

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Comparação entre rotas de processamento para a  
produção de fitas de espessura micrométricas de ligas de  
titânio**

**CAROLINA NEVES REIS**

**SÃO CARLOS -SP**  
**2025**

# **Comparação entre rotas de processamento para a produção de fitas de espessura micrométrica de ligas de titânio**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: José Eduardo Spinelli

Co-Orientador: Conrado R. M. Afonso

São Carlos-SP  
2025



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Carolina Neves Reis

**RA:** 769666

**TÍTULO:** Comparação entre rotas de processamento para a produção de fitas de espessura micrométrica de ligas de titânio

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

**CO-ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

**DATA/HORÁRIO:** 10/07/2025, 9h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. José Eduardo Spinelli	10,0	10,0
Profa. Dra. Danielle Cristina Camilo Magalhães	10,0	10,0
<b>Média</b>		

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

Profa. Dra. Danielle Cristina Camilo Magalhães

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

**JOSE EDUARDO SPINELLI**  
Data: 10/07/2025 10:55:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

**DANIELLE CRISTINA CAMILO MAGALHAES**  
Data: 10/07/2025 11:19:28-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço o imenso apoio da minha família e dos meus amigos. A presença de vocês foi essencial para eu ter conseguido chegar até aqui.

Serei eternamente grata pelos ensinamentos passados por todo o corpo docente da Universidade Federal de São Carlos. Em especial, agradeço às professoras e aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais por dedicarem suas vidas para compartilhar o conhecimento e despertar a curiosidade sobre este tópico tão interessante que é a Ciência e a Engenharia de Materiais.

Um agradecimento especial aos professores Spinelli e Conrado por terem me guiado nestes últimos meses e me ajudado a construir este meu último trabalho da graduação. Foi um prazer enorme poder ter trabalhado com vocês no final dessa jornada.

Obrigada a todos.

## RESUMO

O uso do titânio e de suas ligas em escala industrial teve início há cerca de 75 anos, inicialmente voltado aos setores militar e aeronáutico. Atualmente, esses materiais são amplamente utilizados em áreas como a aeroespacial, médica e esportiva, devido à possibilidade de ajuste das propriedades mecânicas por meio do controle microestrutural, influenciado pela composição química e pelas rotas de processamento. Para a produção de fitas de titânio puro e de ligas com espessura micrométrica, três processos podem ser empregados: laminação, solidificação rápida por *melt overflow* e *tape casting*. Este trabalho avaliou os aspectos relacionados a cada rota, sem identificar um processo claramente vantajoso. Com base na revisão da literatura, foram identificadas faixas geométricas equivalentes entre os métodos, com espessuras variando entre 230 e 740  $\mu\text{m}$  e potencial de produção de fitas com larguras de dezenas de centímetros e comprimentos na ordem de metros. Observou-se também que todas as rotas são capazes de gerar microestruturas densas com grãos na ordem de dezenas de micrômetros. Ainda assim, a falta de análises detalhadas de microestrutura e de propriedades limitou as conclusões sobre a intercambialidade de um processo pelo outro para fabricar fitas de titânio com espessura micrométrica. Apesar das particularidades de cada rota de processamento, verificou-se que todas são aplicadas a um setor em comum: o aeroespacial. Nessa área, predominam o estudo e o uso de ligas  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ou com alto teor de alumínio. No entanto, foi identificada a liga  $\beta$  Ti-15Mo-3Al-3Nb (% peso) como uma alternativa promissora às ligas tradicionalmente utilizadas, como a Ti-6Al-4V (% peso), por apresentar propriedades mecânicas similares ou superiores. Ainda, pôde-se observar que a escolha do processo mais adequado também depende de fatores econômicos, como: custos de mão de obra, equipamentos e matéria-prima, além do volume de produção. Todavia, para determinar essa relação, seria necessária uma análise do *Economic batch size*, tema que foge do escopo deste trabalho.

**Palavras-chave:** Fitas. Espessura micrométrica. Ligas de titânio. Laminação. Solidificação rápida. *Tape casting*.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
2.1. TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	2
2.1.1. Titânio puro.....	2
2.1.2. Ligas de titânio.....	5
2.2. PROCESSAMENTOS PARA FABRICAÇÃO DE FITAS FINAS DE TITÂNIO....	11
2.2.1. Laminação.....	11
2.2.1.1. Laminação para titânio e suas ligas.....	15
2.2.2. Processo de solidificação rápida - Melt overflow e Melt spinning.....	20
2.2.2.1. Melt overflow para titânio e suas ligas.....	23
2.2.3. Tape casting.....	29
2.2.3.1. Tape casting para titânio e suas ligas.....	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
<b>4. DISCUSSÃO - ANÁLISE CRÍTICA.....</b>	<b>43</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em 1791, William Gregor identificou um minério esbranquiçado junto à ilmenita, mas não conseguiu determinar sua composição química. Alguns anos depois, em 1795, Martin Heinrich Klaproth encontrou o mesmo óxido branco no rutilo. O novo elemento metálico identificado junto ao oxigênio foi nomeado: titânio, em referência aos Titãs da mitologia grega (TITANIUM, 2025).

A extração de titânio a partir de seus óxidos só se tornou viável no início do século XX, com o desenvolvimento de métodos químicos, destacando-se o processo de Kroll. A produção em larga escala, porém, só ocorreu na segunda metade do século (DONACHIE, 2000). Inicialmente restrito ao setor militar e aeronáutico, o titânio passou a ser utilizado também em artigos esportivos (equipamentos de golfe, quadros de bicicletas) (DONACHIE, 2000) e em aplicações médicas (próteses e implantes) (SANTOS et al., 2021).

No campo militar e aeroespacial, algumas propriedades do titânio se destacaram, como: densidade cerca de 60% à do aço ou de superligas de níquel; resistência à tração comparável à de superligas de ferro (A286); capacidade de operar em temperaturas elevadas (entre 538°C e 595°C); e alta resistência à corrosão (DONACHIE, 2000). Já para aplicações médicas, as ligas beta de titânio são especialmente valorizadas por apresentarem módulo de elasticidade mais próximo ao do osso humano (10 a 30 GPa), o que contribui para a redução do efeito deletério conhecido como *stress shielding* (SANTOS et al., 2021). As propriedades são dependentes da microestrutura final que é fortemente influenciada tanto pela composição química quanto pelas etapas de processamento mecânico e térmico (DONACHIE, 2000).

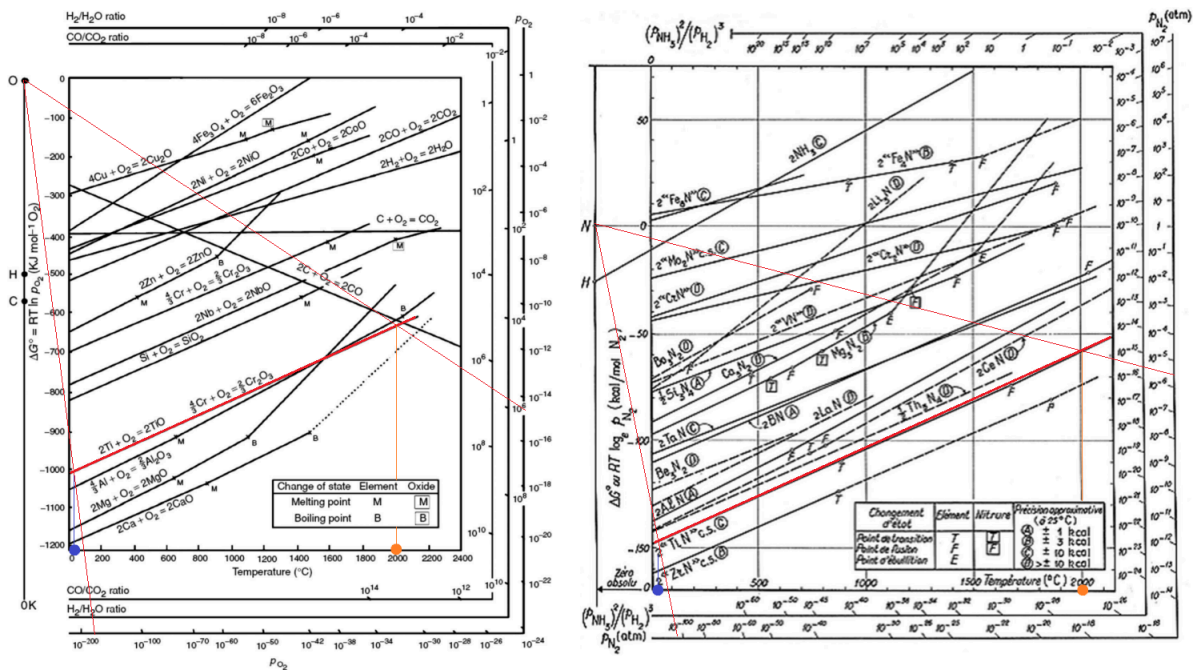
Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é investigar os aspectos relacionados ao processamento de fitas de ligas de titânio com espessura micrométrica, utilizando diferentes métodos: laminação, solidificação rápida por *melt overflow* e *tape casting*. Busca-se, assim, analisar as diferenças entre os processos (parâmetros de processamentos, tipos de ligas de titânio empregadas, setores de aplicação, faixa de espessura alcançadas, etc.), bem como as microestruturas e propriedades resultantes.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. TITÂNIO E SUAS LIGAS

#### 2.1.1. Titânio puro

O titânio (Ti) é um elemento metálico cuja camada de valência termina com elétrons no orbital d ( $[Ar] 4s^2 3d^2$ ) e, portanto, é classificado como um metal de transição. Por apresentar alta afinidade química com oxigênio e outros elementos, é encontrado na natureza na forma de óxidos (BALTAR et al., 2008). E como pode ser visto no diagrama de Ellingham<sup>1</sup>, na Figura 1, tanto o óxido quanto o nitrato de titânio apresentam alta estabilidade nas condições ambientes e mesmo em temperaturas altas ( $\geq 2000$  °C) (ADAMIAN, 2002). Portanto, termodinamicamente, este material metálico é encontrado naturalmente na forma de óxidos, de nitretos ou ainda de outros compostos.

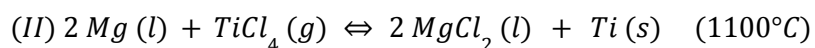
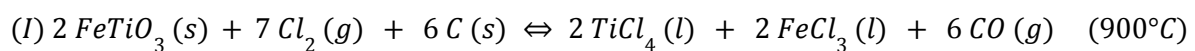


**Figura 1.** Diagramas de Ellingham para óxidos (esquerda) e para nitratos (direita). Adaptado de (OAR-ARTETA et al 2017) e (ALEXIS et al., 2019) respectivamente. Linhas vermelhas traçadas para determinar valores de pressões de equilíbrio em temperatura ambiente e em 2000°C para a reação.

<sup>1</sup> A leitura dos diagramas da Figura 1 é feita observando os valores de pressões de equilíbrio de  $O_2$  (diagrama da esquerda) ou de  $N_2$  (diagrama da direita), para uma determinada temperatura e uma reação, traçando uma linha partindo do ponto O ou N respectivamente. Para ocorrer a formação de Ti (metálico) em temperaturas  $\sim 25^\circ C$  e a  $2000^\circ C$  seriam necessárias pressões abaixo de  $10^{-150}$  atm e  $10^{-14}$  atm para o óxido; e abaixo de  $10^{-100}$  atm e  $10^{-5}$  atm para o nitrato. Em condições ambientes, as pressões parciais de oxigênio e de nitrogênio no ar são frações de 1 atm e, portanto, muitas ordens de grandeza maior do que as pressões de dissociação apresentadas.

Neste contexto, as principais fontes comerciais de titânio são ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$  - elevado teor de titânio), anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) e leucoxênio. Existem dois tipos de depósito de titânio: primários (rochas ígneas e metamórficas) e secundários (*placers* - áreas de praias, rico em quartzo), em ambos os casos, a ilmenita é mais comum do que o rutilo (BALTAR et al., 2008).

O processo de metalurgia extrativa<sup>2</sup> deste metal depende do tipo de depósito: a) primário - lavra em céu aberto com explosão das rochas e procedimento de cominuição, seguido por classificação e concentração (métodos gravíticos e magnéticos); b) secundário - sem necessidade de cominuição já que o mineral está na forma de areia, etapa seguinte de concentração feita pelo conjunto de método gravítico, seguido por separação magnética e de alta tensão (BALTAR et al., 2008). O uso de magnetismo é justificado pelo caráter altamente magnético da ilmenita; e o uso de alta tensão para separar o rutilo de outros contaminantes (BALTAR et al., 2008). Com o fim da etapa de concentração, pode ser feita a etapa de redução do minério para o metal por vários processos diferentes, sendo o mais conhecido nomeado por Kroll (mostrado abaixo). O titânio produzido no final da reação é extremamente poroso e, portanto, é empregada uma última etapa de fusão para obter o lingote de titânio metálico denso (BALTAR et al., 2008).

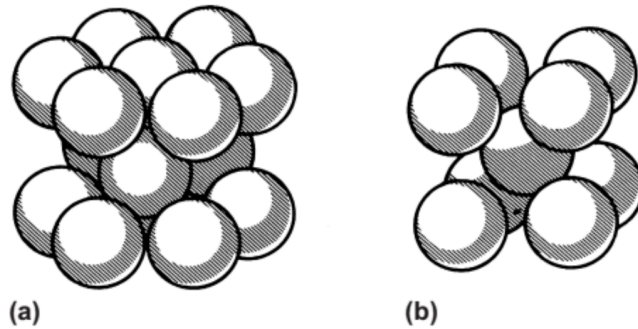


Apesar de ser o 9º elemento mais abundante na Terra, o titânio comercial é caro devido à escassez de reservas com viabilidade econômica, ao processamento complexo da obtenção de sua forma metálica e à alta estabilidade de sua forma em óxido (BALTAR et al., 2008).

O titânio comercialmente puro (c.p) possui uma densidade de  $4,45 \text{ g/cm}^3$ , ponto de fusão em torno de  $1.668^\circ\text{C}$  e uma transformação alotrópica em  $882^\circ\text{C}$  ( $\beta$ -Transus) (DONACHIE, 2000). Isto é, em temperaturas abaixo desta, a estrutura cristalina é hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) e acima, se forma o arranjo cristalino cúbico de corpo centrado (fase  $\beta$ ), como indicado na Figura 2.

---

<sup>2</sup> No processo de transformação da matéria prima (compostos de interesse e muitas impurezas) para o metal puro são empregadas algumas etapas de processamento. Dentre elas: i) cominuição - redução do tamanho da matéria prima; ii) classificação - separação por tamanho; iii) concentração - separação química do composto de interesse; iv) redução do minério - transformação química para obtenção do composto metálico; v) refino - transformação química para aumento de pureza (BALTAR et al, 2008).

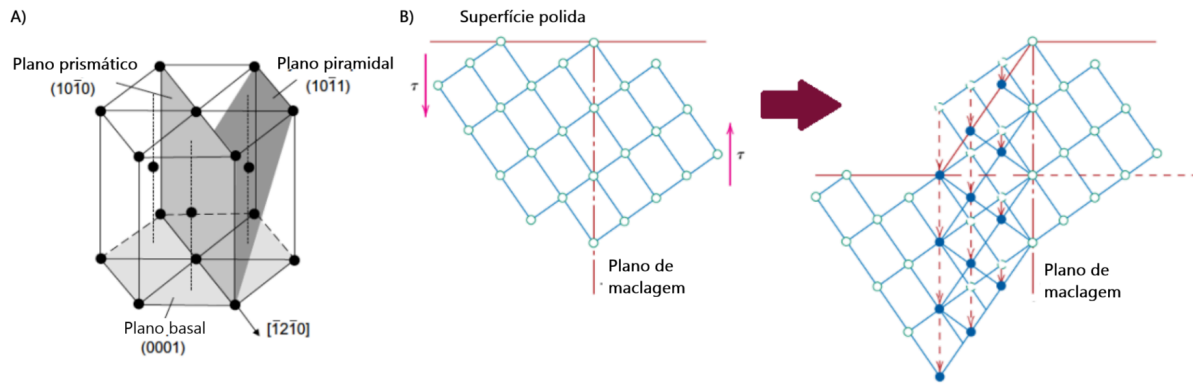


**Figura 2.** Estruturas cristalinas A) hexagonal compacta (HCP) B) Cúbica de corpo centrado (CCC) (DONACHIE, 2000).

Então, percebe-se que pelo menos duas estruturas cristalinas podem aparecer na microestrutura de titânio e suas ligas. Neste sentido, para a aplicação e para a processabilidade, é importante recordar que, pelo critério de Von Mises, deve-se ter pelo menos 5 sistemas equivalentes de escorregamento para que possa ocorrer um processo de deformação homogênea e uniforme no material (ALEIXO, 2006). No caso da fase  $\alpha$ , tem-se a estrutura hexagonal que apresenta 3 possíveis famílias de planos de escorregamento cada qual com 1 família de direções mais compactas: basal  $\{0001\}$  com  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (3 sistemas); prismático  $\{10\bar{1}0\}$  com  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (3 sistemas); e piramidal  $\{10\bar{1}1\}$  com  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (6 sistemas) (Figura 3); já a fase  $\beta$  (CCC) possui, no mínimo, 12 sistemas de escorregamento, o que facilita que ocorra a deformação plástica (ALEIXO, 2006).

Mas a deformação plástica pode ocorrer por outro mecanismo: maclagem<sup>3</sup>; o que torna-se muito importante para cristais com poucos sistemas de escorregamento como a fase alfa (SILVA, 2021). A deformação plástica causada pelas maclas é comparativamente menor com a causada pela movimentação de discordâncias. Entretanto, a formação de maclas pode reorientar o cristal de modo a permitir o escorregamento de discordâncias (CALLISTER, 2014). A presença de intermetálicos ou de certos elementos de liga podem suprimir totalmente este mecanismo de deformação (SILVA, 2021).

<sup>3</sup> A formação de macla por deformação ocorre devido a um cisalhamento na rede cristalina de modo a deslocar as posições atômicas de forma a resultar em um contorno espelhado das posições no plano de macla. Tende a ocorrer em situação em que a deformação por deslocamento de discordância não é favorecida, como: em altas taxas de deformação, em baixas temperaturas ou poucos sistemas de escorregamento (CALLISTER, 2014).



**Figura 3.** A) Esquema dos três planos de cada um dos três sistemas de escorregamento da estrutura hexagonal compacta (ALEIXO, 2006); B) Deformação por maclagem (CALLISTER, 2014).

Por fim, como comentado acima, é improvável encontrar o titânio em sua forma metálica pura. E isso porque termodinamicamente não é estável. Na prática, é muito comum a presença de outros elementos em solução sólida com o titânio ou mesmo formando segundas fases, sendo possível adicionar elementos de interesse para se ter controle sob as fases formadas. No tópico a seguir será mostrado que existem muitas possibilidades de fases formadas em ligas. O que permite que este material seja utilizado em uma gama de aplicações: aeroespacial, naval, setor químico e petroquímico, biomédico, entre outros (ALEIXO, 2006). As propriedades necessárias para cada aplicação são definidas pelos processamentos mecânicos, termomecânicos e/ou tratamentos térmicos atrelados a composições específicas de ligas para a formação das fases desejadas (DONACHIE, 2000).

### 2.1.2. Ligas de titânio

As ligas de titânio são classificadas de acordo com o modo como os elementos de adição influenciam na microestrutura formada durante um resfriamento relativamente lento, em que é possível ocorrer transformações de fase através do processo de difusão (SILVA, 2021). Neste contexto, existem elementos que tendem a reduzir a temperatura da  $\beta - Transus$  e, assim, a expandir o campo da fase  $\beta$ . Similarmente, existem elementos que tendem a aumentar a temperatura da  $\beta - Transus$  e, assim, a expandir o campo da fase  $\alpha$ . Estes elementos são conhecidos como  $\beta$ -estabilizadores e  $\alpha$ -estabilizadores, respectivamente.

Então, existem ligas nomeadas de: a) Alfa, b) Near-Alfa, c) Alfa-Beta, d) Beta,

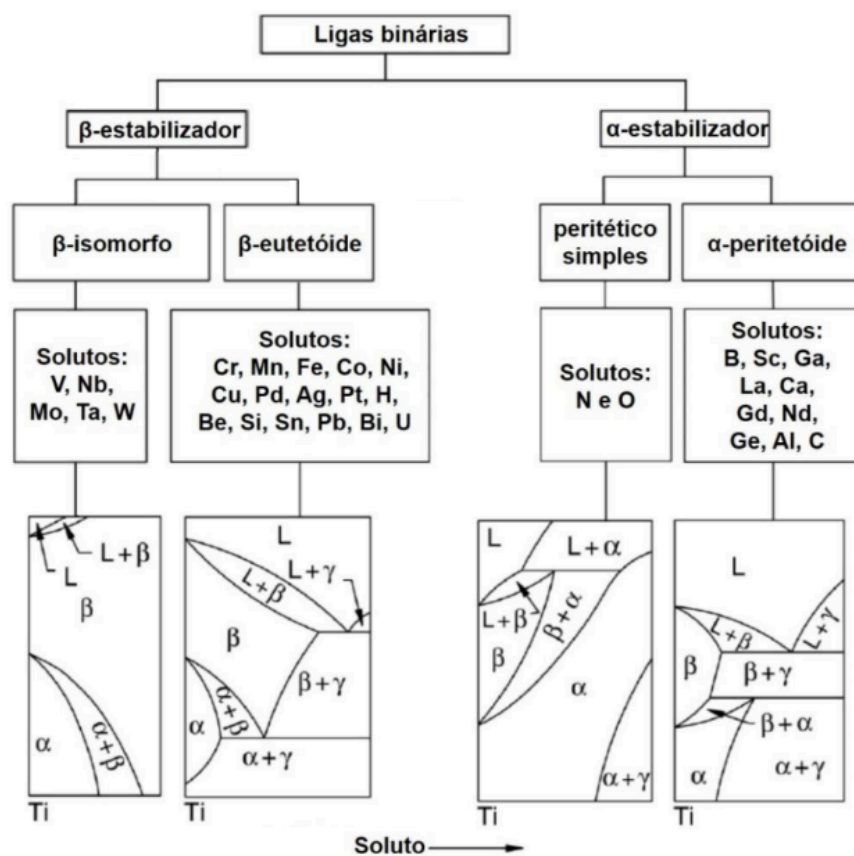
a depender da presença desses estabilizadores e de suas concentrações. Comercialmente, existe mais uma divisão: *Unalloyed* (CP) - titânio puro com possibilidade de diferentes *grades* a depender principalmente da variação na concentração de oxigênio e de nitrogênio (maior *grade* implica em maior pureza) (SILVA, 2021). Neste caso, o grau de pureza é muito relevante para determinar as propriedades mecânicas, uma vez que estes elementos intersticiais aumentam a dureza e dificultam a mobilidade de discordâncias. Assim, resultando em aumento das propriedades mecânicas no geral. Por último, existe também uma sutileza quanto à classificação de ligas  $\beta$  comercialmente utilizadas, geralmente são ligas metaestáveis em que a estrutura beta retida pode sofrer transformações posteriores com tratamento térmico. E portanto, não são equivalentes às ligas  $\beta$ -Ti estáveis que mantêm a fase  $\beta$  em temperatura ambiente ( $T_{amb} = 25^{\circ}\text{C}$ ) independente da taxa de resfriamento.

Cabe ressaltar que os tipos de fases presentes na microestrutura final de uma peça serão dependentes também de outros fatores, além da composição da liga, como: processamentos mecânicos e tratamentos térmicos (taxa e campo de resfriamento).

Os estabilizadores da fase alfa podem ser de dois tipos: i) peritéticos simples (O, N) - que, para dadas concentrações, elevam a estabilidade da fase alfa aumentando a  $\beta - Transus$  e, ao resfriar, formam  $\beta$  junto à fase líquida; ii) peritéticos (Al, C, B) - que tendem a formar intermetálicos junto à fase  $\beta$  com a decomposição de  $\alpha$ , aumentando a  $\beta - Transus$  (SILVA, 2021). Como pode-se perceber, alguns destes elementos de liga irão entrar em sítios intersticiais (O, N, C, B) e outros irão substituir átomos da rede (Al, etc.). Pelo fato de Al possuir uma certa solubilidade também na fase  $\beta$ , frequentemente, é utilizado como estabilizador de  $\alpha$ .

