

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

DALUAN MORENO ESPERÂNDIO PUTINI

Avaliação da resistência ao desgaste de novas ligas de titânio para aplicações em indústrias automotiva/aeronáutica/aeroespacial.

Poços de Caldas/MG

2019

Daluan Moreno Eperândio Putini

Avaliação da resistência ao desgaste de novas ligas de titânio para aplicações nas indústrias automotiva/aeronáutica/aeroespacial.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas. Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos. Co-Orientador: Prof. Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia.

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

P988a Putini, Daluan Moreno Eperândio.

Avaliação da resistência ao desgaste de novas ligas de titânio para aplicações nas indústrias automotiva/aeronáutica/aeroespacial / Daluan Moreno Eperândio Putini. -- Poços de Caldas/MG, 2019. 81 f. --

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019. Bibliografia.

1. Ligas de titânio. 2. Tribologia. 3. Compostos intermetálicos. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

Ficha Catalográfica elaborada por Thais Aparecida de Lima
Bibliotecária-Documetalista CRB6/3032

Daluan Moreno Eperândio Putini

Avaliação da resistência ao desgaste de novas ligas de titânio para aplicações nas indústrias automotiva/aeronáutica/aeroespacial.

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas.

Aprovada em: 15 de Março de 2019.



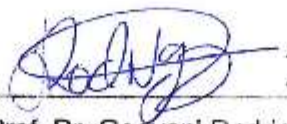
Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG.



Profa. Dra. Marilsa Aparecida Mota

Instituição: Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG.



Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Instituição: Universidade Federal de Itajubá-UNIFEI-MG.

Dedico este trabalho à toda minha família, minha namorada e todos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos pelo apoio, suporte, orientação, ensinamentos, amizade e toda sua paciência para conclusão desse projeto. Agradeço também a toda ajuda da Prof. Dr. Erika Coaglia Trindade Ramos.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), *campus* Poços de Caldas, por me acolher e me oferecer essa oportunidade. A todos técnicos, professores e colegas que me ajudaram. Em especial a Prof. Lucíola Lucena de Sousa, Prof. Nelson Damásio Ferreira, Hélio Magalhães Junior, Letícia Oliveira Alves e Felipe de Paula.

À Universidade de São Paulo (USP), *campus* Lorena, por disponibilizar o MEV, EDS, microdurômetro, forno de fusão a arco e DRX para a realização desse trabalho. Em especial ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes e o doutorando Lucas Moreira Ferreira do DEMAR-EEL-USP.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), por disponibilizar o tribômetro e todos seus equipamentos. Agradeço especialmente ao Marcos Ara, Dr. Deisson Alexander Zuleta Durango e Cássio Junqueira da Silva por toda ajuda.

À Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ) por disponibilizar a utilização do MEV. Em especial ao Prof. Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia pelas dicas.

À Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), por todo o conhecimento. Em especial a República dos Deuses

À toda minha família por sempre acreditar em mim e por oferecer todo apoio e suporte possível.

À minha namorada Larissa Maria Ramalho por todo incentivo e carinho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

*“You can fight without ever winning
But never ever win without a fight.”*

Resist- Rush

RESUMO

Apesar do titânio e suas ligas serem conhecidas pela boa resistência à corrosão e elevada relação entre resistência e massa específica, esses materiais apresentam baixa resistência ao desgaste. Compósitos de matriz metálica são materiais contendo precipitados dispersos que podem contribuir para aumentar a resistência ao desgaste de componentes utilizados nas indústrias automotiva/aeronáutica/aeroespacial. Nesse contexto, o presente estudo visou a preparação de novas ligas de titânio formadas por matriz metálica e precipitados de fases intermetálicas, que tiveram seus comportamentos em desgaste avaliados, de forma quantitativa e qualitativa. Matérias-primas de alta pureza foram utilizadas para a preparação das ligas de Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B por fusão a arco e subsequente tratamento térmico (1100°C por 4h +1150°C por 16h), visando à obtenção de microestruturas de equilíbrio. Amostras das ligas tratadas termicamente foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva, difração de raios X e microdureza Vickers. Após usinagem, as amostras das ligas Ti-Zr-Si-B foram submetidas a ensaios de desgaste ball-on-disk em um tribômetro, de acordo com a norma ASTM G99-95a, os quais foram conduzidos em diferentes meios (seco, solução de NaCl e óleo lubrificante automotivo) e utilizando esfera de alumina (10 mm de diâmetro) como contra apoio. Nesses ensaios de deslizamento recíproco, adotou-se carga axial de 10N e uma frequência de 4 Hz. Assim, trilhas com cerca de 4 mm de comprimento foram produzidas na superfície das amostras Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente. Informações sobre o volume de material removido da superfície desgastada foram calculados, enquanto que os mecanismos de desgaste envolvidos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura. As microestruturas das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente indicaram a presença das seguintes fases: Ti- α (matriz), (Ti,Zr)₃Si e TiB. Independente da composição química, os resultados indicaram que os maiores coeficientes de atrito foram encontrados em ensaios conduzidos a seco, ficando os mesmos reduzidos quando avaliados em meios de NaCl e óleo lubrificante. Notou-se também que as fases formadas influenciam diretamente em relação aos coeficientes de atritos quando avaliadas em óleo lubrificante. De forma coerente, o aumento da quantidade de Si e B produziu materiais mais duros devido a maior quantidade das fases intermetálicas formadas na microestrutura. As superfícies das amostras desgastadas revelaram a ocorrência de ambos os mecanismos de adesão e de abrasão, ficando mais pronunciados para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B, respectivamente.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Dureza. Resistência ao desgaste. Intermetálico.

ABSTRACT

Although titanium and its alloys are known for their good corrosion resistance and high strength-to-weight ratio, these materials have low wear resistance. Metallic matrix composites are materials containing dispersed precipitates that can contribute to increase the wear resistance of components used in the automotive / aeronautical / aerospace industries. In this context, the present work aimed at the preparation of new titanium alloys formed by metallic matrix and precipitates of intermetallic phases, which had their wear behavior evaluated, which had their wear behaviors evaluated in a quantitative and qualitative way. High purity raw materials were used for the preparation of Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B and Ti-6Zr-10Si-5B alloys by arc melting and subsequent heat treatment (1100°C for 4h + 1150°C for 16h), in order to obtain equilibrium microstructures. Samples of the thermally treated alloys were evaluated by scanning electron microscopy, dispersive energy spectrometry, X-ray diffraction and Vickers microhardness. After machining, samples of the Ti-Zr-Si-B alloys were subjected to ball-on-disk wear tests in a tribometer according to ASTM G99-95a, which were conducted in different media (dry, solution of NaCl and automotive lubricating oil) and using alumina sphere (10 mm in diameter) as against backing. In these reciprocal slip tests, 10 N axial load and a frequency of 4 Hz were adopted. Thus, tracks of about 4 mm in length were produced on the surface of thermally treated Ti-Zr-Si-B samples. Information on the volume of material removed from the worn surface was calculated, while the wear mechanisms involved were evaluated by scanning electron microscopy. The microstructures of thermally treated Ti-Zr-Si-B alloys indicated the presence of the following phases: α -Ti (matrix), $(\text{Ti}, \text{Zr})_3\text{Si}$ and TiB. Regardless of the chemical composition, the results indicated that the highest coefficients of friction were found in dry-run tests, which were reduced when evaluated in NaCl media and lubricating oil. It was also noted that the formed phases directly influence the coefficients of friction when evaluated in lubricating oil. Consistently, increasing the amount of Si and B produced harder materials due to the greater amount of the intermetallic phases formed in the microstructure. The surfaces of the worn samples revealed the occurrence of both adhesion and abrasion mechanisms, becoming more pronounced for Ti-6Zr-2Si-1B and Ti-6Zr-10Si-5B alloys, respectively.

Keywords: Titanium alloys. Hardness. Wear resistance. Intermetallic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases binário Ti-Zr.....	16
Figura 2 - Diagrama de fases binário Ti-Si.....	17
Figura 3 - Diagrama de fases binário Ti-B.....	18
Figura 4 – Seção Isotérmica do sistema ternário Ti-Si-B a 1250°C.	19
Figura 5 - Esfera sobre plano.....	26
Figura 6 - Coeficiente de atrito obtido pelo teste ball-on-disk (curvas médias) da liga Ti-6Al-4V (com e sem implantação de íons de C) em função dos ciclos para uma carga de 0,25 N.....	28
Figura 7 - Curvas de coeficiente de atrito x revoluções de deslizamento para as amostra de Ti-Si-B tratadas e não tratadas.....	29
Figura 8 – Imagem obtida por MEV usando elétrons secundários, da região da trilha de desgaste das amostradas tratadas e não tratadas: (a) Ti-7,5Si-22,5B não tratada; (b) Ti-7,5Si-22,5B tratada.....	31
Figura 9 - Curvas do coeficiente de atrito das ligas Ti-16Si-4B.....	32
Figura 10 – Morfologia da trilha de desgaste da liga Ti-16Si-4B.....	33
Figura 11 – Distribuição de microdureza na direção radial.	35
Figura 12 - Perda por desgaste das amostras EXTR e HPT das ligas Al-Si- Cu e Al-Si-Cu/SiC _p depois do teste de desgaste ball-on-disc.	35
Figura 13 - Os perfis topográficos da superfície desgastada das amostras EXTR e HPT do composto Al-Si-Cu/SiC _p após o ensaio de desgaste ball-on-disc.	36
Figura 14 - Perda de volume da ligas X32CrMoV33 aço ferramenta, Inconel 617 e Stellite 6 submetidas ao teste de desgaste ball-on-disc sob alta temperatura.....	37
Figura 15 – Imagem bidimensional (2D), tridimensional (3D) e perfil da superfície da região de desgaste das ligas X32CrMoV33, Inconel 617 e Stellite 6 submetidas ao teste ball-on-disc sliding wear em alta temperatura.	38
Figura 16 - Curvas do coeficiente de atrito das ligas X32CrMoV33 aço ferramenta, Inconel 617 e Stellite 6, submetidas ao teste de desgaste ball-on-disc em uma temperatura de 750°C.....	39
Figura 17 - Coeficiente de atrito para diferentes misturas de polialfaolefina (PAO) e éster sintético (SE) a 80°C e 150N.....	40

Figura 18 - Difratoograma de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente.....	46
Figura 19 - Difratoograma de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.....	47
Figura 20 - Difratoograma de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente....	47
Figura 21 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente.....	49
Figura 22 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente.....	50
Figura 23 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.....	51
Figura 24 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.....	52
Figura 25 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente...	53
Figura 26 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente...	54
Figura 27 - Imagem de obtida por MEV das ligas corroídas em solução líquida com 5% NaCl: a) Ti-6Zr-2Si-1B; b) Ti-6Zr-6Si-3B e c) Ti-6Zr-10Si-5B.....	55
Figura 28 - Volume removido e correspondente desvio padrão das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente após os ensaios de desgaste em meios seco e solução aquosa de NaCl.	57
Figura 29 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente obtidas em ensaios de desgaste em meio seco.	58
Figura 30 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo ocorrida durante o ensaio de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B em meio de solução aquosa de NaCl.	59
Figura 31 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo ocorrida durante o ensaio de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B corroídas em solução de NaCl e desgastadas em meio de solução aquosa de NaCl.	60
Figura 32 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo ocorrida durante o ensaio de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B em meio de óleo lubrificante ...	61
Figura 33 – Micrografia feitas por microscopia ótica das marcas de desgaste: a) Ti-6Zr-2Si-1B a seco; b) Ti-6Zr-6Si-3B a seco; c) Ti-6Zr-10Si-5B a seco; d) Ti-6Zr-2Si-1B em solução de NaCl; e) Ti-6Zr-6Si-3B em solução de NaCl; f) Ti-6Zr-10Si-5B em solução de NaCl; g)Ti-6Zr-2Si-1B corroída e desgastada em solução de NaCl; h) Ti-6Zr-6Si-3B corroída e desgastada em solução de NaCl; i) Ti-6Zr-10Si-5B corroída e desgastada em solução de NaCl; j) Ti-6Zr-2Si-1B em óleo lubrificante; k) Ti-6Zr-6Si-3B em óleo lubrificante e l) Ti-6Zr-10Si-5B em óleo lubrificante.....	63
Figura 34 - Imagem de MEV da liga Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco.....	64

Figura 35 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco.	65
Figura 36 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em solução aquosa de NaCl.	66
Figura 37 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ser corroída e desgastada em meio de NaCl.	67
Figura 38 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ser corroída e desgasta em meio de NaCl.	68
Figura 39 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco.	69
Figura 40 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em solução aquosa de NaCl.	70
Figura 41 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ser corroída e desgasta em meio de NaCl.	71
Figura 42 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em óleo lubrificante.	72
Figura 43 - Imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-6Zr-10Si-5B na região de desgaste a seco.	73
Figura 44 - Imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-6Zr-10Si-5B na região de desgaste em meio de NaCl.	74
Figura 45 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente após ser corroída e desgasta em meio de NaCl.	75
Figura 46 - Imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-6Zr-10Si-5B na região de desgaste em meio a óleo lubrificante.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Densidades e taxas de desgaste da ligas Ti-Si-B.	30
Tabela 2 - Composição química da liga X32CrMoV33 aço ferramenta, Inconel 617 e Stelite 6.	37
Tabela 3- Formulação de óleos utilizados.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 4 – Porcentagem em massa dos elementos utilizados na liga.	41
Tabela 5 – Teores de Ti, Zr e Si (%-at.) medidos por EDS-MEV das fases formadas na liga Ti-6Zr-2Si-1B.	48
Tabela 6 – Teores de Ti, Zr e Si (%-at.) Por medidas de EDS-MEV das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.	50
Tabela 7 – Teores de Ti, Zr e Si (%-at.) medidos por EDS-MEV das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente.	53
Tabela 8 - Tabela 4 – Teores de Ti, Zr, Si e O (%-at.) medidos por EDS-MEV das ligas Ti-6Zr-2Si-B.	55
Tabela 9 – Valores de microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente utilizadas para os ensaios de desgaste.	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	O titânio	15
3.2	As ligas de titânio	15
3.3	Resistência a corrosão das ligas de titânio	19
3.4	Ligas de titânio para as áreas automotiva/aeronáutica/aeroespacial	20
3.5	Propriedades tribológicas	23
3.6	Propriedades tribológicas das ligas de titânio	27
3.7	Propriedades tribológicas de outras ligas utilizadas em altas temperaturas	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Matérias-primas e preparação das ligas Ti-Zr-Si-B	41
4.2	Fusão a arco das ligas Ti-Zr-Si-B	41
4.3	Tratamento térmico das ligas Ti-Zr-Si-B	42
4.4	Caracterização Microestrutural das Novas Ligas de Titânio	42
4.5	Ensaio de corrosão	44
4.6	Ensaio de desgaste linear recíproco das ligas Ti-Zr-Si-B	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas são altamente utilizados na indústria automotiva, aeroespacial, em estruturas marinhas, dispositivos biomédicos, equipamentos de esportes entre outros bens de consumo. Na medicina, as ligas de titânio oferecem elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão em meios ácidos, podendo assim serem utilizadas em implantes dentários, próteses de quadril e joelhos, e outras aplicações ortopédicas. No caso de aplicações automotivas / aeronáuticas / aeroespaciais, as ligas de titânio se destacam por apresentarem relação superior de resistência mecânica e massa específica (FERNANDES *et al.*, 2013).

A necessidade contínua de projetos estruturais que demandam o uso de materiais mais leves como o alumínio, magnésio e titânio visam a redução dos componentes e do consumo de combustíveis de veículos automotivos se torne cada vez mais evidente (FROES *et al.*, 2004). Embora a utilização de componentes mais leves esteja diretamente associada a um maior valor de custo para a execução de um projeto, podemos dizer que uma redução de peso de 10% em componentes automotivos, por exemplo, pode se converter em uma melhoria na economia de combustível de até 6% (VERBRUGGE *et al.*, 2009).

Eixos de turbinas e rotores automotivos estão sujeitos a deslizamento recíprocos de curto alcance, em seus pontos de apoio. Uma das limitações da utilização do titânio e suas ligas em componentes automotivos, assim como na indústria aeroespacial e aeronáutica, está relacionada com o elevado coeficiente de atrito e da sua baixa resistência ao desgaste. O uso de revestimentos pode contribuir para melhorar a resistência ao desgaste de ligas de titânio (FROES *et al.*, 2004). Outra forma de aumentar a resistência ao desgaste das ligas de titânio está relacionada com a adição de elementos ligantes.

Estudos anteriores têm indicado que ligas de Ti-Si-B produzidas por técnicas de fusão a arco ou metalurgia do pó e formadas por microestruturas trifásicas (Ti- α +Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃ e Ti- α +Ti₆Si₂B+TiB) apresentam baixos coeficientes de atrito (FERNANDES *et al.*, 2013), enquanto que a adição de zircônio aumenta a resistência à oxidação dessas ligas (RAMOS *et al.*, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente estudo visa a avaliação da resistência ao desgaste em diferentes meios (seco, solução de NaCl e óleo lubrificante) das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B com potencial de uso na fabricação de componentes automotivos/aeronáuticos/aeroespaciais.

2.2 Objetivos específicos

O desenvolvimento desse estudo compreende os seguintes objetivos específicos:

- a) Produção das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B por fusão a arco;
- b) Tratamento térmico (1100°C por 4h +1150°C por 16h) das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B;
- c) Caracterização das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente por microscopia óptica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por dispersão de energia e microdureza Vickers;
- d) Ensaio de desgaste tipo ball-on-disc (usando alumina como contra apoio) em diferentes meios (seco, solução de NaCl, corroídas em solução de NaCl e em óleo lubrificante);
- e) Caracterização das ligas Ti-Zr-Si-B desgastadas por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por dispersão de energia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica estão apresentadas informações sobre ligas de titânio ou outras ligas de semelhantes aplicações, para a utilização nas áreas da saúde e dos setores aeroespacial, aeronáutico e automotivo.

3.1 O titânio

Abaixo da temperatura de 882 °C o titânio possui a estrutura hexagonal compacta chamada de fase alfa (α). Acima desta, o titânio existe numa estrutura cúbica de corpo centrado chamada de fase beta (β). A existência de duas diferentes estruturas cristalinas ocorre devido a uma transformação alotrópica que acontece com o aumento de temperatura, é de grande importância para as diversas propriedades que podem ser apresentadas pelas ligas de titânio. Podemos observar, por exemplo, uma maior facilidade em deformar plasticamente o titânio, quando o mesmo se encontra na fase β , do que quando comparado com a fase α , pelo fato dessa estrutura cristalina apresentar um maior número de sistemas de deslizamento possíveis que podem ser ativados durante o processo de deformação plástica (LEYENS; PETERS, 2003).

Ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ normalmente apresentam entre 10 a 50% da fase β , à temperatura ambiente. A liga $\alpha+\beta$ mais comum é a Ti-6Al-4V e representa quase 45% da produção total de titânio. Essas ligas apresentam boa conformabilidade e podem ter suas propriedades mecânicas modificadas a partir de tratamentos térmicos, onde é possível ajustar as quantidades da fase β . Nesses casos, tratamentos térmicos de solubilização, seguido do envelhecimento entre 480 °C e 650 °C visam a precipitação da fase α , que resulta em uma mistura fina de α e β (LÜTJERING; WILLIAMS, 2017).

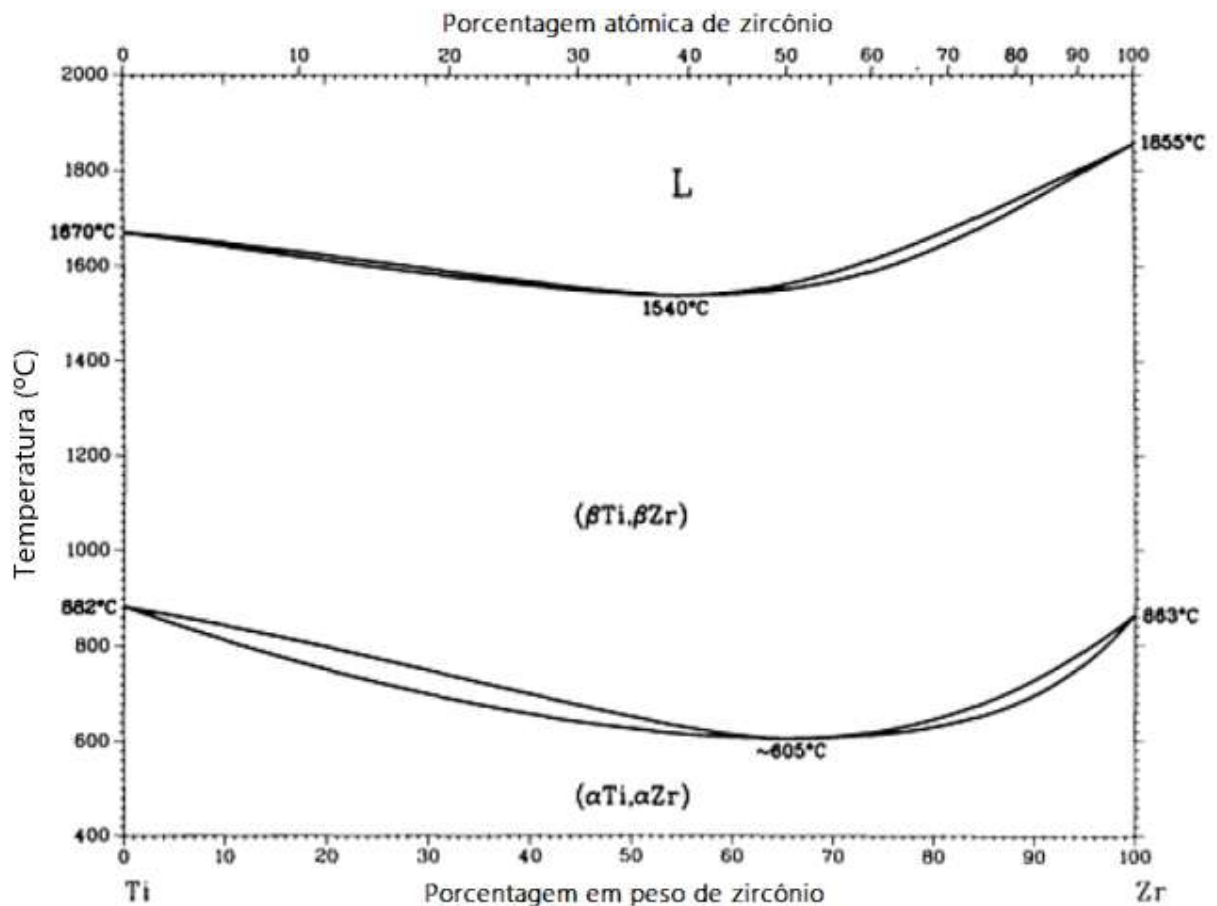
3.2 As ligas de titânio

Os elementos de grande afinidade pelo titânio, formadores de soluções sólidas intersticiais, são o hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. A presença de tais elementos pode aumentar sua dureza e resistência mecânica. Os elementos de liga

podem atuar como estabilizadores da fase α (hexagonal compacta) ou da fase β (cúbica de corpo de centrado). Sendo assim, podemos dizer que os elementos Al, O, C e N são estabilizadores da fase α e os elementos vanádio e molibdênio, manganês, cobre e cromo são estabilizadores da fase β . O alumínio, por sua vez, é o elemento de liga mais utilizado, pois reduz a massa específica da liga e contribui para seu endurecimento por solução sólida. Sua utilização é limitada a porcentagem de 7% devido ao surgimento do composto intermetálico Ti_3Al (α_2), que contribui para tornar a liga mais frágil. A utilização de elementos como Sn e Zr, nas ligas de titânio, apresentam propriedade similares as do Al, como estabilizadores da fase α (SILVA; MEI, 1988).

Na figura 1 podemos observar o diagrama de fases binário Ti-Zr, onde podemos destacar que abaixo de aproximadamente 600°C temos a formação das fases sólidas Ti- α e Zr- α .

