.A., *Influência Do Método De Síntese Sobre As Características Cerâmicas da Mulita*, in *Dema*. 1999, UFSCar: São Carlos. p. 63p.
21. Wu M, A.M., SchaEdlich-Stubenrauch J, Sahm PR, Spiekermann H., *Numerical simulation of porosity-free titanium dental castings*. Eur J Oral Sci. **107**: p. 8.

22. Saha, R., et al., *On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1990. **21**(3): p. 559-566.
23. Oliveira, I.R., Anjos, R.D. and Pandolfelli, V.C. *Técnicas para avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes*. Cerâmica, 2007. **53**: p. 133-141.
24. Sung, S.-Y.K., Young-Jig, *Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings*. Materials Science and Engineering A, 2005. **Vol. 405**(1-2): p. 173-177.
25. Si-Young Sung, B.-J.C., Beom-Suck Han, Han-Jun Oh and Young-Jig Kim, *Evaluation of Alpha-case in Titanium Castings*. J. Mater. Sci. Technol., 2008. **Vol.24**(No.1): p. 70-74.
26. Saha, R., et al., *Evaluation of the reactivity of titanium with mould materials during casting*. Bull. Mater. Sci, 1989. **12**: p. 481-493.
27. Nastac, L., et al., *Advances in investment casting of Ti6Al4V alloy: a review*. International Journal of Cast Metals Research, 2006. **19**: p. 73-93.
28. Chan, K.S., et al., *Modeling of Alpha-Case Formation and Its Effects on the Mechanical Properties of Titanium Alloy Castings*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008. **39**(1): p. 171-180.
29. <http://www.isiwebofknowledge.com/>. Derwent Innovation Index. 2008 [cited 2008 02/2008].
30. H., X., et al., *Hot investment precision casting technique for rare earth ceramic cased titanium alloys*.
31. <http://www.inpi.gov.br/>. 2008 [cited; Consulta à base de dados de patentes da INPI].
32. Long, M. and H.J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective*. Biomaterials, 1998. **19**: p. 1621-1639.
33. Smallman, R.E. and R.J. Bishop, *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*, in *Biomaterials*. 2002, Butterworth-Heinemann. p. 397&398.

34. Smallman, R.E. and R.J. Bishop, *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*, in *Titanium alloys*. 2002, Butterworth-Heinemann. p. 308&309.
35. Bolfarini, C., *Prozessentwicklung des Feingiessens von aluminium-lithium-legierungen*. 1990, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen: Aachen. p. 95.
36. Lütjering, G. and J. C.Williams, *Titanium*. second edition ed, ed. P.B. Derby. 2007: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pg. 46.