Para a fase beta também existem dois tipos: i) isomorfos (Mo, V, Ta, Nb) - que formam solução sólida substitucional com a fase  $\beta$  e ii) eutetóides (Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Si, H) - que apresentam baixa solubilidade na fase  $\alpha$ , reduzindo a  $\beta - Transus$ , e formando intermetálicos em meio a  $\alpha$  (SILVA, 2021). Geralmente, a combinação dos dois tipos de  $\beta$ -estabilizadores é um procedimento adotado para reduzir a formação de intermetálicos. Notadamente, para os estabilizadores de  $\beta$ , os elementos são do tipo substitucional.

Além desses também existem elementos chamados de “neutros”, que a princípio não apresentam influência na  $\beta$  – *Transus*, como Zr e Hf (SILVA, 2021). Todavia, existem estudos que apontam a mudança de comportamento de elementos neutros quando em presença de  $\beta$ -estabilizadores, de maneira a também contribuírem para a redução da temperatura de transição de fases (SILVA, 2021). Assim como também podem estabilizar alfa se estiverem em meio a outros estabilizantes deste tipo (SILVA, 2021). A Figura 4 mostra um esquema indicando como cada tipo de estabilizador influencia o diagrama de fases e quais reações invariantes ocorrem<sup>4</sup>.

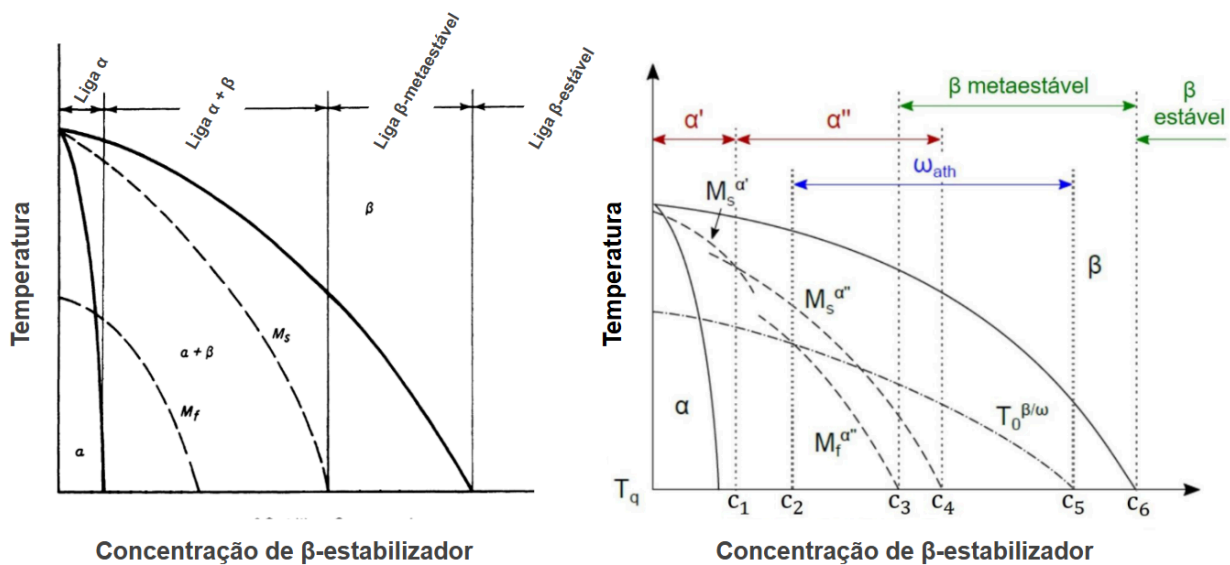


**Figura 4.** Tipos de  $\beta$ - e  $\alpha$ - estabilizadores e suas influências no diagrama de fases em ligas de titânio. Adaptada de (SILVA, 2021).

A Figura 5 mostra dois pseudo diagramas para ligas contendo estabilizadores do tipo  $\beta$ -isomorfo. O diagrama à esquerda indica as faixas de composição para as quais se tem a formação de fases (linhas verticais):  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\beta$  e,

<sup>4</sup> As reações invariantes são aquelas em que a transformação de fase ocorre em uma determinada temperatura e para uma composição específica. Podendo ser de alguns tipos, dentre eles: eutetóide  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  (resfriamento); peritética simples  $L + \alpha \rightarrow \beta$  (resfriamento); peritetóide  $\beta + \gamma \rightarrow \alpha$  (resfriamento). (CALLISTER, 2014)

consequentemente, como são feitas as classificações das ligas previamente mencionadas. O diagrama à direita traz o mesmo diagrama, mas com considerações sobre a formação de fases metaestáveis como:  $\alpha'$  e  $\alpha''$  (martensíticas) e  $\omega_{at\acute{e}rmica}$ . As transformações martensíticas são não difusionais e ocorrem fora do equilíbrio, em que ocorre cisalhamento na rede cristalina CCC da fase beta, assim, formando  $\alpha'$  (HCP distorcida) ou  $\alpha''$  (ortorrômbica), com morfologia agulhada ou de ripas (SILVA, 2021). A morfologia de agulhas também pode ocorrer para fase  $\alpha$ , caso a taxa de resfriamento seja mais elevada (ainda permitindo a difusão atômica) - a depender da composição química da liga metálica (SILVA, 2021).



**Figura 5.** Influência de  $\beta$ -isomorfos em pseudo Diagramas de fases para ligas de titânio; classificação de ligas à esquerda (DONACHIE, 2000) e formação de fases à direita (SILVA, 2021).

É importante mencionar que as fases  $\omega$  e  $\alpha''$  (ortorrômbica) também podem ser obtidas por indução mecânica, sendo que, nesse caso, a fase  $\beta$  pode ser transformada nas duas fases mencionadas através de processamento termomecânico, como a laminação à quente. Neste situação, a fase  $\omega$  é denominada de stress induced  $\omega$ , enquanto que a fase  $\alpha''$  passa a ser chamada de stress induced martensite (SIM) (SANTOS et al., 2021). Este mecanismo de transformação por indução mecânica é um modo de acomodar a deformação plástica e pode aumentar significativamente a conformabilidade da liga (SILVA, 2021).

As ligas alfa ou *near-alpha* possuem quantidades muito maiores de  $\alpha$

-estabilizadores comparado com  $\beta$ -estabilizadores, assim, resultando em ligas tipicamente monofásicas ou praticamente de única fase. Portanto, não sendo endurecíveis por tratamento térmico (DONACHIE, 2000). Ainda, por serem HCP e apresentarem muitos dos estabilizadores nos sítios intersticiais, a ductilidade e a tenacidade à fratura são baixas comparativamente com os outros tipos de ligas. Então, para incrementar as propriedades mecânicas, existem ligas dessa classe chamadas ELI - *Extra Low Interstitial*, que podem ser usadas em condições criogênicas (DONACHIE, 2000).

As ligas alfa-beta possuem quantidades maiores de  $\beta$ -estabilizadores comparado com  $\alpha$ -estabilizadores, de maneira a possibilitar a formação de ambas as fases em temperatura ambiente ( $\alpha$  e  $\beta$  retida/não transformada). Ao contrário da classe anterior, este tipo de liga pode ser endurecido por tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (DONACHIE, 2000).

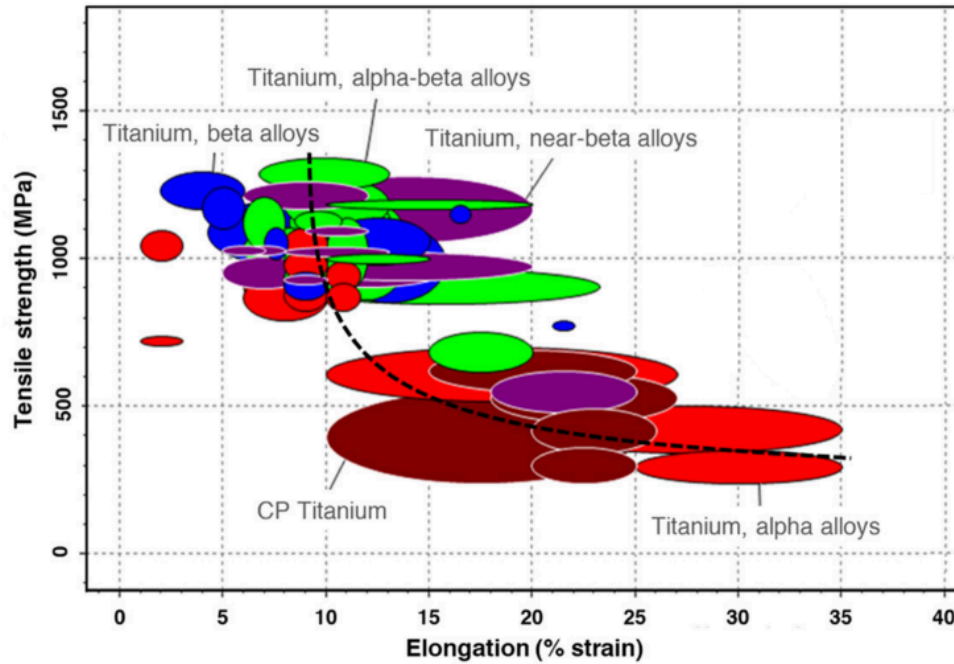
Por último, com o aumento progressivo da adição de estabilizadores da fase beta é possível gerar uma microestrutura metaestável ou estável. No primeiro caso, a quantidade de  $\beta$ -estabilizadores ainda não é o suficiente para garantir a estabilidade da fase  $\beta$  após tratamentos térmicos ou processos mecânicos, por exemplo. E, portanto, tende a se decompor parcialmente em  $\alpha$ . Por este motivo, também é possível ser endurecida com tratamento térmico (DONACHIE, 2000). Comparativamente com as ligas anteriores, ligas ricas em fase  $\beta$  são consideravelmente mais dúcteis e apresentam menores resistências mecânicas, o que é atrativo do ponto de vista da processabilidade (DONACHIE, 2000). Após o processamento, tipicamente, podem-se empregar tratamentos térmicos que visem a formação de intermetálicos ou de fases metaestáveis (DONACHIE, 2000). Assim, aumentando consideravelmente as propriedades mecânicas. Para ligas  $\beta$ -estáveis a tendência é que mesmo com tratamentos térmicos e mecânicos não ocorra a formação de fase  $\alpha$ , todavia existe a possibilidade de formação de fases metaestáveis que podem contribuir para o ganho em resistência mecânica.

Como visto, os diferentes tipos de ligas podem e passam por tratamento térmicos distintos. Isto porque, além de composições químicas diferentes, as aplicações são particulares. Assim, é comum que para diferentes propósitos, existam tratamentos mecânicos ou termomecânicos específicos para estas classes. De forma geral, todas podem passar por alívio de tensões se houver necessidade.

Neste caso o objetivo não é para controle microestrutural, mas sim para aliviar tensões residuais de etapas anteriores sem alterar fases, morfologias, tamanho de grão e as propriedades mecânicas de forma significativa (DONACHIE, 2000). Outro processo que pode ser aplicado a todas as classes é a recristalização (recozimento) com a finalidade de aumentar a tenacidade, neste caso, com refino microestrutural e aumento da área de contorno de grão (DONACHIE, 2000). Por fim, a solubilização e o envelhecimento são aplicáveis a ligas que apresentam mais de uma fase durante o aquecimento com o objetivo de realizar uma têmpera, seguida de aquecimento isotérmico em temperaturas baixas para ocorrer precipitação controlada, homogênea e dispersa. Para ligas de titânio, o tratamento de têmpera depende muito da composição química da liga. No caso de ligas *near*-beta (metaestável) a alta quantidade de estabilizadores de beta permite um resfriamento razoavelmente lento em ar; enquanto ligas alfa-beta necessitam de taxas maiores de resfriamento para reter beta em temperatura ambiente. Na etapa de envelhecimento, a fase beta retida é decomposta em alfa ou fases metaestáveis, e qualquer martensita formada na têmpera é também transformada durante o envelhecimento (DONACHIE, 2000).

Neste contexto de tratamentos térmicos, existe uma preocupação ao lidar com titânio e ligas à base de Ti que é a respeito da atmosfera do forno. Porque, tipicamente, em atmosfera não controlada (contendo oxigênio, nitrogênio, carbono), é formada a chamada *Alpha case* que é uma camada dura e quebradiça de fase  $\alpha$ . É necessário removê-la posteriormente através de processos químicos ou mecânicos (DONACHIE, 2000).

Por último, a Figura 6 mostra um mapa de Ashby de resistência à tração por ductilidade para os tipos de ligas de titânio discutidas anteriormente. O que se nota é que ligas  $\beta$  apresentam maiores resistências mecânicas e menores ductilidades que ligas  $\alpha$ . À princípio parece contraditório já que a fase  $\beta$  é macia e dúctil, todavia comercialmente é frequente o uso de tratamentos térmicos como os mencionados anteriormente. E por esta razão há ganho expressivo de resistência mecânica e perda de ductilidade.



**Figura 6.** Mapa de Ashby: Resistência à tração (MPa) por ductilidade (%) para as diferentes classes de ligas de titânio. Adaptado de (POULAIN et al., 2020).

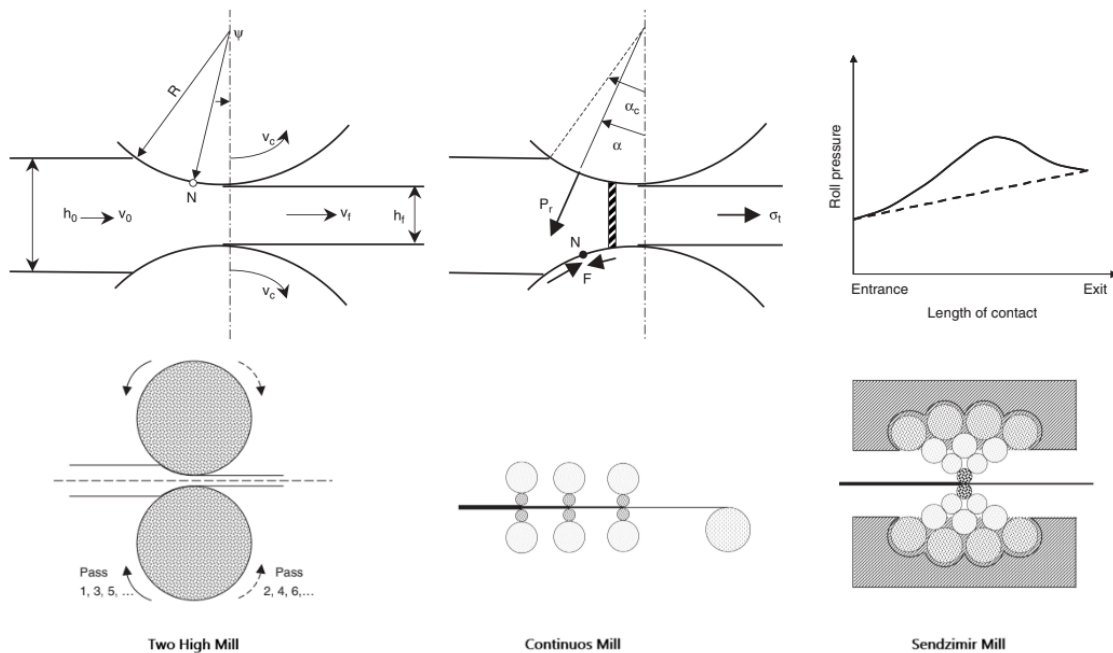
## 2.2. PROCESSAMENTOS PARA FABRICAÇÃO DE FITAS FINAS DE TITÂNIO

### 2.2.1. Laminação

A laminação é um tipo de processo de conformação metálica que vem sendo usada há mais de 500 anos, sendo uma de suas finalidades a produção de chapas e de superfícies planas (*flat rolling*) (VERLINDEN, 2014). Pelo menos 95% dos metais ferrosos e não-ferrosos passam por este tipo de processamento (IKUMAPAYI et al., 2020).

A Figura 7 mostra a geometria básica para este tipo de laminação, bem como também informa alguns tipos de configurações dos rolos laminadores usados para a conformação metálica. O princípio de deformação neste processamento é baseado em dois tipos de forças entre os rolos e o material a ser deformado: a) força de atrito decomposta horizontalmente - responsável pela condição de

'mordida'<sup>5</sup>, ( $F \cos \alpha_c > P \sin \alpha_c$ <sup>6</sup>); b) força compressiva decomposta verticalmente - responsável pela carga de deformação (VERLINDEN, 2014).



**Figura 7.** Desenhos esquemáticos (linha superior) mostrando a geometria básica para *flat rolling* - conformação de superfícies planas por laminação. E desenhos da linha inferior mostrando diferentes tipos de configurações de rolos de laminação. Adaptada de (VERLINDEN, 2014).

O gráfico apresentado na Figura 7 mostra como a pressão do rolo varia ao longo do arco de contato com o material. Abaixo da linha pontilhada, a área é proporcional à força de deformação compressiva; acima da linha pontilhada, corresponde ao chamado *friction hill* que é a força requerida para vencer o atrito entre o rolo e o material (VERLINDEN, 2014). E para que haja conservação do volume do material, a velocidade de saída é maior do que a velocidade de entrada e maior do que a velocidade do rolo. No caso, o único ponto em que a velocidade é a mesma para o material e para o rolo é no ponto  $N$  (neutro), para o qual - em sua proximidade - ocorre o maior valor de pressão no laminador.

O primeiro tipo de configuração de rolos apresentado, *Two-High Reversible Mill*, é comumente utilizado nas primeiras etapas de laminação à quente. Neste tipo de equipamento, se reduz significativamente a espessura do material de entrada

<sup>5</sup> A condição de mordida corresponde à situação em que a força resultante entre as forças horizontais é positiva em direção ao ponto  $N$  (neutro). Ou seja, uma condição em que o rolo puxa o material em sua direção. Matematicamente é expressa por  $\mu > \tan \alpha_c$  (VERLINDEN, 2014).

<sup>6</sup>  $F$ : força tangencial de atrito entre rolo e a chapa;  $P$ : força radial do cilindro na chapa;  $\alpha_c$ : ângulo radial do cilindro entre as forças  $F$  e  $P$ .

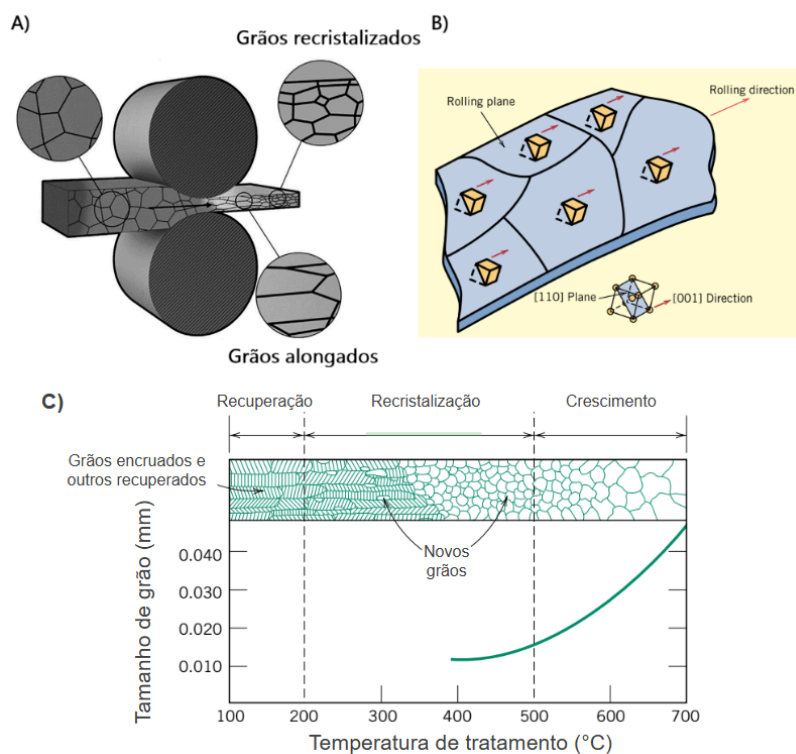
através de um sistema de passes reversíveis, isto é, os rolos mudam o sentido de giro entre passes. Existe um limite para o quanto um conjunto de rolos é capaz de reduzir a espessura ( $h_0$ ) de um material e esse valor é expresso por uma relação entre o coeficiente de atrito e o raio do laminador ( $\Delta h_{m\acute{a}x} = \mu^2 \cdot R$ ) (VERLINDEN, 2014). Nos próximos conjuntos de rolos de laminação são exigidos maiores níveis de deformação e, para que haja um menor consumo de energia, são utilizados menores diâmetros. Dito isto, por serem menores, a resistência mecânica tende a ser mais baixa, o que implica no uso de cilindros auxiliares que ajudam a evitar sua deformação durante a laminação do material. O *Senzimir mill* é um exemplo de conjunto de rolos para a produção de folhas metálicas finas (VERLINDEN, 2014).

O processo de laminação pode ocorrer a frio (temperaturas de trabalho abaixo da de recristalização) ou a quente (acima da de recristalização) (IKUMAPAYI *et al.*, 2020). No primeiro caso, os grãos após laminados adquirem uma morfologia alongada no sentido da laminação (com possível desenvolvimento de textura<sup>7</sup> - Figura 8B) e apresentam alta concentração de defeitos, como discordâncias. No segundo caso, os grãos deformados após a laminação passam pelo processo de recristalização e adquirem uma morfologia equiaxial e um tamanho reduzido (IKUMAPAYI *et al.*, 2020). A Figura 8A) mostra esquematicamente a mudança na morfologia dos grãos após a passagem pelo laminador.

O trabalho a quente ocorre em peças que estão em temperatura acima da de recristalização. Neste tipo de operação são possíveis maiores deformações, mas existe o maior risco de oxidação comparativamente com o trabalho a frio (CALLISTER, 2014). Este por sua vez, permite que o material ganhe mais resistência mecânica devido aos efeitos de encruamento e que a superfície fique com melhor acabamento, todavia há perda de ductilidade. Uma outra questão do trabalho a frio é a necessidade de se empregar tratamentos térmicos de alívio de tensões entre as deformações para permitir reduzir cada vez mais a espessura, isso faz com que este processo de deformação seja encarecido (CALLISTER, 2014).

---

<sup>7</sup> O desenvolvimento de textura significa que o material policristalino adquiriu uma orientação cristalográfica preferencial em alguma direção específica devido a um estímulo externo. No caso da laminação, a deformação plástica tende a alinhar determinado plano (hkl) e direção [uvw] (CALLISTER, 2014).



**Figura 8.** A) Efeito da deformação e da temperatura na morfologia do grão (alongamento) e equiaxial (recristalizado), B) Exemplo de desenvolvimento de textura com a deformação, C) Variação do tamanho de grão em função da temperatura de tratamento térmico (recuperação, recristalização e crescimento). Adaptado de (IKUMAPAYI *et al.*, 2020) e (CALLISTER, 2014).

Durante o aquecimento, a partir de uma microestrutura previamente deformada, ocorre a formação de novos pequenos grãos equiaxiais com baixa concentração de discordâncias (recristalização)<sup>8</sup>. Com isto, se tem uma microestrutura refinada e uma matriz mais dúctil. A taxa de recristalização tende a aumentar quanto maior o nível de deformação na rede cristalina do material, todavia em certo ponto o acréscimo de trabalho a frio começa a não afetar mais a taxa de recristalização. E quanto maior a taxa com que os novos grãos são formados, menor é a temperatura de recristalização<sup>9</sup> (CALLISTER, 2014).

A Figura 8C acima mostra que, antes do material passar pela etapa de recristalização, ocorre uma etapa chamada de recuperação na qual o número de discordâncias é reduzido através da interação entre defeitos ou deslocamento até a superfície. Se o material ficar submetido em temperaturas acima da temperatura de

<sup>8</sup> O trabalho a frio induz a formação de mais discordâncias através da interação entre elas, assim, aumentando a resistência à deformação plástica. Consequentemente, a resistência mecânica do material. Este efeito é conhecido como encruamento (CALLISTER, 2014).

<sup>9</sup> A temperatura de recristalização corresponde à temperatura para qual ocorre 100% de recristalização no tempo de 1h de tratamento térmico (CALLISTER, 2014).

recristalização, ocorrerá o crescimento dos grãos.

#### 2.2.1.1. Laminação para titânio e suas ligas

Este tópico tem como objetivo apresentar quatro casos encontrados na literatura em que foram produzidos filmes de espessura próximos ou abaixo de 1 mm (1000  $\mu\text{m}$ ) para titânio e suas ligas pelo processo de laminação.