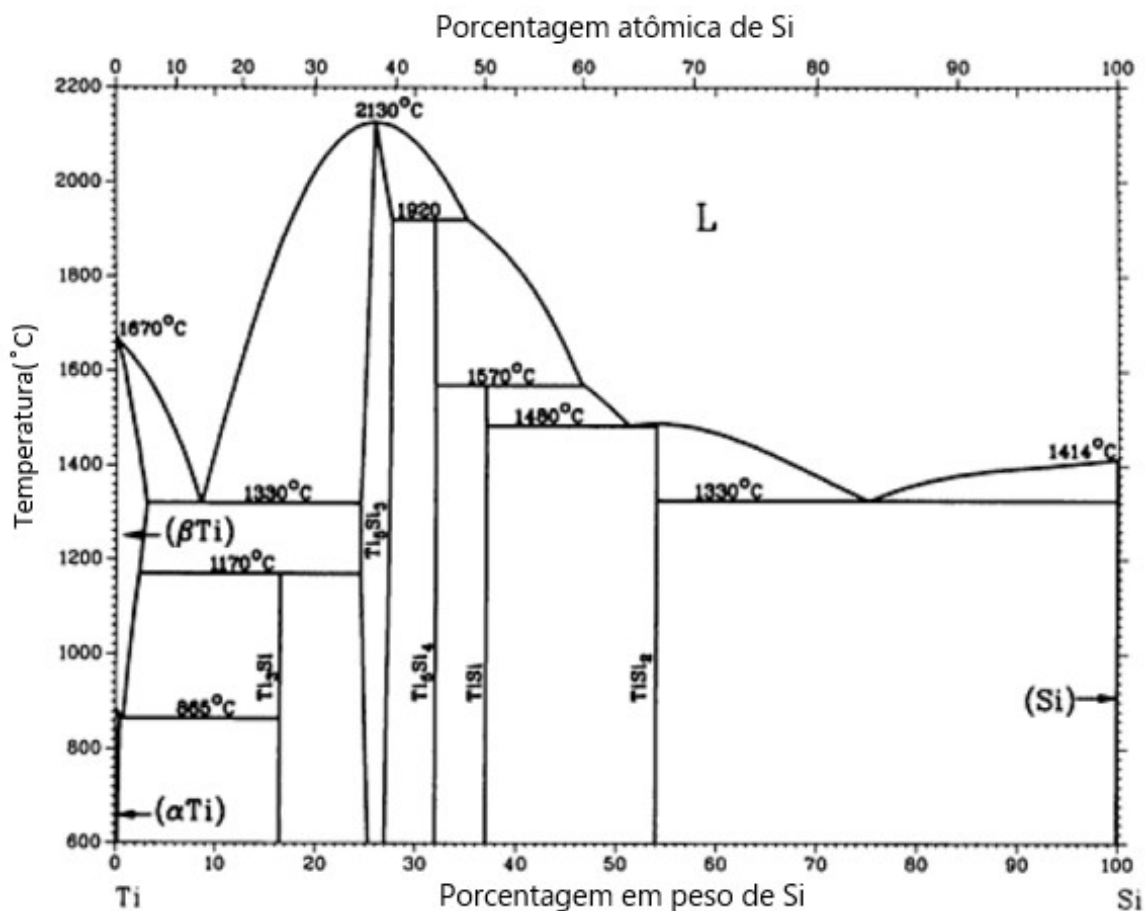
Figura 1 - Diagrama de fases binário Ti-Zr.



Fonte: Adaptado de Murray (1992).

Na figura 2 temos o diagrama de fases binário Ti-Si, onde podemos observar a solubilidade do Si no Ti em diferentes composições e temperaturas. Podemos destacar a formação da fase Ti- α e Ti₃Si (siliceto), em uma faixa entre aproximadamente 1% em peso de Si até aproximadamente 17,5%, abaixo da temperatura de 865°C.

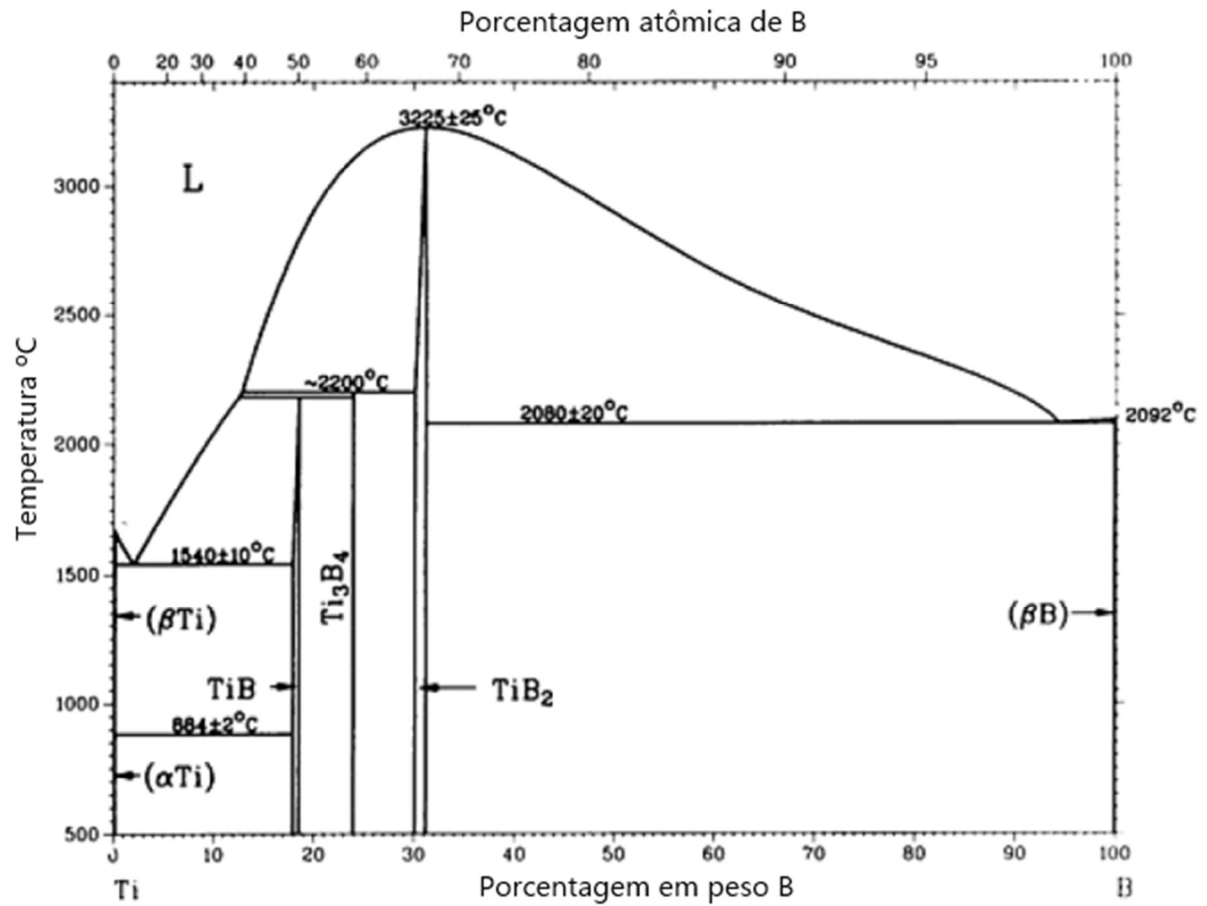
Figura 2 - Diagrama de fases binário Ti-Si.



Fonte: Adaptado de Murray (1992).

Na figura 3 podemos observar o diagrama de fases binário Ti-B, onde podemos também destacar a formação das fases Ti- α e TiB (boreto) a uma faixa de aproximadamente 0,5% até aproximadamente 17% em peso de B, abaixo de uma temperatura de aproximadamente 664°C.

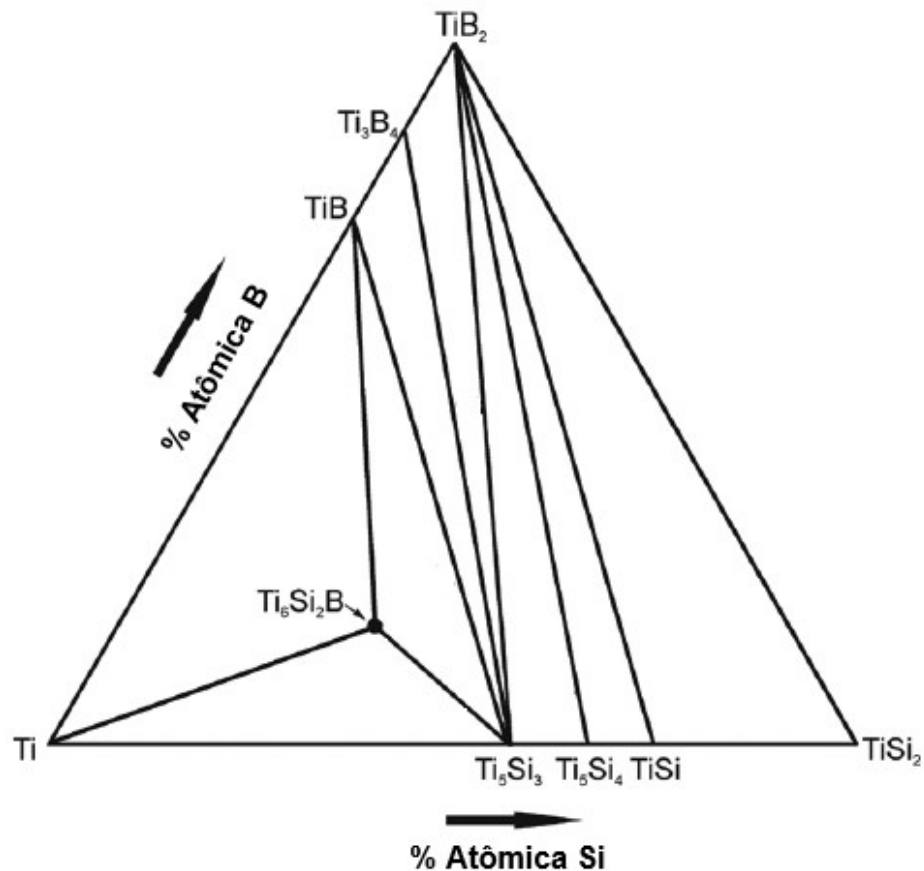
Figura 3 - Diagrama de fases binário Ti-B



Fonte: Adaptado de Murray, Liao e Spear (1992).

Na figura 4, podemos observar a distribuição das fases no diagrama da seção isotérmica a 1250°C do sistema ternário Ti-Si-B, com a presença da fase TiB.

Figura 4 – Seção Isotérmica do sistema ternário Ti-Si-B a 1250°C.



Fonte: Adaptado de Ramos *et al.* (2013).

3.3 Resistência a corrosão das ligas de titânio

O titânio puro apresenta alta resistência a corrosão em ambientes aquosos com $\text{pH} > 2$, mesmo aqueles que contêm espécies aniônicas agressivas (inclusive o Cl^-) (POURBAIX, 1974; SCHUTZ, 1993). O titânio metálico é termodinamicamente reativo, o que é comprovado pelo seu potencial negativo reversível na escala eletromotriz $E_0 = -1,63V_{\text{NHE}}$ (NHE – Eletrodo de hidrogênio normal). Devido sua reatividade, o titânio metálico oxida de forma pontual durante sua exposição ao ar, bem como durante a exposição a eletrólitos aquosos e não aquosos (YU, 2003). Essa oxidação forma óxidos a base de titânio, complexos hidratados ou espécies catiônicas aquosas como resultado da dissolução anódica ativa. As camadas de óxidos e dos complexos hidratados, depois de formados, funcionam como barreiras entre o ambiente em volta e o titânio metálico subjacente, que inibem a oxidação subsequente do titânio metálico

através da interface metal /barreira (MAUSLI et al., 1988; TOMASHOV et al. , 1974) (KHALIL ; LEACH, 1986; LEACH ; PEARSON, 1984).

As camadas de óxido de titânio formadas são resistentes à corrosão em muitos meios, como águas naturais, incluindo água destilada, água fresca e água do mar (aerada e desaerada), bem como soluções de salmoura, a temperaturas superiores a 200°C (SCHUTZ, 1993). Ácidos oxidantes, como os ácidos crômico, nítrico, perclórico e hipoclorídrico, oxidam prontamente o titânio para formar o TiO_2 termodinamicamente estável, onde a sua formação e seu espessamento promovem uma passividade adicional. Por outro lado, o titânio passivado apresenta baixa resistência à corrosão em ambientes ácidos redutores, como os ácidos clorídricos ou sulfúrico, onde o TiO_2 passivo pode ser reduzido a uma forma de titânio oxidado solúvel. Portanto, a adição de elementos que possam promover a estabilidade de camadas protetoras de óxidos de titânio em ambientes ácidos redutores são benéficas na inibição da corrosão de ligas à base de titânio (YU, 2003).

3.4 Ligas de titânio para as áreas automotiva/aeronáutica/aeroespacial

Na indústria aeronáutica chapas finas de titânio são utilizadas para revestir estruturas internas de aeronaves, sem finalidades estruturais significativas, já na indústria automotiva, as ligas de titânio são normalmente utilizadas para a fabricação de componentes (eixos de turbinas a gás, rotores, etc.), que estão sujeitos a carregamentos sob altas temperaturas e ambientes agressivos (HEIRICH *et al.*, 1997).

As ligas de titânio se tornam fortes candidatas para várias aplicações estruturais, devido as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Essas ligas apresentam maior relação resistência mecânica /massa específica entre todos os materiais metálicos, para temperaturas de até 600°C, e uma excelente resistência à corrosão em ambientes úmidos devido a formação espontânea de uma camada passiva de óxido. Porém, o uso de ligas de titânio fica limitado para aplicações que demandam resistência ao desgaste desses materiais (HEIRICH *et al.*, 1997).

A aplicação de ligas de titânio na indústria aeronáutica, em especial na sua fase β , ocorre desde os anos 60 quando foi aplicada na aeronave *Lockheed SR-71 Blackbird*, onde 93% de sua fabricação foi feita partir do titânio e suas ligas, sendo a maior parte da liga Ti-13V-11Cr-3Mo (chamada de B120VCA), liga de difícil fusão e

fabricação, mas a única adequada para esta aplicação, na época, devido a sua alta resistência mecânica e estabilidade térmica (BOYER; BRIGGS, 2005).

Atualmente, ligas de titânio são usadas nas tubulações hidráulicas das aeronaves. Se comparadas aos tubos de aço é possível uma redução em até 40% do peso dessas estruturas. A liga Ti-3Al-2.5V, do tipo $\alpha+\beta$, é usada para esta aplicação, pois é facilmente deformada e possui a resistência mecânica necessária (LEYENS; PETERS, 2003).

Lugares, onde é necessário uma boa resistência a corrosão e baixa resistência mecânica, como pisos de aeronaves que cercam cozinhas e banheiros utiliza-se o titânio comercialmente puro. O sistema de degelo do avião, onde se faz necessário uma boa estabilidade térmica e excelente resistência a corrosão, é feito de titânio também. Tal sistema pode atingir temperaturas superiores a 200 °C, temperatura na qual as ligas de alumínio já não podem mais ser utilizadas (LEYENS; PETERS, 2003).

Molas feitas de ligas de titânio são utilizadas por quase todos os fabricantes de aeronaves, já que o titânio apresenta alta resiliência, baixo módulo de elasticidade, baixa massa específica e excelente resistência a corrosão. Tais características permitem a fabricação de molas com metade do volume das molas de aço (sendo necessário apenas metade do número de voltas), permitindo uma redução de 70% de seu peso. Essas molas podem ser aplicadas na fuselagem como molas helicoidais e de bloqueio no trem de pouso, molas de contrapeso da porta, molas de controle de voo, molas de ressalto e centralização do manche, molas de retorno do pedal (freio) e de retorno hidráulico (BOYER; BRIGGS, 2005).

A frota de jatos *Cessna* utiliza as molas tipo relógio Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn para auxiliar no desdobramento e retração das portas e escadas rebatíveis. A Embraer utiliza a liga B120VCA, com uma tensão mínima de 1380 MPa, em sua barra de torsão no modelo 170, com capacidade para 70 passageiros. O grupo *Sikorsky/Boeing* usou no seu modelo de helicóptero *Comanche* a liga Ti-10V-2Fe-3Al, em diferentes componentes do sistema principal do rotor, tais como o *hub*, a estrutura que suporta o sistema do rotor e suas ligações (BOYER; BRIGGS, 2005).

A busca pela economia de peso na indústria aeroespacial é ainda maior que na indústria aeronáutica, por esse motivo o titânio foi amplamente utilizado nos primeiros programas aeroespaciais *Apollo* e *Mercury*. Tanques de combustível e satélites são considerados atualmente os principais meios de aplicação das ligas de titânio. O baixo

peso, alta resistência e a compatibilidade química a longo prazo com combustível dão as ligas de titânio ampla vantagem comparada aos aços. A espessura da parede de um tanque de combustível comumente usados no sistema de propulsão do satélite é usinada na forma de meia carcaça, de 25 mm de espessura para menos de 1 mm. Este alto grau de usinagem pode ser drasticamente reduzido por uma conformação superplástica, onde chapas de titânio de 6 a 10 mm, são usinadas e unida por difusão ou soldada convencionalmente para formar um tanque (LEYENS; PETERS, 2003). A utilização de componentes à base de titânio ao invés de ligas à base de ferro, pode representar uma diminuição de 42% de peso do componente. Por outro lado, tais ligas são de difícil conformação a frio, e podem apresentar significativas mudanças de propriedades mecânicas quando conformadas a quente (FIORENTINO; CERETTI ; GIARDINI, 2015).

As ligas de titânio podem ser utilizadas em diversos setores da indústria automotiva, entre elas podemos citar a utilização de válvulas de titânio e bielas no motor do *Corvette* Z06 V8, que permitiu que a rotação máxima do motor aumentasse de 6.600 para 7.100 rpm. As válvulas de entrada feitas de titânio com 56 mm de diâmetro ficaram 21 g mais leves do que as válvulas de aço inoxidável, sendo que além substituir aumentaram 22 % da área útil de cobertura. As bielas de Ti-6Al-4V pesaram apenas 464 g, representando uma redução de 30 % do peso quando comparadas àquelas feitas pela sinterização de metais ferrosos. As bielas mais leves também resultaram em uma menor carga na extremidade da haste dos mancais principais, permitindo assim que os mancais sejam projetados para o mínimo atrito (SACHVED *et al.*, 2012).

Podemos citar também a utilização em turbos compressores que usam os gases quentes da combustão do motor, para alimentar a roda da turbina, que aciona o compressor para pressurizar o ar de entrada do motor, aumentando a potência e melhorando a economia de combustível (SACHVED *et al.*, 2012). Para que o turbo compressor forneça o aumento de potência, a roda da turbina (e o eixo) deve operar em velocidades altas (podendo chegar a 250.000 rpm) e em temperaturas de até 950 °C. Para atingir rapidamente essas altas velocidades, a roda da turbina precisa ser leve para reduzir a inércia rotacional e reduzir o tempo de potência de impulsão conhecido como atraso do turbo. As rodas da turbina são predominantemente feitas de uma superliga à base de níquel (Inconel 713), que possui uma alta densidade de 8

g/cm³. Uma liga mais leve, baseada em alumineto de titânio gama com densidade de aproximadamente 3,8 g/cm³, pode melhorar em 0,2 s o tempo de atraso/resposta do turbo (SACHVED *et al.*, 2012).

De forma similar ao seu uso na indústria aeronáutica, ligas de titânio são também utilizadas para a fabricação de componentes de suspensão automotiva como as molas, por exemplo, que buscam a alta resistência mecânica /resiliência e baixo módulo de cisalhamento, visto que quando feitas de titânio necessitam aproximadamente de metade do número de voltas das produzidas com aço, o que pode representar uma economia de até 70% do peso e uma redução de 50 a 80% de sua altura (SACHVED *et al.*, 2012).

3.5 Propriedades tribológicas

Atrito é a resistência ao movimento de um corpo sobre o outro. Como exemplo de atrito entre dois corpos, podemos citar a relação entre um gás e um sólido (atrito aerodinâmico), entre um líquido e um sólido (atrito líquido), ou entre dois sólidos (atrito sólido). O atrito também pode ocorrer como uma forma de dissipação de energia interna de um corpo (LARSEN-BASSE, 1992). Tribologia é o estudo sobre o atrito, o desgaste e a lubrificação, pode ser considerado um assunto interdisciplinar que se baseia na experiência do físico, químico e engenheiro mecânico, bem como a do cientista de materiais ou metalúrgico (HUTCHINGS ; SHIPWAY, 2017).

No funcionamento de uma máquina, o atrito é responsável pela dissipação e perda de muita energia. A energia perdida ou dissipada pelo atrito dentro de um componente mecânico deve ser continuamente suprida para manter o movimento de deslizamento. Essa energia é principalmente dissipada em forma de calor, que pode ser controlado por uma forma de resfriamento, que é um fator limitante no projeto de um equipamento. Além disso podemos citar a dissipação de energia por meio da deformação gerada pelo atrito entre os componentes, que resulta no desgaste das superfícies de deslizamento, o que pode ocasionar a necessidade das substituição por novos componentes ao longo do tempo. Estudos estimam, por exemplo, que 10% do consumo do petróleo nos Estados Unidos é simplesmente utilizado para superar o atrito (LARSEN-BASSE, 1992).

As características da superfície de um sólido estão diretamente relacionadas com suas propriedades físicas, químicas e biológicas (no caso de aplicações na área da saúde) tais como coeficiente de atrito, resistência à corrosão e integração óssea, respectivamente. Além disso, detalhes da microestrutura como as fases presentes assim como suas quantidades relativas, morfologias e distribuição, são importantes para a determinação da resistência ao desgaste de um componente em um dado meio. Dessa forma, uma grande variedade de testes específicos são desenvolvidos para melhor entender o comportamento de uma superfície em relação ao desgaste (BLAU, 1991).

Em muitas aplicações de engenharia, duas superfícies são postas em contato para que uma mova sobre a outra como, por exemplo, em rolamentos e engrenagens, ou para que uma impeça o movimento da outra, como, por exemplo, nos freios. Em ambos os casos o interesse em questão é a menor perda de material, para garantir uma vida útil prolongada do equipamento (BLAU, 1991).

Entre os parâmetros relativos que compõe um ensaio de desgaste podemos citar a geometria das amostras, a pressão de contato entre as superfícies, a temperatura, a rigidez dos materiais, as propriedades vibracionais da estrutura do suporte, a amplitude do movimento relativo, a presença ou ausência de um terceiro corpo (que, muitas vezes, pode ser caracterizado como uma contaminação do material), a duração do contato, e as condições ambientais (composição química) em torno da interface de contato. A variação de tais parâmetros pode modificar drasticamente os resultados do ensaio (BLAU, 1991).

No contato existente no ensaio de desgaste, podemos citar a existência de duas forças, uma estática, F_s , que é a força necessária para resistir ao início do movimento relativo entre dois corpos sob a ação de uma força normal aplicada, N . E também a força de atrito cinético, F_k , que é a força que deve ser superada para permitir a continuação do movimento entre dois corpos. As forças, F_s e F_k , atuam ao longo da superfície, de forma tangencial a ela ou na interface em direção a um movimento relativo diretamente oposto. Sendo assim, podemos dizer que existem dois tipos de coeficiente de atrito, o estático, μ_s , e o coeficiente de atrito cinético, μ_k , e ambos podem ser definidos como uma razão adimensional como mostrado na equação 1 e na equação 2, respectivamente (BUNDINSKI ; BLAU, 1991).

$$\mu_s = \frac{F_s}{N} \quad (1)$$

$$\mu_k = \frac{F_k}{N} \quad (2)$$

O desgaste é uma forma de dano induzido mecanicamente a superfície de um sólido que resulta na perda progressiva de material na superfície de contato. Por causa dos diversos tipos de danos por desgaste que podem ocorrer nas máquinas em geral, diversos tipos de testes de desgaste foram desenvolvidos. No entanto, o desenvolvimento de um método especializado para simular uma condição específica ou isolada, de aplicação do material, normalmente é necessária para o desenvolvimento de um estudo (BLAU, 1991).

Diferentes tipos de classificações em relação ao desgaste foram desenvolvidas, pois aqueles que as desenvolveram tiveram diferentes antecedentes com diferentes experiências em desgaste. Nenhum tipo de esquema ou classificação é universalmente aceito, mas a maioria dos sistemas apresentam algumas características similares. Por exemplo, o desgaste mecânico pode ser classificado pelo tipo de movimento relativo: (i) movimento tangencial (deslizamento), (ii) impacto, e (iii) rolamento (BLAU, 1991).