Liu et al. (2024) produziram um filme de titânio puro com espessura de 500  $\mu\text{m}$  de elevada resistência mecânica e ótima ductilidade (Tabela 1). Neste caso, foi utilizado um procedimento com 3 etapas principais de processamento: i) laminação à quente - gerar folha de espessura de 0,5 mm; ii) laminação em temperatura criogênica (imersão em nitrogênio líquido a cada passe, 77K) - gerar microestrutura refinada devido a alta densidade de maclas de deformação; iii) tratamento térmico de recristalização parcial (400°C por 1h) - formar uma microestrutura com distribuição de tamanho de grão bimodal: grãos grandes ( $\sim 21 \mu\text{m}$ , contendo menor nível de tensão interna) e grãos ultrafinos ( $\sim 0,8 \mu\text{m}$ , contendo alta densidade de maclas). Concomitantemente, a fim de comparação e entendimento, também foi produzida uma folha de titânio puro com 70% de redução de espessura utilizando um procedimento de 3 etapas com a segunda sendo substituída por uma laminação em temperatura ambiente.

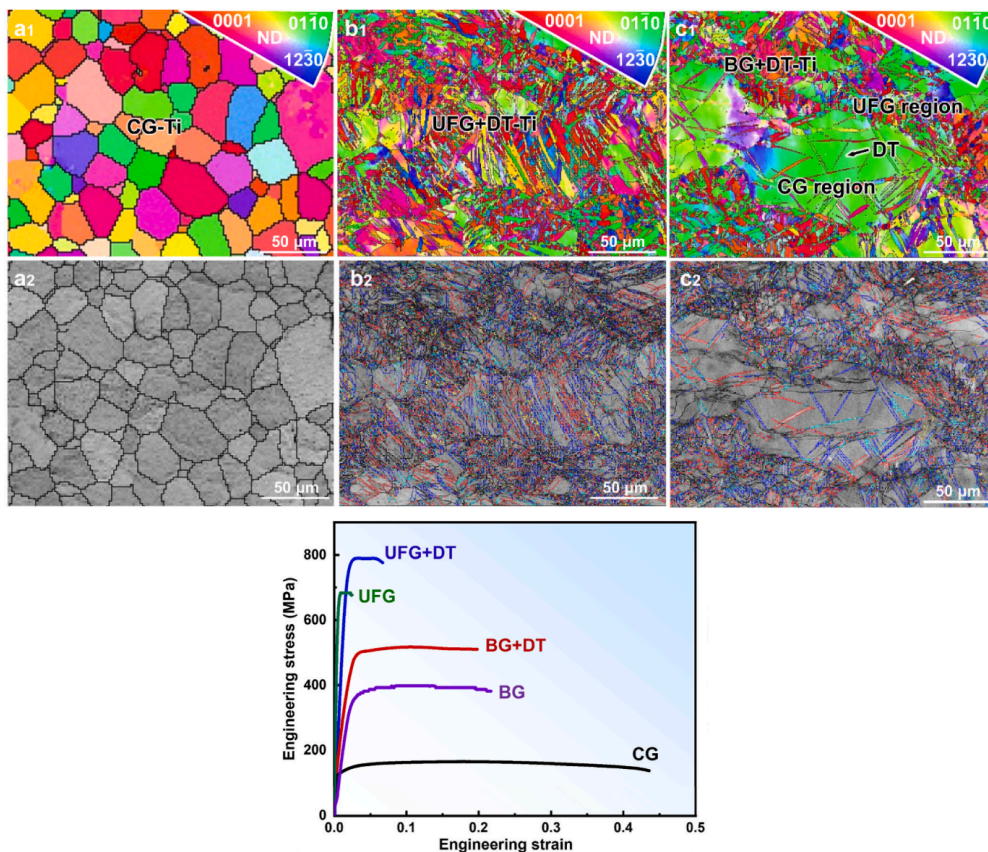
A Figura 9 traz micrografias para a folha que passou pelas 3 etapas utilizando a laminação criogênica - mostrando diferenças de tamanho, orientação e concentração de maclas em cada uma das etapas do processamento. Ainda é mostrado na Figura 9 um gráfico de tensão x deformação de engenharia para amostras nas condições de laminação criogênica (UFG+DT<sup>10</sup>) e com recristalização parcial (BG+DT)); de laminação em temperatura ambiente (UFG) e com recristalização parcial (BG); e na condição laminada à quente (CG). A partir do ensaio de tração apresentado (considerando 12% de deformação - antes da fratura) foi estudado o comportamento das discordâncias utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para compreender como o processo de deformação ocorre na microestrutura bimodal com alta densidade de maclas de

---

<sup>10</sup> **Abreviações:** UFG - *ultrafine grain*; DT - *deformation twins*; BG - *bimodal grain*; CG - *coarse grain* (LIU et al., 2024).

deformação.

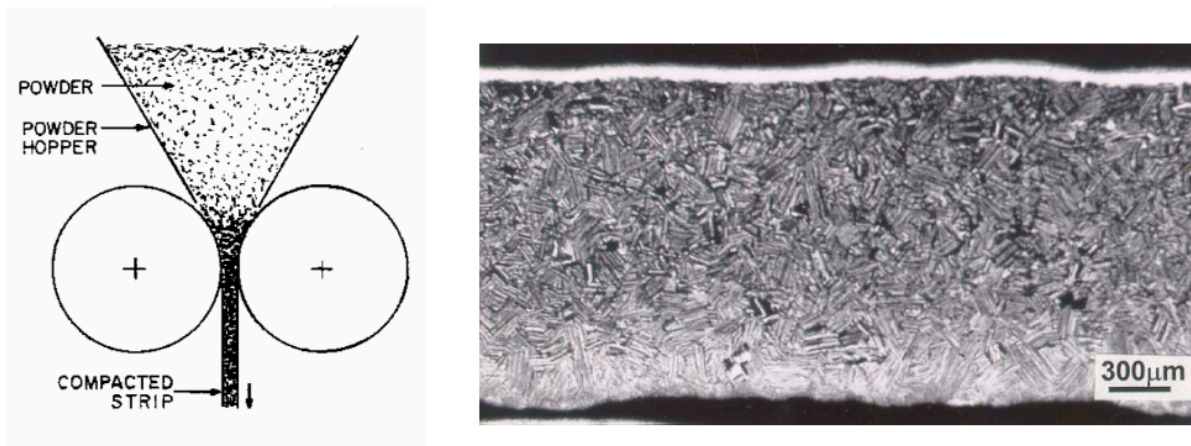
O que se notou foi que a melhora tanto na resistência mecânica quanto na ductilidade são resultados da interação das discordâncias com as maclas de deformação. Três observações foram feitas e atribuídas a essa melhoria: a) as maclas residuais deixadas nos grãos grandes, após a recristalização parcial, ajudaram a barrar a movimentação de discordâncias, assim, aumentando a resistência mecânica sem comprometer a ductilidade; b) a diferença de resistência mecânica - e, conseqüentemente, de deformação - entre os grãos ultrafinos e os grãos grosseiros resultou na formação de um elevado número de discordâncias geometricamente necessárias na região de contorno desta estrutura bimodal, assim elevando a resistência mecânica; c) o tipo de sistema de escorregamento ativado nas maclas de deformação foi o piramidal, que usualmente só é atingido em maiores níveis de tensão - justamente por isso, promoveu a possibilidade de deformação em maiores níveis de tensão (aumento de resistência e de ductilidade).



**Figura 9.** Micrografias (MEV/EBSD e mapeamento de ângulo de desorientação) mostrando mudanças na morfologia, no tamanho e na orientação dos grãos após cada etapa de processamento: a) laminação à quente; b) laminação criogênica; c) recristalização parcial. Gráfico tensão x deformação de engenharia comparando a diferença entre amostras com processamentos variados. Adaptado de (LIU et al., 2024).

Em um estudo de revisão feito por Jha et al. (1991) é discutido a possibilidade de se processar várias ligas de titânio por meio de laminação à quente e/ou à frio, com o adendo de que no primeiro caso é necessário um controle da atmosfera para evitar a formação de contaminantes intersticiais (como discutido no tópico 2.1.1). Além disso, é comentado sobre a possibilidade de se obter espessuras de 75  $\mu m$  ou menos para o titânio e suas ligas. Mesmo para ligas contendo alto teor de alumínio, com formação de fases frágeis e ordenadas como  $\alpha_2$  (fase com ordenação tipo  $DO_{19}$  de Al e Ti), é possível realizar laminação à frio porque a ductilidade à compressão é consideravelmente maior do que a deformabilidade do material em condições trativas. A Tabela 1 traz alguns valores de propriedades mecânicas sob tração para um filme de 100  $\mu m$  da liga Ti-6Al-4V na condição de laminação à frio + recristalização.

A laminação pode ser utilizada de um outro jeito, diferente do que foi apresentado até então. Em um estudo feito por DUZ, V. et al.(2005) foram produzidas fitas de espessura variando entre 1 a 2 mm de diferentes ligas de titânio, incluindo o titânio puro. O processo envolveu a laminação direta do pó dos diferentes materiais, de modo a produzir uma fita à verde com densidade de cerca de 60% da teórica. Em seguida foi feita uma etapa de sinterização e etapas adicionais para melhorar a qualidade da fita, como a laminação à frio da fita sinterizada. Como resultado, se chegou em uma fita com densidade maior do que 99% da teórica e com uma rota de processamento com menor gasto energético e menos custoso comparativamente com o processo usual de laminação à frio. Outro benefício deste processamento está no fato de que se pode processar qualquer tipo de liga de titânio sem esbarrar na questão de processabilidade por deformação, além de possibilitar a produção de compósitos com a inserção de cargas de reforço. A Figura 10 mostra um desenho esquemático do processo de produção da fita por laminação direta do pó e uma microestrutura de uma fita da Ti-48Al-2Cr-2Nb. Na Tabela 1 estão algumas propriedades mecânicas para esta liga produzida obtidas por ensaio de tração - valores no sentido longitudinal da laminação.

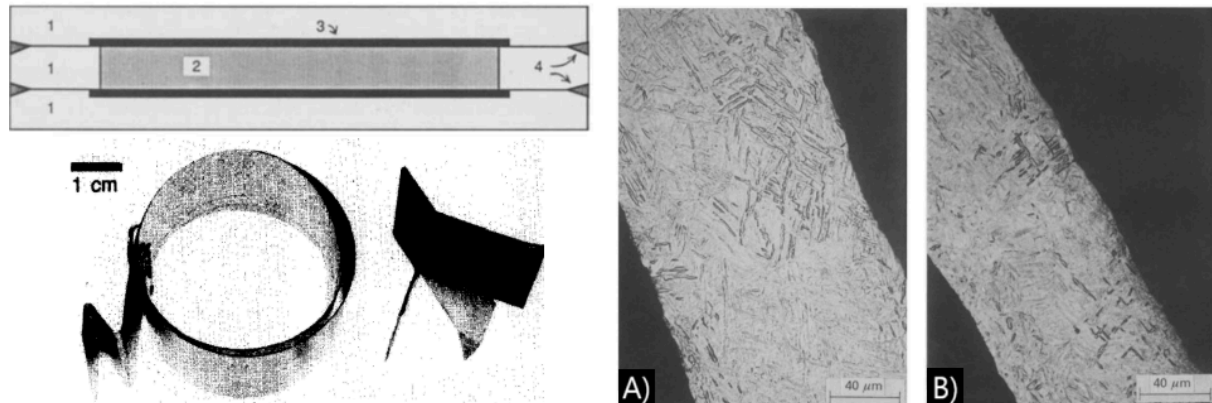


**Figura 10.** Desenho esquemático do processo de laminação direta do pó metálico e micrografia de uma fita produzida por este processamento da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb (% at.). Adaptado de (DUZ, V. et al., 2005).

Por último, um estudo realizado por Wittenauer e Walser (1990) que teve por objetivo possibilitar a laminação à quente de titânio e de suas ligas sem o empecilho de se ter o rigoroso controle da atmosfera durante o processamento. Neste caso, foram produzidas fitas da liga Ti-6Al-4V com espessuras de 110 - 180  $\mu\text{m}$  e dimensões de 2,5 cm por 80 cm. Em termos de propriedade mecânica (Tabela 1), foi reportado dificuldade em alguns aspectos técnicos na preparação de corpos de prova; e o valor reduzido da tensão de escoamento foi atribuído à variação de espessura na fita produzida. Ainda assim, o método proposto permitiu a laminação em temperaturas de 995°C sem ter que controlar a atmosfera durante o processamento. Isto foi feito através do encapsulamento do pó compactado (70% densidade teórica) ou de uma barra extrudada em meio a um metal protetor; sendo que nessa interface liga titânio e metal protetor foi utilizado um agente inerte para evitar a adesão. O procedimento de laminação foi feito com 15-20 passos com reaquecimento por 1-2 minutos a cada passe.

A Figura 11 mostra esquematicamente a preparação da peça encapsulada submetida ao processo de laminação à quente, bem como exemplo de uma microestrutura da fita da liga Ti-6Al-4V produzida utilizando o pó compactado. Pelas análises a partir de micrografias e de análises de concentração de oxigênio antes e depois do processamento, foi concluído que: a) a porosidade residual aparentemente foi insignificante; b) a uniformidade microestrutural da borda ao centro foi elevada - sem indícios de formação de  $\alpha$ -case, c) a microestrutura obtida

para o caso apresentado na Figura 11 foi a de Widmantäten - morfologia agulhada de fase  $\alpha$  em meio a grãos de fase  $\beta$ ; d) os resultados de oxigênio na amostra antes e depois da laminação subiram levemente (0,116% peso para 0,207% peso) - comparando com a barra extrudada, houve maior absorção de oxigênio para o caso da laminação do pó compactado.



**Figura 11.** Esquema do encapsulamento do material metálico reativo (2) a ser laminado à quente - uso de um metal protetor (1), de agende inerte (3) e de soldagem nas bordas para o fechamento (4). Fotografia de um filme fino produzido por este método. E micrografias A) da seção longitudinal e B) da seção transversal para uma amostra produzida com pó compactado em laminação à quente a 995°C. Adaptado de (Wittenauer; Walser, 1990).

**Tabela 1.** Valores de algumas propriedades mecânicas para fitas de titânio e de ligas de titânio produzidas por procedimentos envolvendo laminação (valores paralelos à direção de deformação).

Material	Microestrutura típica	Espessura da fita - mm	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação até a fratura (%)	Ref.
Ti c.p	$\alpha$	0,5	483	517	21	(LIU et al., 2024)
Ti-6Al-4V (% peso)	$\alpha + \beta$	0,114	814	857	17	(JHA et al., 1991)
Ti-48Al-2Cr-2Nb (% at.)	$\gamma$ -TiAl + $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al + $\beta$	1,27 - 2,54	386	406	0,31	(DUZ, V. et al., 2005)
Ti-6Al-4V (% peso)	$\alpha + \beta$	0,135 (pó)	781	-	12	(WITTENAUER; WALSER, 1990)
		0,110 (barra)	799	-	10	

### 2.2.2. Processo de solidificação rápida - Melt overflow e Melt spinning

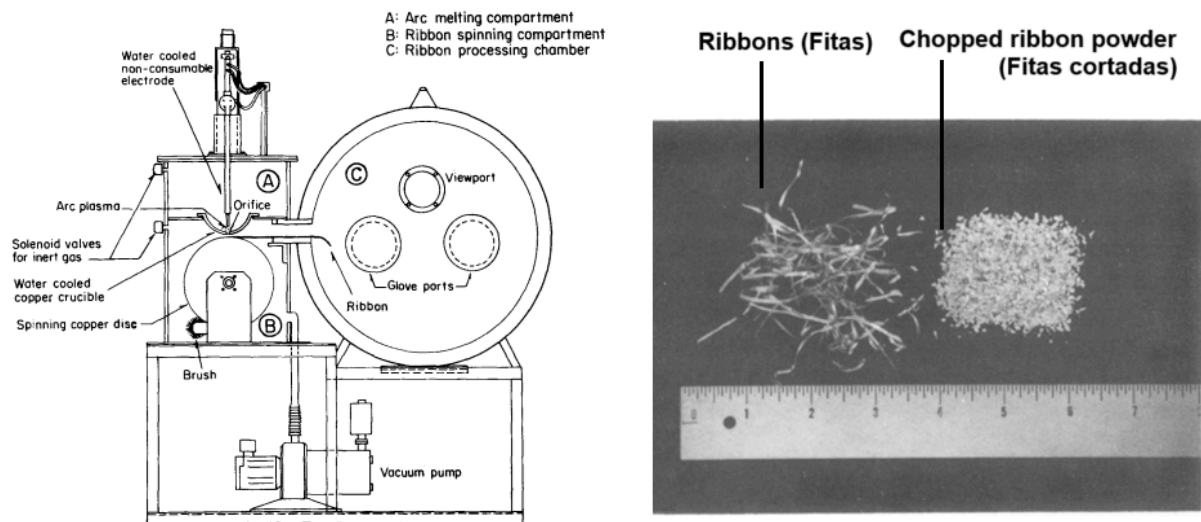
Existem vários tipos de processos que envolvem uma elevada taxa de extração de calor ( $> 10^4 K/s$ ) a partir do material fundido de modo a resultar em um rápido processo de solidificação (*Rapid solidification - RS*) (LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010). Neste contexto, os tipos de processos podem ser divididos em: a) *single splat technique* - produção de apenas uma amostra individual a partir da rápida solidificação do fundido através da prensagem entre duas placas resfriadas; b) *atomization process* - produção de uma população de amostras de pequena dimensão através solidificação de gotas geradas a partir do metal fundido; c) *continuous process* - produção de peças de longa extensão (fitas, arames, etc.) através do fundido e utilizando um bloco móvel de resfriamento; d) *self-quenching methods* - produção de uma superfície fundida com subsequente rápida extração de calor promovida pelo *bulk* do próprio material (LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010). Essas técnicas começaram a ser desenvolvidas na década de 1970 com o intuito de primeiramente se produzir fitas longas com seção transversal uniforme (LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010). Neste caso, a extração rápida de calor é possível porque se produz fitas de espessura na ordem de microns.

As microestruturas formadas apresentam desvios com relação ao que seria esperado na condição de equilíbrio termodinâmico. Assim, podendo resultar em microestruturas cristalinas refinadas contendo solução sólida e estando com os elementos distribuídos de modo uniforme, além de ser possível a retenção de regiões amorfas e de fases metaestáveis (LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010).

No cenário apresentado acima, duas técnicas que possibilitam a produção de fitas finas metálicas são: *melt spinning* e *melt overflow*. No primeiro caso, o metal fundido é injetado em direção ao bloco de resfriamento giratório (WHANG, 1986); no segundo caso, o metal fundido é deixado em um reservatório que entra em contato com o bloco de resfriamento giratório (GASPAR et al., 1985). Essencialmente, a diferença entre os dois tipos de processamento é em como o metal fundido é posto em contato com o cilindro de resfriamento. Uma questão relevante no caso do *melt spinning* é que pelo fato do metal ser injetado através de um orifício com diâmetro de 1 mm ou menos, pode ocorrer entupimento em razão inclusões no fundido e a fita produzida possui uma largura muito fina na ordem de ~3 mm (LAVERNIA;

SRIVATSAN, 2010). Essas questões foram contornadas com a criação do processamento por *melt overflow*.

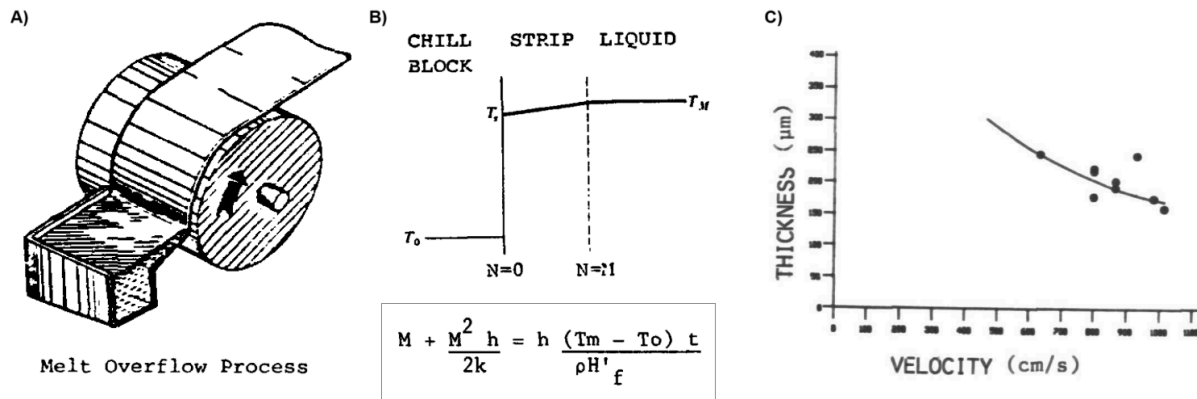
Apesar dos problemas apontados acima, a técnica de *melt spinning* foi utilizada para a produção de fitas de ligas de titânio tanto amorfas quanto microcristalinas (WHANG, 1986). Neste caso, por ser um material muito reativo, existe uma técnica particular chamada *arc melt spinning* em que a fusão é feita por abertura de arco elétrico (vácuo) e o resfriamento ocorre em um tambor giratório de cobre (WHANG, 1986). A Figura 12 mostra um desenho esquemático do equipamento e também traz uma fotografia das fitas produzidas pelo processamento (largura de poucos milímetros e espessura de 20 a 50  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 12.** Desenho esquemático do equipamento de *arc melt spinning* e fotografia de amostras produzidas por este processamento (fitas finas com largura de poucos mm). Adaptado de (WHANG, 1986).

O processo de fabricação de fitas finas de materiais metálicos conhecida por *melt overflow* é mostrado no desenho esquemático abaixo (Figura 13A), o equipamento ilustrado foi desenvolvido pela empresa Ribtec (Ribbon Technology Corporation) (GASPAR et al., 1985). Como pode ser visto, o processo envolve um reservatório de metal fundido que tem uma aresta em contato com um tambor de resfriamento rotatório. Tipicamente o bloco de resfriamento é feito de cobre, latão ou aço; e com diâmetros variando entre 23 a 36 cm. Neste trabalho, foi proposto um modelo matemático para entender quais parâmetros e como eles afetam a espessura da fita fabricada em função da velocidade de rotação do tambor. Algumas

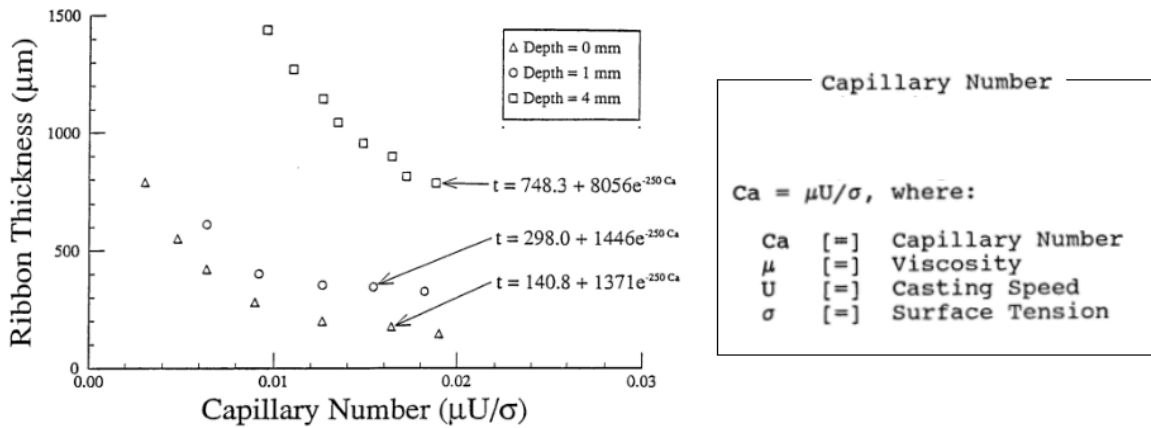
suposições foram feitas, dentre elas: i) comportamento linear no perfil de resfriamento da fita (*Strip*); ii) temperatura constante da água no bloco de resfriamento ( $T_0$ ) (Figura 13B) (GASPAR et al., 1985).



**Figura 13.** A) Desenho esquemático para o processo de Melt Overflow; B) suposições para o modelo matemático de solidificação; C) curva cheia - modelamento matemático e pontos - resultados experimentais para espessura em função da velocidade do tambor de resfriamento. Adaptado de (GASPAR et al., 1985).