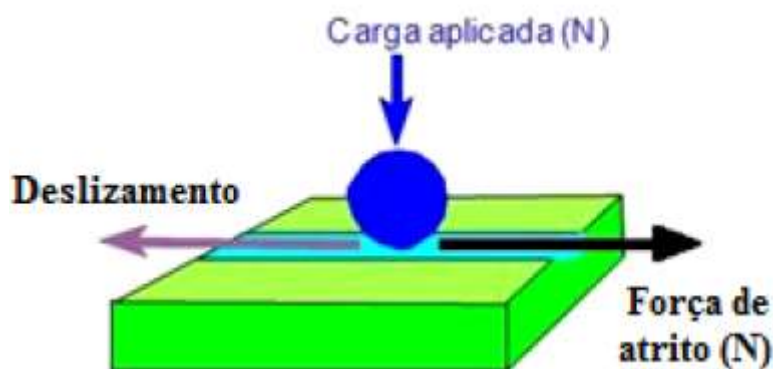
Os danos comuns causados pelo desgaste podem ser categorizados de infinitas maneiras, entre elas podemos citar: o movimento tangencial e de tração entre superfícies, chamado de *sliding wear*, o desgaste decorrente de oscilações de baixa amplitude ou vibrações de contato tangencial, comumente categorizado como *fretting wear*, ou o desgaste por acúmulo de danos na superfície durante o estresse cíclico de um corpo rolando ao longo de outro, categorizado como *rolling contact wear* (BLAU, 1991).

Embora o *fretting wear* possa ser considerado formalmente como um *sliding wear* recíproco com um deslocamento muito pequeno, existem diferenças suficientes nas taxas de desgaste e mecanismos para merecer o uso de um termo distinto. A principal diferença entre o *fretting wear* e o *sliding wear* é que no primeiro, os detritos são mais propensos a permanecer na área de contato (devido a pequena amplitude de deslocamento) e isso influencia a progressão do desgaste (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Considerando que o *sliding wear* geralmente resulta no movimento deliberado das superfícies, o *fretting wear* muitas vezes surge entre as superfícies que se destinam a ser fixas, mas que no entanto, experimentam um pequeno movimento relativo oscilatório. Esses pequenos deslocamentos geralmente se originam da vibrações. Alguns exemplos típicos, onde esse tipo de atrito pode ocorrer são em hubs e discos encaixados por pressão a eixos rotativos, em acoplamentos estriados, em juntas rebitadas ou parafusadas, em esferas estacionárias e itens embalados inadequadamente para transporte, onde a vibração pode levar a danos por atrito no pontos de contato entre os itens (HUTCHINGS ; SHIPWAY, 2017).

O *Fretting wear* é geralmente estudado em laboratório em sistemas com geometria simples: normalmente esferas sobre cilindros, esfera sobre planos (figura 5) ou cilindros cruzados. Para carga elástica, as condições na zona de contato podem ser analisadas teoricamente (HUTCHINGS ; SHIPWAY, 2017).

Figura 5 - Esfera sobre plano.



Fonte: Durango (2016, p. 34).

Se os dois componentes utilizados no ensaio de desgaste estiverem totalmente separados por um filme de lubrificante, seja ele, entre outros, óleo, água ou gás, o coeficiente de atrito do sistema é essencialmente o coeficiente de atrito do fluido. Quando existe uma camada de lubrificante, as superfícies estão parcialmente em contato, o coeficiente de atrito do sistema é uma combinação das propriedades do fluido e da superfície. Quando são utilizados lubrificantes de película seca (sólidos), como por exemplo, o grafite, o coeficiente de atrito do sistema pode estar relacionado com as propriedades do lubrificante de película seca, que desliza sobre si próprio, ou

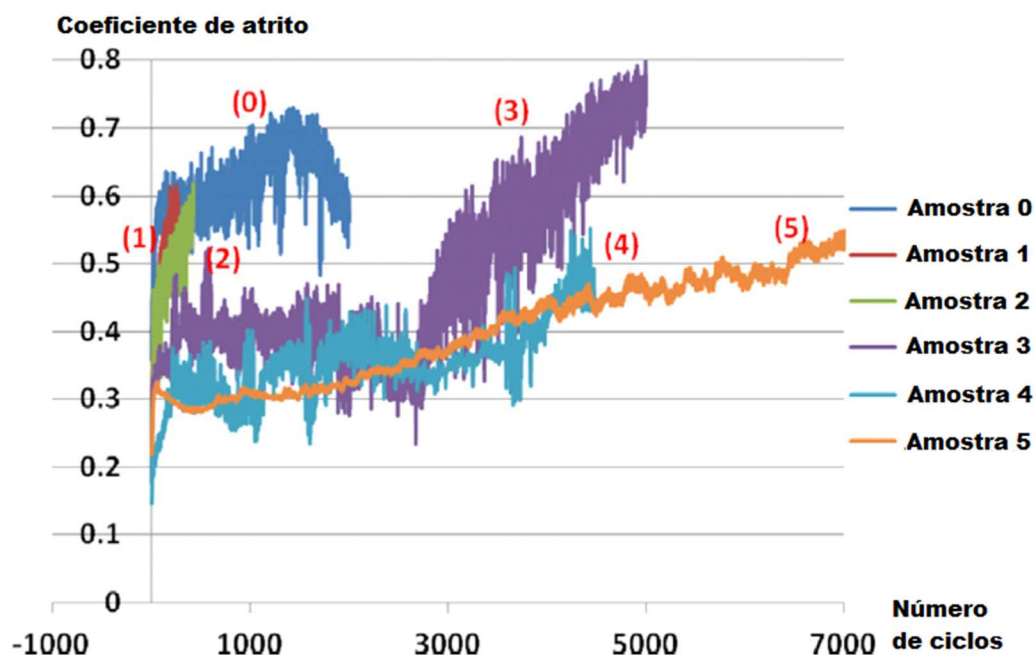
sobre as propriedades da superfície não revestida pelo filme lubrificante. Com a separação por fluidos, os coeficientes de atrito podem ser várias ordens de magnitude mais baixos do que para sistemas que envolvem apenas o contato entre sólidos (BUDINSKI, 1992).

3.6 Propriedades tribológicas das ligas de titânio

Titânio e suas ligas são utilizados em diversos campos de aplicação, especialmente naqueles, onde são requeridas propriedades como alta resistência mecânica, baixa densidade, boa resistência a corrosão. No entanto, a utilização das ligas de titânio se limitam para componentes sujeitos a mecanismos de atrito, tornando-se necessário tratamentos superficiais para reduzir o coeficiente de atrito desses materiais (LIU; CHU; DING, 2004).

A implantação de íons de carbono com carga múltipla (de C^+ a C^{+4}) na superfície da liga Ti-6Al-4V contribuiu para reduzir seu coeficiente de atrito e aumentar sua resistência ao desgaste (avaliadas em um tribômetro ball-on-disk CSM) (PIERRET *et al.*, 2014). O coeficiente de atrito foi monitorado durante o deslizamento da superfície da amostra em relação a uma esfera de alumina (6 mm de diâmetro) em atmosfera ambiente, sem a utilização de lubrificantes. A carga aplicada e a velocidade de deslizamento foram de 0,25 N e 0,01 m s⁻¹ respectivamente. Os ensaios de desgaste foram realizados com 6 amostras, numeradas de 0 a 5, onde a amostra marcada como 0 não houve a implantação de íons de carbono em sua superfície, e nas amostras com numeração de 1 a 5 a espessura da superfície implantada variou de 110nm a 190nm, o que permitiu o gerar o seguinte gráfico na figura 6 (PIERRET *et al.*, 2014).

Figura 6 - Coeficiente de atrito obtido pelo teste ball-on-disk (curvas médias) da liga Ti-6Al-4V (com e sem implantação de íons de C) em função dos ciclos para uma carga de 0,25 N.



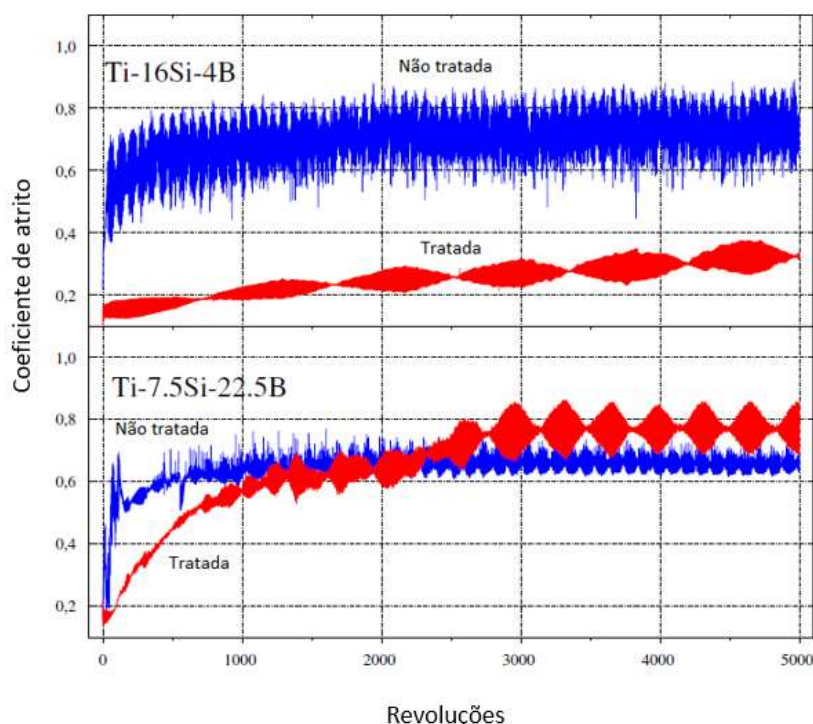
Fonte: Adaptado de Pierret *et al.* (2014).

O coeficiente de atrito, para a amostra que não foi implantada, aumentou rapidamente para os valores mais altos (0,6-0,7). A amostra que não foi submetida a implantação iônica apresentou baixa resistência ao desgaste, caracterizado pelo alto e instável coeficiente de atrito. O coeficiente de atrito das amostras implantadas é menor do que aquele notado nesse caso (PIERRET *et al.*, 2014).

As amostras 1 e 2 apresentaram valores de coeficiente de atrito altos e semelhante à amostra não implantada, após 150 ciclos. Já nas amostras 3, 4 e 5 o comportamento foi diferente. O número de ciclos onde o coeficiente de atrito aumenta progressivamente varia de 2900 ciclos na amostra 3 para 6300 ciclos para a amostra 5. Assim, pode-se afirmar que os valores de coeficiente de atrito atingiram a “saturação” para maiores números de ciclos com o aumento da quantidade de carbono implantado na superfície da liga Ti-6Al-4V, o que foi verificado quando se passou os 1000 ciclos. Podemos ressaltar que o resultado observado está relacionado a dois fatores, a formação de carboneto de titânio como forma de um revestimento protetor, e o de uma camada superior de grafita com base em ligação C-C, que além de fornecer uma proteção contra o desgaste, atua como um tipo de lubrificante (PIERRET *et al.*, 2014).

As ligas de Ti-7.5Si-22.5B, Ti-16Si-4B e Ti-18Si-6B (com e sem implantação iônica) (%-at.) com microestruturas de Ti+Ti₆Si₂B+TiB, Ti-Ti₆Si₂B-Ti₅Si₃ e Ti-Ti₆Si₂B-Ti₅Si₃, respectivamente, foram produzidas por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, e tiveram suas superfícies modificadas por implantação de íons de nitrogênio através da técnica de imersão em plasma de alta temperatura (*high temperature nitrogen plasma immersion ion implantation*- HTPIII), com suas propriedades tribológicas mensuradas por um tribômetro ball-on-disk CSM. Os parâmetros utilizados foram: carga de 1 N com uma esfera de alumina de 3 mm de diâmetro, velocidade de 0,05 m/s com o raio da trilha de desgaste de 3 mm. A figura 7 mostra as curvas de coeficiente de atrito das ligas Ti-Si-B avaliadas, que apresentaram uma diminuição significativa em seu valor após o tratamento HTPIII (FERNANDES *et al.*, 2013):

Figura 7 - Curvas de coeficiente de atrito x revoluções de deslizamento para as amostra de Ti-Si-B tratadas e não tratadas.



Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.* (2013).

A liga Ti-16Si- 4B que foi tratada pelo processo HTPIII, apresentou redução significativa em seu coeficiente de atrito, quando comparada a aquela que não foi

tratada. A liga Ti-7.5Si-22.5B apresentou as menores coeficientes de atritos do que a liga Ti-16Si-4B não tratada, o que está relacionado com a maior quantidade de TiB presente na microestrutura dessa liga. (FERNANDES *et al.*, 2013). No entanto a coeficiente de atrito da liga Ti-7.5Si-22.5, para as amostras tratada e não tratadas foram similares.

Na tabela 1, estão os valores das densidades (medidas e teóricas) e as taxas de desgaste das três ligas produzidas. Podemos observar a redução de tais taxas para aquelas amostras onde houve tratamento pelo processo HTPIII. O teste foi realizado em dois tipos diferentes da liga Ti-18Si-6B, uma feita por prensagem a quente à 1300°C (1) e a outra feita por prensagem a quente 900°C e sinterizada a 1200°C (2), em ambas os resultados da taxa de desgaste foram similares, com a redução para aquelas tratadas processo HTPIII (FERNANDES *et al.*, 2013).

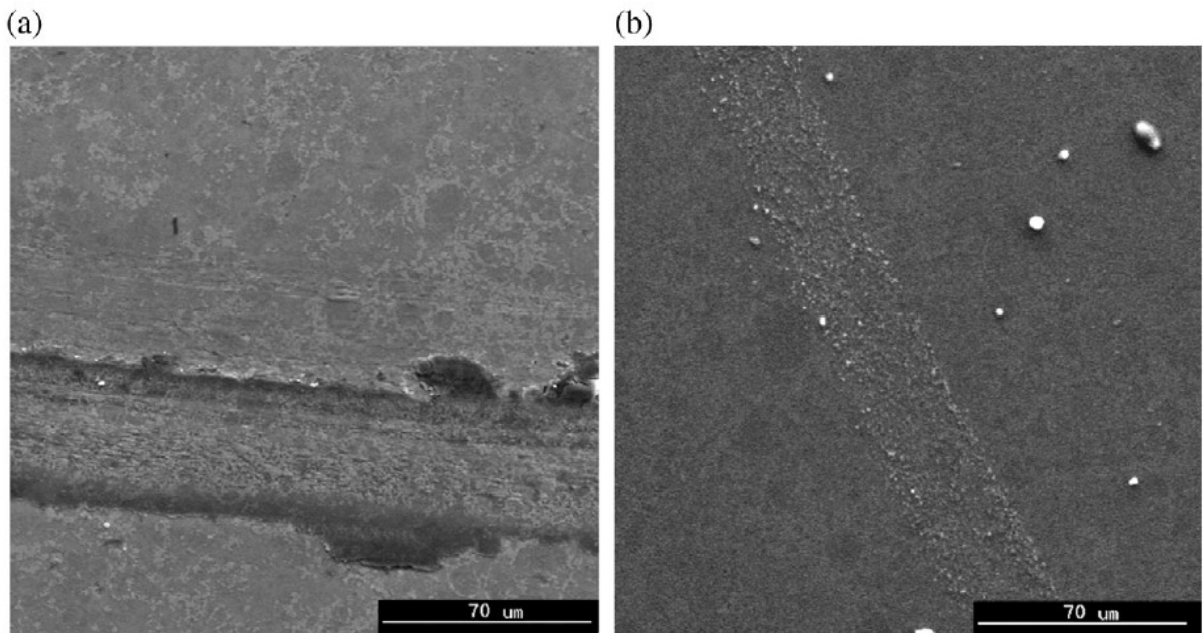
Tabela 1 – Densidades e taxas de desgaste da ligas Ti-Si-B.

Composição da Amostra	Densidade Medida (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Taxa de desgaste (mm ³ /Nm)	
			Não tratada	Tratada
Ti-18Si-6B (1)	4,4	4,4	0,10	0,03
Ti-18Si-6B (2)	4,3	4,4	0,11	0,02
Ti-7,5Si-22,5B	4,4	4,5	0,03	0,02
Ti-16Si-4B	4,3	4,4	0,08	0,02

Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.* (2013).

A imagem de MEV da região de desgaste da liga Ti-7.5Si-22.5B, para o ensaio realizado nas amostra tratada e não tratadas estão representadas na figura 8. Nela podemos destacar a redução da espessura da trilha de desgaste, além da drastica redução da marcas de abrasão, que são quase imperceptíveis para a amostra da liga tratada pelo processo HTPIII (FERNANDES *et al.*, 2013).

Figura 8 – Imagem obtida por MEV usando elétrons secundários, da região da trilha de desgaste das amostras tratadas e não tratadas: (a) Ti-7,5Si-22,5B não tratada; (b) Ti-7,5Si-22,5B tratada.

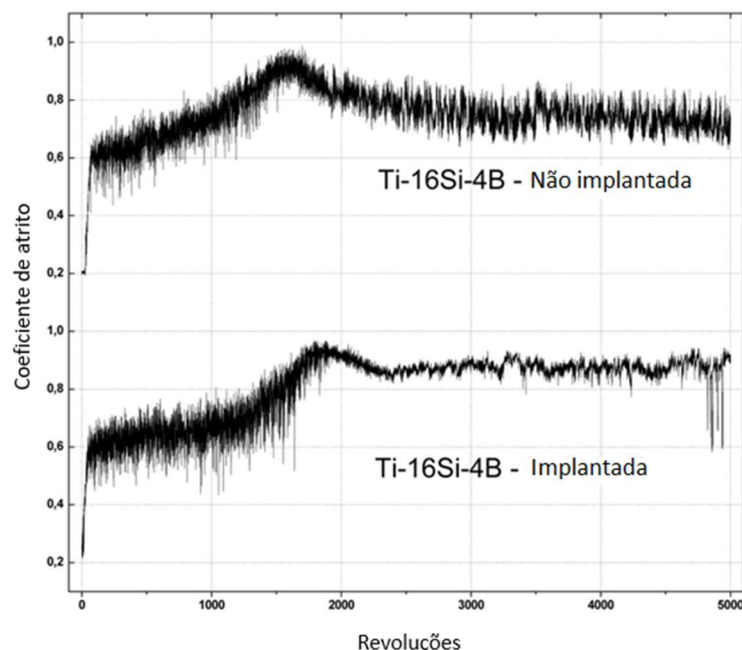


Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.*(2013).

Os resultados do trabalho realizado demonstrou que o tratamento das ligas por meio do processo HTPIII, produziu uma camada de aproximadamente 700nm da fase TiN, o que melhorou as propriedades tribológicas das ligas Ti-Si-B, reduzindo o coeficiente de atrito para liga Ti-16Si-4B e diminuindo a taxa de desgaste para todas as ligas produzidas (FERNANDES *et al.*, 2013).

A figura 9 mostra o efeito da implantação iônica e do número de ciclos no coeficiente de atrito da liga Ti-16Si-4B. As superfícies das duas amostras apresentaram praticamente o mesmo perfil de curva. A parte inicial da curva apresenta um aumento do coeficiente de atrito, geralmente devido ao surgimento de detritos oriundos do desgaste inicial da superfície. Logo após ao período inicial, pode-se observar uma segunda parte menos inclinada do aumento do coeficiente de atrito devido a distribuição da superfície da amostra em contato com a esfera de alumina (FERNANDES *et al.*, 2011).

Figura 9 - Curvas do coeficiente de atrito das ligas Ti-16Si-4B.



Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.* (2011).

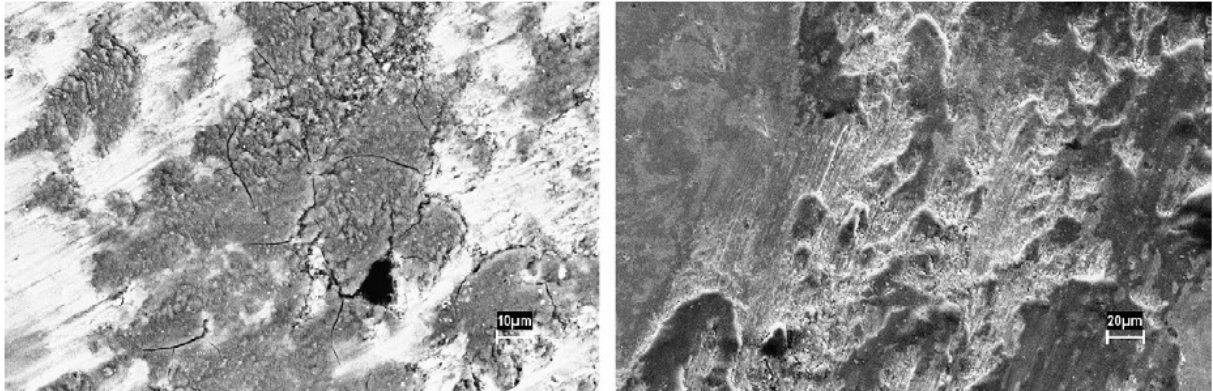
A maior rugosidade da amostra implantada (74,6 nm contra 67,3 nm para a amostra não tratada) e provavelmente a sua maior dureza da superfície, são as razões para que a mesma apresente a maior variação de coeficiente de atrito, na parte inicial das curvas, até ambas atingirem seu valor máximo de aproximadamente 0,95 (FERNANDES *et al.*, 2011).

Após atingirem seus valores máximos, ocorre uma diminuição no coeficiente de atrito, onde a amostra não implantada atinge o valor de 0,75 e a amostra implantada o valor de 0,83, isso se deve a uma maior estabilidade do processo com menos geração de detritos. Após essa diminuição, podemos observar uma maior estabilidade na curva de coeficiente de atrito da amostra implantada, fruto da camada de íons de nitrogênio que atuam como forma de lubrificante no contato esfera disco (FERNANDES *et al.*, 2011).

A figura 10 mostra, as imagens de MEV da microestrutura na região de desgaste da liga Ti-16Si-4B. Análise de EDS mostrou pequenas quantidades de alumínio (valor máximo de 0,87%) e grandes quantidades de oxigênio (valor máximo de 71,29%) nas regiões escuras. As imagens mostram regiões que possivelmente levaram a formação de detritos, além disso podemos observar regiões onde ocorreu fadiga induzida, trincas e delaminação. Sob as condições impostas para o ensaio, é

possível observar regiões de desgaste por adesão e abrasão. As regiões de adesão, associadas com as microtrincas, são observadas na região das fases intermetálica (TiB, Ti₆Si₂B e Ti₅Si₃). As marcas de abrasão estão associadas com a região da fase Ti-α (FERNANDES *et al.*, 2011).

Figura 10 – Morfologia da trilha de desgaste da liga Ti-16Si-4B.



Fonte: Adaptado de Fernandes *et al.*(2011).

Com os resultados apresentados foi possível concluir que os íons implantados, formaram uma camada superficial de nitrogênio, que suavemente alteraram o coeficiente de atrito e a rugosidade de superficial do material. Além disso, microtrincas foram iniciadas e propagadas ao longo da interface intermetálica, juntamente com o mecanismo de abrasão que foram evidenciados na região do Ti-α (FERNANDES *et al.*, 2011).

3.7 Propriedades tribológicas de outras ligas utilizadas em altas temperaturas

Neste subtítulo da revisão bibliográfica vamos exemplificar alguns resultados de trabalhos, que utilizaram ligas com boas propriedades tribológicas, para efeito de melhor entendimento e comparação com a liga estudada.