Como resultado, obtiveram um modelo com boas predições ao comparar com resultados experimentais (Figura 13C). Portanto, o que se nota é que a espessura da fita ( $M$ ) é dependente de propriedades do material fundido, como: condutividade térmica ( $k$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), densidade ( $\rho$ ), entalpia de fusão ( $H'_f$ ); e a espessura também depende de propriedades do tambor, como o coeficiente de transferência térmica ( $h$ ). A variável  $t$  é referente ao tempo e, para este modelo, é importante para a construção do gráfico de espessura em função da velocidade do tambor. Assim, concluindo-se que existe uma tendência de que quanto maior a velocidade, menor a espessura da fita produzida - com um comportamento não linear (GASPAR et al., 1985).

Cabe mencionar que a espessura da fita também pode ser alterada se for modificada a viscosidade do metal líquido e/ou a tensão superficial entre o metal fundido e a superfície do tambor de resfriamento (número de capilaridade, Figura 14). A relação da espessura em função da viscosidade não é algo intuitivo, neste caso, se reduzida a viscosidade, a tendência é aumentar a espessura da fita produzida (Figura 14). Na prática, é mais simples manter estes fatores fixados e alterar apenas a velocidade do tambor giratório (GASPAR et al., 1989).



**Figura 14.** Espessura da fita em função do número de capilaridade - influência da viscosidade do metal fundido ( $\mu$ ), velocidade do tambor de resfriamento ( $U$ ) e tensão superficial entre metal fundido e tambor de resfriamento; equação do número de capilaridade. Adaptado de (GASPAR et al., 1989).

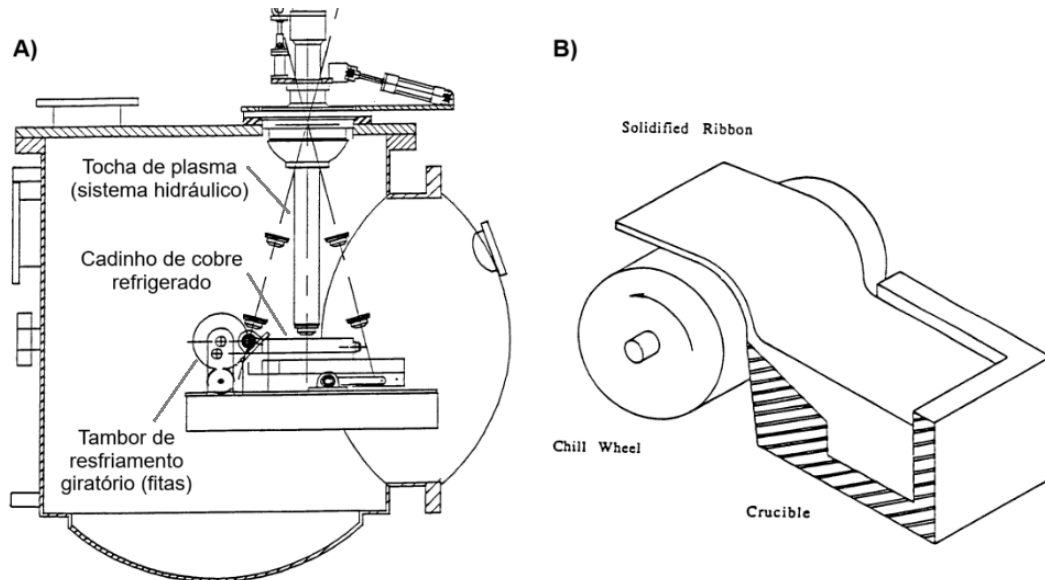
Com este tipo de processamento é possível produzir fitas de ligas de alumínio e de ligas de magnésio com 28 cm de largura e com espessuras de 1,5 mm a 0,075 mm (GASPAR et al., 1985). Uma das vantagens citadas para a fabricação de fitas por este processamento foi em aspectos econômicos comparativamente com o processo de laminação no caso da fabricação de fitas compósitas de magnésio-grafite (GASPAR et al., 1985).

#### 2.2.2.1. Melt overflow para titânio e suas ligas

Este tópico tem como objetivo apresentar três casos encontrados na literatura em que foram produzidos filmes de espessura entre 160 a 930  $\mu\text{m}$  para titânio e suas ligas pelo processo de *melt overflow*.

Em um relatório reportado à NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), Gaspar et al. (1989) produziram uma máquina de *melt overflow* com fusão por plasma com o objetivo de produzir fitas de ligas de titânio com dimensões de  $\sim 125 \mu\text{m}$  de espessura,  $\sim 5$  cm de largura e cerca de 2,4 m de comprimento. Como foi um estudo utilizando uma planta piloto, os resultados experimentais apresentaram certa variação das dimensões das fitas produzidas e muito foi estudado sobre as variáveis do processo em função da peça gerada. Por exemplo, se notou que o processo de refusão da liga de titânio (Ti-6Al-4V, % peso) presente no cadinho de cobre, gerou fitas com maiores teores de contaminação de

intersticiais (como, oxigênio) e menores teores de alumínio e de vanádio (volatilização durante a refusão), sendo necessária a correção química com adição de matéria-prima. A Figura 15 mostra um desenho esquemático do forno, bem como um outro desenho esquemático mais ampliado do cadinho de cobre refrigerado<sup>11</sup>.

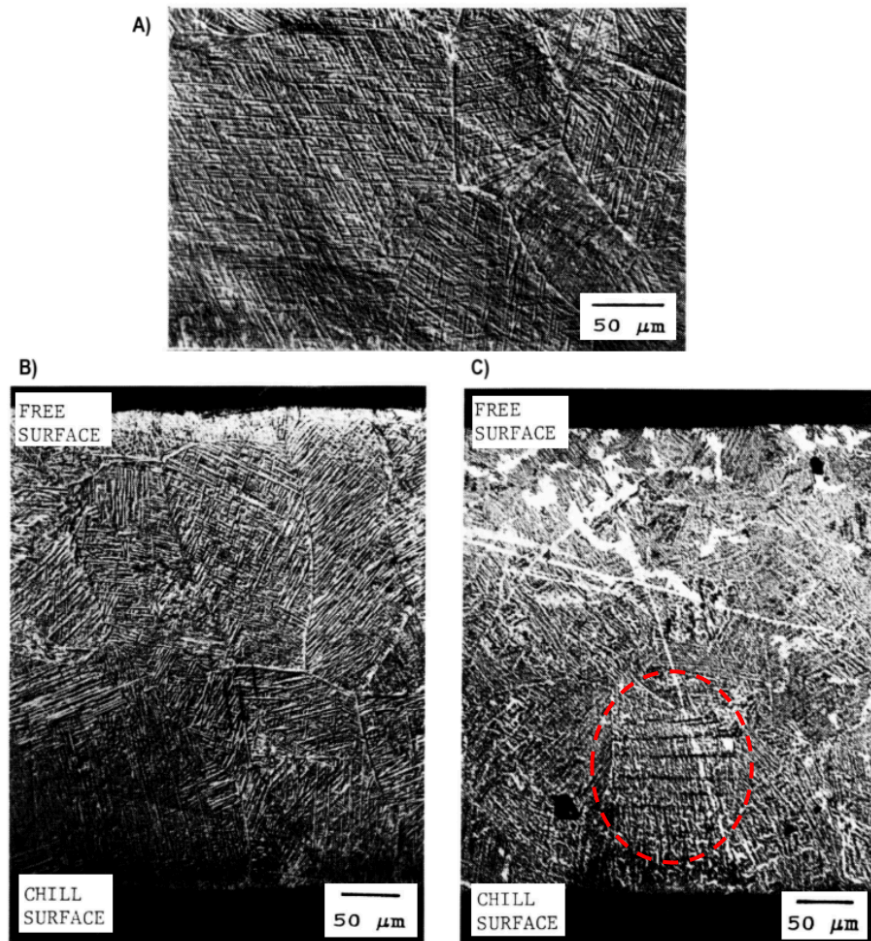


**Figura 15.** Desenhos esquemáticos do A) equipamento projetado para o processo de *melt overflow* (a tocha de plasma pode ser movida nos três eixos através de um sistema hidráulico) e do B) sistema de cadinho integrado com o tambor de resfriamento giratório. Adaptado de (GASPAR et al., 1989).

Neste caso, o equipamento foi projetado como sendo um forno de fusão por plasma (ionização da atmosfera de hélio ou argônio -1 atm - e abertura de arco elétrico,  $T_{\text{máx}} \sim 10.000 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) em que o cadinho de cobre refrigerado possui uma geometria que permite contato direto do metal fundido com o tambor giratório de resfriamento para a produção das fitas. Foram produzidas 64 fitas de diferentes composições dentre as ligas de titânio: c.p, Ti-6Al-4V (% peso) e Ti-14Al-21Nb (% peso). No caso da Ti-6Al-4V (% peso), a evolução microestrutural ocorreu do seguinte modo: i) na face da fita em contato com a roda de resfriamento foram formados grãos  $\beta$  quase equiaxiais que cresceram em direção a superfície livre da fita em contato com a atmosfera (grãos colunares); ii) em sequência, com a fita já solidificada, o calor residual perdido ocorreu a uma taxa de resfriamento baixa o

<sup>11</sup> A água pressurizada e a alta condutividade térmica do cobre garantem que a temperatura do reservatório fique menor do que sua temperatura de fusão (cobre puro:  $1085^\circ\text{C}$ ). E deste modo, quando o titânio fundido ( $\sim 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) entra em contato com esta superfície, uma fina camada sólida de titânio é formada, a qual é responsável por evitar a contaminação do titânio líquido com o material do cadinho. Essa fina película protetora é chamada de *skull* (GASPAR et al., 1989).

suficiente (~40 a 300°C/s) para permitir a transformação da fase beta para martensita e a formação de fase alfa com morfologia de ripas ou placas, sem formação de regiões amorfas (Figura 16A e 16B). No caso da liga Ti-14Al-21Nb (% peso), também foram formados grãos beta colunares com posterior transformação martensítica, mas com a peculiaridade para esta composição da formação de uma subestrutura celular dendrítica.

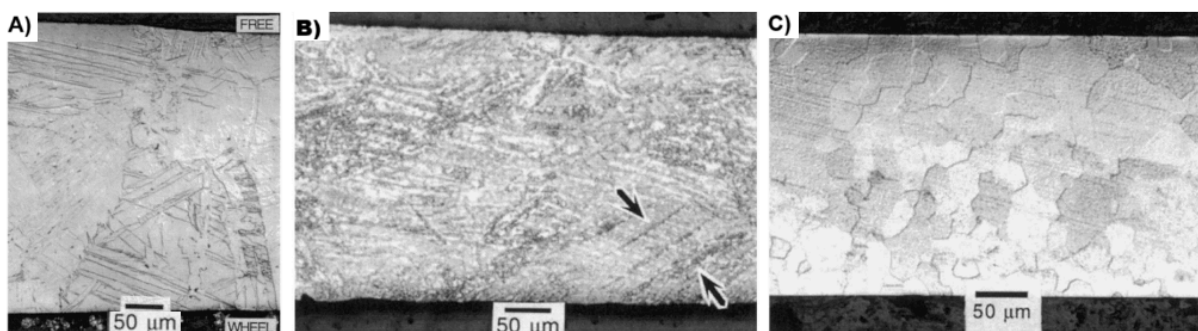


**Figura 16.** Micrografias de uma fita de Ti-6Al-4V (% peso) produzida por *melt overflow*. A) superfície em contato com o tambor de resfriamento com grãos quase equiaxiais de fase originária beta com transformação martensítica e presença de ripas de fase alfa; B) seção transversal mostrando grãos alongados formados em direção ao maior gradiente de temperatura; C) seção transversal após laminação com destaque para a formação de bandas de cisalhamento (círculo vermelho). Adaptado de (GASPAR et al., 1989).

Após a produção das fitas foi realizado um processo de laminação a frio com dois objetivos: a) melhoria no acabamento superficial; b) diminuição da variação de espessura entre as fitas. A Figura 16C mostra uma microestrutura da fita Ti-6Al-4V (% peso) na transversal após a laminação. É possível observar a formação de

bandas de cisalhamento, que são formadas quando a deformação plástica ocorre de forma instável e em uma porção mais localizada no material, assim, criando deformações intensas nesta região (GREER; CHENG; MA, 2013). Por fim, várias possíveis dimensões foram alcançadas logo após a formação da fita por *melt overflow* a depender da velocidade de rotação do tambor, de forma geral, obteve-se: espessuras entre 160 a 930  $\mu\text{m}$ ; largura entre 18,4 a 101,6 mm; e comprimento entre 0,5 a 8,2 m.

Um estudo feito por Weaver e Garmestani (1998) demonstrou a mesma evolução microestrutural que a apresentada no estudo anterior. Isto é, a formação de grãos primário da fase beta com morfologia colunar originados na face em contato com o tambor de resfriamento e a gradual perda dessa morfologia em direção a superfície livre; além da transformação de fase durante o resfriamento no estado sólido com a formação de fase  $\alpha$  com morfologia acicular e serrilhada e fase martensítica (Figura 17A).

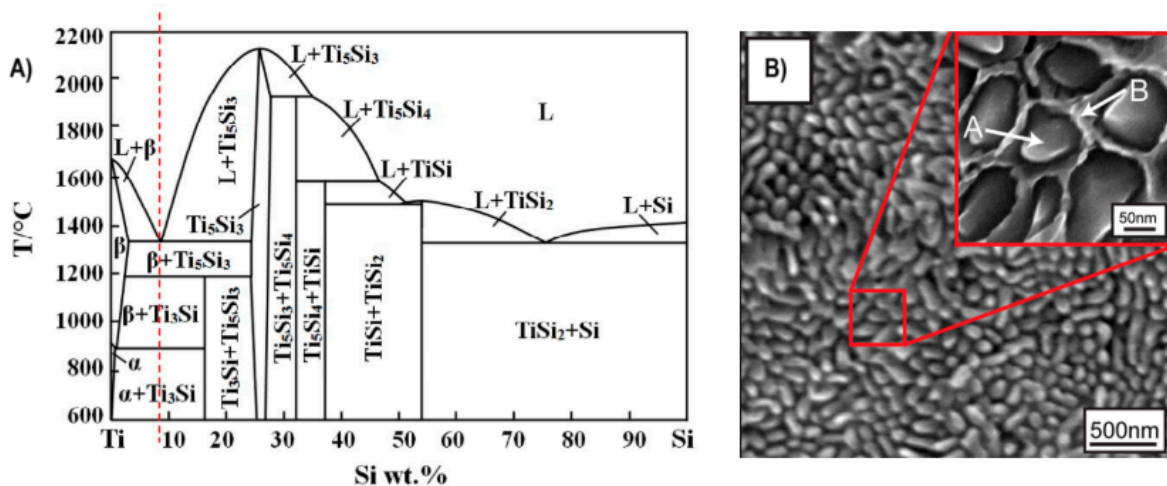


**Figura 17.** Micrografias da seção transversal da fita de titânio puro em diferentes etapas de processamento: A) após *melt overflow* (espessura  $\sim 400 \mu\text{m}$ ); B) após laminação com redução de 40% (espessura  $\sim 280 \mu\text{m}$ ) - setas indicando formação de bandas de cisalhamento; C) após recozimento em vácuo à  $700^\circ\text{C}$  por 2h (espessura  $\sim 250$ ). Adaptado de (WEAVER; GARMESTANI, 1998).

Neste estudo, foram produzidas fitas de titânio puro e outra de Ti-1.29Al-0.93V (% peso) com espessuras próximas a  $400 \mu\text{m}$  utilizando um equipamento de *plasma melt overflow* (atmosfera controlada). Em seguida, foram feitas etapas adicionais de processamento: i) laminação a frio (redução de 40 a 50%); ii) recozimento à vácuo ( $700^\circ\text{C}$ , 2h); iii) laminação a frio (redução de 80%). No final da etapa iii) a espessura alcançada foi de  $50 \mu\text{m}$ . Durante a laminação foi observado que a estrutura colunar inicial foi quebrada e ocorreu alinhamento dos

grãos em direção a laminação (Figura 17B), além disso houve o desenvolvimento de textura com o alinhamento do plano basal de  $\alpha$  a  $\approx 30^\circ$  em relação ao plano normal. Com o recozimento foi possível obter uma microestrutura com grãos equiaxiais de fase  $\alpha$  (Figura 17C). Não foi apresentada a microestrutura da seção transversal da fita após a laminação à frio com redução de 80%.

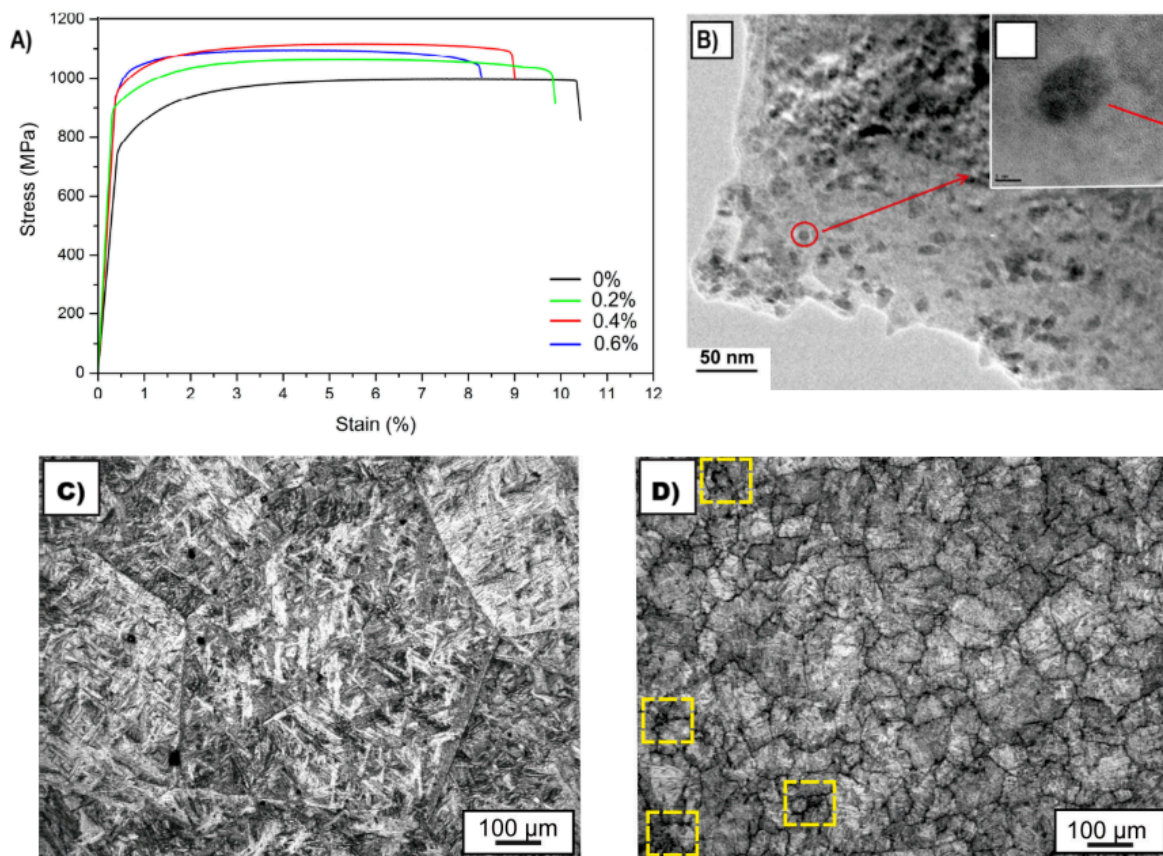
Por último, um estudo feito por Li et al. (2017) utilizou o processo de fabricação de fita por *melt overflow* com o objetivo de utilizá-la como um inoculante para a liga de Ti-6Al-4V (% peso), a qual passou posteriormente por um processo convencional de fundição. Primeiramente, foi feito um tarugo com a composição do eutético: Ti-8,3Si (% peso) utilizando titânio puro e silício como matéria-prima (Figura 18A). Em seguida, essa peça foi refundida e transformada em fita através do processo de *melt overflow* utilizando um forno com argônio (0,5 MPa) e fusão por plasma. Como a taxa de resfriamento para transformar o líquido em sólido é extremamente alta, ocorre momentaneamente um elevado super resfriamento que é responsável por gerar uma microestrutura refinada e, assim, partículas nanométricas de  $Ti_5Si_3$  (retidas de modo metaestável) em uma matriz de titânio com silício difundido (Figura 18B).



**Figura 18.** A) Diagrama de fases (Ti-Si) com ênfase na composição eutética Ti-8,3Si (% peso); B) micrografia (MEV) da fita produzida por *melt overflow* mostrando regiões A - partículas de  $Ti_5Si_3$  com tamanho de 70-90 nm e B - regiões da matriz de titânio com estrutura celular que está rica em Si. Adaptado de (LI et al., 2017).

Ao adicionar pequenos teores (0,2 a 0,6 peso%) dessa fita em uma liga de Ti-6Al-4V (% peso) a ser fundida por processo convencional, foi possível obter uma microestrutura com grãos beta primários refinados e fase alfa super refinada após a

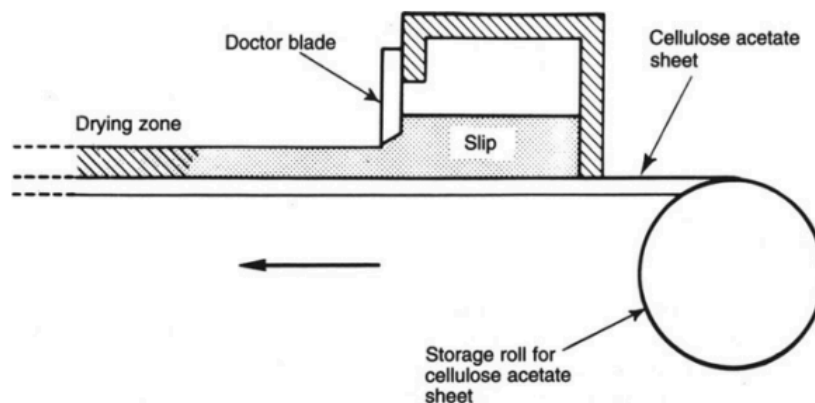
transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  (Figura 19C e 19D). Assim, elevando a resistência mecânica devido ao aumento do contorno de grão (região não cristalina) e da presença de partículas nanométricas distribuídas uniformemente pela microestrutura, o que dificultou a movimentação de linhas de discordâncias (Figura 19A). Conseqüentemente, houve um decréscimo na ductilidade (Figura 19A) devido ao aumento do caráter frágil introduzido pela presença de alguns intermetálicos nos contornos de grão e ao aumento da impureza e de defeitos (poros) promovida pela presença do intermetálico (Figura 19D).



**Figura 19.** Resultados para a liga Ti-6Al-4V (% peso) sobre a influência de diferentes teores % em massa de inoculante (fita  $Ti_5Si_3/Ti$ ): A) Curva tensão x deformação de engenharia (0%, 0,2%, 0,4% e 0,6% em peso de fita adicionada) ; B) micrografia (MET) mostrando o tamanho nanométrico do intermetálico responsável pelo refino microestrutural; C) micrografia com 0% de adição de inoculante - grãos  $\beta$  quase equiaxiais com fase  $\alpha$  transformada e com morfologia agulhada; D) micrografia com 0,6% de adição de inoculante - refino microestrutural tanto do grão primário de  $\beta$  quanto da fase  $\alpha$  transformada, e quadrados amarelos evidenciando formação de defeitos para esta composição. Adaptado de (LI et al., 2017).

### 2.2.3. Tape casting

O processo de fabricação de filmes por *tape casting* é tipicamente utilizado para materiais cerâmicos. Este processo foi desenvolvido na década de 1940 por Glenn N. Howatt durante a segunda guerra mundial em que se buscava fabricar materiais piezoelétricos (MISTLER, 1995). Os filmes produzidos têm como característica um longo comprimento nos eixos x e y (ordem de centímetros a metros) e possuem uma espessura dimensionalmente muito inferior quando comparada aos outros eixos (eixo z - ordem de centenas de micrômetros a alguns milímetros) (MISTLER, 1995). A Figura 20 ilustra o processo em que se utiliza um filme carregador móvel, normalmente polimérico, que arrasta uma quantidade de barbotina limitada pela altura do *doctor blade* (estacionário) (MISTLER, 1995). Então, se nota que o princípio do processamento é simples, assim, sendo a parte mais complexa a formulação da suspensão cerâmica.