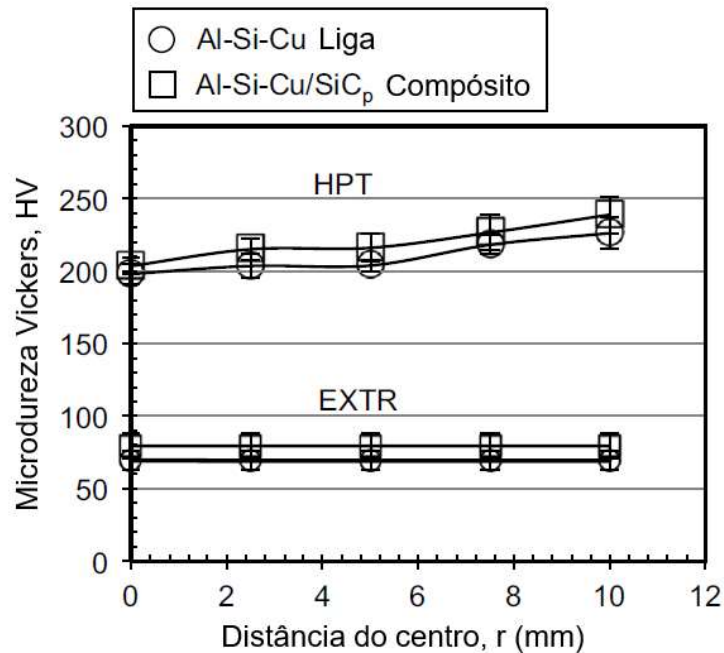
Ligas a base de Al-Si são amplamente utilizadas em aplicações tribológicas. Amostras da liga de Al-Si-Cu (Al-15%Si-2,5%Cu-0,5%Mg), onde em apenas uma foi adicionado partículas de carbeto de silício (Silicon carbide-SiC) em uma porcentagem de 5%. Ambas foram feitas por meio da metalurgia do pó e sinterizadas a uma temperatura de 565°C por 60min em atmosfera de argônio. Logo em seguida

passaram por um processo de extrusão a quente, também a temperatura de 565°C, produzindo barras de 90mm de diâmetro 250mm de comprimento. Depois de extrudadas (EXTR) e resfriadas as barras foram cortadas em paralelo a direção de extrusão em discos de 20mm de diâmetro e 0,8mm de espessura, em seguida foram submetidas a uma torção de alta pressão (high-pressure torsion – HTP) entre duas bigornas opostas verticalmente, ao girar a bigorna inferior a 0,5 rotações por minuto (rpm) por 5 rotações sob uma pressão de 5 Gpa à temperatura ambiente (GODE *et al.*, 2014).

O desgaste das amostras foram estudados de acordo com as normas ASTM G133-05/2005 por um tribômetro de oscilação Tribotech™ ball-on-disc. O teste foi feito sob condições atmosféricas com temperatura de 25°C e 40-50% de umidade onde se aplicou uma carga de 3N em uma trilha de desgaste com comprimento de 5mm, através de uma esfera feita de alumina (Al_2O_3) com diâmetro de 6mm com velocidade de 5mm/s e uma distância total de deslizamento de 25m. A profundidade das trilhas de desgaste foram medidas através de um profilômetro (GODE *et al.*, 2014).

Na figura 11 temos um gráfico comparativo da microdureza *Vickers* entre as amostras que passaram pelos dois tipos de processos juntamente com aqueles que receberam a adição de carbeto de silício. Podemos observar que aqueles que passaram pelo processo HTP, apresentam uma microdureza maior do que aquelas que foram apenas extrudadas. As amostras do compósito de carbeto de silício apresentaram uma microdureza elevada em relação àquelas que não foi feita adição. Além disso, podemos observar que as amostras que passaram pelo processador HPT apresentam uma maior dureza nas regiões periféricas da superfície, enquanto que as amostras que passaram apenas pelo processo de extrusão, apresentam a microdureza homogênea ao longo de sua superfície (GODE *et al.*, 2014).

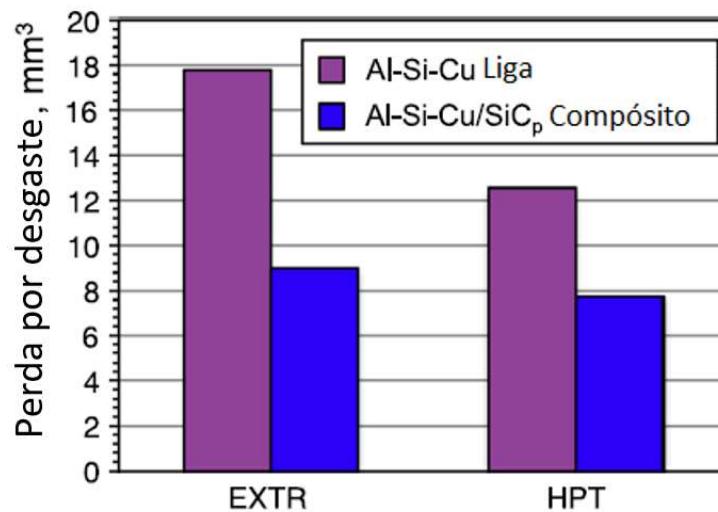
Figura 11 – Distribuição de microdureza na direção radial.



Fonte: Adaptado de Gode et al. (2014).

Na figura 12 podemos observar que o volume de material removido foi menor naquelas que passaram pelo processo HPT. As amostras onde houve a adição de carbeto de silício, também apresentaram um menor valor de material removido por desgaste quando comparadas àquelas que não receberam adição (GODE *et al.*, 2014).

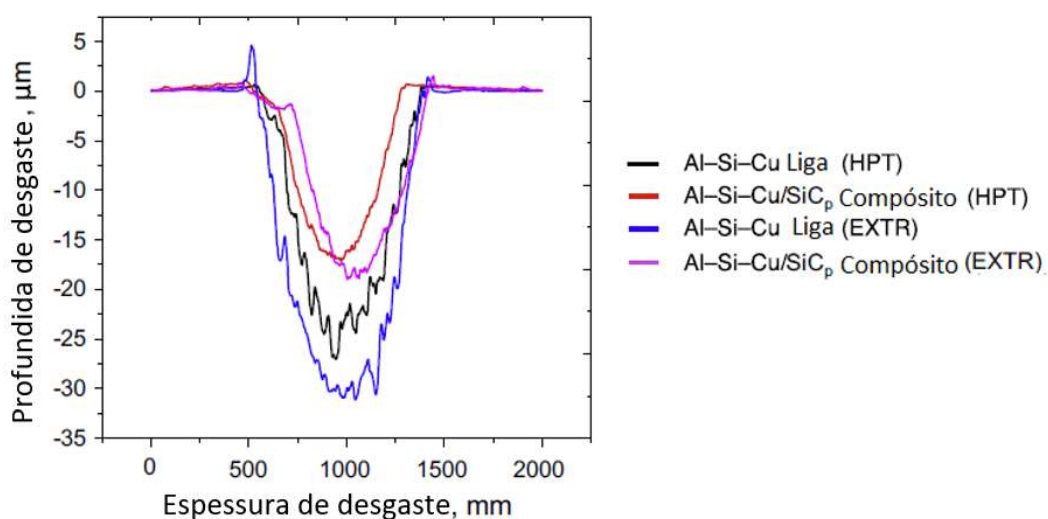
Figura 12 - Perda por desgaste das amostras EXTR e HPT das ligas Al-Si-Cu e Al-Si-Cu/SiC_p depois do teste de desgaste ball-on-disc.



Fonte: Adaptado de Gode et al. (2014).

Na figura 13 observamos o perfil da região de desgaste das amostras estudadas. As amostras que passaram pelo processo HPT, apresentam uma profundidade menor de desgaste em relação às aquelas que foram apenas extrudadas (EXTR). O mesmo podemos dizer em relação às aquelas que houve a adição de carbeto de silício, já que apresentaram uma profundidade menor em relação às aquelas que não houve a adição. Em ambos os casos podemos observar uma coerência em relação ao volume de material removido na figura 12 (GODE *et al.*, 2014).

Figura 13 - Os perfis topográficos da superfície desgastada das amostras EXTR e HPT do composto Al-Si-Cu/SiC_p após o ensaio de desgaste ball-on-disc.



Fonte: Adaptado de Gode *et al.* (2014).

Os resultados do estudo analisado demonstraram que o processo HPT e a formação do compósito Al-Si-Cu/SiC_p, foram cruciais para melhoria em relação ao desgaste da liga Al-Si-Cu. Nas duas modificações realizadas na liga, foi possível observar a diminuição da profundidade da trilha de desgaste juntamente com o menor volume de material removido, o que pode ser associado com o aumento da dureza do material por meio do processo HPT e/ou a formação do compósito com a adição do carbeto de silício (GODE *et al.*, 2014).

Uma análise feita, para investigar a performance de desgaste das ligas Inconel 617 e Stellite 6 em comparação com o aço ferramenta X32CrMoV33 de trabalho a quente, feita por meio de um tribômetro modelo *ball-on-disc CETR Universal Material Tester-2*, sob uma temperatura de 750°C por uma bola de alumina de 1mm de

diâmetro, com velocidade de 0,025m/s, carga de 5N por 60min, fazendo um percurso circular com 30 mm de diâmetro. As amostras em formato de disco com a composição de acordo com a tabela 2 (BIROL, 2010).

Tabela 2 - Composição química da liga X32CrMoV33 aço ferramenta, Inconel 617 e Stellite 6.

Liga	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Fe
X32CrMoV33	0,281	0,19	0,2	3,005	2,788	0,221	0,025	<0,01	0,1651	0,0015	<0,001	0,413	0,02	92,63
Inconel 617	0,08	0,945	0,513	21,88	8,177	53,861	0,167	10,872	0,304	0,01	0,211	-	-	2,85
Stellite 6	1,089	1,099	1,154	28,272	0,004	2,802	0,094	58,241	-	0,033	-	0,009	4,512	2,66

Fonte: Adaptado de Birol (2010).

Como podemos observar no resultado do gráfico da figura 14 a perda por desgaste foi maior pelo aço ferramenta de trabalho a quente, e o melhor resultado obtido foi da liga Stellite 6, que teve o menor volume de material removido. A liga Inconel 617 apresentou resultado intermediário entre as três ligas, porém com resultado mais próximos da Stellite 6 (BIROL, 2010).

Figura 14 - Perda de volume da ligas X32CrMoV33 aço ferramenta, Inconel 617 e Stellite 6 submetidas ao teste de desgaste ball-on-disc sob alta temperatura.

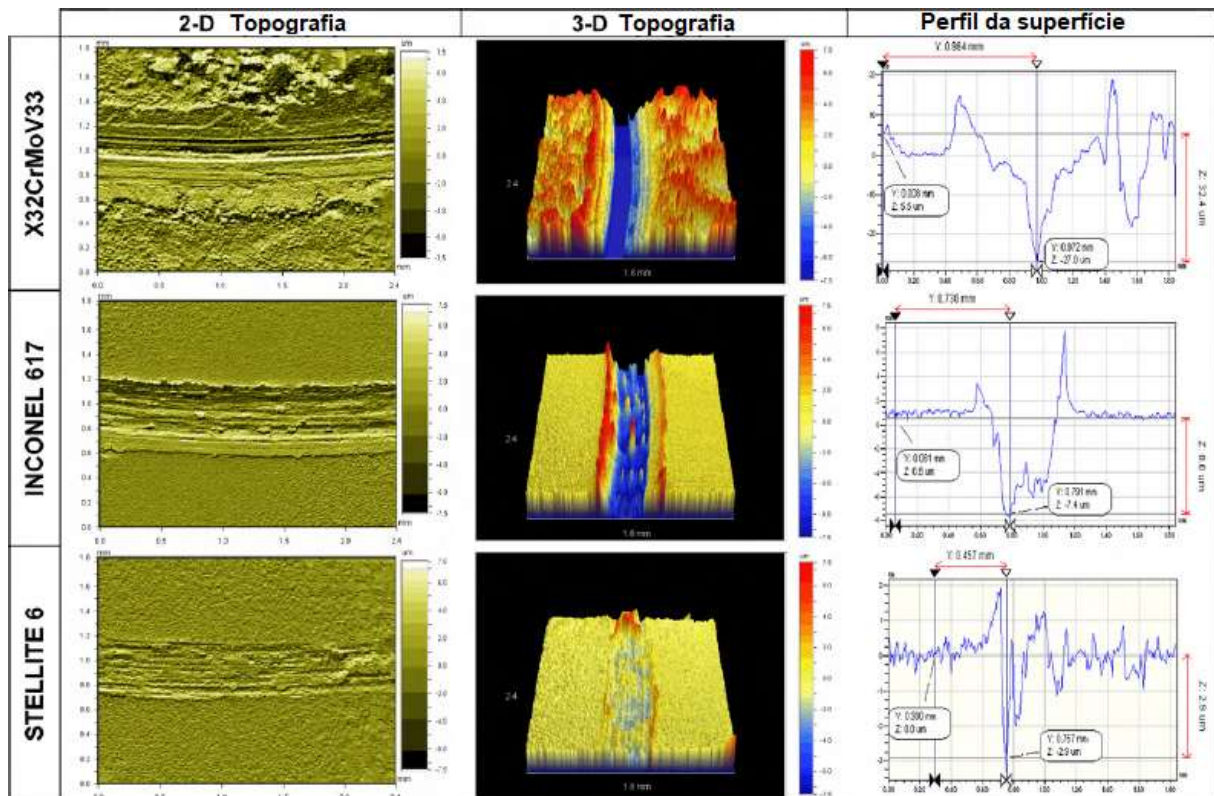


Fonte: Adaptado de Birol (2010).

Na figura 15, temos a imagem bidimensional (2D), tridimensional (3D) e o perfil da superfície de desgaste dos três tipos de liga estudadas. Nele podemos observar que a trilha de desgaste foi coerente com o gráfico de perda de volume por desgaste (figura 14), onde o aço ferramenta apresenta um perfil mais danificado do que as ligas Inconel 617 e Stellite 6. Além disso, podemos observar que o aço ferramenta ficou mais

danificado que as outras ligas fora da região de desgaste, devido a sua oxidação extensiva quando submetido ao efeito da temperatura (BIROL, 2010).

Figura 15 – Imagem bidimensional (2D), tridimensional (3D) e perfil da superfície da região de desgaste das ligas X32CrMoV33, Inconel 617 e Stellite 6 submetidas ao teste *ball-on-disc sliding wear* em alta temperatura.



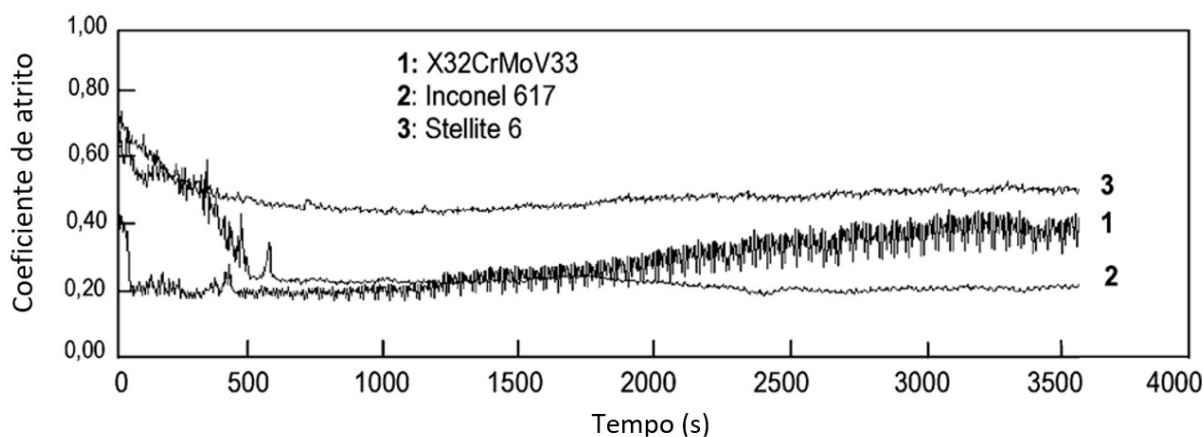
Fonte: Adaptado de Birol (2010).

O coeficiente de atrito do aço ferramenta X32CrMoV33, como podemos observar na figura 16 foi menor com 0,2 no começo do teste e um aumento para 0,4 em seu fim. Seu baixo coeficiente pode estar associado a formação de uma camada extensiva de oxido, a temperatura de 750°C, que pode ter ajudado como uma forma de lubrificante proporcionando menores valores para o coeficiente de atrito, porém aumentando a perda de material por oxidação (BIROL, 2010).

A curva do coeficiente de atrito da liga Inconel 617 é estabilizada em aproximadamente 0,24 e permanece mais ou menos constante após o tempo de 500s. O coeficiente de atrito da liga Stellite 6, mostra uma tendência semelhante a liga inconel 617, porém em um valor mais alto já na faixa de 0,48, o que permite concluir que as condições de desgaste das duas ligas são estáveis devido a oxidação menos extensiva (BIROL, 2010). O resultado de coeficiente de atrito para as três ligas nos mostra que nem sempre o material que tem o menor coeficiente de atrito, é aquele

que vai apresentar o menor volume de material removido, dependendo da sua resistência a corrosão, o material pode apresentar grandes quantidades de material removido com menores taxas de coeficiente de atrito.

Figura 16 - Curvas do coeficiente de atrito das ligas X32CrMoV33 aço ferramenta, Inconel 617 e Stellite 6, submetidas ao teste de desgaste ball-on-disc em uma temperatura de 750°C.



Fonte: Adaptado de Birol (2010).

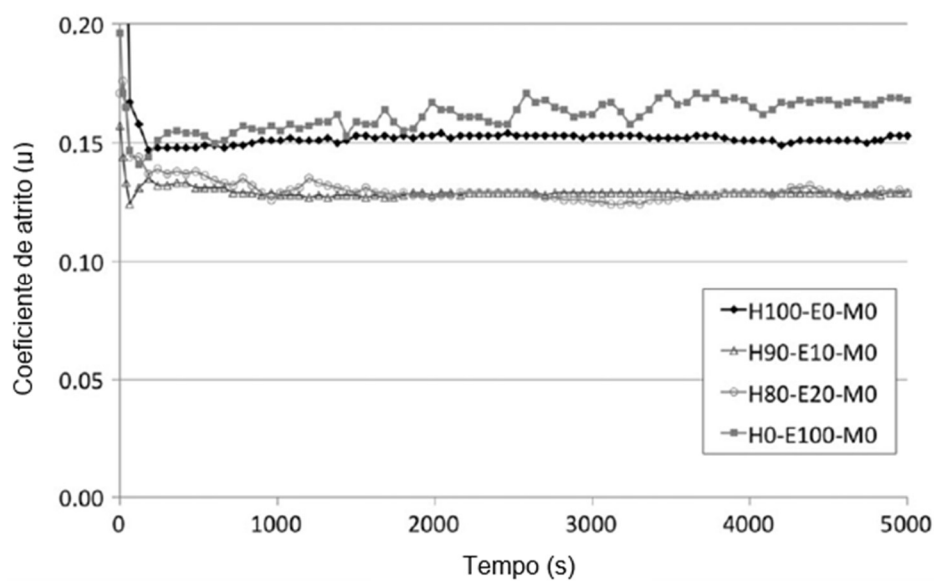
Na figura 17 temos o resultado de um ensaio de desgaste feito em um tribômetro de movimento recíproco da marca Optimol SRV (fabricado pela *Optimol instrument*, Munique, Alemanha), usando a configuração esfera disco, com a esfera de 10mm de diâmetro feita de aço AISI 52100 com dureza de 700 HV₃₀, disco feito com aço AISI H13 com dureza de 610 HV₃₀, utilizando uma frequência de 50Hz e comprimento de curso (stroke) de 2mm, o que corresponde a uma velocidade de cerca de 0,31 ms⁻¹ (TRINDADE; DURANGO; SINATORA, 2015).

O teste foi realizado utilizando uma formulação de óleos lubrificantes compreendendo diferentes quantidades de dois óleos bases: polialfaolefina (PAO) e éster sintético (SE). A formulação dos óleos utilizados em parte do trabalho são apresentados na tabela 3. Em um dos gráficos obtidos no trabalho, onde foi aplicada uma carga de 150N e a temperatura de 80°C que está representado no gráfico de figura 17 (TRINDADE; DURANGO; SINATORA, 2015). Nesses gráficos podemos observar claramente a interação do óleo lubrificante em um ensaio de desgaste.

Identificação	PAO (%)	SE(%)
H100-E0-MO	100	0
H90-E10-MO	90	10
H80-E20-MO	80	20
H0-E100-MO	0	100

Fonte: Adaptado de Trindade, Durango e Sinatora (2015).

Figura 17 - Coeficiente de atrito para diferentes misturas de polialfaolefina (PAO) e éster sintético (SE) a 80°C e 150N.



Fonte: Adaptado de Trindade, Durango e Sinatora (2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do presente estudo utilizou de métodos de pesquisa quantitativo e qualitativo. Na parte qualitativa do trabalho realizou-se a análise microestrutural das amostras, onde foram determinadas as características microestruturais em nível microscópico, enquanto que a parte quantitativa foi desenvolvida por meio de ensaios mecânicos, de forma a relacionar a composição química e a microestrutura com a microdureza e sua resistência ao desgaste. O desenvolvimento de tais processos foram feitos através das seguintes etapas:

4.1 Matérias-primas e preparação das ligas Ti-Zr-Si-B

Nessa etapa, matérias primas comerciais como o Ti (mín. 99,95% de pureza), Zr (mín. 95,5% de pureza, incluindo 4,5% peso de Hf), Si (mín. 99,998% de pureza) e B (mín. 99,5% de pureza) foram pesadas em uma balança analítica, com precisão de 0,0001g, e foram utilizadas para a produção das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B (%-at.) por fusão a arco. A Tabela 4 mostra a porcentagem em peso de cada elemento usada para a preparação de cada liga.

Tabela 3 – Porcentagem em massa dos elementos utilizados na liga.

Liga	%Ti	% Zr	% Si	% B
Ti-6Zr -2Si-1B	87,6	11	1,1	0,2
Ti-6Zr -6Si-3B	84	11	3	1
Ti-6Zr -10Si-5B	81	12	6	1

Fonte: Do autor.

4.2 Fusão a arco das ligas Ti-Zr-Si-B

Após pesados de acordo com a composição desejada, os lingotes com cerca de 10 g das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B foram produzidos por fusão a arco sob atmosfera de argônio, em um forno que opera com um cadinho de cobre refrigerado à água, eletrodo de tungstênio não-consumível e um *getter* de titânio. Para evitar uma contaminação atmosférica, três etapas de purga foram

realizadas. Para obter a homogeneidade química, após ser resfriado no próprio cadinho de cobre refrigerado com água, o lingote foi virado e novamente fundido. Assim, cada lingote foi fundido pelo menos três vezes. Um lingote de cada composição química com cerca de 40 g foi produzido a partir da fusão de quatro lingotes de 10 g, previamente homogeneizados. Esta etapa foi realizada em equipamentos disponíveis no DEMAR-EEL-USP. Após a fusão uma pequena parte de cada uma das ligas foi retirada para análise no estado bruto de fusão.

4.3 Tratamento térmico das ligas Ti-Zr-Si-B

Os lingotes das ligas Ti-Zr-Si-B obtidos por fusão a arco foram encapsulados em tubos de quartzo, sob atmosfera de argônio, para subsequente tratamento térmico. O tratamento foi feito primeiramente em um forno com a temperatura de 1100°C por 4h, em seguida com a temperatura 1150 °C por 16 h visando a obtenção de microestruturas de equilíbrio.

Após tratados termicamente, os lingotes foram cortados e divididos em 4 amostras com aproximadamente 7,2 mm espessura e com sua face na forma elíptica com comprimento necessário e disponível de aproximadamente 10 mm. Para adequar sua altura ao tribômetro usado para os ensaios de desgaste, as amostras foram embutidas com resina epóxi, a frio, no formato de disco circular com 24 mm de diâmetro e usinadas até 7,2 mm de espessura.

4.4 Caracterização Microestrutural das Novas Ligas de Titânio

Com o objetivo de identificar possíveis transformações de fases e outros detalhes microestruturais/cristalográficos decorrentes da rota de processamento adotada para a preparação das novas ligas de titânio, assim como determinar os elementos contidos nas fases formadas, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: difração de raios X (DRX), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva (EDS-MEV).

Os experimentos de difração de raios X das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram conduzidos usando radiação de Cu-K α , 40 kV e 30 mA, variando-se o ângulo (2θ) de 20 a 80°, passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo

de 3s. Essa etapa foi realizada em equipamentos disponíveis no DEMAR-EEL-USP. As fases presentes foram identificadas com o auxílio de dados cristalográficos das fases (dos respectivos sistemas binários) contidas nos registros JCPDS. O programa de computador Powdercell foi utilizado para a indexação das fases.

Para a preparação da superfície, as amostras das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente e no estado bruto de fusão, foram preparadas de acordo com as técnicas convencionais de metalografia; ou seja, as amostras foram cortadas, embutidas e lixadas (lixas de SiC: 100, 220, 320, 400, 600, 800, 1500 #), polidas com auxílio de uma solução de alumina. Essa etapa foi realizada nos equipamentos instalados na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas. As amostras das ligas no estado bruto de fusão, após serem atacadas por uma solução de 4mL de uma solução ácida de HNO₃:HF de 4:1 (relação em volume), diluída em 20mL de água destilada, foram encaminhadas ao microscópio ótico, também disponível na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas.

Imagens das microestruturas das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos modos de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, para a obtenção de informações morfológicas e composicionais, respectivamente. Essa etapa foi realizada em equipamento instalado no DEMAR-EEL-USP. Para a identificação das fases dos diversos produtos a serem obtidos durante a realização deste estudo, as amostras foram preparadas pelas mesmas técnicas de metalografia descritas anteriormente.

Os teores de Ti, Zr e Si das fases formadas nas ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente foram determinadas por análises de espectrometria de energia dispersiva (EDS). As medidas foram realizadas usando padrões internos. Para identificar a variação dos teores dos elementos em cada fase, pelo menos três medidas por fase foram feitas. Essa etapa foi realizada em equipamento instalado no DEMAR-EEL-USP.

Com o objetivo de avaliar o efeito da composição química na microestrutura e nas propriedades mecânicas das novas ligas de titânio tratadas termicamente, foram realizados ensaios de microdureza Vickers das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, sendo os valores médios obtidos a partir de pelo menos 10 indentações e conduzidas de acordo com a norma ASTM E92-82. A carga aplicada foi de 500gf durante 15 segundos. Essa etapa foi realizada em equipamento instalado no DEMAR-EEL-USP.

4.5 Ensaio de corrosão

Apenas uma amostra de cada uma das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B, após serem lixadas e polidas, foram submetidas ao ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica linear e por circuito aberto (OCP). O equipamento utilizado foi um potenciostato da marca Metrohm®, modelo Autolab/PGSTART302, conectado a um computador controlado pelo programa NOVA 1.8, do mesmo fabricante e disponível no LABMAT na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas. Os ensaios foram realizados em meio a uma solução eletrolítica aquosa com 5% de NaCl em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

A célula eletroquímica, utilizada no ensaio, era composta por uma amostra da liga em estudo, servindo como eletrodo de trabalho (ET), o contra eletrodo de platina (EP) e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os ensaios foram iniciados com a técnica de potencial de circuito aberto (OCP), com um tempo de 1200 segundos. A passivação das ligas foi realizada variando o potencial (E) de -1,5 V (ECS) a +3,0V com passo de 0,001V e velocidade de varredura de 0,001 V/segundo.

4.6 Ensaio de desgaste linear recíproco das ligas Ti-Zr-Si-B

Após estabelecer as dimensões ideais do corpo de prova (24mm de diâmetro e 7,2 mm de espessura) para as análises, as amostras foram lixadas por meio de lixas d'água com a granulometria variando de 100 a 1500 mesh. Em seguida, foram polidas com uma solução de alumina de 0,5µm. Para polimento final, foi usada uma solução de sílica coloidal, para garantir uma superfície com uma menor rugosidade.

As amostras polidas e a esfera de alumina foram devidamente lavadas com detergentes. Em seguida, foram enxaguadas e imersas em um recipiente com álcool (etanol), onde ficaram em um ultrassom por 10 min, para garantir que nenhum elemento pudesse intervir nos resultados de pesagem e desgaste. Os componentes do tribômetro responsáveis por prender a esfera e a amostra no equipamento, também, foram devidamente lavados, e colocados em um recipiente com uma solução de água e detergente, onde ficaram 10 min imersos no ultrassom.

Depois de passar pelo procedimento de limpeza, a amostra e a esfera foram pesadas em um balança de precisão, onde cada amostra e cada esfera eram pesadas

5 vezes. As massas finais da amostra e da esfera foram obtidas por meio da média ponderada dos 5 valores obtidos na pesagem de cada elemento. Os procedimentos de limpeza e pesagem foram realizados antes e depois de cada ensaio de desgaste.

O ensaio, do tipo *fretting wear*, de desgaste linear recíproco foi realizado em um tribômetro Optimol SRV®4 de movimento a recíproco (reciprocating), da marca *Optimol Instruments Prüftechnik GmbH*, instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade São Paulo (USP). O ensaio de desgaste linear recíproco foi feito com uma esfera de alumina, de alta densidade e com diâmetro de 10 mm, posicionada sobre a amostra de Ti-Zr-Si-B com o formato de disco (configuração ball-on-disc).

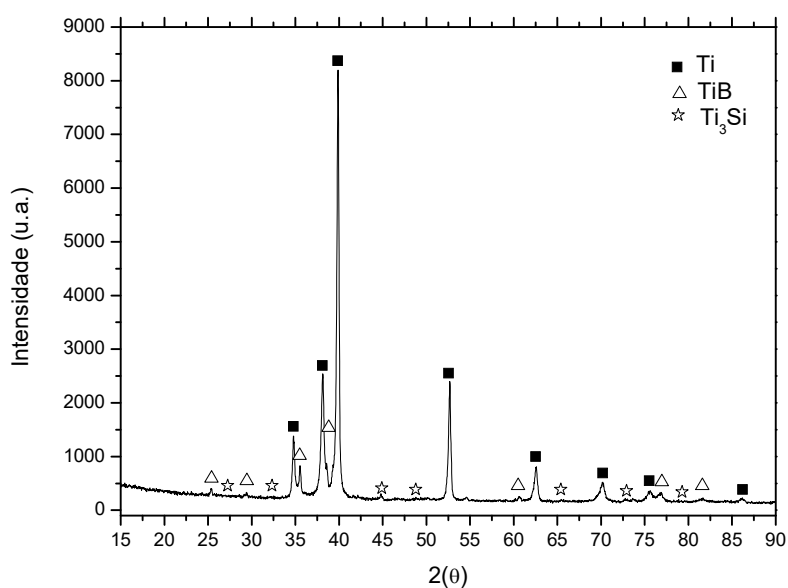
Para os ensaios de desgaste linear recíproco, foi adotada uma frequência de 4 Hz, uma trilha de desgaste (stroke) de 4 mm, uma força de 10 N, um tempo de 20 min e 50 s, sendo atingida uma velocidade máxima de 0,05 m/s e uma velocidade média de 0,032 m/s. Todos esses parâmetros de ensaio foram selecionados a partir de um redimensionamento daqueles encontrados na literatura (FERNANDES *et al.*, 2013). Dessa forma, foram realizados ensaios de desgaste em quatro meios: (i) amostra Ti-Zr-Si-B versus alumina como contra apoio, denominado nesse estudo como condição “a seco”, (ii) amostra Ti-Zr-Si-B imersa em uma solução aquosa de 5% de NaCl versus alumina como contra apoio, (iii) amostra Ti-Zr-Si-B corroída em um solução aquosa de 5% de NaCl, imersa em uma solução aquosa de 5% de NaCl versus alumina como contra apoio e (iv) amostra de Ti-Zr-Si-B imersa em óleo lubrificante da marca LuBrax® do tipo semissintético 15W-40 tecno, multiviscoso para uso em motores automotivos a gasolina, etanol, *flex* e GNV (injeção eletrônica, multiválvulas e turboalimentados), versus alumina como contra apoio. Para cada uma das três ligas Ti-Zr-Si-B e para cada uma das condições avaliadas, os ensaios foram conduzidos em duplicatas.

O volume de material removido por desgaste, foi determinado por meio da diferença entre o peso (g) da amostra antes e depois do ensaio. Após estabelecer a massa (g) do material removido, foi determinado a densidade (g/mm^3) da amostra, de acordo com sua composição química e a densidade de cada elemento. Com a massa e a densidade, foi possível calcular o volume (mm^3) de material removido por desgaste.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

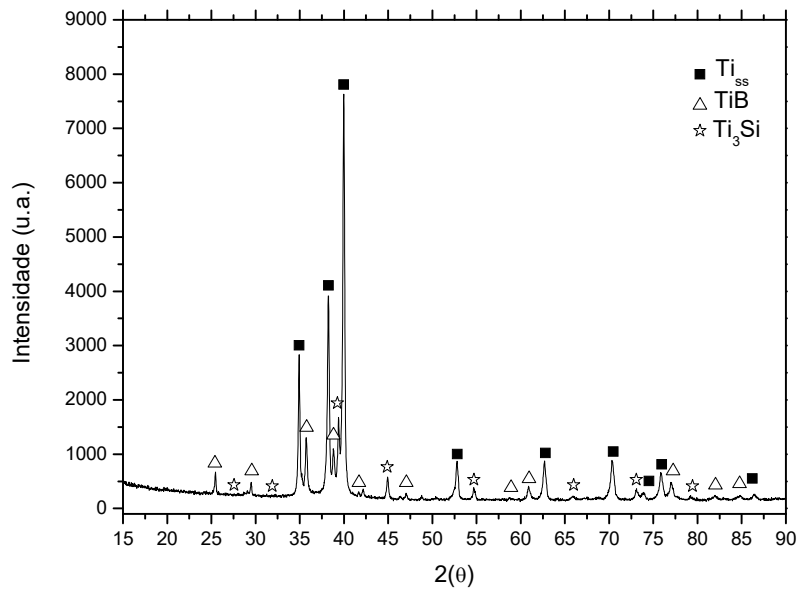
As Figuras 18, 19 e 20 mostram os difratogramas de raios X das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente. De acordo com as fichas cristalográficas contidas no JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), as seguintes fases foram indexadas: Ti- α , Ti₃Si e TiB. Picos intensos de Ti- α além de outras reflexões menos intensas de Ti₃Si e TiB podem ser identificados nesses difratogramas de raios X. Foi notado que a intensidade dos picos de fases intermetálicas foram aumentados com o aumento do Si e B na composição nominal da liga.

Figura 18 - Difratograma de raios X da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente.



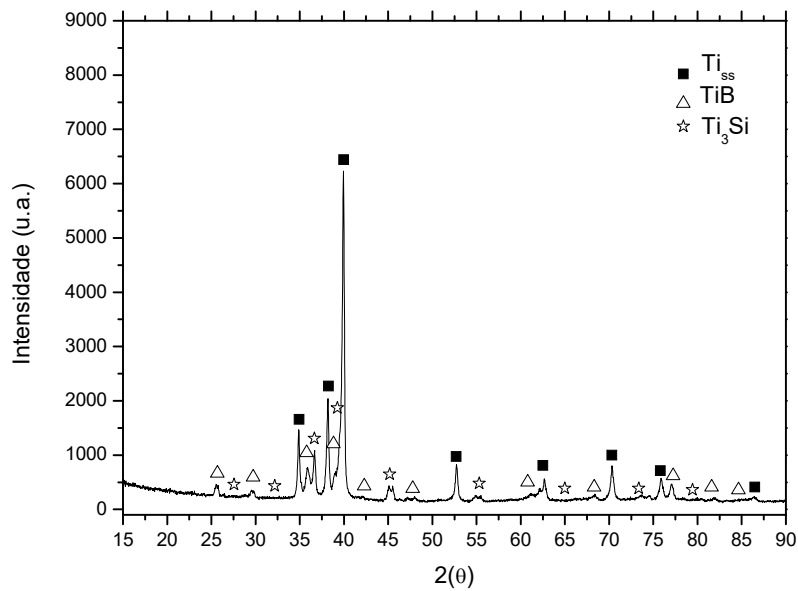
Fonte: Do autor.

Figura 19 - Difratoograma de raios X da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.



Fonte: Do autor.

Figura 20 - Difratoograma de raios X da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente.



Fonte: Do autor.

De acordo com as imagens de MEV e com os resultados de EDS das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente, foram identificadas a presença de três fases: Ti₃Si, TiB

e o Ti- α . A Tabela 5 mostra os teores de Ti, Zr e Si (%-at.) das fases formadas nessas ligas quaternárias tratadas termicamente. O boro não foi incluído nessas medições por ser um elemento leve e não apresentar energia suficiente para sua detecção. No entanto, as regiões ricas em boro, como no caso de boretos metálicos, apresentam baixa solubilidade de silício e podem ser identificadas.

Tabela 4 – Teores de Ti, Zr e Si (%-at.) medidos por EDS-MEV das fases formadas na liga Ti-6Zr-2Si-1B.

Liga	Fase	Ti	Zr	Si
Ti-6Zr-2Si-B	Ti ₃ Si	53,9 ± 1	23 ± 0,4	23,2 ± 0,7
	TiB	95,4 ± 0,9	3,5 ± 0,7	1,1 ± 0,2
	Ti- α	93,7 ± 0,2	4,08 ± 0,1	1,5 ± 0,3

Fonte: Do Autor.

As figuras 21 e 22 mostram as micrografias de MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente. A microestrutura da liga indica a presença de precipitados (regiões clara e cinza-escura) uniformemente distribuídos numa matriz (cinza claro). De acordo com a tabela 5 e a figura 21, as regiões mais claras se destacam por apresentarem uma quantidade maior de zircônio, além de teores de Si próximos de 25 %-at., indicando tratar-se da fase Ti₃Si dissolvendo quantidades significativas de zircônio. Foi também notado que o silício e o zircônio mantiveram uma relação próxima de 1.

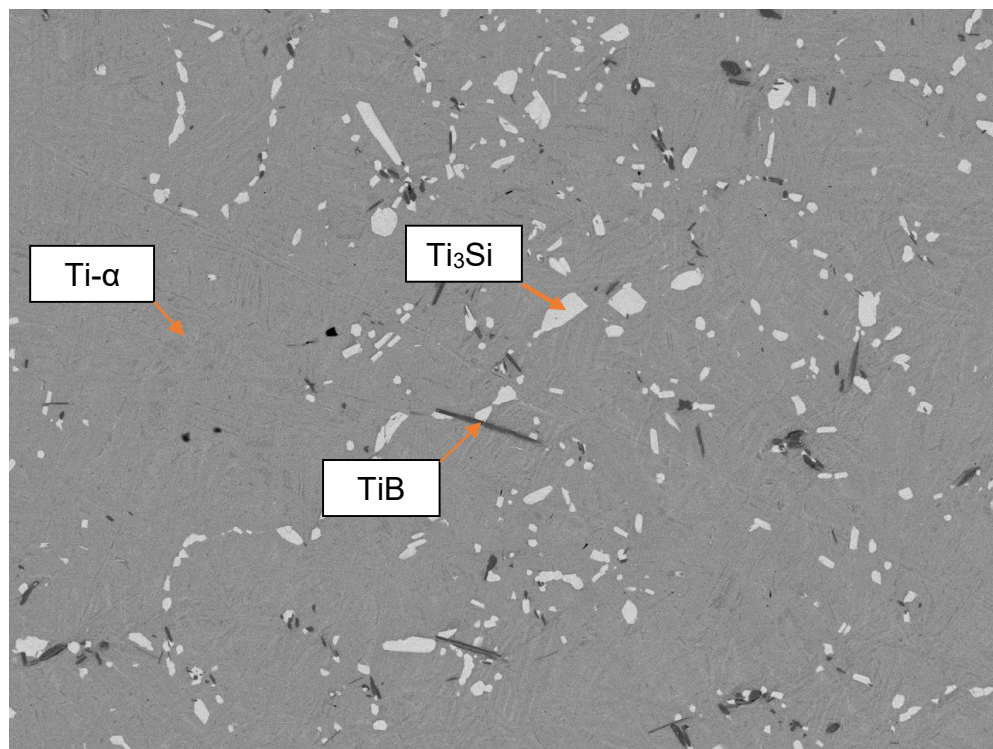
A região cinza claro representa a matriz da liga e é formada por Ti- α . De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Si (MURRAY, 1992), uma quantidade próxima de 2 %-at. Si pode ser dissolvida no Ti- α somente, enquanto que o zircônio apresenta solubilidade ilimitada, de acordo com o diagrama de fases Ti-Zr (MURRAY, 1992) do tipo isomorfo. De acordo com os resultados de EDS, o Ti- α dissolve teores próximos de 1,5 %-at. Si e 4 %-at. Zr.

De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-B (MURRAY, LIAO e SPEAR, 1992), com a porcentagem atômica de B adicionada na liga, podemos observar a região de formação da fase TiB. Os precipitados presentes em região escura apresentam morfologia facetada, o que está relacionado como característica dos boretos metálicos. Os resultados de EDS da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente indicaram que essas regiões apresentam teores de 1,1 %-at. Si e 3,5

%-at. Zr, esses baixos valores de Zr e Si ajudam a determinar que a fase escura é a fase TiB.

Tendo em vista a proximidade de teores de Si e Zr presentes nas fases Ti- α e TiB, a identificação das mesmas se faz pela quantidade relativa das fases presentes na microestrutura da liga (ou seja, uma menor quantidade de TiB seria esperado diante da pequena quantidade de boro adicionado na composição nominal da liga) e pelo contraste de ambas (ou seja, a fase mais leve deve ser encontrada em região mais escura).

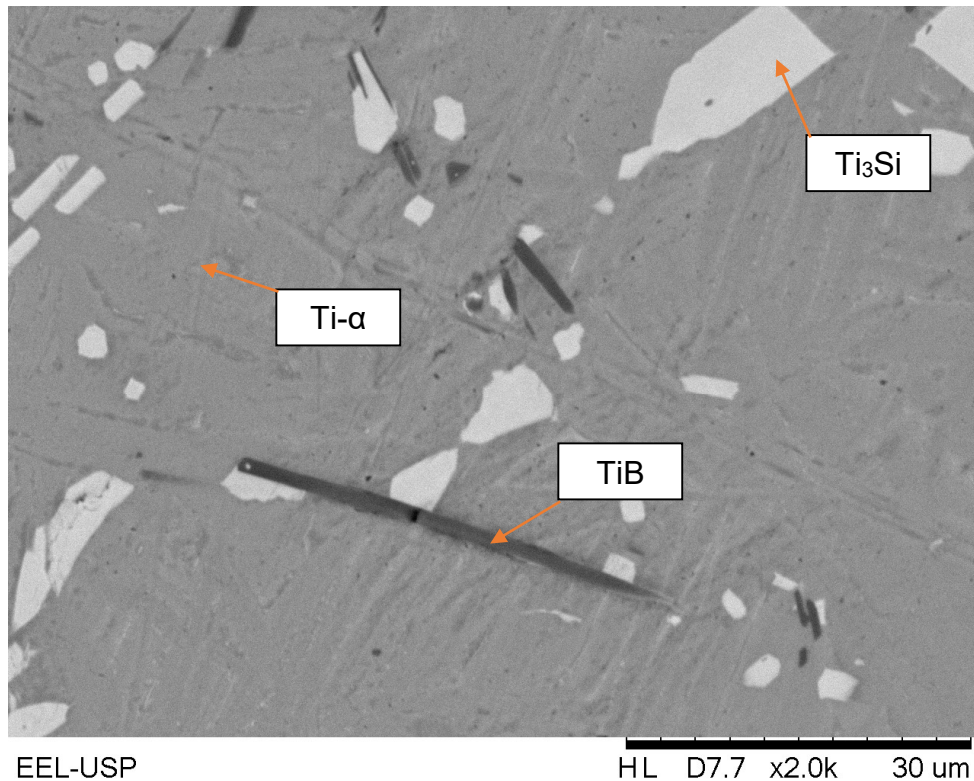
Figura 21 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente.



EEL-USP
Fonte: Do autor.

HL D7.7 x500 200 um

Figura 22 - - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente.



Fonte: Do autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados de EDS das três fases presentes na liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente, os quais indicaram a presença de Ti- α , Ti₃Si e TiB.

Tabela 5 – Teores de Ti, Zr e Si (%-at.) Por medidas de EDS-MEV das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.

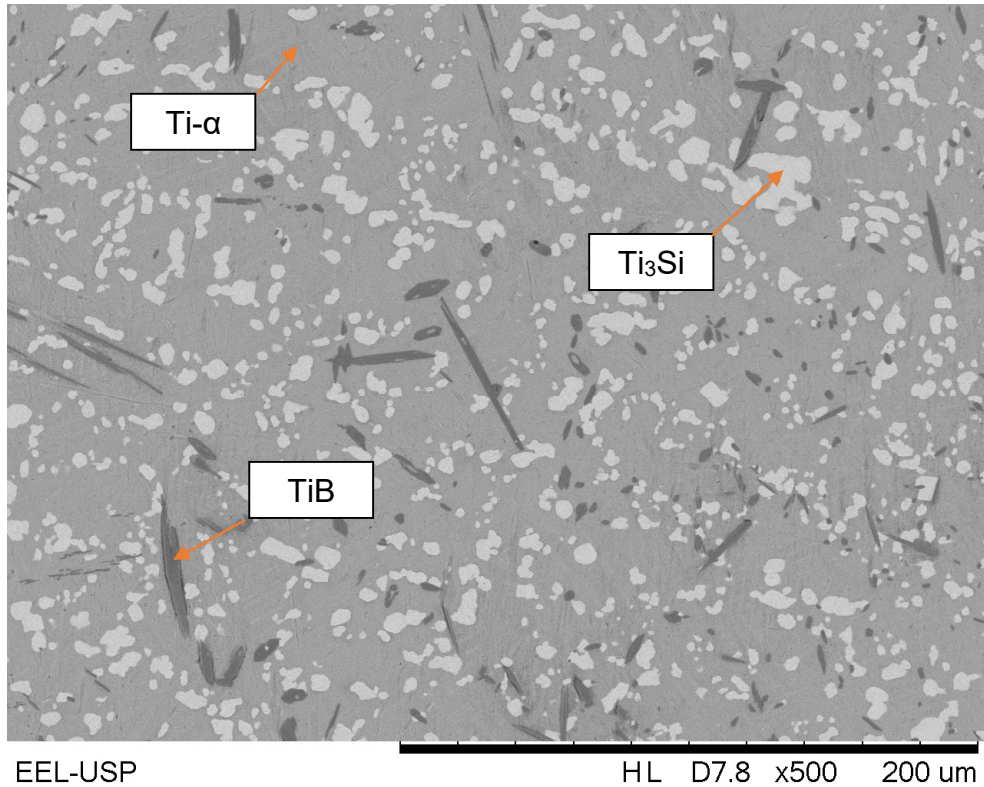
Liga	Fase	Ti	Zr	Si
Ti-6Zr-6Si-3B	Ti ₃ Si	56,8 ± 0,7	19,5 ± 0,3	23,7 ± 0,5
	TiB	95,4 ± 0,6	2,6 ± 0,5	1,8 ± 0,1
	Ti- α	94,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2,5 ± 0,1

Fonte: Do autor.

Coerentemente ao fato da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente apresentar uma maior porcentagem de Si e B, naturalmente ela deve apresentar uma maior porcentagem de silicetos e boretos em sua microestrutura, o que pode ser observado nas micrografias de MEV das figuras 23 e 24. Além disso, pode ser notado que os mesmos se encontram uniformemente distribuídos na microestrutura dessa liga. De

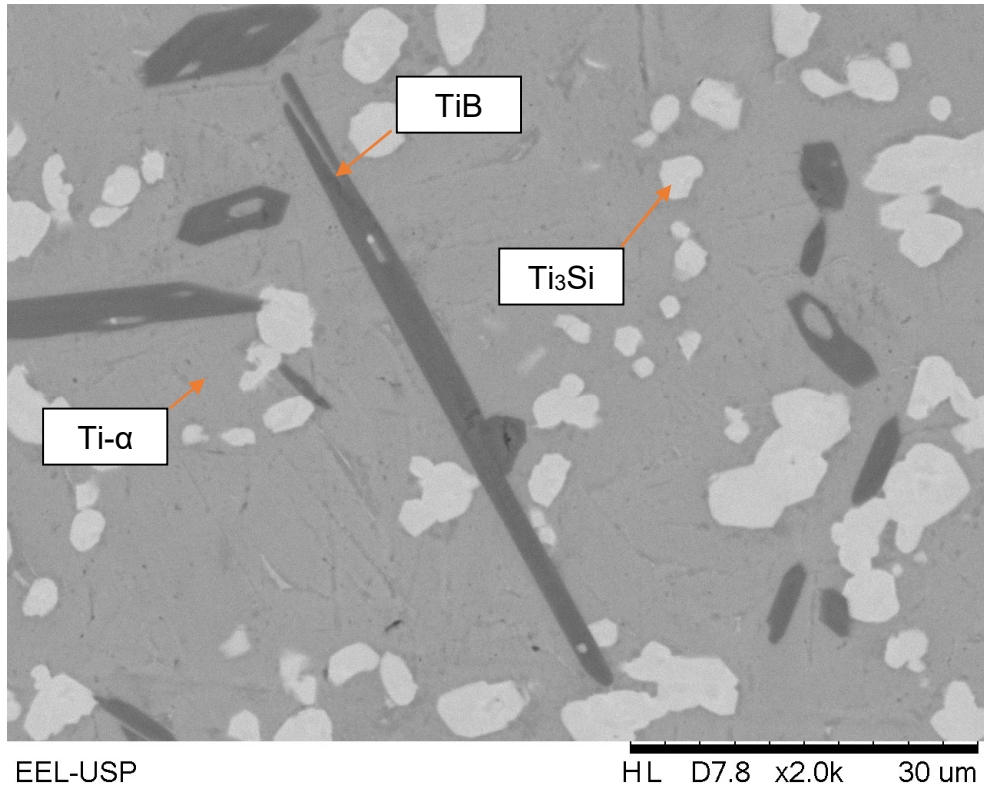
forma similar ao observado para a liga Ti-6Zr-3Si-1B tratada termicamente, o Ti- α e o TiB dissolveram teores de silício próximos de 2,5 e 1,8 %-at., respectivamente, enquanto que ambas dissolveram zircônio próximo de 3 %-at. Ainda, notou-se que a fase Ti₃Si apresentou uma relação atômica entre silício e zircônio próxima de 1.