**Figura 20.** Sistema de *tape casting* utilizando o *doctor blade* no modo estacionário e filme carregador móvel para a formação da fita (MISTLER, 1995).

A formulação típica da suspensão para este processo possui: i) solvente; ii) dispersante; iii) ligante; iv) plastificante; e v) a carga sólida. Toda a parte orgânica irá sair da fita na etapa de secagem e na de queima, restando apenas as partículas cerâmicas que então irão sinterizar.

O papel do solvente é de solubilizar e de dispersar todos os componentes orgânicos, bem como molhar o pó inorgânico (REN; LUO; ZHOU, 2018). Tipicamente, se utiliza misturas azeotrópicas de maneira que se pode controlar

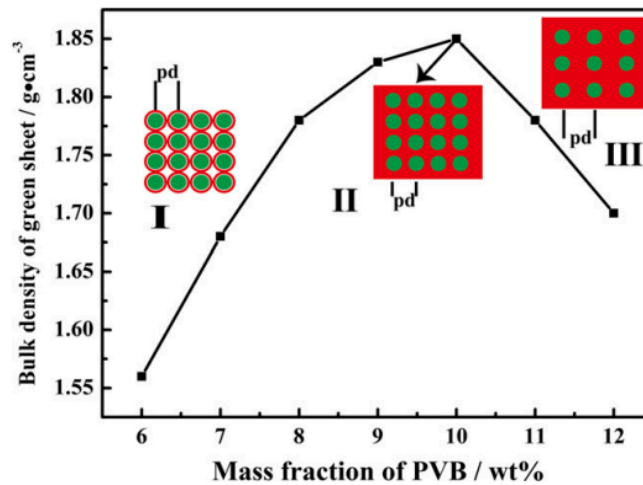
melhor a taxa de evaporação durante a etapa de secagem, assim, evitando ou minimizando defeitos como trincas (REN; LUO; ZHOU, 2018). As misturas azeotrópicas correspondem a combinações estequiométricas específicas entre solventes que se comportam como se fosse um líquido puro durante as transformações de fases (líquido → vapor), o que possibilita empregar combinações com menores pressões de vapor (secagem mais lenta) e ainda assim ocorrer em uma única temperatura. Um exemplo desse tipo de mistura é 68% em massa de etanol para 32% em massa de tolueno (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).

O dispersante atua na superfície das partículas cerâmicas de maneira a manter a estabilidade do pó através de repulsões causadas por efeitos eletrostáticos, estéricos ou ambos (REN; LUO; ZHOU, 2018). A repulsão eletrostática pode ser conseguida controlando o potencial superficial das partículas usando o dispersante e ajustando o valor do pH da solução (REN; LUO; ZHOU, 2018) Já o efeito estérico é causado por uma estabilização entrópica e/ou entálpica decorrente de cadeias orgânicas aderidas à superfície das partículas (REN; LUO; ZHOU, 2018). O seu uso é de importância significativa para formar uma suspensão estável e homogênea. Assim, possibilitando o aumento da quantidade de carga sólida e, conseqüentemente, reduzindo o volume de solvente, o que ajuda a acelerar o processo de secagem e a resultar em menor retração do filme (REN; LUO; ZHOU, 2018).

Para a fita formada pelo *tape casting* ter resistência mecânica suficiente para ser manuseada, deve-se utilizar ligantes (polímeros). Geralmente, é utilizado algum polímero vinílico, acrílico ou celulose (REN; LUO; ZHOU, 2018). Dentre os vinílicos, o PVB (polivinil butiral) é muito empregado pela sua habilidade de combinar com vários sistemas de solvente/carga cerâmica (REN; LUO; ZHOU, 2018).

A Figura 21 mostra como a porcentagem mássica de ligante afeta a densidade da fita de alumina à verde (não sinterizada). O que se nota é que até o ponto em que o polímero preenche os espaços vazios entre as partículas, se tem aumento progressivo na densidade da fita. Todavia, a partir do momento em que existe um excesso de polímero, ou seja, as partículas começam a se afastar, então inicia uma queda na densidade (BÖHNLEIN-MAUß et al., 1992). Dito isto, geralmente, se busca otimizar a quantidade de ligante na formulação de maneira a se chegar no ponto II mostrado no gráfico. Assim, garantindo a máxima densidade à

verde, o que contribui para haver menor chance de empenamento na peça após sinterização.

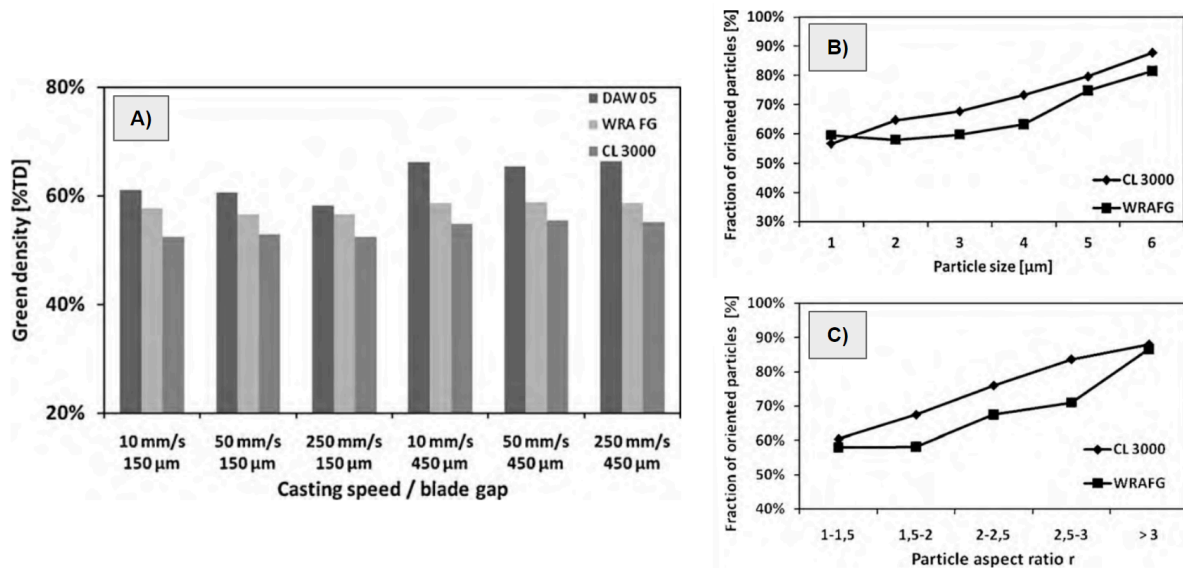


**Figura 21.** Variação da densidade da fita à verde de alumina em função da fração mássica de ligante (PVB) (REN; LUO; ZHOU, 2018).

O uso do ligante assegura a resistência mecânica, como comentado anteriormente. Mas é necessário o uso de plastificantes para reduzir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e, assim, formar uma fita maleável e flexível (REN; LUO; ZHOU, 2018). Os plastificantes são cadeias de menor massa molar que podem atuar dentro ou fora das cadeias do ligante. No primeiro caso, o plastificante altera as forças intermoleculares das cadeias do ligante; já no segundo caso, age como lubrificante (REN; LUO; ZHOU, 2018). O seu uso é essencial para reduzir a viscosidade e, deste modo, permitir o aumento de carga sólida na formulação da barbotina. A viscosidade afeta a espessura da fita formada, além dela também se pode modificar a espessura com a formação de camadas sobrepostas (DAUDT; HACKEMÜLLER; BRAM, 2019) bem como ajustar a altura do *doctor blade* (RAHAMAN; DUTTON; SEMIATIN, 2003).

O último reagente utilizado é o próprio pó (carga sólida). Nesse caso, existem algumas considerações importantes, as quais são mostradas a seguir para o caso de um pó cerâmico. A morfologia das partículas impacta diretamente na processabilidade e nas características da fita à verde formada. A Figura 22 traz a comparação entre três pós de alumina com tamanho similares, mas morfologias distintas: DAW 05 (esférico), WRA F6 (condição comercial), CL 3000 (placas) (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010). O que foi reportado é que, para uma

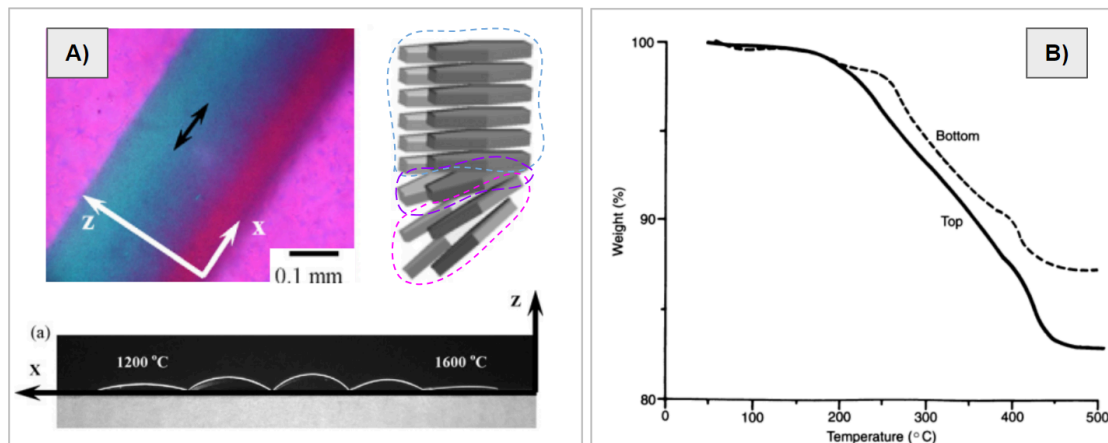
mesma porcentagem de carga sólida na formulação da barbotina, o uso do pó com formato esférico resulta em uma menor viscosidade e facilita o rearranjo das partículas, assim, causando uma maior retração da fita após a saída do solvente e, conseqüentemente, uma maior densidade à verde (22A) (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).



**Figura 22.** A) variação da densidade da fita à verde de alumina em função da espessura do *doctor blade* e da velocidade de varredura para diferentes morfologias de pó; e fração das partículas que estão orientada em função B) do tamanho do pó e da morfologia, C) da razão de aspecto. Adaptado de (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).

Ainda na Figura 22A, nota-se que a velocidade não altera a densidade da fita; todavia, a espessura escolhida para o *doctor blade* tem influência. Neste caso, a hipótese é que existe um maior espaço para as partículas se rearranjarem durante a evaporação do solvente quando se utiliza a maior espessura de 450 µm. Assim, permitindo o melhor empacotamento do pó e aumentando a densidade à verde (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010). Nas imagens 22B (Fração de partículas orientadas por tamanho de partícula) e 22C (Fração de partículas orientadas por razão de aspecto) é visto que a orientação das partículas é favorecida com o aumento do tamanho da partícula e da morfologia em placas (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010). Neste contexto, sabe-se que em razão do típico comportamento pseudoplástico dos polímeros sob fluxo cisalhante é esperado que haja um alinhamento tanto das cadeias poliméricas quanto das partículas cerâmicas (se não esféricas) (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010). E, portanto, um

comportamento anisotrópico do filme nos eixos x e y. Outro fator é que durante a etapa de secagem, o encolhimento fica totalmente restrito ao eixo z, da espessura; e o solvente, ao ter apenas uma direção de saída, tende a arrastar o ligante para o topo do filme. Assim, resultando em uma variação da concentração de carga sólida e de polímero ao longo do eixo z, outra anisotropia para a fita produzida (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).



**Figura 23.** A) Caracterização da anisotropia da fita por microscopia óptica com luz polarizada e consequências na sinterização (CHANTARAMEE; TANAKA; UEMATSU, 2008); B) análise de termogravimetria do topo e da base de uma fita produzida por *tape casting* (MISTLER, 1995).

A Figura 23 evidencia esses comportamentos anisotrópicos causados pelo processo de *tape casting*. Em 23A se tem a análise da transversal do filme por meio de luz polarizada em um microscópio óptico, em que é possível observar a orientação das partículas cerâmicas devido ao fluxo cisalhante mencionado acima. Mas não apenas ocorre esta orientação, como também pode haver uma variação da orientação da partícula ao longo do eixo z, como pode ser notado pela mudança das cores ao longo do plano ZX (CHANTARAMEE; TANAKA; UEMATSU, 2008). O desenho ao lado da micrografia apresenta um modelo de como o pó foi orientado devido ao fluxo induzido pelos parâmetros de processamento estudados. E como consequência, foi observado após a sinterização das peças o empenamento na direção do topo da fita (CHANTARAMEE; TANAKA; UEMATSU, 2008). A Figura 23B mostra resultados de termogravimetria (TG) de amostras retiradas do topo e da base, em que se percebe uma maior perda de material polimérico na superfície exposta ao ar durante a etapa de secagem (MISTLER, 1995). Ou seja, para este

caso estudado, confirmando o fluxo de ligante/plastificante para o topo durante a secagem da fita.

Por último, é de relevância comentar sobre o efeito da eliminação de ligante/plastificante durante a etapa de queima da fita. Neste caso, foi reportado na literatura que o comportamento é, inicialmente, similar ao do solvente em que ocorre a fusão/plastificação e o fluxo em direção ao topo da fita (FU; ROOSEN, 2014). Já a etapa seguinte de decomposição, ocorre de modo não uniforme em razão da variação de massa molar das cadeias e o acúmulo de material decomposto pode resultar em aumento da viscosidade da fase polimérica líquida ainda presente (FU; ROOSEN, 2014).

#### 2.2.3.1. Tape casting para titânio e suas ligas

Este tópico tem como objetivo apresentar cinco casos encontrados na literatura em que foram produzidos filmes de espessura variando entre 200 a 800  $\mu\text{m}$  para titânio e suas ligas pelo processo de *tape casting*. Segundo a literatura é possível produzir fitas com espessura variando entre 100 - 1000  $\mu\text{m}$  (HACKEMÜLLER et al., 2019); largura maiores do que 60 cm; e comprimento na ordem de metros (RAHAMAN; DUTTON; SEMIATIN, 2003).

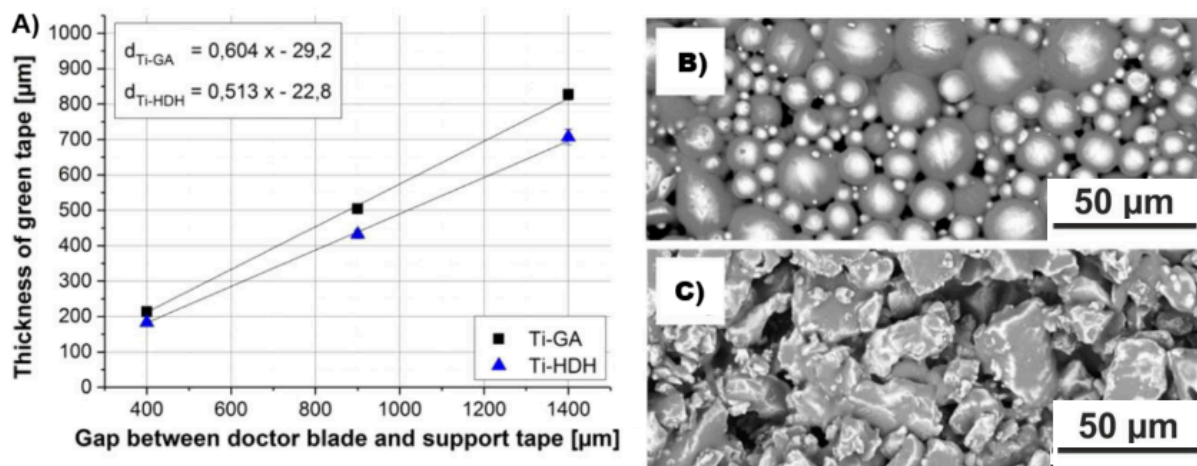
Antes de apresentar os estudos de caso, cabe mencionar que a matéria prima para o *tape casting* é um pó de titânio, o qual pode ser produzido por diferentes rotas de processamento. De modo geral, existem 3 tipos de processo de produção do pó metálico<sup>12</sup>: atomização, mecânico e químico (SABZI, 2019). Cada qual com suas características particulares de como produzir partículas micrométricas e distribuição de tamanho. No caso de rotas por atomização, tem-se a fusão do metal e posterior aplicação de gás inerte (VIGA e EIGA) ou de rotação para produzir partículas esféricas (PREP) (SABZI, 2019). Para processos mecânicos (HDH e GSD), a ideia central é utilizar etapas de trituração e moagem para reduzir as partículas em tamanhos desejados. Posteriormente, pode-se aplicar uma etapa de esferoidização à plasma para conseguir obter partículas esféricas

---

<sup>12</sup> VIGA: *vacuum induction gas atomisation*; EIGA: *electrode induction gas atomisation*; PREP: *plasma rotating electrode process*; HDH: *hydride-dehydride*; GSD: *granulation-sintering-deoxygenation*; TiRO™: *titanium research organisation process*.

(SABZI, 2019). E no caso de processos químicos, como o TiRO™, tem-se uma primeira etapa de reação química entre  $TiCl_4$  com  $Mg$  de modo a gerar Ti puro que deve ser, em seguida, separado do meio reacional (neste caso, as partículas apresentam pouca esfericidade comparativamente com os demais métodos) (DOBLIN; FREEMAN; RICHARDS, 2013).

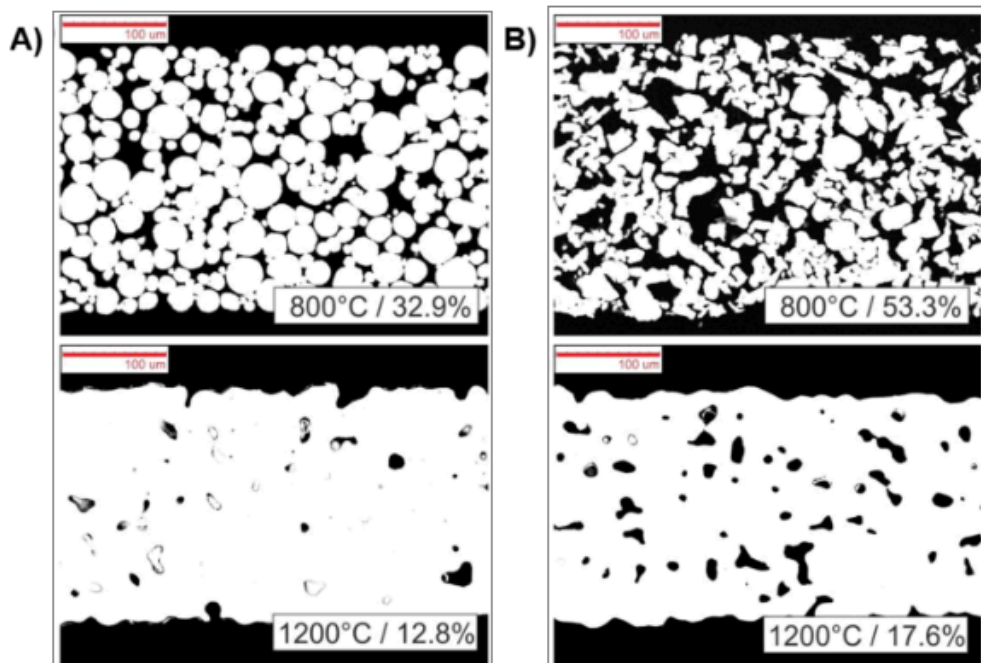
Em um estudo feito por Hackemüller et al. (2019) foram comparadas fitas de titânio c.p. produzidas a partir de dois tipos de pós distintos: atomizado a gás (esférico - Figura 24B) e hidrogenação-desidrogenação - HDH (morfologia irregular - Figura 24C). O preparo de ambas as barbotinas foi feito em etanol com adição de ligantes (Mowital, a base de PVB) e de plastificantes (PEG-400 e Solusolv). Pela morfologia irregular do pó HDH, a quantidade de carga sólida para esta barbotina foi consideravelmente reduzida (69,2% peso) comparado com a suspensão para partículas esféricas (83,8% peso). Foram produzidas fitas com diferentes espessuras (400 a 1400  $\mu m$ ) com velocidade de varredura de 250 mm/min. Após a evaporação do solvente, as mesmas apresentaram espessuras variando de 200 a 800  $\mu m$  (Figura 24A). O processo de queima (eliminação dos compostos orgânicos) foi feita em atmosfera de argônio a 500°C por 30 minutos; e a sinterização foi feita em vácuo por 2h em diferentes temperaturas (800, 900, 1000 e 1200°C).



**Figura 24.** A) Gráfico da espessura da fita à verde versus a altura do *doctor blade* - mostrando como a espessura da fita varia após o processo de evaporação do solvente e para os diferentes pós (atomizado à gás - GA; HDH); micrografia dos pós B) GA e C) HDH. Adaptado de (HACKEMÜLLER et al., 2019).

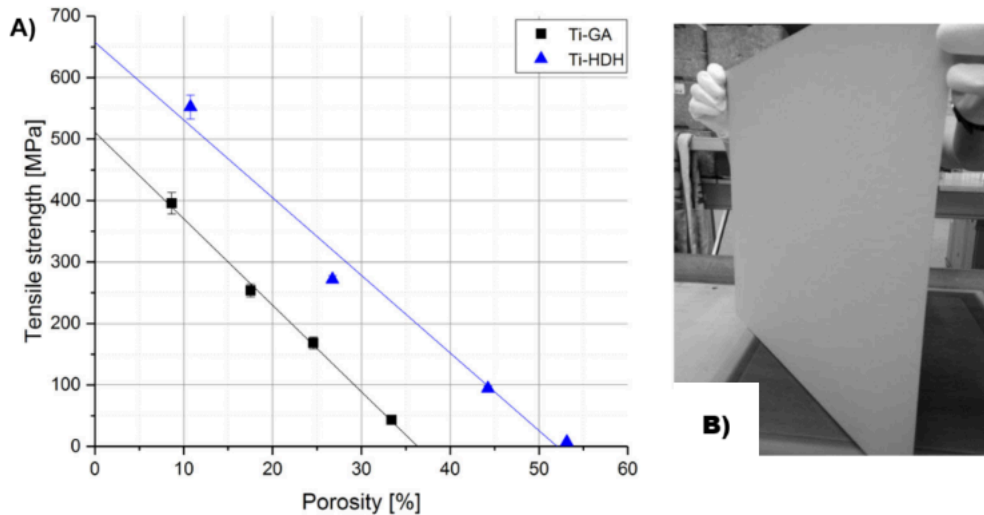
Em ambos os casos, observou-se que uma maior espessura da fita permitiu melhor empacotamento das partículas e, conseqüentemente, menor porosidade

após a sinterização. E que quanto maior a temperatura de sinterização, maior a densificação e, portanto, menos poros presentes na microestrutura (Figura 25A e 25B). Ainda, pode-se observar na Figura 25 que o grau de porosidade para as fitas de HDH foi maior em uma mesma condição experimental comparativamente com o pó atomizado. Isto porque além do pó HDH ter implicado em menor carga sólida na barbotina, também apresentou um empacotamento menos eficiente do que o esférico (HACKEMÜLLER et al., 2019).



**Figura 25.** Micrografias (MEV) de fitas sinterizadas em duas temperaturas distintas (800 e 1200°C) para A) pó atomizado (GA), e B) pó obtido por rota mecânica (HDH). Adaptado de (HACKEMÜLLER et al., 2019).

Apesar das fitas de HDH terem apresentado maior porosidade, a resistência mecânica foi superior às das fitas produzidas pelo pó esférico (Figura 26A), isto está relacionado com os valores de resistência intrínseca de cada material. Isto é, ainda que sejam pós de titânio c.p., o HDH seria o equivalente ao *grade 4* (LRT: 658 MPa), enquanto o atomizado seria o equivalente ao *grade 2* (LRT: 485 MPa). Como discutido no tópico (2.1.2.), a pureza do grade influencia significativamente nas propriedades mecânicas. A Figura 26B mostra uma fita com espessura de 250 µm (470 x 470 mm<sup>2</sup>) após sinterizada.