Figura 23 - - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.



Fonte: Do autor.

Figura 24 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente.



Fonte: Do autor.

Os teores (%-at.) de Ti, Zr e Si medido por EDS-MEV das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente estão mostrados na Tabela 7. De forma análoga ao identificado para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B tratadas termicamente, os resultados encontrados têm indicado tratar-se de Ti- α , Ti₃Si e TiB. Quando comparado com essas outras ligas, foi notado que o Ti- α e o TiB dissolveu quantidades maiores de zircônio próximos de 4,9% e 2,7 %-at., respectivamente, enquanto que o Ti₃Si apresentou menores quantidades relativas de até 14 %-at. Zr.

Apesar da quantidade de silício dissolvida no Ti- α ser superior ao seu limite de solubilidade sólida indicado pelo diagrama de fases Ti-Si (2%) (MURRAY, 1992), a distorção gerada na sua estrutura cristalina, por conta do zircônio, pode contribuir para aumentar os espaços disponíveis para acomodar os átomos de silício. Além disso, durante as medições por EDS, informações advindas de regiões vizinhas, em particular de Ti₃Si, podem ter contribuído para aumentar esses teores de silício da fase Ti- α , devido à disposição em regiões finas e pequenas.

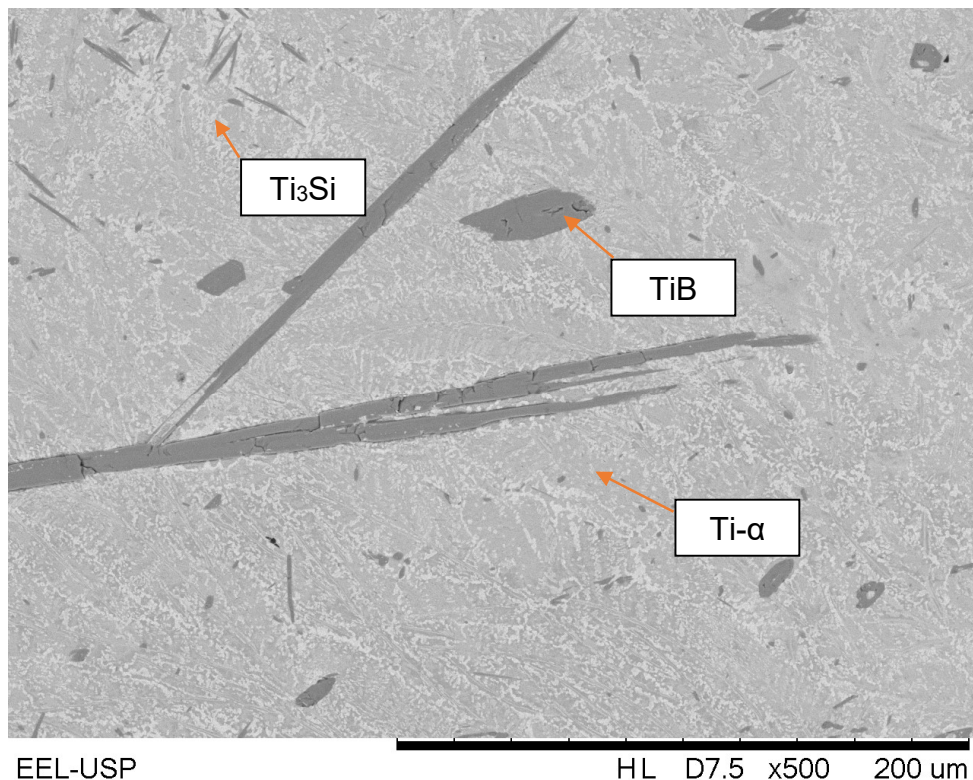
Tabela 6 – Teores de Ti, Zr e Si (%-at.) medidos por EDS-MEV das fases formadas na microestrutura da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente.

Liga	Fase	Ti	Zr	Si
Ti-6Zr-10Si-5B	Ti ₃ Si	63,2 ± 2	13,9 ± 1	21,9 ± 1,6
	TiB	93,9 ± 0,6	2,7 ± 0,3	3,4 ± 0,5
	Ti-α	88,8 ± 7	4,9 ± 2,7	6,3 ± 4,3

Fonte: Do autor.

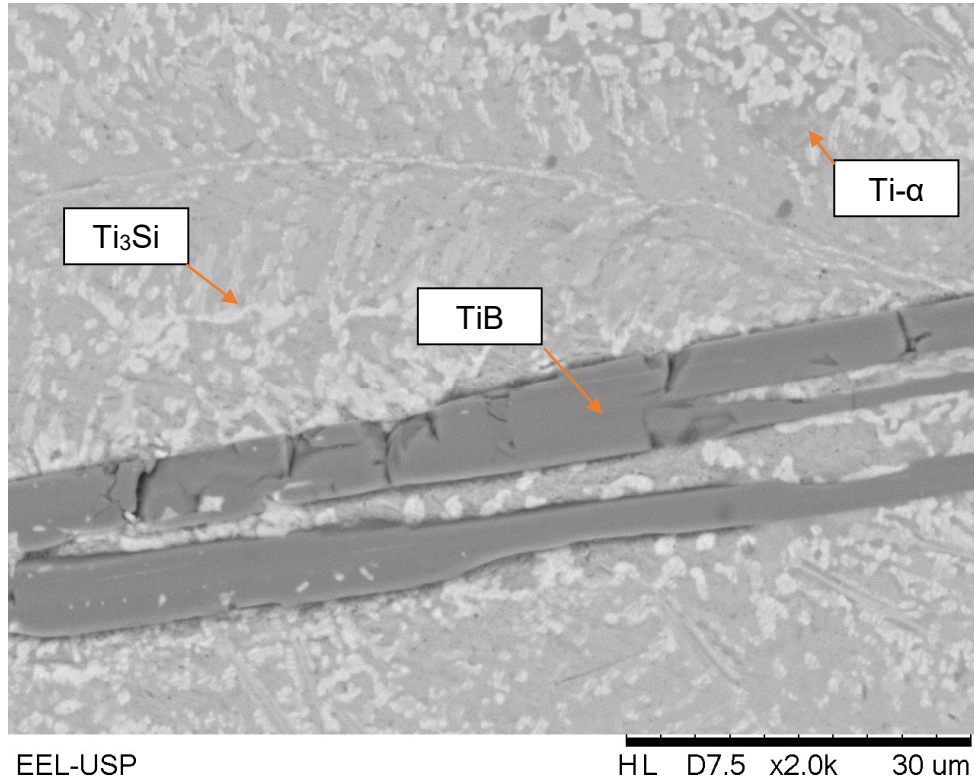
As figuras 25 e 26 mostram a microestrutura da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente. Como esperado, a maior porcentagem de Si e B presentes na liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente contribuiu para a formação de uma maior quantidade de Ti₃Si e TiB na sua microestrutura, quando comparado com as ligas Ti-6Zr-2Si-B e Ti-6Zr-6Si-3B., o que dificulta a identificação da matriz de Ti-α.

Figura 25 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente.



Fonte: Do autor.

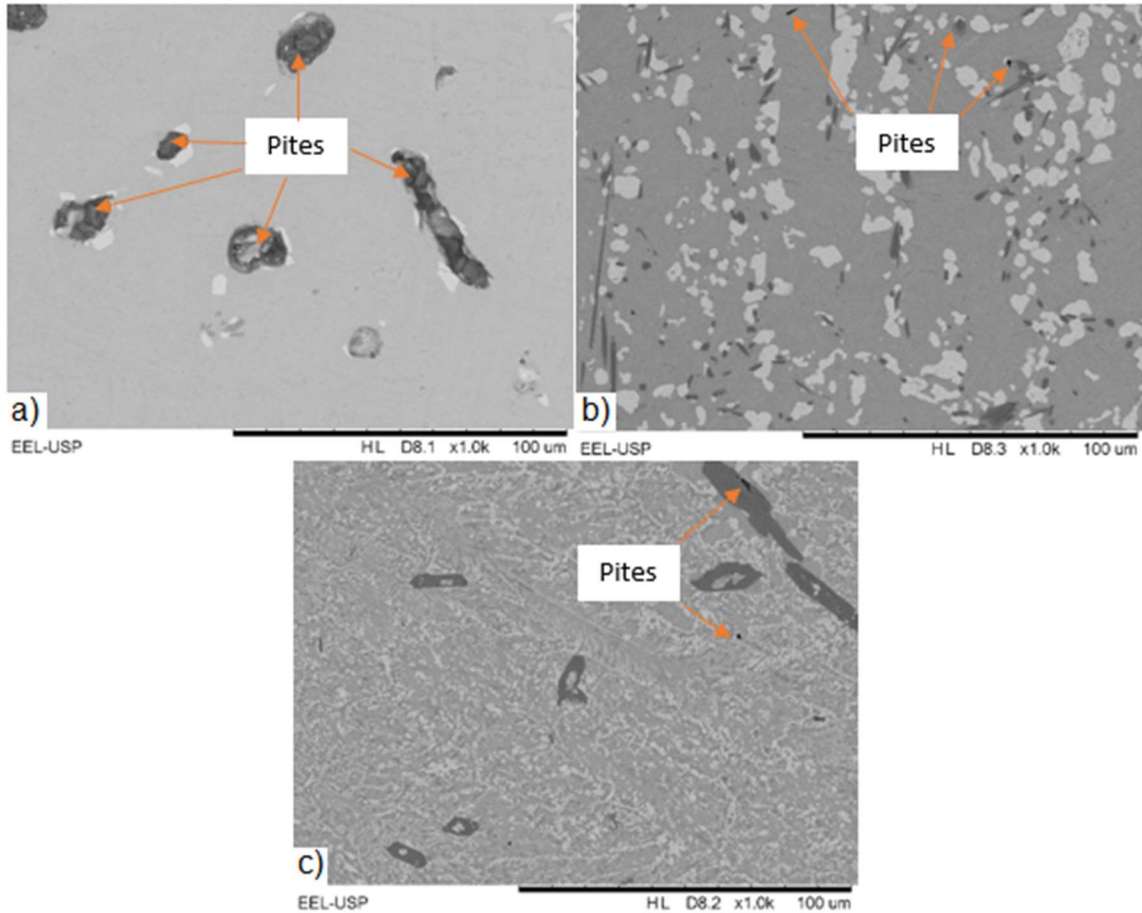
Figura 26 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente.



Na figura 27, temos as imagens de MEV da superfície das três ligas que foram corroídas em meio de solução líquida com 5% de NaCl. Nelas podemos observar os pites de corrosão, que ocorrerão de forma mais clara na liga Ti-6Zr-2Si-1B e de forma preferencial na fase clara do Ti₃Si. Nas outras duas ligas os pites são menores, mas aparecem em algumas regiões da superfície.

Na tabela 4, podemos observar resultados de EDS-MEV ao longo da superfície da três ligas que foram corroídas pela solução de 5% NaCl, nelas podemos observar o alto teor de oxigênio medido. As ligas que não foram corroídas, não apresentaram a detecção de oxigênio em seus resultados de EDS-MEV, o que permite concluir que houve corrosão da superfície das três ligas estudadas.

Figura 27 – Imagem de obtida por MEV das ligas corroídas em solução líquida com 5% NaCl: a) Ti-6Zr-2Si-1B; b) Ti-6Zr-6Si-3B e c) Ti-6Zr-10Si-5B.



Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Tabela 4 – Teores de Ti, Zr, Si e O (%-at.) medidos por EDS-MEV das ligas Ti-6Zr-2Si-B

Liga	Ti	Zr	Si	O
Ti-6Zr-2Si-1B	39,5 ± 17,4	3,9 ± 5	3,4 ± 5	42,3 ± 20,1
Ti-6Zr-6Si-3B	27,5 ± 7,7	4,8 ± 4,5	5,6 ± 5,7	55,2 ± 21
Ti-6Zr-10Si-5B	28,6 ± 2,4	1,5 ± 0,6	2,2 ± 1	66,7 ± 0,01

Fonte: Do autor.

A tabela 9 mostra os resultados de microdureza Vickers das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente, provenientes das mesmas superfícies utilizadas para os ensaios de desgaste em meios seco, em solução aquosa de NaCl, corroídas em solução aquosa de NaCl e em óleo lubrificante. Como esperado, o aumento da adição de Si e B na composição nominal dessas ligas contribuiu para aumentar a quantidade de Ti_3Si e TiB na sua microestrutura e, conseqüentemente, para aumentar seus valores de microdureza Vickers. Como podemos observar a liga Ti-6Zr-2Si-1B apresenta a microdureza com valores variando

entre 282 a 292HV, a liga Ti-6Zr-2Si-1B entre 323 e 343 HV e a liga Ti-6Zr-10Si-5B entre 399 e 441HV. Os resultados de microdureza para a liga Ti-6Zr-10Si-5B, apresentam maior valor de desvio padrão para as ligas utilizada no meio de NaCl, corroídas e em óleo lubrificante, o que pode estar associado com os precipitados grandes de TiB que são diferenciados de outras regiões da liga.

Tabela 8 – Valores de microdureza Vickers (HV) das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente utilizadas para os ensaios de desgaste.

Liga	Microdureza Vickers (HV)			
	A Seco	NaCl	Corroídas	Óleo Lubrificante
Ti-6Zr-2Si-1B	282 ± 12	283 ± 13	292 ± 17	291 ± 10
Ti-6Zr-6Si-3B	323 ± 12	329 ± 9	331 ± 18	343 ± 14
Ti-6Zr-10Si-5B	399 ± 14	441 ± 23	422 ± 35	411 ± 20

Fonte: Do autor.

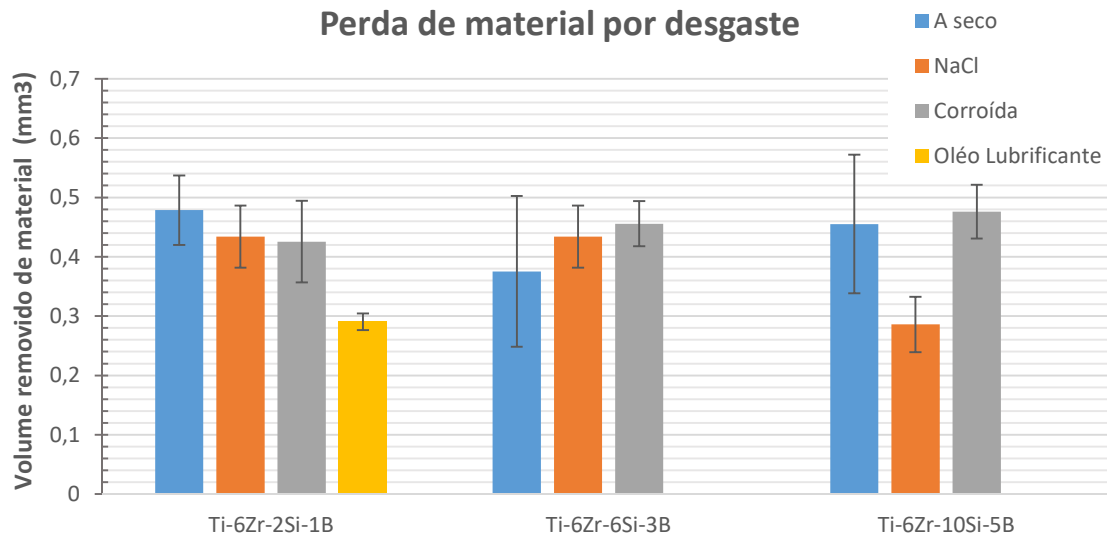
Os valores calculados de volume removido das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente após ensaio de desgaste realizados em meios seco, em solução aquosa de NaCl, corroídas e desgastadas em solução de NaCl e em óleo lubrificante estão demonstrados no gráfico da figura 28. Para as ligas que foram desgastadas em meio seco, em meio de NaCl e corroídas e desgastadas em meio de NaCl, a perda de material por desgaste foi aproximadamente igual, com exceção da liga Ti-6Zr-10Si-5B desgastada em meio de NaCl, que apresentou um menor volume de material removido, entre esses três meios.

No meio lubrificante apenas a liga Ti-6Zr-2Si-1B teve perda significativa de volume, as outras duas ligas por apresentarem maior quantidades das fases TiB e Ti₃Si e conseqüentemente uma maior dureza, juntamente com a camada de óleo lubrificante não apresentaram perdas de volume significativas (próximas de 0,00001%) para ser contabilizadas. A variação da massa da esfera de alumina ficou próxima de 0,0001%, sendo considerada também desprezível.

Se comparada ao resultado de perda de volume por desgaste da liga Al-Si-Cu e seu compósito, referenciados na revisão bibliográfica (GODE *et al.*, 2014), na figura 12, podemos dizer que as ligas Ti-Zr-Si-B apresentaram melhor resistência ao desgaste, já que perderam menos volume de material por desgaste. As ligas Ti-Zr-Si-B apresentaram perda de volume por desgaste com valor em média de 0,4 mm³, já o

compósito da liga Al-Si-Cu, que foi o que teve menor perda de volume por desgaste, apresentou o valor de 8mm^3 . Tal fato pode estar associado a maior microdureza das ligas Ti-Zr-Si-B (tabela 9) em relação a microdureza das ligas Al-Si-Cu (figura 11).

Figura 28 - Volume removido e correspondente desvio padrão das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente após os ensaios de desgaste em meios seco e solução aquosa de NaCl.

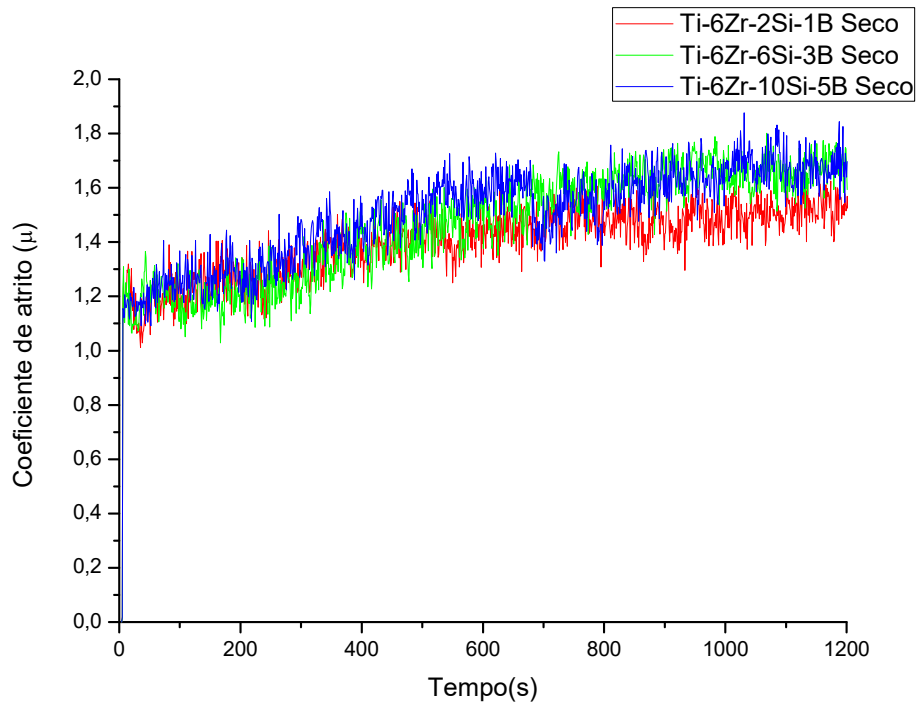


Fonte: Do autor.

A figura 29 mostra o efeito do tempo e dos parâmetros adotados para o ensaio de desgaste em meio seco no coeficiente de atrito das ligas Ti-6Zr-2Si-1B, Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B tratadas termicamente. Ambas curvas médias indicaram um comportamento similar; ou seja, tiveram seus coeficientes de atrito inicialmente em torno de 1, aumentando para 1,5 e assim permanecendo praticamente estável até o fim do ensaio. Esses resultados estão relacionados com a menor rugosidade superficial das amostras Ti-Zr-Si-B previamente polidas e utilizadas para os ensaios de desgaste. Todavia, o arrancamento de material da superfície da amostra durante o ensaio gera maior dificuldade para o deslizamento linear recíproco do contra apoio de alumina e aumenta o atrito existente entre os corpos envolvidos. Além disso, a ocorrência de partículas duras de Ti_3Si e TiB incrustadas em regiões mais dúcteis de $\text{Ti-}\alpha$ podem atuar como um terceiro corpo e acentuar a remoção subsequente de material. Por outro lado, a introdução de esforços de compressão e de deformação plástica na superfície das amostras pode promover o endurecimento por deformação

e dificultar a remoção subsequente de material, o que tende a manter constante as condições de atrito e desgaste.

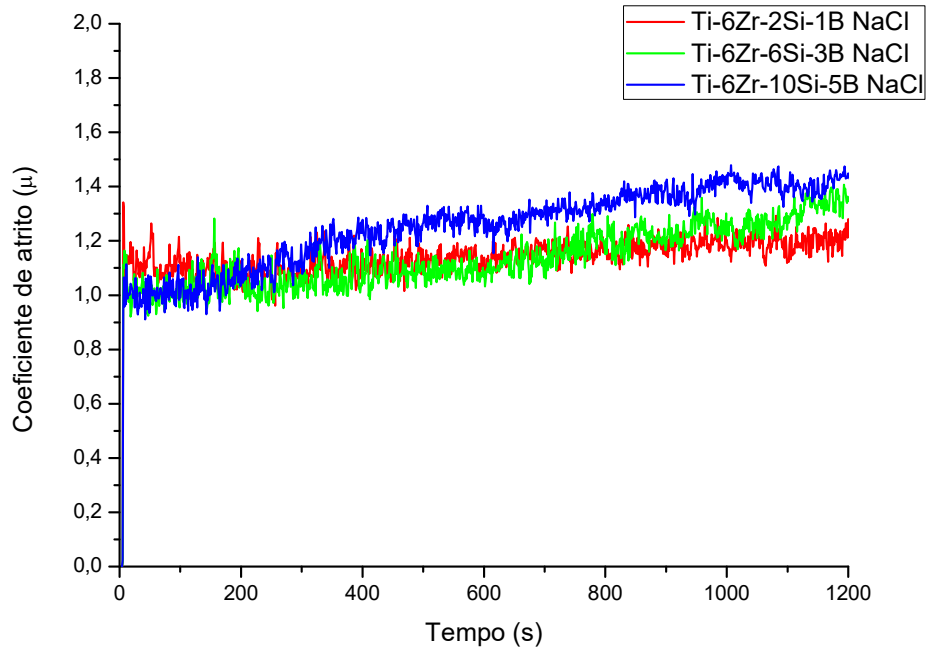
Figura 29 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente obtidas em ensaios de desgaste em meio seco.



Fonte: Do autor.