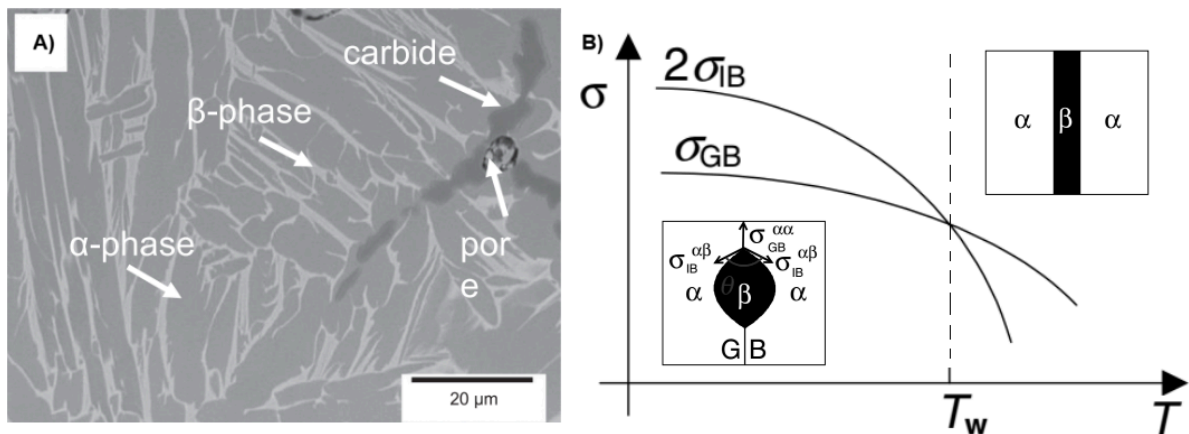


**Figura 26.** A) Gráfico de resistência à tração *versus* porosidade para fitas produzidas por *tape casting* utilizando pó atomizado (GA) e pó obtido por rota mecânica (HDH); B) fita após sinterizada com espessura de 250  $\mu\text{m}$  ( $470 \times 470 \text{ mm}^2$ ). Adaptado de (HACKEMÜLLER et al., 2019).

De modo geral, os estudos buscam compreender mais sobre a relação entre grau de porosidade após a sinterização em função da temperatura. E nem sempre é explorado de maneira detalhada a respeito da microestrutura formada. Todavia, em um estudo realizado por Daudt, Hackemüller e Bram (2019) foi explorada a formação microestrutural de um fita da liga Ti-10Nb (% peso). Primeiramente, foi preparada a barbotina composta por uma suspensão de pós micrométricos de titânio puro (atomizado) e de nióbio acicular em meio a etanol com adição de ligantes (Mowital, a base de PVB) e de plastificantes (não especificado). Em seguida foi preparada uma fita de espessura (úmida) de 400  $\mu\text{m}$  com velocidade de 250 mm/min. As etapas seguintes consistiram em corte da fita, queima da carga orgânica em atmosfera de argônio e sinterização a vácuo por 3h em diferentes temperaturas de estudo (1000°C, 1100°C, 1200°C e 1300°C).

Para as temperaturas de 1000 e 1100°C, o nióbio não se difundiu completamente durante a sinterização, assim, sendo detectados picos de difração no DRX; além disso houve maior formação de poros e menor redução na espessura. Já para 1200 e 1300°C, ocorreu difusão completa de Nb e transformação parcial do pó de titânio puro ( $\alpha$ ) em fase  $\beta$ . Essa transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  no estado sólido resultou em uma morfologia peculiar como mostra a Figura 27A. Além disto, também é mostrado na microestrutura a formação de carbetos devido possivelmente a eliminação incompleta dos componentes orgânicos

durante a queima em uma atmosfera inerte e não oxidante.



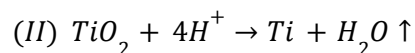
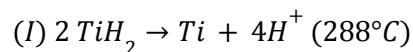
**Figura 27.** A) Micrografia (MEV/BSE) da fita de uma liga  $\alpha + \beta$ : Ti-10Nb (% peso) produzida por *tape casting* e sinterizada por 3h à 1200°C - fase  $\beta$  (cinza claro) molhando a fase  $\alpha$  (cinza médio), com presença de porosidade (indicada) e de carbeto (cinza escuro) (DAUDT; HACKEMÜLLER; BRAM, 2019). B) Gráfico de energia de contorno (de grão - GB ou de interfase - IB) em função da temperatura, com  $T_w$  - temperatura de molhamento. Adaptado de (LÓPEZ; MITTEMEIJER; STRAUMAL, 2004).

Segundo Daudt, Hackemüller e Bram (2019), essa morfologia diferente que foi apresentada na Figura 27A ocorre devido ao fenômeno chamado por *grain boundary wetting phase transition by second solid phase*. Os autores responsáveis por esta descoberta - (LÓPEZ; MITTEMEIJER; STRAUMAL, 2004) - discutem sobre como as mudanças nas energias do contorno de interfase ( $\sigma_{IB}^{\alpha\beta}$ ) e entre grãos da fase  $\alpha$  ( $\sigma_{GB}^{\alpha\alpha}$ ), em função da temperatura, podem afetar a morfologia da fase  $\beta$  formada.

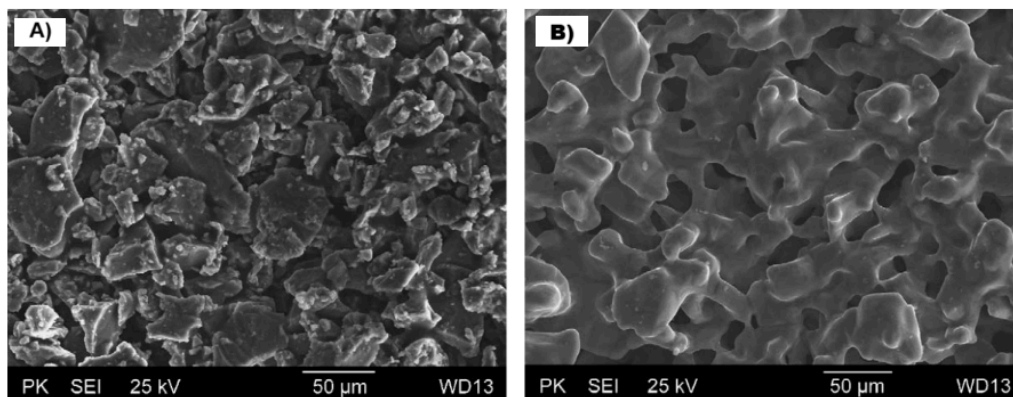
Neste cenário, o que se observou foi que quando  $\sigma_{IB}^{\alpha\beta}$  (energia superficial entre  $\alpha$  e  $\beta$ )  $>$   $\sigma_{GB}^{\alpha\alpha}$  (energia superficial entre grãos  $\alpha$  com orientações distintas), a tendência é de que a fase  $\beta$  se forme como partículas isoladas no contorno de grão de  $\alpha$ . No caso em que ocorre inversão da relação entre estas energias superficiais, isto é, quando  $\sigma_{IB}^{\alpha\beta} < \sigma_{GB}^{\alpha\alpha}$ , há a tendência de que a fase  $\beta$  sólida “molhe” os contornos da fase  $\alpha$ . Isso ocorre quando se atinge uma temperatura específica chamada de *wetting temperature* ( $T_w$ ) (Figura 27B). Portanto, o que o trabalho de Daudt, Hackemüller e Bram (2019) sugere é que a energia superficial entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  é

menor do que entre os grãos da fase  $\alpha$  para as temperaturas de sinterização estudadas. Assim, formando essa microestrutura em que a fase beta parece molhar e envolver os grãos de alfa. Cabe mencionar que para um material policristalino e, portanto, com grãos da mesma fase com diferentes orientações entre si, haverá um intervalo de  $T_w$ , pois cada par de grão  $\alpha$  poderá assumir diferentes valores de  $\sigma_{GB}^{\alpha\alpha}$  (LÓPEZ; MITTEMEIJER; STRAUMAL, 2004).

Em um outro estudo, foi discutido um possível procedimento de sinterização para reduzir a contaminação por oxigênio. Nesse estudo feito por Rak e Walter (2006), o objetivo foi sinterizar uma fita porosa de titânio (sem menção a composição) utilizando hidreto de titânio como aditivo (0,15% peso) e sinterização à vácuo ( $10^{-6}$  Hg). O conceito por trás desse procedimento é que o hidreto se decompõe em baixa temperatura ( $288^\circ\text{C}$ ) e forma o titânio metálico e hidrogênio livre para reagir com o óxido de titânio, que em seguida forma vapor de água e mais titânio metálico.



Por estar em uma atmosfera com vácuo, é possível eliminar essa água produzida e, assim, teoricamente, obter uma peça livre de oxigênio. A sinterização ocorreu em uma temperatura próxima a  $1000^\circ\text{C}$  com um patamar de 1h e foram produzidas fitas com 36,2% de porosidade e  $370 \mu\text{m}$  de espessura. A Figura 28 mostra duas micrografias da superfície de topo da fita antes (28A) e depois de sinterizada (28B).

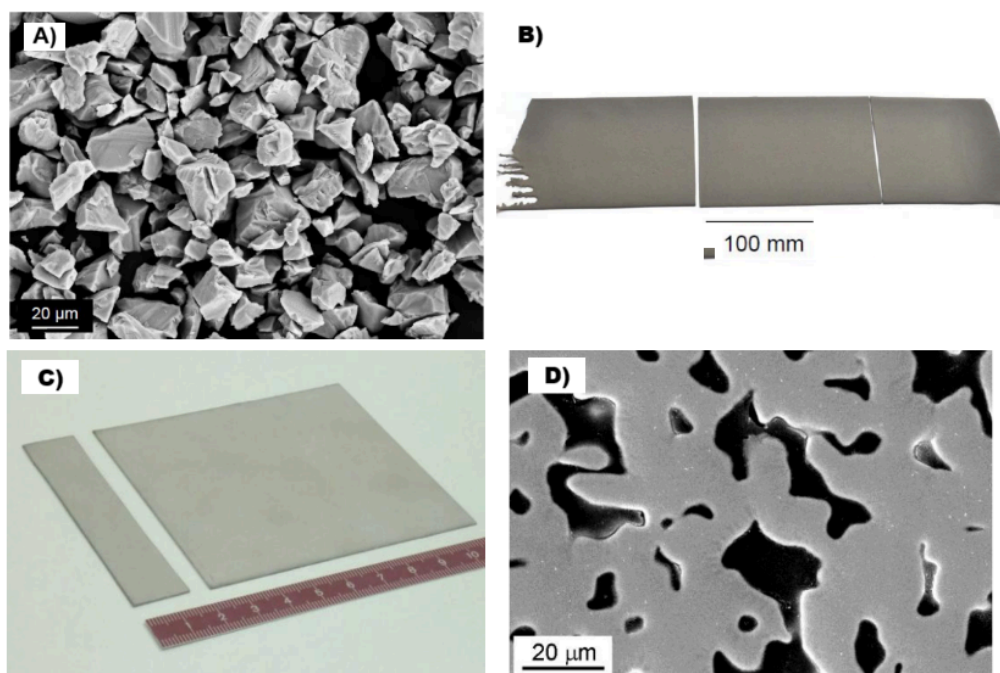


**Figura 28.** Microestrutura da superfície de topo da fita A) antes de sinterizar e B) após sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  por 1h em atmosfera evacuada e com adição de hidreto de titânio. Adaptado de (RAK; WALTER, 2006).

Segundo este estudo, foi possível obter uma fita com baixa contaminação de oxigênio e baixa concentração de carbono residual uma vez que este procedimento permitiu a formação de produtos gasosos que foram eliminados com o vácuo. Todavia, não foram mostrados resultados comprobatórios por análises químicas. Ainda assim, a ideia do estudo é de relevância, pois se utilizou de um procedimento alternativo para eliminar oxigênio intersticial através de um processo de redução química promovido pela decomposição do hidreto de titânio em baixas temperaturas. A eliminação deste elemento permitiu reduzir a temperatura necessária para ocorrer a sinterização, uma vez que foi possível eliminar a fina película de óxido que estava nas superfícies do pó de titânio antes de iniciar a etapa de empescoamento e de densificação (RAK; WALTER, 2006).

De forma similar ao caso anterior, Bidaux et al. (2024) também utilizaram hidreto de titânio. Mas neste caso, o hidreto correspondeu a toda fonte de titânio para produzir a fita sinterizada. Isto é, não foi utilizada como aditivo, mas sim como matéria-prima principal e única. Neste estudo, a barbotina consistiu de uma mistura de hidreto de titânio em butanona (MEK) com adição de ligante (copolímero de etilmetacrilato, EMC) e de plastificante (ftalato de dibutila, DBP). A escolha por um ligante acrílico foi justificada por ser um composto orgânico capaz de ser eliminado em atmosfera sem oxigênio e deixar pouco carbono residual. Após a formação das fitas e da secagem (evaporação do solvente), as mesmas foram cortadas e sinterizadas em atmosfera de argônio com um primeiro patamar em 500°C (1h) - desidrogenação do hidreto de titânio; e um segundo patamar em 1000°C (1h) - sinterização parcial das partículas de titânio metálico e formação de uma peça com porosidade de 25%. Após a sinterização, foi feita uma análise química (LECO TCH 600 *analyser*) em que se notou eliminação incompleta de hidrogênio, com um resíduo de aproximadamente  $0,101 \pm 0,004$  % peso.

A Figura 29 mostra a fita à verde (antes de sinterizar), após a sinterização (espessura  $\sim 740 \mu m$ ) e uma micrografia mostrando a seção transversal da mesma. A fita sinterizada apresentou baixa resistência mecânica (150 a 320 MPa) e pouca ductilidade (1%) da fita.

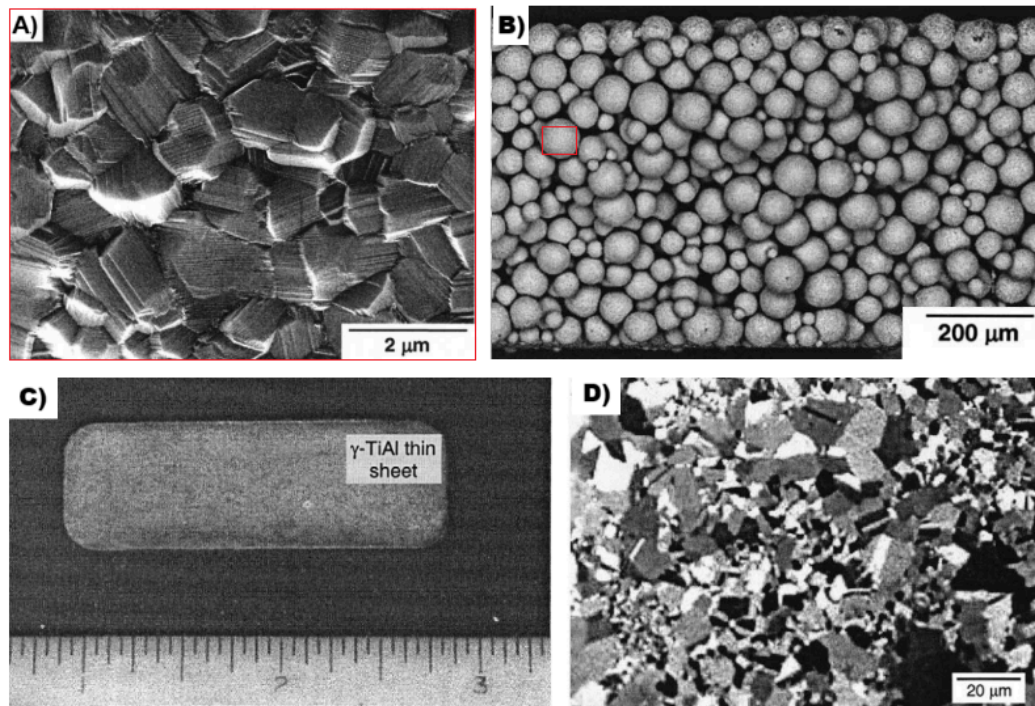


**Figura 29.** A) pós de hidreto de titânio (matéria-prima); B) fita à verde - após a etapa de secagem (evaporação de solvente); C) fita sinterizada em 1000°C (fluxo de argônio) por 1h; D) micrografia (MEV) mostrando estrutura porosa formada (25% vol.). Adaptado de (BIDAUX et al., 2024).

Além do uso da temperatura e do tempo de sinterização, existe outro modo de reduzir a porosidade resultante do processo de evaporação do solvente e da queima dos aditivos orgânicos que é através da sinterização com pressão. Por fim, será apresentado um estudo feito por Rahaman, Dutton e Semiatin (2003), no qual foi produzida uma fita densa de  $\gamma$ -TiAl (Ti-49.2Al-2.6Nb-0.3Ta, % at.) utilizando uma combinação de *tape casting* com a técnica de *hot isostatic pressing* (HIP).

Primeiramente foi produzida a barbotina utilizando pó atomizado ( $< 90 \mu\text{m}$ ) de  $\gamma$ -TiAl em meio a butanona (MEK) com adição de ligante acrílico (resina B-72) e de plastificante (ftalato de dibutila, DBP). Essa seleção de aditivos orgânicos e de solvente foi similar à utilizada no estudo mencionado anteriormente e também foi escolhido pela justificativa de possibilitar a queima dos aditivos orgânicos em atmosfera não oxidante deixando baixo teor de carbono residual na fita. A confirmação foi feita através de análises por termogravimetria (TG) que mostraram eliminação de 98% peso do ligante e do plastificante em atmosfera com fluxo de argônio em temperatura de 500°C. Como o teor desse aditivo já é baixo (1,8% peso), o resíduo de carbono será menor do que 0,04% peso. Este valor residual foi confirmado posteriormente na fita sinterizada utilizando técnicas de análise química

(0,035 ± 0,005 % peso; LECO *analyser*).



**Figura 30.** A) micrografia (MEV) da superfície das partículas de  $\gamma$ -TiAl utilizadas como carga sólida para a produção de fitas por *tape casting* - quadrado vermelho em destaque em B; B) micrografia (MEV) da seção transversal da fita após a queima de aditivos orgânicos - apenas pó metálico empacotado (35% vol. porosidade); C) Fita após o processo de sinterização e de compactação por HIP; D) micrografia da microestrutura resultante após HIP - estrutura duplex com grãos finos e grossos. Adaptado de (RAHAMAN; DUTTON; SEMIATIN, 2003).

A fita foi feita utilizando a altura do *doctor blade* de 900  $\mu\text{m}$  com uma velocidade de varredura de 37,5 cm/min. Após a evaporação do solvente, a espessura foi para 600  $\mu\text{m}$ . A etapa seguinte de queima dos aditivos orgânicos foi feita diretamente no compartimento do HIP e, em sequência, foi feita a sinterização em vácuo a 1100°C por 15 minutos utilizando uma pressão de 130 MPa. Com isto, foi possível gerar uma microestrutura duplex, com grãos refinados e grosseiros, e sem porosidade aparente (Figura 30D). Antes da aplicação da sinterização da fita por HIP, a mesma apresentou uma porosidade de 35% (Figura 30B) com uma distribuição homogênea das partículas do pó metálico em toda a espessura. As Figuras 30A e 30C mostram, respectivamente, uma micrografia com amplificação da superfície das partículas de  $\gamma$ -TiAl e a fita após o procedimento de HIP. O tamanho limitado da fita produzida foi devido ao tamanho do compartimento do equipamento de prensagem isostática à quente.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Por se tratar de um trabalho baseado em revisão e análise da literatura, a metodologia consistiu em basicamente:

1. Leitura de artigos; sendo a pesquisa centrada no *Google Scholar* (classificação por relevância e qualquer tipo de arquivo - artigo, relatórios ou patentes). Uso de palavras chaves para encontrar materiais correspondentes aos temas a serem estudados, por exemplo: "*titanium foil by metal rolling*"; "*titanium melt spinning*"; "*tape casting titanium alloys*".
2. Escrita e apresentação de características gerais dos processamentos (revisão bibliográfica), e apresentação de aspectos particulares para titânio e suas ligas (revisão bibliográfica);
3. Levantamento de correlação entre: aplicações, materiais e processamentos, a partir dos artigos de revisão;
  - a. Objetivo - verificar a existência de concorrência entre os diferentes processamentos para aplicações e tipos de ligas de titânio empregadas em cada caso.
4. Comparação e análise crítica entre os processamentos para a produção de fitas micrométricas de titânio ou de ligas de titânio com base nos dados levantados;
5. Levantamento e discussão de informações complementares utilizando o *software* GRANTA EduPack 2020 (*Level 3* com seleção personalizada do banco de dados de titânio e ligas de titânio) sobre: propriedades - através de Mapas de Ashby - e aspecto econômico dos processamentos - *Economic batch size*.

### 4. DISCUSSÃO - ANÁLISE CRÍTICA

No tópico de revisão bibliográfica foram apresentadas possibilidades de diferentes rotas de processamento visando se obter um mesmo produto: fita de liga de titânio com espessura micrométrica. O objetivo da revisão foi mostrar que existe

a possibilidade de se produzir estas fitas feitas de titânio ou de ligas de titânio por rotas diversas e a eventual possibilidade de trocar uma rota de processamento por outra. Além disto, também se teve por objetivo compreender e mapear as relações entre os processamentos das ligas estudadas com as aplicações mencionadas nos artigos de revisão. A Tabela 2 compila alguns dados julgados pertinentes para auxiliar nesta discussão.

Primeiramente, o que se observa é que, à princípio, existe uma boa correlação entre as faixas de espessuras alcançadas: i) laminação: 100 a 1600  $\mu\text{m}$ ; *melt overflow*: 160 a 930  $\mu\text{m}$ ; e *tape casting*: 230 a 740  $\mu\text{m}$ ; e entre os materiais utilizados: Ti c.p., ligas  $\alpha + \beta$  e ligas com alto teor de alumínio. Ou seja, aparentemente, seria possível produzir fitas de uma mesma liga de titânio utilizando estes três diferentes processamentos e com níveis de espessura igualmente alcançados. Cabe ressaltar que para o processamento por *melt overflow*, tipicamente, foram empregadas etapas posteriores de laminação. Mas ainda assim, as faixas de espessuras alcançadas após a fita resfriada são equivalentes às espessuras obtidas por laminação e por *tape casting*. Estas etapas adicionais de laminação, geralmente, ocorrem para que haja melhoria no acabamento superficial e redução na variabilidade de espessura entre as fitas produzidas.

Como visto nos tópicos de descrição dos processamentos (2.2.1; 2.2.2 e 2.2.3), os parâmetros de processo influenciam diretamente na espessura alcançada em cada um dos casos. Para i) laminação - tendência de redução da espessura: raio do laminador ( $\downarrow r$  > permite que haja maior redução), número de passes ( $\uparrow n^\circ$ ); e força aplicada ( $\uparrow P$ , desde que o material permita); ii) *melt overflow* - tendência de redução da espessura: velocidade da roda de resfriamento ( $\uparrow v_{\text{roda cobre}}^{\rightarrow}$ ), viscosidade do fundido ( $\uparrow \mu$ ); e tensão superficial ( $\downarrow \sigma$ ); iii) *tape casting* - tendência de redução da espessura: altura do *doctor blade* ( $\downarrow h$ ); e viscosidade da suspensão ( $\downarrow \eta$ ). Então vários parâmetros em cada processamento podem ser alterados de maneira a se chegar em espessuras equivalentes quando comparados entre si. Foi visto, utilizando apenas os artigos de revisão apresentados, uma janela de equivalência de espessura variando entre 230 a 740  $\mu\text{m}$  para estes três processamentos.

Tabela 1 2. Informações gerais retiradas dos artigos de revisão sobre titânio e suas ligas dos três diferentes processos: laminação, melt overflow e tape casting.

Sector de uso / Aplicação	Material	Processamento	Fases após processamento	Espessura (µm)	Característica microestrutural	Referência
Biomédico; Energético	Ti c.p.	Laminação Q/F + RC	α	500	Bimodal (~21 µm e ~0,8 µm) com alta densidade de maclas de deformação	Liu et al. (2024)
N.E.	Ti-6Al-4V (% p.)	Laminação F + RC	α + β	100	Grãos micrométricos (< 25 µm) e quase equiaxiais	Jha et al. (1991)
Aeronáutico; Automotivo	Ti-48Al-2Cr-2Nb (% at.)	Laminação P/F	n.i.	> 1600	Microestrutura com lamelas de comprimento < 300 µm e espessura < 20 µm)	DUZ, V. et al.(2005)
Aeroespacial / HCS	Ti-6Al-4V (% p.)	Laminação E/Q	α + β	110 - 180	Morfologia de Widmantäten (agulhas com comprimento < 40 µm)	Wittenauer e Walsler (1990)
Aeroespacial / HCS	Ti-6Al-4V (% p.) Ti-14Al-21Nb (% p.)	MOF + LF	martensita + α n.i.	160 - 930 <sup>2</sup>	Grãos colunas ~300 µm (MOF) >> Quebra da estrutura colunar (LF); grãos ripados	Gaspar et al. (1989)
N.E.	Ti-1.29Al-0.93V (% p.)	MOF + LF + RZ + LF	martensita + α	50 <sup>3</sup>	n.i.	Weaver e Garmestani (1998)
Energia renovável / PTLs	Ti c.p.	Tape casting + Sinterização	n.i.	230 - 550	Sem identificação microestrutural. Análise de porosidade (54 a 10% vol.)	Hackemüller et al. (2019)
Aeroespacial; Biomédico; Energético	Ti-10Nb (% p.)	Tape casting + Sinterização	α + β + carbeto	350	Microestrutura refinada (< 20 µm) com β molhando α (GBWPT) e baixa porosidade residual (~1,5% vol.)	Daudt, Hackemüller e Bram (2019)
Biomédico; Energético	TiH	Tape casting + Sinterização	n.i.	740	Grãos micrométricos (< 50µm) e porosidade residual de ~25% vol.	Bidaux et al. (2024)
Aeroespacial / HTMs	Ti-49.2Al-2.6Nb-0.3Ta (% at.)	Tape casting + HIP	γ (TiAl)	300 - 400	Microestrutura monofásica, duplex (grãos < 20 µm) e sem porosidade aparentemente	Rahaman, Dutton e Semiatin (2003)

<sup>1</sup> **ABREVIACÕES** - N.E.: não especificado; n.i.: não informado; % p.: % peso; % at.: % atômico; Q/F: laminação à quente e à frio; RC: tratamento térmico de recristalização; F: laminação à frio; P/F: laminação direta do pó e laminação à frio; E/Q: laminação por encapsulamento e à quente; HCS: honeycomb structures; MOF + LF: melt overflow e laminação à frio; MOF + LF + RZ: melt overflow, laminação à frio e recozimento; PTLs: porous transport layers; GBWPT: grain boundary wetting phase transition by second solid phase; HTMs: high temperature materials; HIP: hot isostatic pressing.

<sup>2</sup> Espessuras sem laminar; <sup>3</sup> Espessura após etapas de laminação - antes de laminar: ~400µm.

Além disso, a largura e o comprimento da fita também podem ser similares entre os três processos. Para a laminação, a restrição fica na largura dos rolos de laminação, no número de passes e no volume do tarugo a ser deformado. Para o *melt overflow*, fica dependente do comprimento do rolo giratório de resfriamento e do volume inicial de metal fundido. E para o *tape casting*, os fatores determinantes são a largura da superfície do equipamento, que vai receber a barbotina espalhada, e o volume de suspensão preparada. Basicamente, largura e comprimento relacionados a cada um dos processamentos vão depender do volume de material e da geometria do equipamento. Assim, sendo possível produzir fitas com larguras na ordem de dezenas de centímetros e comprimentos na ordem de metros.

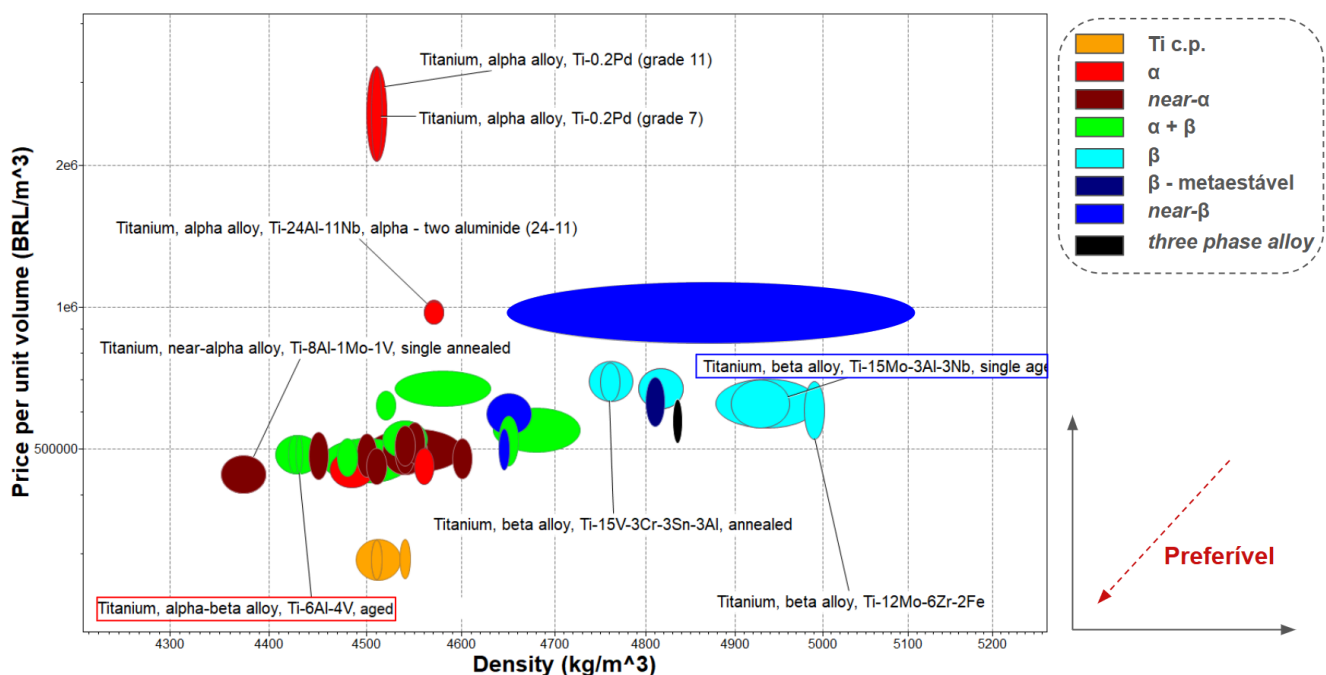
Esta análise até o momento foi, estritamente, feita observando a equivalência de geometria entre as fitas. Todavia, para que seja possível trocar uma rota de processamento por outra é necessário também observar a microestrutura resultante e a aplicação que foi visada em cada estudo. A Tabela 2 também traz essas informações. Nesta parte, uma crítica pode ser feita. Pouco é mencionado sobre aplicações que sejam específicas e, em muitos dos casos, não se tem um estudo detalhado das microestruturas obtidas após o processamento e tão pouco de medidas de propriedades mecânicas ou de outras propriedades pertinentes. Assim, dificultando a comparação entre os três processamentos. Quando há informação associada à caracterização microestrutural, geralmente, ela fica limitada à microscopia eletrônica de varredura no modo SE (elétrons secundários) e, ainda assim, não se tem uma discussão mais aprofundada sobre a formação/características em função dos parâmetros de processamento.

Na Tabela 2, parte dos valores informados sobre tamanho de grão foram uma estimativa realizada neste trabalho analisando as micrografias mostradas nos artigos. E, a respeito da aplicação, na maioria dos casos existe menção sobre um setor industrial sem especificação de uma aplicação dentro deste setor. Em alguns casos, foi indicado um uso um pouco mais direcionado como: HCS: *honeycomb structure*, PTLs: *porous transport layers* e HTMs: *high temperature materials*. Com exceção do PTLs, os outros dois mencionados ainda abrangem uma gama de aplicações.

De modo geral, é possível produzir fitas de ligas de titânio com espessura micrométrica para aplicações no setor aeroespacial, utilizando os três tipos de processamento citados. A Tabela 2 mostra que, nessas aplicações, predominam

ligas com alto teor de alumínio, ligas  $\alpha$  ou ligas do tipo  $\alpha + \beta$ . Diante disso, e com o objetivo de compreender melhor a ausência de ligas  $\beta$  nesse setor - em aplicações que exigem materiais com baixa densidade e boas propriedades mecânicas em altas temperaturas -, serão apresentados quatro mapas de Ashby, gerados com o software GRANTA EduPack 2020 (Level 3).

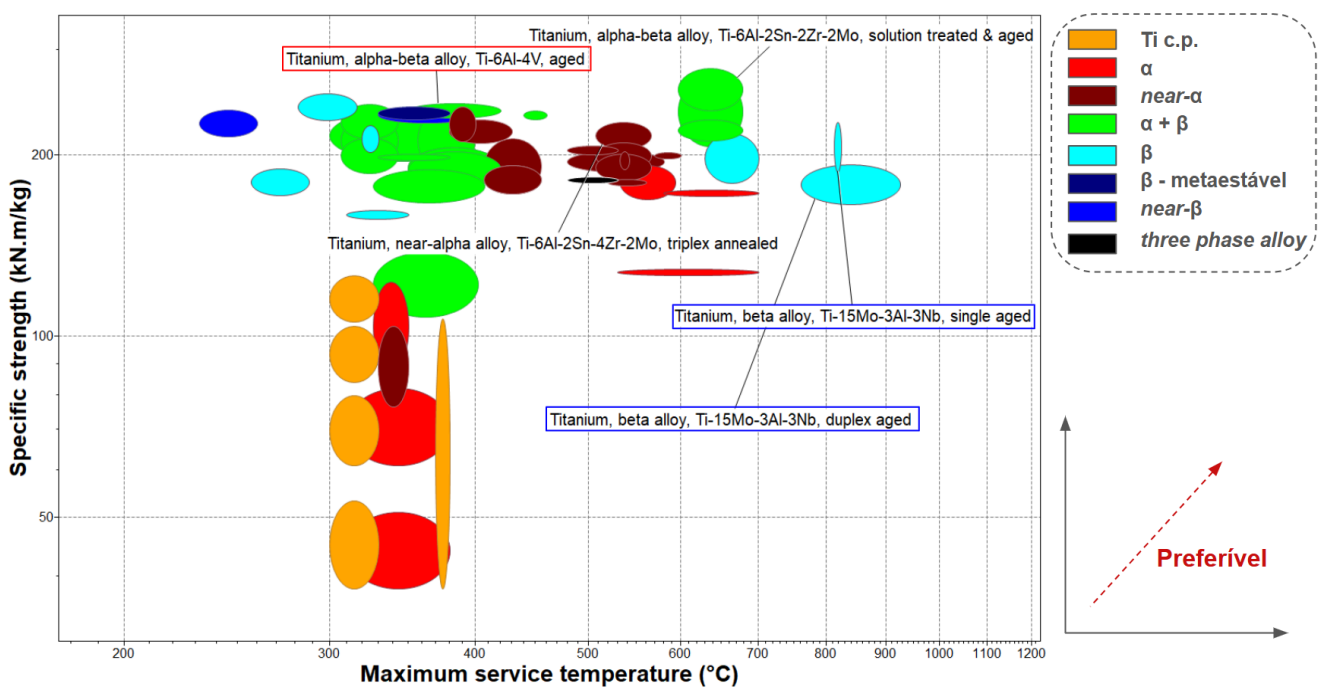
Neste primeiro mapa de Ashby: preço em função da densidade (Figura 31), se nota que de forma geral as ligas beta-metaestável e beta costumam ser mais densas e mais caras que as demais. Isso porque alguns elementos beta estabilizadores são mais pesados do que o titânio (Fe, Mo, Nb, Zr -  $\rho > 4.5 \text{ g/cm}^3$ ) e alguns são caros (como o Nb). Mesmo que ligas alfa possam ter a adição de elementos densos (Mo, V), a presença do alumínio tende a reduzir a densidade final da liga. Para aplicações aeroespaciais, normalmente, o preço não é tão relevante porque a questão da segurança têm maior significância. Comparativamente, as ligas  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  tendem a ter um custo por volume menor do que as ligas do tipo  $\beta$ , com exceção das ligas  $\alpha$  que apresentam paládio.



**Figura 31.** Mapa de Ashby: preço/volume (BRL/m<sup>3</sup>) por densidade (g/cm<sup>3</sup>) (GRANTA EduPack © 2020) - Eixos com escala logarítmica. À direita: legenda de cores para identificação dos diferentes tipos de ligas de titânio e um gráfico identificando qual o sentido para as ligas preferíveis.

O segundo mapa de Ashby mostra a resistência mecânica específica (resistência/densidade) pela máxima temperatura em serviço (Figura 32). Segundo

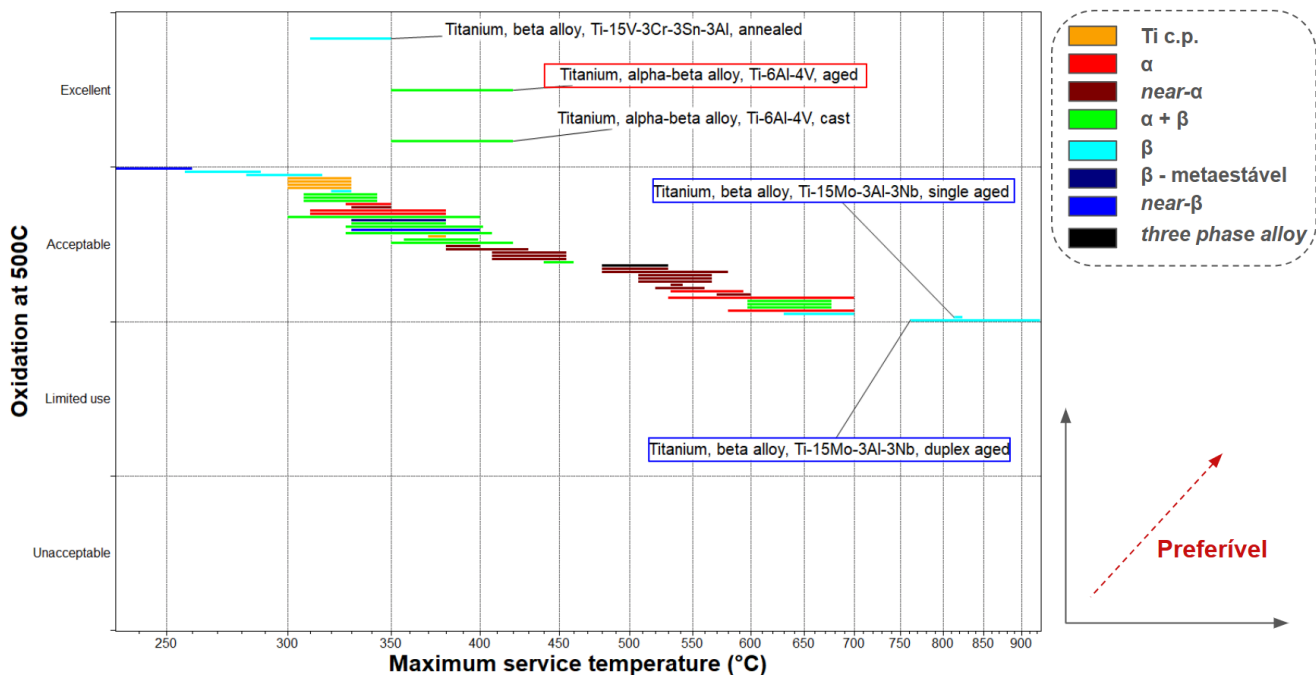
a definição do *software*, esta condição crítica significa que o material pode ser usado em até uma temperatura máxima sem que ocorram quedas significativas de algumas propriedades, como resistência à oxidação e à fluência, por um longo período de uso. Neste cenário, geralmente, a literatura indica ligas alfa ou alfa-beta, porém uma liga beta ganha destaque. A liga  $\beta$  Ti-15Mo-3Al-3Nb (% peso) envelhecida (retângulos azuis) apresenta o maior intervalo de temperatura máxima em serviço (~760 a 950°C) e com uma resistência específica comparável às demais ( $\alpha$ : vermelho; *near* -  $\alpha$ : bordô;  $\alpha$  +  $\beta$ : verde). Ou seja, ainda que tenha uma densidade maior do que as outras (Figura 31), a resistência específica se manteve elevada e próximo a 200 kN.m/kg. Cabe mencionar que a liga típica utilizada, Ti-6Al-4V (% peso) envelhecida (retângulo vermelho), tem maior resistência mecânica específica, todavia um intervalo de temperatura máxima em serviço consideravelmente menor (< 430°C).



**Figura 32.** Mapa de Ashby: resistência específica (kN.m/kg) por máxima temperatura de serviço (°C) (GRANTA EduPack © 2020) - Eixos com escala logarítmica. À direita: legenda de cores para identificação dos diferentes tipos de ligas de titânio e um gráfico identificando qual o sentido para as ligas preferíveis.

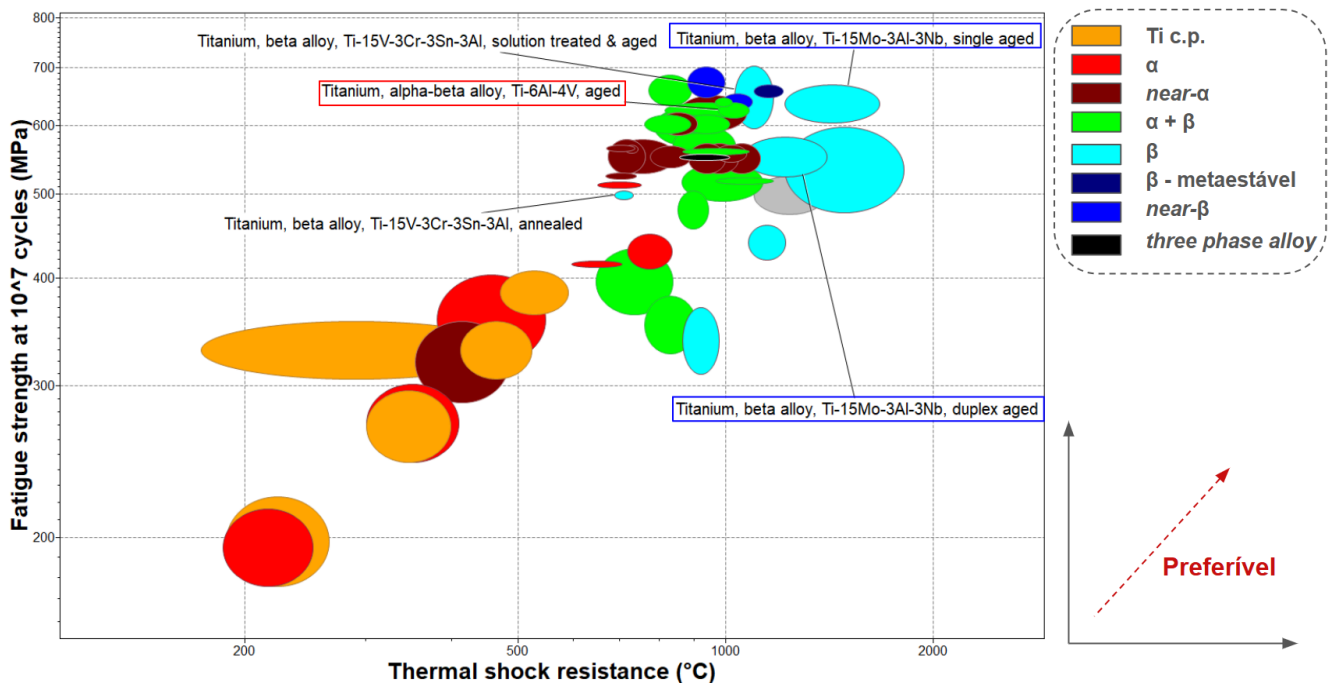
No terceiro mapa de oxidação à 500°C por máxima temperatura em serviço (°C) (Figura 33), esta liga  $\beta$  Ti-15Mo-3Al-3Nb (% peso) envelhecida (retângulos azuis) se apresenta no início do aceitável e no fim do uso limite. De acordo com a

definição do GRANTA, isto indica que seria necessário a adição de proteções extras para suportar a oxidação em 500°C. De certo modo, parece contradizer a temperatura máxima em serviço apresentada no mapa de Ashby anterior. Ainda assim, teoricamente, parece ser uma boa candidata para aplicações similares às ligas estudadas nos tópicos de revisão utilizando os três processamentos. A Ti-6Al-4V (% peso) (retângulo vermelho) tem uma excelente resistência à oxidação em 500°C, como indicado graficamente.



**Figura 33.** Mapa de Ashby: resistência à oxidação em 500°C por máxima temperatura de serviço (°C) (GRANTA EduPack © 2020) - Eixos com escala logarítmica. À direita: legenda de cores para identificação dos diferentes tipos de ligas de titânio e um gráfico identificando qual o sentido para as ligas preferíveis.

E no último mapa de resistência à fadiga ( $10^7$  ciclos) por resistência ao choque térmico (Figura 34), parece que a liga beta (Ti-15Mo-3Al-4Nb, % peso) envelhecida (retângulos azuis) apresenta melhor resistência tanto à fadiga quanto ao choque térmico comparativamente com a Ti-6Al-4V (% peso) envelhecida (retângulo vermelho). De forma geral, os valores de resistência ao choque térmico são bem elevados. Indicando que as ligas de titânio suportam uma elevada variação de temperatura antes de fraturar.



**Figura 34.** Mapa de Ashby: resistência à fadiga para  $10^7$  ciclos (MPa) por resistência ao choque térmico ( $^{\circ}\text{C}$ ) (GRANTA EduPack © 2020) - Eixos com escala logarítmica. À direita: legenda de cores para identificação dos diferentes tipos de ligas de titânio e um gráfico identificando qual o sentido para as ligas preferíveis.

Neste contexto, foi realizada uma breve busca na literatura para identificar estudos sobre a liga Ti-15Mo-3Al-3Nb (% peso). De modo geral, essa liga é utilizada como matriz em compósitos metal-cerâmica, combinada com reforços como fibras curtas ou longas, partículas ou whiskers de SiC ou de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (HEFFELFINGER et al., 1997; RAHMAN et al., 2017; TAMIRISAKANDALA et al., 2020). Suas aplicações concentram-se principalmente na indústria aeroespacial ou em contextos que exigem materiais com resistência a altas temperaturas. Além disso, é possível processá-la por laminação para a produção de filmes (*foils*) (RAHMAN et al., 2017). Assim, ainda que os artigos de revisão (Tabela 2) apontem uma tendência ao uso de fitas micrométricas de ligas  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  ou com alto teor de alumínio no setor aeroespacial, os dados sugerem que também é viável a aplicação de ligas  $\beta$ , como a Ti-15Mo-3Al-3Nb (% peso).

Por fim, na Tabela 3 a seguir são apresentados possíveis aspectos positivos e negativos sobre cada um dos três processamentos abordados nos artigos de revisão dos tópicos específicos para ligas de titânio (2.2.1.1; 2.2.2.1; 2.2.3.1).

**Tabela 3.** Possíveis aspectos positivos e negativos sobre os processamentos - laminação, *melt overflow* e *tape casting* - obtidos dos artigos de revisão sobre titânio e suas ligas.

<b>Rota</b>	<b>Possíveis aspectos positivos</b>	<b>Possíveis aspectos negativos</b>
<b>Laminação</b>	→ Refinamento microestrutural <sup>1</sup>	→ Desenvolvimento de textura <sup>2</sup>
	→ Desenvolvimento de textura <sup>2</sup>	→ Necessidade de atmosfera controlada para o processo à quente <sup>2</sup>
	→ Qualidade superficial <sup>8</sup>	→ Perda de material, se for preciso remover $\alpha$ -case
	→ Adaptação do processo - encapsulamento: sem necessidade de vácuo <sup>7</sup>	→ Processo por batelada para laminação à quente - não efetivo para grandes produções <sup>2</sup>
	→ Adaptação do processo - laminação direta do pó metálico: sem limitações aos tipos de ligas; sem desenvolvimento de textura; sem vácuo <sup>3</sup>	
<b>Melt Overflow</b>	→ Microestrutura mais homogênea (menor segregação); refinada; e com possibilidade de retenção de fases metaestáveis de interesse <sup>4</sup>	→ Equipamento específico para metais reativos em atmosfera; uso de vácuo ou atmosfera neutra <sup>7</sup>
	→ Produção de compósitos com menor custo de produção do que por laminação <sup>5</sup>	→ Possibilidade de contaminação devido a reatividade do titânio com o material do cadinho / reservatório <sup>7</sup>
	→ Produção de fitas comparáveis às obtidas por laminação + tratamento térmico por um processo menos custoso e com menor desperdício de material <sup>6</sup>	→ Perda de elementos mais leves (Al) e aumento da concentração de intersticiais (O) com processos de refusão <sup>8</sup>
	→ Necessidade de atmosfera controlada apenas na etapa de sinterização	→ Perda de material com a formação de <i>skull</i> <sup>6</sup>
	→ Rota de produção para materiais metálicos menos dúcteis - sinterização do pó metálico <sup>9</sup>	→ Porosidade residual após sinterização convencional <sup>7</sup>
<b>Tape casting</b>	→ Adaptação do processo - possibilidade de utilizar redução química de pós menos custosos, como hidretos de titânio <sup>10</sup>	→ Tendência de formação de carbetos (queima incompleta dos aditivos orgânicos) <sup>9</sup>
	→ Adaptação do processo - densificação associada ao HIP <sup>11</sup>	→ Alto gasto energético para a produção de pós de titânio <sup>13</sup>
	→ Possibilidade de produção de fitas porosas, com controle do volume de poros e com boa qualidade superficial <sup>12</sup>	→ Baixa sinterabilidade do pó de titânio pela tendência de formação de uma fina camada óxida na superfície ( $\sim 10\text{\AA}$ ) <sup>13</sup>
	→ Processo com custo eficiente para produção em larga escala <sup>12</sup>	→ Perda de material com a retenção de barbotina no moinho e em outros recipientes durante a transferência até o reservatório do <i>tape casting</i>

<sup>1</sup> (VERLINDEN, 2014); <sup>2</sup>(JHA et al., 1991); <sup>3</sup>(DUZ, V et al, 2005); <sup>4</sup>(LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010); <sup>5</sup>(GASPAR et al., 1985); <sup>6</sup>(WEAVER e GARMESTANI, 1998); <sup>7</sup>(WITTENAUER e WALSER, 1990); <sup>8</sup>(GASPAR et al., 1989); <sup>9</sup>(DAUDT; HACKEMÜLLER; BRAM, 2019); <sup>10</sup>(BIDAUX et al., 2024); <sup>11</sup>(RAHAMAN; DUTTON; SEMIATIN, 2003); <sup>12</sup>(HACKEMÜLLER et al., 2019); <sup>13</sup>(RAK; WALTER, 2006).