A variação do coeficiente de atrito em função do tempo das ligas Ti-Zr-Si-B tratadas termicamente encontrada durante ensaios de desgaste em solução aquosa de NaCl está mostrada na figura 30. Os resultados indicaram que o meio aquoso de NaCl reduziu o coeficiente de atrito das ligas durante o ensaio de desgaste, atuando o meio como lubrificante. Dessa forma, os valores de coeficiente de atrito se mantiveram próximos de 1,2 durante os ensaios de desgaste dessas ligas. Similarmente ao identificado durante o ensaio de desgaste dessas ligas em meio seco, notou-se uma tendência de aumento do coeficiente de atrito com o aumento do tempo do ensaio. Entretanto, as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-10Si-5B apresentaram as menores e maiores variações, respectivamente, o que está relacionado com a maior quantidade de fases duras presentes nas suas microestruturas.

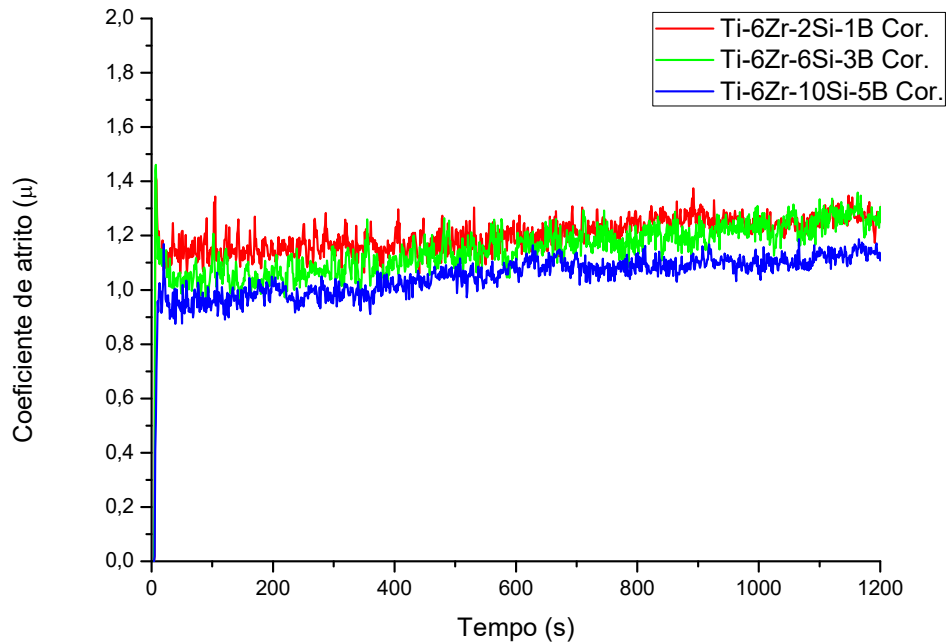
Figura 30 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo ocorrida durante o ensaio de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B em meio de solução aquosa de NaCl.



Fonte: Do autor.

Na figura 31, temos a variação de coeficiente de atrito em função do tempo para as ligas corroídas e desgastadas em solução aquosa de NaCl. As amostras corroídas apresentaram resultado muito similar àquelas que foram apenas desgastadas em meio de NaCl, pois mantiveram suas curvas médias em torno de 1,2. Isso demonstra que a passivação das ligas, formando uma camada de óxido de titânio (TiO_2), não foram suficientes para garantir grandes mudanças em relação as propriedades tribológicas dessas ligas.

Figura 31 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo ocorrida durante o ensaio de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B corroídas em solução de NaCl e desgastadas em meio de solução aquosa de NaCl.



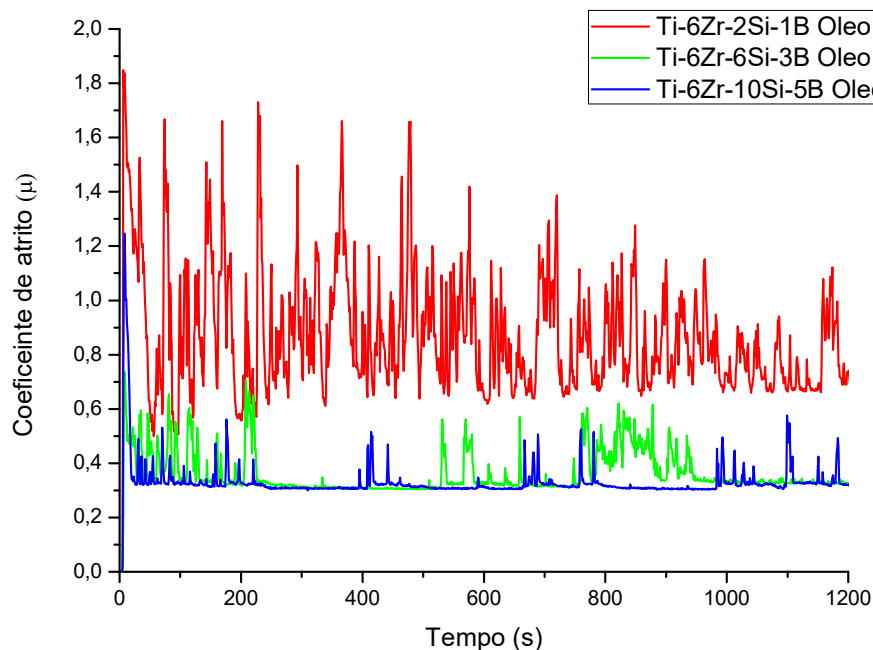
Fonte: Do autor.

As curvas médias para a variação do coeficiente de atrito em relação ao tempo para as ligas Ti-Zr-Si-B, em meio a óleo lubrificante estão representadas na figura 32. Nela podemos perceber uma maior discrepância entre as curvas médias das ligas com maior quantidade das TiB e Ti₃Si. A liga Ti-6Zr-2Si-1B, que apresenta menor quantidade das fases TiB e Ti₃Si, e conseqüentemente menor dureza, podendo ser caracterizada como mais dúctil, apresentou sua curva com uma amplitude de valores de coeficiente de atrito inicialmente variando em torno de 0,5 a 1,8 e finalizou variando em torno de 0,5 e 1,2. Esse fenômeno deve ao fato da liga ser mais dúctil, impedindo a atuação adequada do óleo lubrificante durante o ensaio de desgaste. Por causa do movimento ser linear recíproco, toda vez que a esfera atingia a velocidade 0m/s, ou seja, toda vez que a esfera para e retorna ao movimento ela passa do coeficiente de atrito estático (μ_s) que é maior, para o coeficiente de atrito cinético (μ_k). No momento de inversão de movimento quando o coeficiente de atrito é estático, o contato entre a esfera e o disco não recebe o auxílio do óleo lubrificante para deslizar, fazendo com que os valores de coeficiente de atrito variem de 1,2 a 1,8. Quando a esfera sobre o

disco sai do estado estacionário e passa para o coeficiente de atrito cinético, há a interação do óleo lubrificante, reduzindo o coeficiente de atrito para valores em torno de 0,5.

Para as ligas Ti-6Zr-6Si-3B e Ti-6Zr-10Si-5B, que apresentam maior dureza devido a presença das fases TiB e Ti₃Si, esse fenômeno é amplamente reduzido devido a menor área de contato entre a esfera e o disco, o que permite a melhor interação do óleo lubrificante ao longo de todo o ensaio de desgaste. A presença do óleo lubrificante chega a reduzir o coeficiente de atrito, em algumas regiões da curva, para aproximadamente 0,3 em ambas as ligas. Nessas regiões a curva chega a apresentar um formato quase estacionária, o que representa que o desgaste do disco é quase nulo, e o coeficiente de atrito representado na curva está mais relacionado com interação da esfera com o óleo lubrificante. Nas regiões onde há uma maior variação do coeficiente de atrito, podemos observar um maior valor para liga Ti-6Zr-6Si-3B em torno de 0,5, em comparação a liga Ti-6Zr-10Si-5B, que fica em torno de 0,4, essa variação entre as duas ligas também está relacionada a dureza e a maior presença das fases para a liga com maior teor de Si e B.

Figura 32 - Variação do coeficiente de atrito em função do tempo ocorrida durante o ensaio de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B em meio de óleo lubrificante

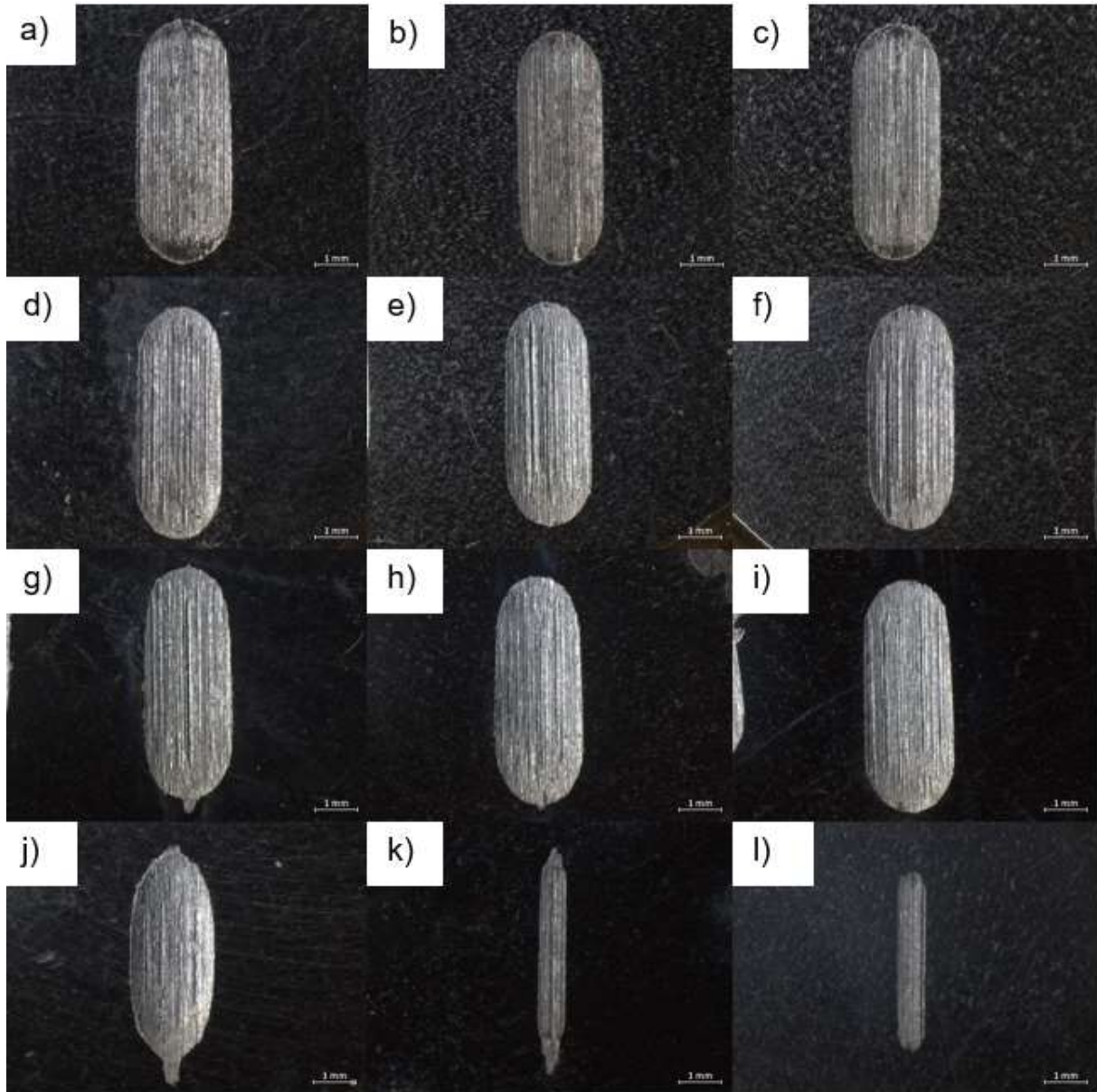


Fonte: Do autor.

Na figura 33, temos imagens feitas por microscópio ótico das marcas de desgaste nas ligas Ti-Zr-Si-B feitas nos diferentes meios de ensaio. Na imagem podemos observar que as marcas de desgaste feitas a seco, no meio de NaCl e desgastadas e corroídas em meio de NaCl, para todas as ligas Ti-Zr-Si-B, não apresentam grandes variações de tamanho e largura, todas elas apresentando tamanho e formato praticamente padrão. Já as ligas que foram desgastadas em meio de óleo lubrificante, apresentam formato menor quando comparadas àquelas que foram ensaiadas nos outros meios.

Além disso podemos claramente observar que o aumento de Si e B na sua composição, bem como o aumento da dureza apresentada na tabela 9 e perda de volume por desgaste apresentado na figura 28, são coerentes com as marcas de desgaste apresentadas na figura 33, especialmente entre aquelas ensaiadas no meio de óleo lubrificante, onde podemos observar uma diminuição gradativa da trilha de desgaste das três ligas, sendo a maior a Ti-6Zr-2Si-1B (figura 33 - j), a intermediária Ti-6Zr-6Si-3B (figura 33 - k) e a menor a liga Ti-6Zr-10Si-5B (figura 33 - l).

Figura 33 – Micrografia feitas por microscopia ótica das marcas de desgaste: a) Ti-6Zr-2Si-1B a seco; b) Ti-6Zr-6Si-3B a seco; c) Ti-6Zr-10Si-5B a seco; d) Ti-6Zr-2Si-1B em solução de NaCl; e) Ti-6Zr-6Si-3B em solução de NaCl; f) Ti-6Zr-10Si-5B em solução de NaCl; g) Ti-6Zr-2Si-1B corroída e desgastada em solução de NaCl; h) Ti-6Zr-6Si-3B corroída e desgastada em solução de NaCl; i) Ti-6Zr-10Si-5B corroída e desgastada em solução de NaCl; j) Ti-6Zr-2Si-1B em óleo lubrificante; k) Ti-6Zr-6Si-3B em óleo lubrificante e l) Ti-6Zr-10Si-5B em óleo lubrificante.

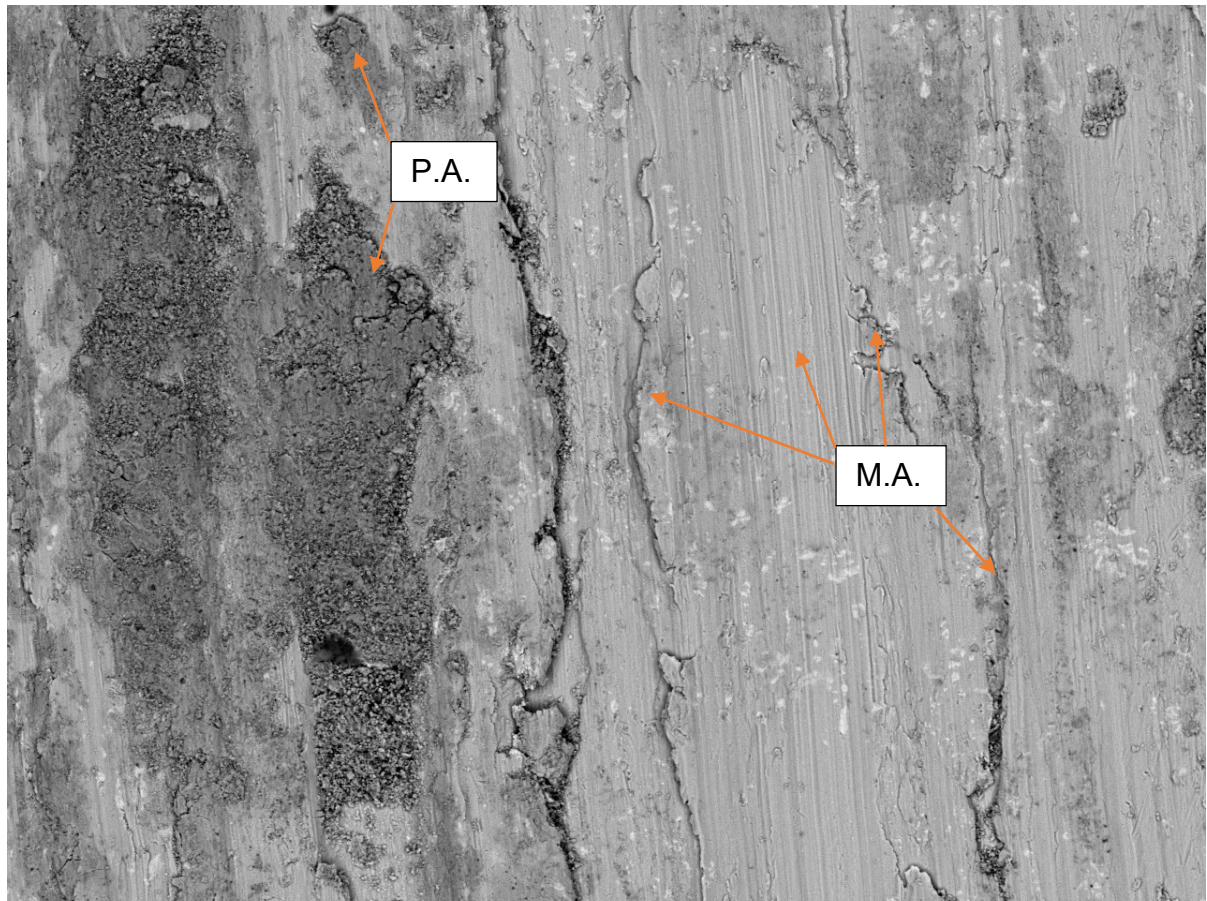


Fonte: Do autor.

As figuras 34 e 35 mostram os detalhes da superfície da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente, após ensaio de desgaste em meio seco. Pode ser observada a presença de marcas/trilhas de abrasão (M.A.) formadas na superfície da amostra, indicando que mecanismos de abrasão aconteceram durante o ensaio de desgaste

sob as condições adotadas. Além disso, outras regiões podem ser também identificadas na microestrutura dessa liga, as quais podem estar relacionadas com eventos de remoção e adesão de material e de formação de trincas decorrentes dos esforços gerados durante o deslizamento linear recíproco da esfera de alumina e a aplicação da carga. Como esperado, a micrografia de MEV mostra que as regiões de Ti- α (cinza) apresentaram maior desgaste da amostra, enquanto as regiões mais escuras mostram a presença de partículas finas que ficaram aderidas (P.A) na superfície da amostra (figura 34).

Figura 34 - Imagem de MEV da liga Ti-6Zr-2Si-B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco.

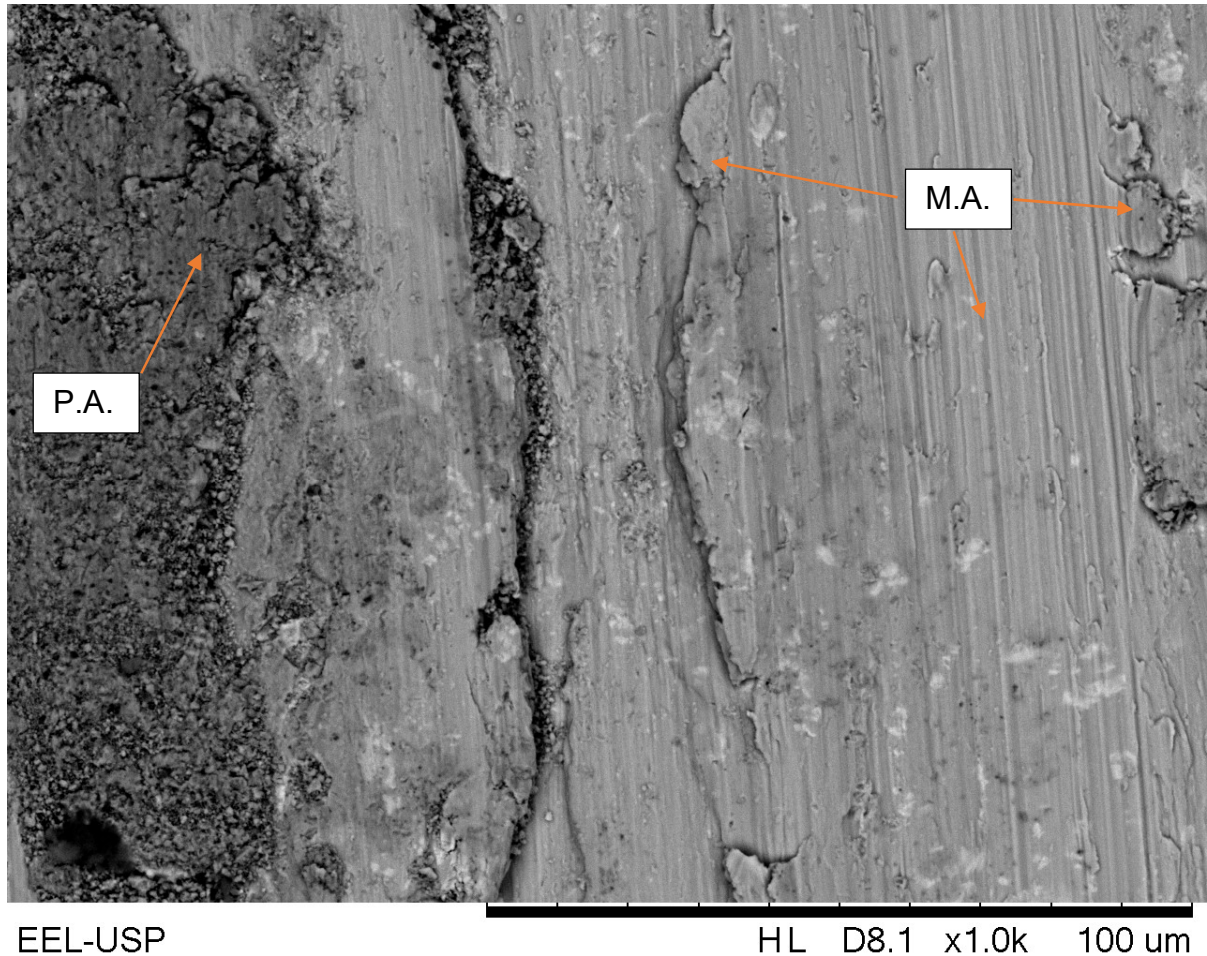


EEL-USP

Fonte: Do autor.

HL D8.1 x500 200 um

Figura 35 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco.

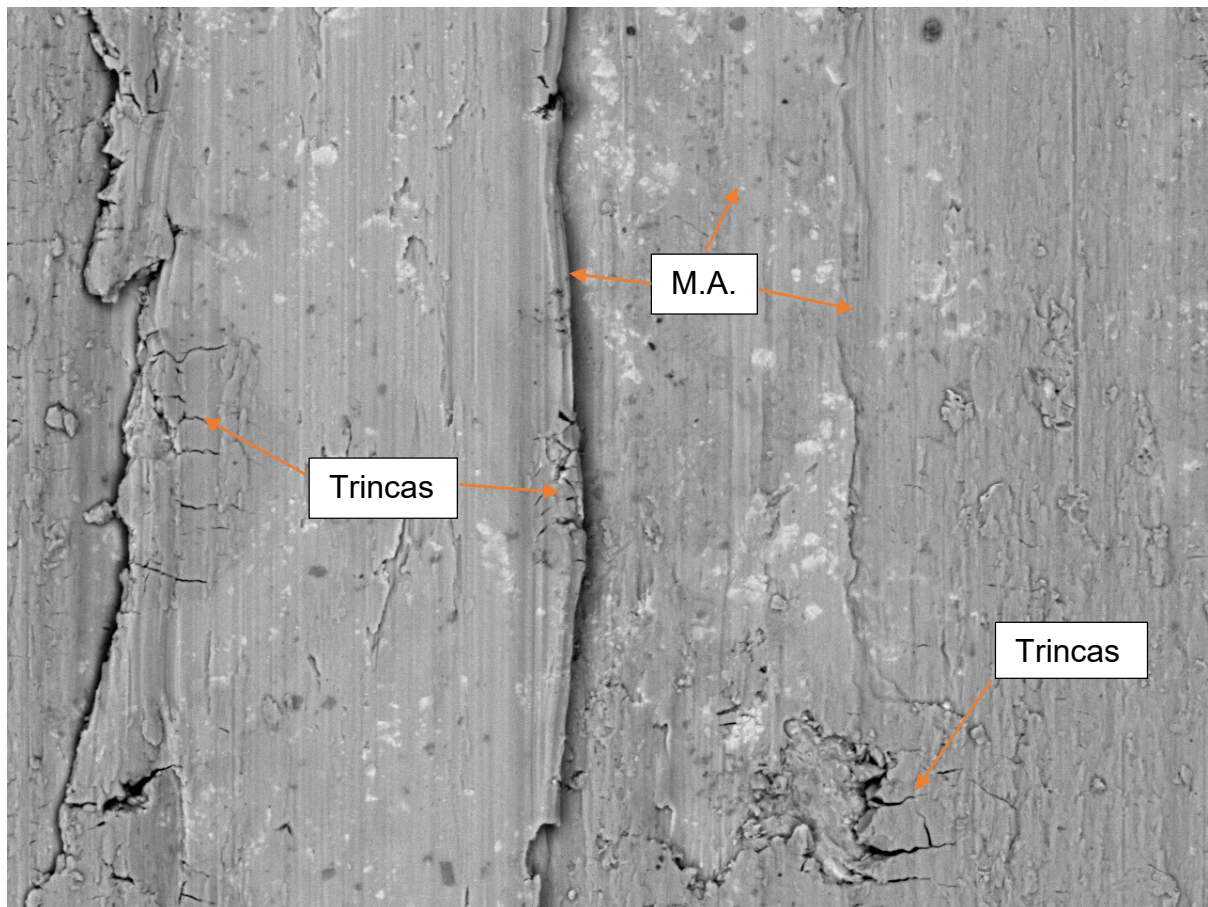


Fonte: Do autor.