O primeiro ponto que se nota é que algumas características de um processamento podem representar uma vantagem como também uma desvantagem a depender do que se busca para a aplicação. Por exemplo, no caso da laminação o desenvolvimento de textura pode ou não ser do interesse. Assim, como fabricar uma fita porosa pode ser algo proposital para uma aplicação como o PTLs (aspecto positivo para o *tape casting*), como também pode ser indesejável para outras aplicações.

Além disso, também é possível notar que alguns pontos de desvantagem podem ser contornados por adaptações no processamento. Então, por exemplo, para a laminação à quente é necessário o controle da atmosfera para que não haja contaminação com oxigênio e nitrogênio na liga de titânio. Esta questão pode ser contornada utilizando adaptações para a laminação, como: laminação por encapsulamento ou laminação direta do pó seguida por sinterização (abordado no tópico 2.2.1.1.). Similarmente, para o *tape casting* existem possíveis pontos negativos que podem ser contornados através da adaptação do processamento. Neste caso, é possível obter uma microestrutura densificada utilizando a sinterização direta por *hot isostatic pressing* (HIP); além disto, a formação de carbeto (fragilizantes) pode ser minimizada através de uma seleção de aditivos poliméricos acrílicos que são degradados em atmosfera não oxidante; ou então a questão de pós metálicos caros pode ser amenizada com o uso de um pó de hidreto que passa por um processo de redução química durante a sinterização.

Também existem aspectos que são, aparentemente, inerentes aos processos. No caso da laminação, algumas vantagens do processamento são: a possibilidade de ganho em propriedades mecânicas devido o refino microestrutural (etapas conjuntas com tratamento térmico) e a melhoria na qualidade superficial da peça (principalmente com a laminação à frio). Para a solidificação rápida por *melt overflow* também se tem aspectos particulares quanto ao desenvolvimento da microestrutura, sendo característico a retenção de soluções sólidas, possibilidade de retenção de fases metaestáveis e possível formação de fase amorfa (se desejável). E o *tape casting* oferece uma possibilidade de processamento de ligas que sejam menos dúcteis. Pois, como visto no tópico 2.1.1., a fase alfa tende a apresentar poucos sistemas de escorregamento ativos e ser menos dúctil do que a fase beta; além de o mecanismo de maclagem poder ser suprimido totalmente pela presença de intermetálicos ou de determinados elementos de liga.

Como desvantagens particulares de cada processamento são apresentados alguns aspectos referentes a contaminações. Para a laminação, principalmente à quente, há tendência de difusão de oxigênio presente na atmosfera (se não controlada) levando a formação da  $\alpha$ -case (apresentada no tópico 2.1.2). Neste caso, sendo necessário procedimentos de desbaste para a retirada deste material quebradiço e fragilizante.

Para o *melt overflow* existe risco de contaminação pelo fato do titânio ser reativo e poder interagir com o material do reservatório. Tipicamente, ocorre a formação do *skull* que ajuda a minimizar a difusão entre o reservatório e o metal fundido, mas ainda assim foi visto que existe um aumento progressivo na concentração de contaminantes quando se faz processos de refusão com a presença do mesmo *skull* no cadinho do equipamento. Além disso, como a temperatura de fusão do titânio é elevada (>1600°C), elementos de ligas mais leves, como o alumínio, tendem a volatilizar. Assim, sendo necessária a correção da composição de liga em casos progressivos de refusão.

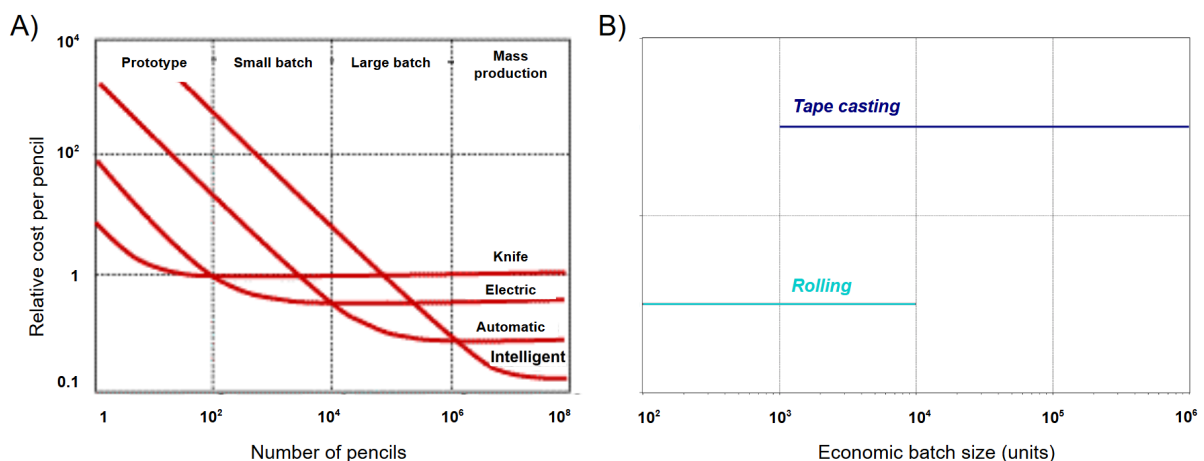
Para o *tape casting*, um dos principais riscos de contaminação é a queima incompleta dos aditivos orgânicos / poliméricos que são adicionados para a formação da fita compósita antes da queima e da sinterização. Geralmente, para que haja a eliminação de carbono é necessária uma atmosfera oxidante para que haja a formação de gás carbônico. Entretanto, uma atmosfera oxidante iria ser prejudicial para as ligas de titânio que apresentam alta afinidade por oxigênio, o que leva à formação da *alfa-case*. O que foi notado na literatura é que aditivos poliméricos acrílicos conseguem ser queimados até 98% massa em atmosfera não oxidante, deixando um baixo percentual de carbono. Ainda assim, podendo resultar na formação de carbetos que podem fragilizar a peça.

Se nota que em todos os casos existe perda de material (necessidade de desbaste; formação do *skull*; volatilização ou retenção de barbotina no meio de moagem), sendo um aspecto de relevância para as ligas de titânio que apresentam um custo elevado. O que fica ainda mais agravante para o caso em que as ligas de titânio estão em forma de pó metálico, uma vez que o processo de atomização é caro.

Por fim, a última discussão trazida será com relação a comparação destes três processamentos na visão de aplicação e de unidades a serem produzidas. Porque o que se nota da Tabela 3 é que todos possuem pontos positivos e

negativos sem nenhuma significativa vantagem entre eles. Um aspecto que pode ser de maior significância ao compará-los é o custo de produção de unidades de determinado produto em função da rota de processamento escolhida. No GRANTA EduPack 2020 é possível ver definições dos parâmetros internos ao *software*. Então, no caso de “*Economic batch size*” - volume/quantidade de produto economicamente viável - é mencionado um exemplo de produto em que o número de produção exige mudanças na rota de processamento escolhida para que o custo seja minimizado. Este exemplo foi traduzido da língua original (inglês).

“Se você precisa apontar um lápis, pode usar uma faca. Mas, se tiver que apontar mil lápis, valeria a pena comprar um apontador elétrico. E, se tivesse que apontar um milhão, talvez fosse melhor investir em um sistema automático de alimentação, fixação e afiação. Para lidar com lápis de diferentes comprimentos e diâmetros, seria possível ir além e criar um sistema controlado por microprocessador, com sensores para medir as dimensões do lápis, a pressão de afiação e outros fatores — um sistema “inteligente” capaz de reconhecer e se adaptar ao tamanho do lápis. A escolha do processo, então, depende da quantidade de lápis que você precisa apontar, ou seja, do tamanho do lote. A melhor opção é aquela que tenha o menor custo por lápis apontado.” (GRANTA EduPack© 2020).



**Figura 35.** A) Quantidade de lápis economicamente viável: custo por lápis apontado em função do número de produção - *Economic batch size*: volume de produção (protótipo, pequena batelada, grande batelada e produção em massa) dependente do tipo de processamento (faca, apontador elétrico, apontador automático, apontador inteligente); B) Quantidade de produto economicamente viável por *tape casting* e por laminação (*rolling*). (GRANTA EduPack© 2020).

Juntamente com o exemplo fornecido pelo software, é apresentada uma figura que ilustra graficamente o conceito por trás da analogia utilizada para a ação de apontar lápis (Figura 35A). A escolha do melhor processamento depende do custo de produção, que varia conforme o volume de produto a ser fabricado. A Figura 35B, gerada pelo software, apresenta um gráfico que busca estimar o volume economicamente viável de produção para, ao menos, dois dos três processamentos analisados — com exceção da solidificação rápida por *melt overflow*, que não está disponível na plataforma. De acordo com esse gráfico, existe uma faixa intermediária de produção (entre 1.000 e 10.000 unidades) na qual tanto a laminação quanto o *tape casting* podem ser viáveis. No entanto, observa-se uma tendência: para volumes menores (< 1.000 unidades), a laminação tende a ser mais econômica; enquanto para volumes maiores (> 10.000 unidades), o *tape casting* se mostra mais vantajoso.

Para complementação na comparação entre os processamentos poderia ser realizada análises sobre os custos e as questões de sustentabilidade dentro de toda a cadeia produtiva deste produto (“berço ao túmulo”). Assim, sendo indicado realizar análises de ciclo de vida (ACV) dentro de cada um dos três processos: laminação, *melt overflow* e *tape casting*. Estes tópicos são sugestões de estudo.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo estudar a produção de fitas de titânio com espessura micrométricas produzidas por três rotas de processamento diferentes: laminação, solidificação rápida por *melt overflow* e *tape casting*. E assim, comparar os métodos de processo e verificar a possibilidade de produção de um mesmo produto por meios distintos.

Primeiramente, pôde-se notar que dentro de um mesmo processo existem características particulares. Isto é, a laminação pode ser feita em um tarugo de titânio, bem como por encapsulamento ou por laminação direta do pó. Além de ser possível controlar a microestrutura com etapas conjuntas de tratamento térmico por recozimento. Para o *melt overflow*, existem variações com a adição de etapas posteriores de laminação e de tratamento térmico. E para o *tape casting*, a

sinterização pode ser feita utilizando um forno (método convencional), bem como pode ser feita diretamente por *HIP*. Ainda, para cada rota existem vários parâmetros de processamento que são responsáveis por alterar características geométricas da fita. Cada variação de um mesmo processo resulta em aspectos diferentes na microestrutura e, conseqüentemente, também nas propriedades. Aparentemente, nenhum processo apresentou vantagens ou desvantagens significativas entre si.

A análise dos dados da literatura mostrou uma faixa de equivalência nas espessuras das fitas produzidas — entre 230 e 740  $\mu\text{m}$  —, além da possibilidade de produção com larguras da ordem de dezenas de centímetros e comprimentos na escala de metros. Isso indica viabilidade geométrica para os três métodos. No entanto, a escassez de informações sobre as propriedades mecânicas e microestruturais específicas das fitas dificultou uma comparação mais aprofundada. Com isso, destaca-se a oportunidade de estudos futuros que investiguem uma mesma liga — destinada a uma aplicação específica — processada por rotas distintas, permitindo análises comparativas mais completas.

Foi identificado, ainda, que o setor aeroespacial é o principal campo de aplicação comum entre as três rotas, sendo frequentemente estudadas ligas  $\alpha + \beta$  ou com alto teor de alumínio. Contudo, por meio do software GRANTA EduPack 2020, foi apontado o potencial da liga  $\beta$  Ti-15Mo-3Al-3Nb (% peso) para aplicações semelhantes, apresentando propriedades comparáveis ou superiores às da liga Ti-6Al-4V (% peso). Essa liga, normalmente utilizada como matriz metálica para compósitos metal-cerâmica, também pode ser processada por laminação e, potencialmente, pelas outras duas rotas estudadas. Isso abre novos caminhos para investigações envolvendo não apenas fitas de ligas de titânio pura,  $\alpha$  ou  $\alpha + \beta$ ; mas também fitas de liga  $\beta$  e fitas compósitas.

Por fim, ainda que a obtenção de um mesmo produto por diferentes rotas seja tecnicamente viável, torna-se relevante investigar qual delas proporciona o menor custo de produção — considerando investimento em matéria-prima, ferramentas e mão de obra (*economic batch size*). Nesse sentido, também pode ser de interesse a realização de estudos complementares com análise de ciclo de vida (ACV), a fim de avaliar não apenas os aspectos econômicos, mas também os impactos ambientais ao longo de toda a cadeia produtiva. Essa abordagem integrada representa outra frente de pesquisa promissora.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, Rupen; ALMENDRA, Ericksson Rocha e. A energia livre de uma reação e sua constante de equilíbrio; diagramas de Ellingham. In: \_\_. Físico-química: uma aplicação aos materiais. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002. cap. 5, p. 109–152.

ALEIXO, G. T. Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Cap. 2.

ALEXIS, Vaucheret et al. Determination of Gray Cast Iron Age Strengthening by Nondestructive Methods: effect of alloying elements. *Journal Of Materials Engineering And Performance*, [S.L.], v. 28, n. 7, p. 4026-4033, jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-019-04180-2>.

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. PINTO, D. C.. Titânio: minerais de titânio. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 841-863. Disponível em:  
<[http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1141/1/37.\\_Minerais\\_de\\_Tit%C3%A2nio\\_revisado.pdf](http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1141/1/37._Minerais_de_Tit%C3%A2nio_revisado.pdf)>. Acesso em: 7 abril 2025.

BEDDOES, J.. Metal processing and manufacturing: introduction. In: BEDDOES, J.; BIBBY, M. J.. *Principles of Metal Manufacturing Processes*. Burlington: Elsevier, 2006. Cap. 1. p. 1-17.

BIDAUX, Jacques-Eric et al. Tape Casting of Porous Titanium Thin Sheets from Titanium Hydride. *Proceedings of European Powder Metallurgy Congress, EuroPM2011, Barcelona, Spain, October 9-12, , 2023*, pp. 351-355, 5 abr. 2024. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4785883>

BÖHNLEIN-MAUß, Jutta et al. The function of polymers in the tape casting of alumina. *Advanced Materials*, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 73-81, fev. 1992. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19920040203>.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. Applications and Processing of Metal Alloys. In: CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. *MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING: an Introduction*. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014. Cap. 11. p. 408-466.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. Dislocations and Strengthening Mechanisms. In: CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. *MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING: an Introduction*. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014. Cap. 7. p. 217-251.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. Magnetic Properties. In: CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. *MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING: an Introduction*. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014. Cap. 20. p. 803-837.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.. Phase Diagrams. In: CALLISTER, W. D.;

RETHWISCH, D. G.. MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING: an Introduction. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2014. Cap. 9. p. 297-355.

CHANTARAMEE, Napat; TANAKA, Satoshi; UEMATSU, Keizo. The effect of packing structure of powder particles on warping during sintering. Journal Of The European Ceramic Society, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 21-25, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.022>.

DAUDT, N.F.; HACKEMÜLLER, F.J.; BRAM, M.. Manufacturing of Ti-10Nb based metal sheets by tape casting. Materials Letters, [S.L.], v. 237, p. 161-164, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.109>.

DOBLIN, Christian; FREEMAN, David; RICHARDS, Matthew. The TiRO™ Process for the Continuous Direct Production of Titanium Powder. Key Engineering Materials, [S.L.], v. 551, p. 37-43, 27 maio 2013. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.551.37>.

DONACHIE JUNIOR, Matthew J.. Titanium: a technical guide. 2. ed. [S.I.]: Asm International, 2000. 370 p.

DUZ, V. et al. The direct powder rolling process for producing titanium and titanium alloy foil, sheet, and plate. Materials Science and Technology. 4. 45-53, 2005.

FU, Zongwen; ROOSEN, Andreas. Shrinkage of Tape Cast Products During Binder Burnout. Journal Of The American Ceramic Society, [S.L.], v. 98, n. 1, p. 20-29, 4 out. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.13270>.

GASPAR, Thomas A.; et al.. Rapidly solidified titanium alloys by melt overflow. Gahanna: Ribbon Technology Corporation, 1989. (NASA Contractor Report 4253). Relatório preparado para o Langley Research Center sob o contrato NAS1-18288.

GASPAR, Thomas et al. Rapidly Solidified Metal Foils by Melt Overflow. Mrs Proceedings, [S.L.], v. 58, n. ?, p. 23-26, dez. 1985. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/proc-58-23>.

GRANTA EduPack © 2020.

GREER, A.L.; CHENG, Y.Q.; MA, E.. Shear bands in metallic glasses. Materials Science And Engineering: R, [S.L.], v. 74, n. 4, p. 71-132, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>.

HACKEMÜLLER, Franz Josef et al. Manufacturing of Large-Scale Titanium-Based Porous Transport Layers for Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis by Tape Casting. Advanced Engineering Materials, [S.L.], v. 21, n. 6, p. 1-10, 15 fev. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201801201>.

HEFFELFINGER, J. R. et al. Characterization and microanalysis of interfacial reactions in metal–matrix composite systems. Journal Of Microscopy, [S.L.], v. 185, n. 2, p. 217-224, fev. 1997. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.1997.1490708.x>.

HEUNISCH, Andreas; DELLERT, Armin; ROOSEN, Andreas. Effect of powder, binder and process parameters on anisotropic shrinkage in tape cast ceramic products. *Journal Of The European Ceramic Society*, [S.L.], v. 30, n. 16, p. 3397-3406, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.012>.

IKUMAPAYI, O.M. et al. Rolling operation in metal forming: process and principles : a brief study. *Materials Today: Proceedings*, [S.L.], v. 26, p. 1644-1649, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.343>.

JHA, S. C. et al. Cold Rolled Titanium Aluminide and Titanium Alloy Foils. *Isij International*, [S.L.], v. 31, n. 10, p. 1267-1271, 1991. Iron and Steel Institute of Japan. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.31.1267>.

LAVERNIA, Enrique J.; SRIVATSAN, T. S.. The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications. *Journal Of Materials Science*, [S.L.], v. 45, n. 2, p. 287-325, jan. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3995-5>.

LI, Nuo et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V Alloy Modified and Reinforced by In Situ Ti5Si3/Ti Composite Ribbon Inoculants. *Metals*, [S.L.], v. 7, n. 7, p. 267, 12 jul. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/met7070267>.

LIU, Pei et al. Fabricating a pure titanium foil with excellent strength-ductility combination via bimodal grain structure coupling with deformation twins. *Materials Science And Engineering: A*, [S.L.], v. 913, p. 147109, out. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2024.147109>.

LÓPEZ, G.A; MITTEMEIJER, E.J; STRAUMAL, B.B. Grain boundary wetting by a solid phase; microstructural development in a Zn–5 wt% Al alloy. *Acta Materialia*, [S.L.], v. 52, n. 15, p. 4537-4545, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.06.011>.

MISTLER, R. E.. The principles of tape casting and tape casting applications. *Ceramic Processing*, [S.L.], p. 147-173, 1995. Springer Netherlands. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-0531-6\\_5](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-0531-6_5).

OAR-ARTETA, Lide et al. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Materials Chemistry Frontiers*, [S.L.], v. 1, n. 9, p. 1709-1745, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7qm00007c>.

POULAIN, Régis et al. Extra-high oxygen addition as a new strengthening strategy to overcome strength/ductility trade-off in fully biocompatible hexagonal titanium alloys. *Matec Web Of Conferences*, [S.L.], v. 321, p. 05012, 2020. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/202032105012>.

RAHAMAN, M.N.; DUTTON, R.e.; SEMIATIN, S.L.. Fabrication of dense thin sheets of  $\gamma$ -TiAl by hot isostatic pressing of tape-cast monotapes. *Materials Science And*

Engineering: A, [S.L.], v. 360, n. 1-2, p. 169-175, nov. 2003. Elsevier BV.  
[http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(03\)00436-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(03)00436-2).

RAHMAN, Khandaker Mezanur et al. A High Strength Ti–SiC Metal Matrix Composite. *Advanced Engineering Materials*, [S.L.], v. 19, n. 7, p. 1-6, 22 mar. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201700027>.

RAK, Zbigniew S.; WALTER, Janusz. Porous titanium foil by tape casting technique. *Journal Of Materials Processing Technology*, [S.L.], v. 175, n. 1-3, p. 358-363, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.066>.

REN, Luchao; LUO, Xianfu; ZHOU, Hongqing. The tape casting process for manufacturing low-temperature co-fired ceramic green sheets: a review. *Journal Of The American Ceramic Society*, [S.L.], v. 101, n. 9, p. 3874-3889, 25 abr. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.15694>.

SABZI, Hossein Eskandari. Powder bed fusion additive layer manufacturing of titanium alloys. *Materials Science And Technology*, [S.L.], v. 35, n. 8, p. 875-890, maio 2019. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1080/02670836.2019.1602974>.

SANTOS, R. F. M.; RICCI, V. P.; AFONSO, C. R. M. Influence of Swaging on Microstructure, Elastic Modulus and Vickers Microhardness of b Ti-40Nb Alloy for Implants. *Journal of Materials Engineering And Performance*. São Carlos, p. 3363-3369. 08 abr. 2021. Disponível em:  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-021-05706-3>. Acesso em: 11 out. 2021.

SILVA, Murillo Romero da. Efeito da microadição de oxigênio na estabilidade microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr processada via deformação plástica severa e envelhecimento. 2021. 237 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

TAMIRISAKANDALA, Sesh et al. Superior Oxidation Resistance Titanium Alloy ARCONIC-THORTM for Aerospace Applications. *Matec Web Of Conferences*, [S.L.], v. 321, p. 04013, 2020. EDP Sciences.  
<http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/202032104013>.

TITANIUM Overview. Disponível em:  
<https://www.aerospacemetals.com/titanium-history-developments-and-applications/>. Acesso em: 20 jun. 2025. (TITANIUM... 2025).

VERLINDEN, Bert. Forming techniques. In: VERLINDEN, Bert et al. *Thermo-Mechanical Processing of Metallic Materials: part ii: technology*. [S.L.]: Elsevier, 2014. Cap. 11. p. 237-332.

WEAVER, M.L; GARMESTANI, H. Microstructures and mechanical properties of commercial titanium foils processed via the melt overflow process. *Materials Science And Engineering: A*, [S.L.], v. 247, n. 1-2, p. 229-238, jun. 1998. Elsevier BV.  
[http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00727-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00727-2).

WHANG, Sung H.. Rapidly solidified titanium alloys for high-temperature applications. *Journal Of Materials Science*, [S.L.], v. 21, n. 7, p. 2224-2238, jul. 1986. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01114261>.

WITTENAUER, Jerry; WALSER, Bruno. Processing and properties of titanium foils. *Materials Science And Engineering: A*, [S.L.], v. 123, n. 1, p. 45-52, jan. 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90208-k](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(90)90208-k).