A figura 36 mostra os detalhes da superfície da liga Ti-6Zr-2Si-1B após o ensaio de desgaste em solução aquosa de NaCl. Quando comparado com a mesma liga submetida ao desgaste em meio seco, pode ser notada a presença de uma menor quantidade de partículas aderidas na superfície da amostra, o que também contribuiu para diminuir a quantidade de volume de material removido da liga durante o ensaio de desgaste. Além disso, pode ser notada a presença de marcas de abrasão (M.A) introduzidas pelo deslizamento linear recíproco do contra apoio sobre a amostra, propiciando a ocorrência de esforços de cisalhamento nessas regiões. Pode ser notada a presença de trincas ao longo de regiões mais duras, preferencialmente do TiB. Todavia, não foi notada qualquer região corroída na superfície da amostra, o que está relacionado com a elevada resistência à corrosão em meio de NaCl desses

materiais (baseados no composto Ti- α e Ti₃Si) (BERTOLI *et al.*, 2018) e devido ao tempo extremamente curto decorrente do ensaio de desgaste. Os resultados têm indicado que a diminuição da ocorrência de mecanismos de adesão e daquele acentuado pela presença de partículas duras incrustadas pode ter contribuído para minimizar o aumento do coeficiente de atrito durante o ensaio de desgaste em solução aquosa de NaCl.

Figura 36 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em solução aquosa de NaCl.



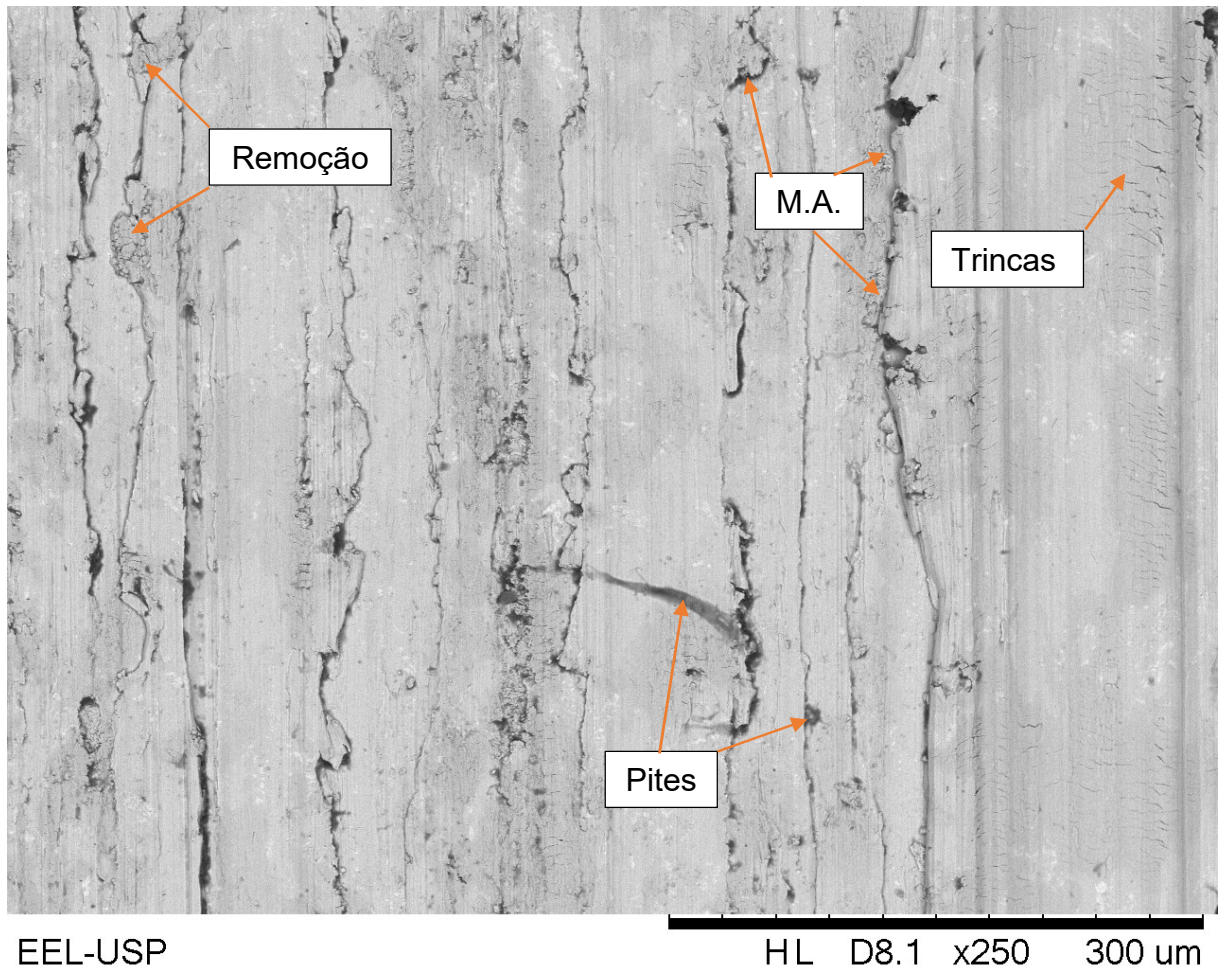
EEL-USP
Fonte: Do autor.

HL D7.8 x1.0k 100 um

Na figura 37, temos a micrografia da região de desgaste da liga Ti-6Zr-2Si-1B corroída e desgastada em solução aquosa de NaCl. Assim como na liga apenas desgastada em NaCl, temos uma menor quantidade de partículas aderidas, porém, ainda podemos evidenciar regiões de remoção de material, regiões de trinca e as marcas de abrasão. Nessa micrografia podemos evidenciar algumas marcas dos pites

de corrosão, que permaneceram mesmo após a remoção de material da superfície pelo ensaio de desgaste.

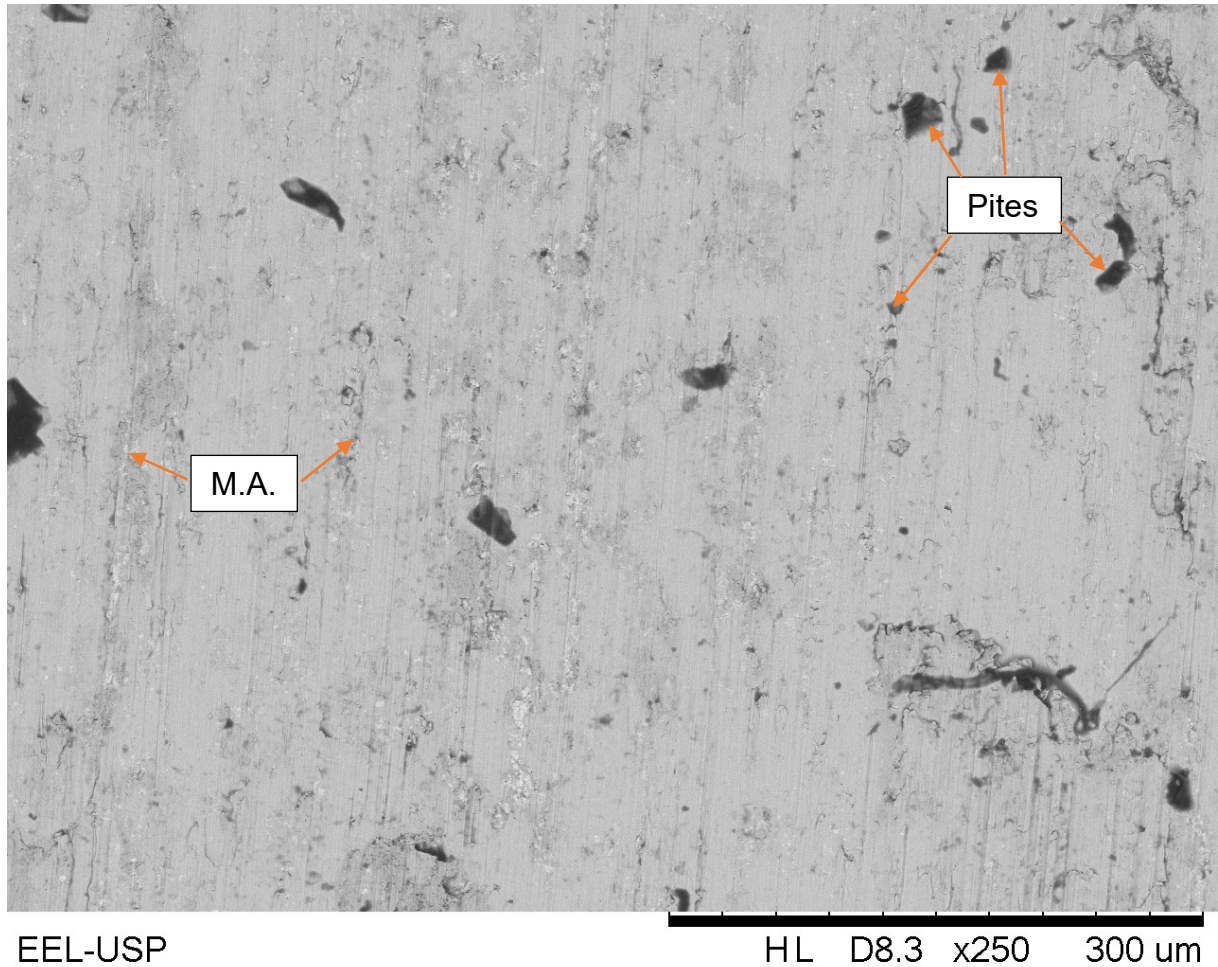
Figura 37 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ser corroída e desgastada em meio de NaCl.



Fonte: Do autor

Na figura 38, temos a imagem da região de desgaste da liga Ti-6Zr-2Si-1B no meio de óleo lubrificante. Nela podemos observar as marcas de abrasão, que são bem menos evidentes do que no ensaio de desgaste em outros meios para a mesma liga. Nessa imagem não é possível observar regiões com marcas de trincas, de remoção de material e muito menos de partículas aderidas. No entanto, é possível observar regiões mais escuras, com alto teor de oxigênio ($14,5 \pm 2$ (%-at)) medidos pelo EDS-MEV, o que demonstra que o desgaste feito no óleo lubrificante gerou pites de corrosão. Tal fato deve ter ocorrido pela reação dos componentes químicos do óleo lubrificante reagirem com a liga, após o aquecimento oriundo do atrito entre a esfera e a superfície da amostra.

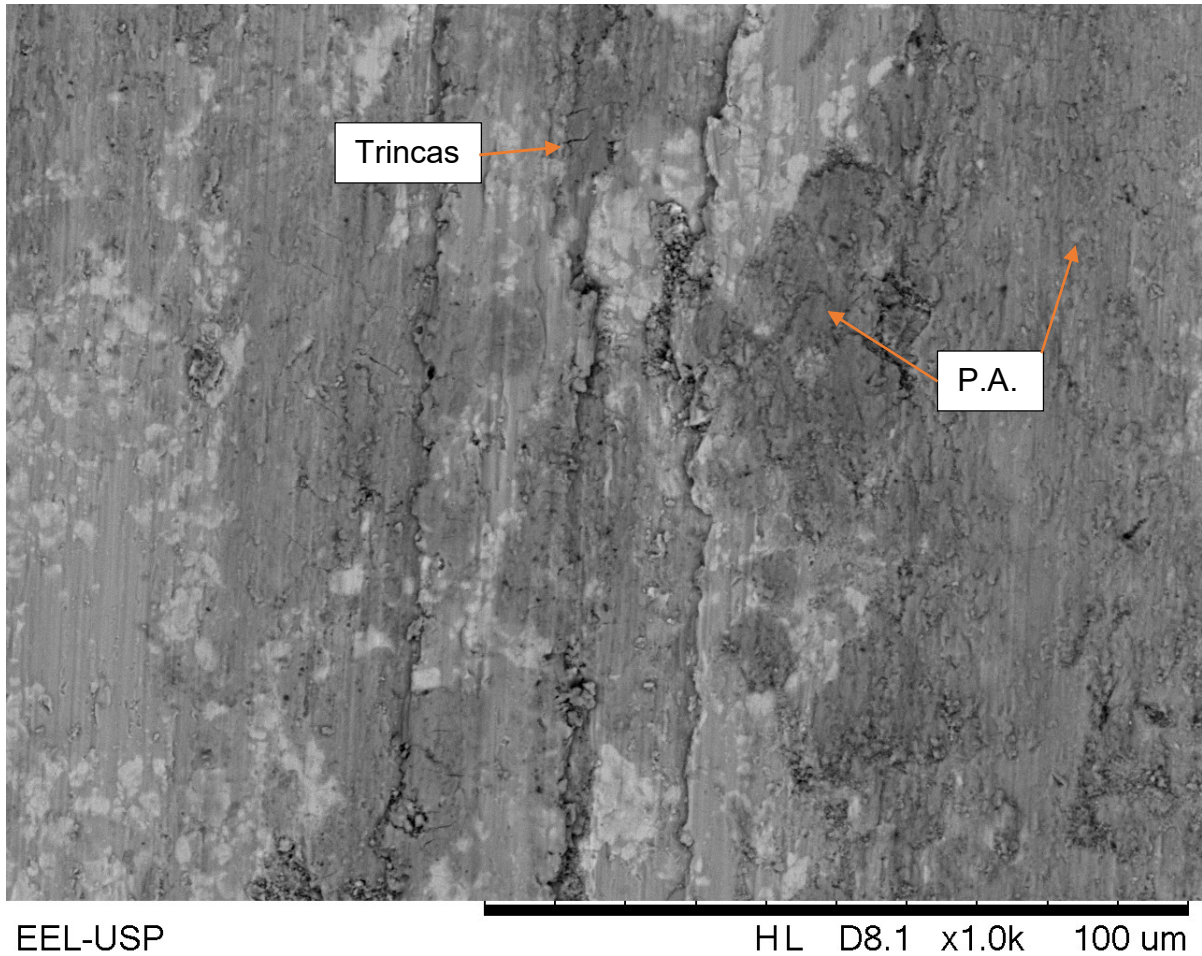
Figura 38 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-2Si-1B tratada termicamente após ser corroída e desgasta em óleo lubrificante.



Fonte: Do autor

Informações da superfície da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após o ensaio de desgaste em meio seco estão mostradas na figura 39. Quando comparado com a liga Ti-6Zr-2Si-1B, pode ser notada uma redução da quantidade de partículas aderidas/incrustadas na sua superfície, o que está relacionado com a maior dureza da liga e o conseqüente menor volume de material removido durante o ensaio de desgaste sob tais condições. Todavia, os mecanismos de adesão e de abrasão podem ser evidenciados na microestrutura da liga desgastada.

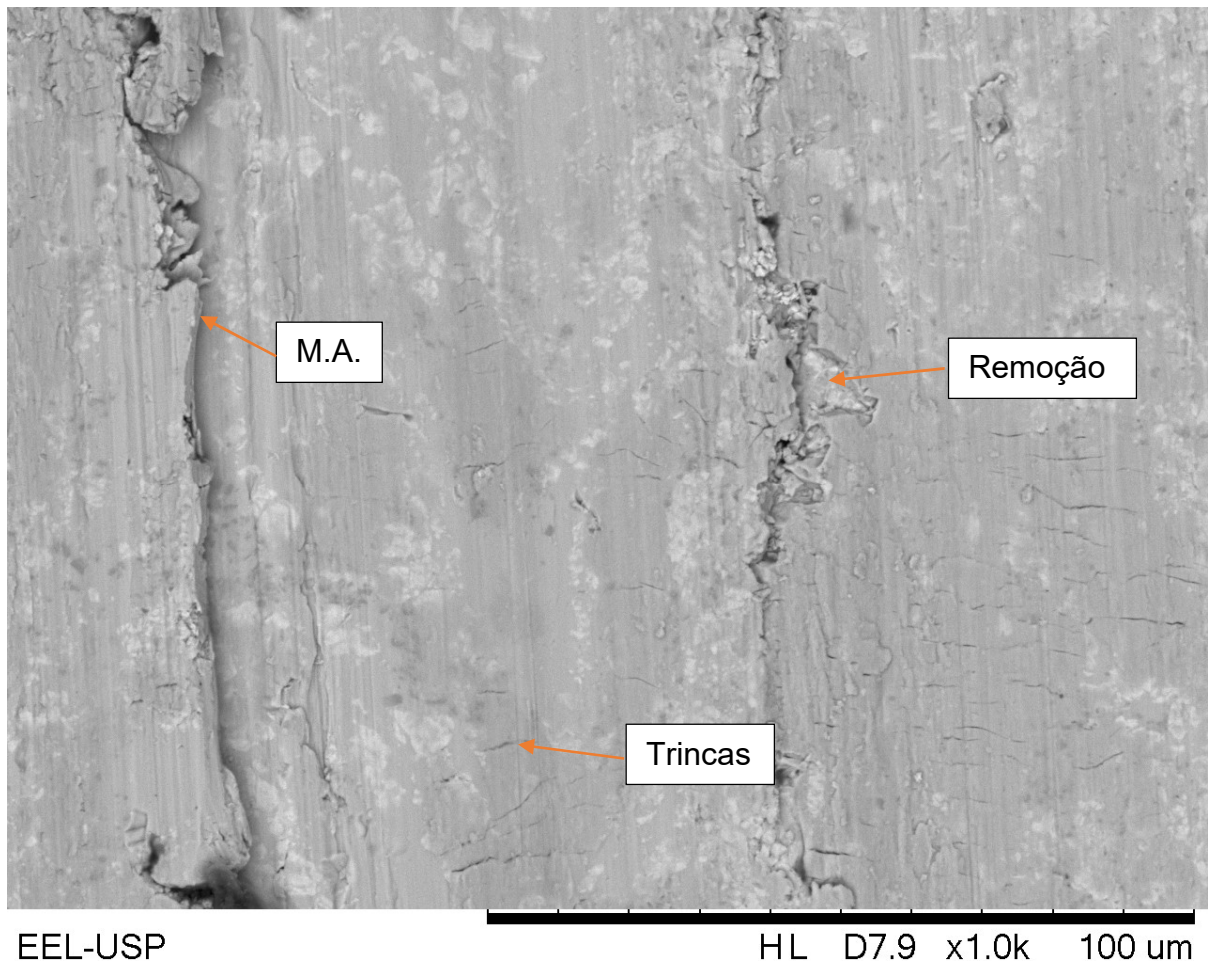
Figura 39 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco.



Fonte: Do autor.

A figura 40 mostra os detalhes da superfície da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em solução aquosa de NaCl. Similarmente ao observado para a liga Ti-6Zr-2Si-1B em tal meio, notou-se regiões que indicaram a ocorrência de deformação plástica, fragmentação e remoção de material. No entanto, a superfície ficou menos danificada, indicando que o meio adotado contribuiu para minimizar o atrito e seus efeitos. Trincas foram também identificadas na superfície da liga, preferencialmente em regiões mais duras de TiB.

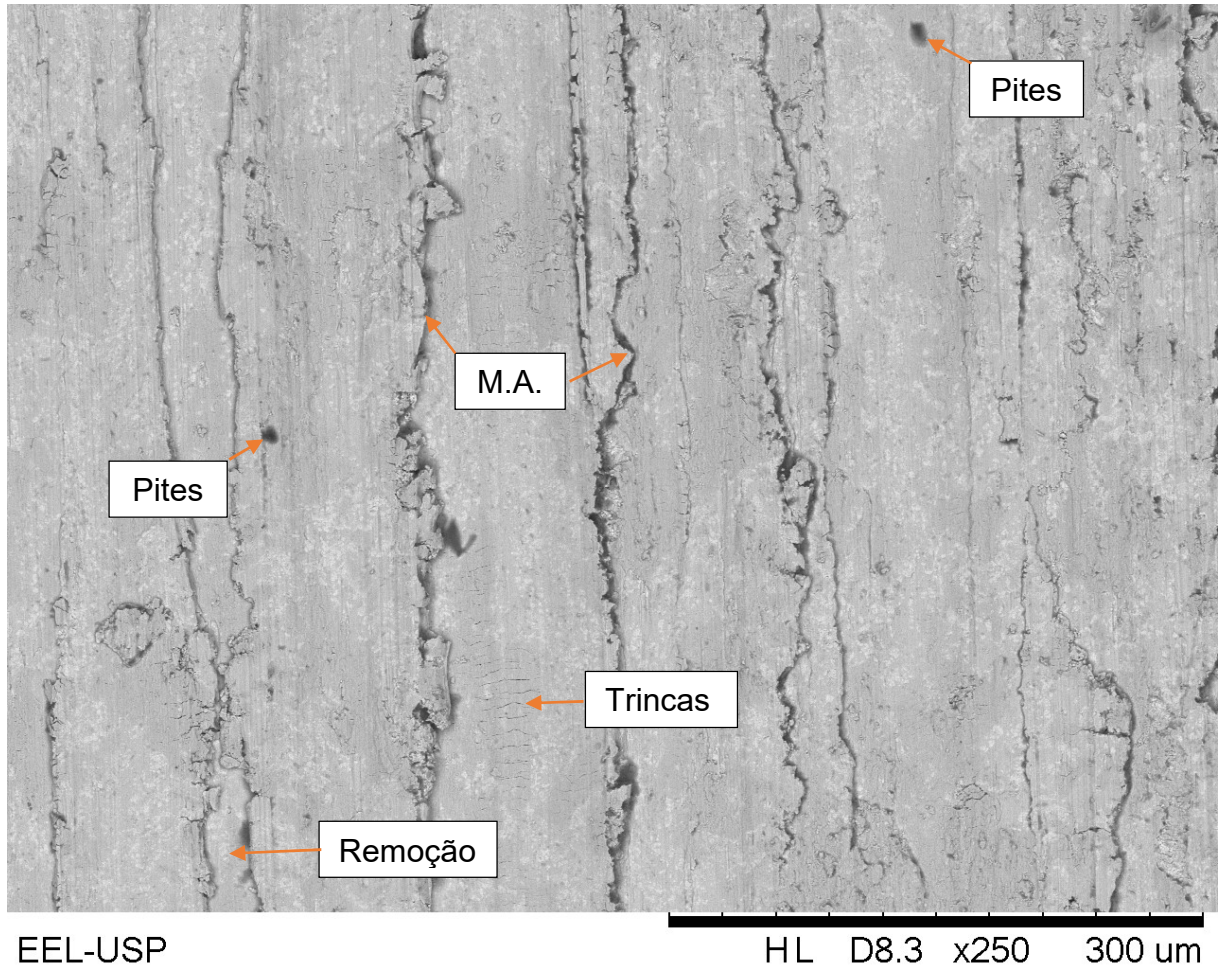
Figura 40 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em solução aquosa de NaCl.



Fonte: Do autor.

Para a liga Ti-6Zr-6Si-3B corroída e desgastada em meio de NaCl, com sua micrografia da região de desgaste representada na figura 41, é possível constatar marcas de abrasão, trincas e regiões onde houve remoção de material. Não é possível observar regiões onde as partículas ficaram aderidas, porém, podemos observar resquícios dos pites de corrosão.

Figura 41 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ser corroída e desgasta em meio de NaCl.



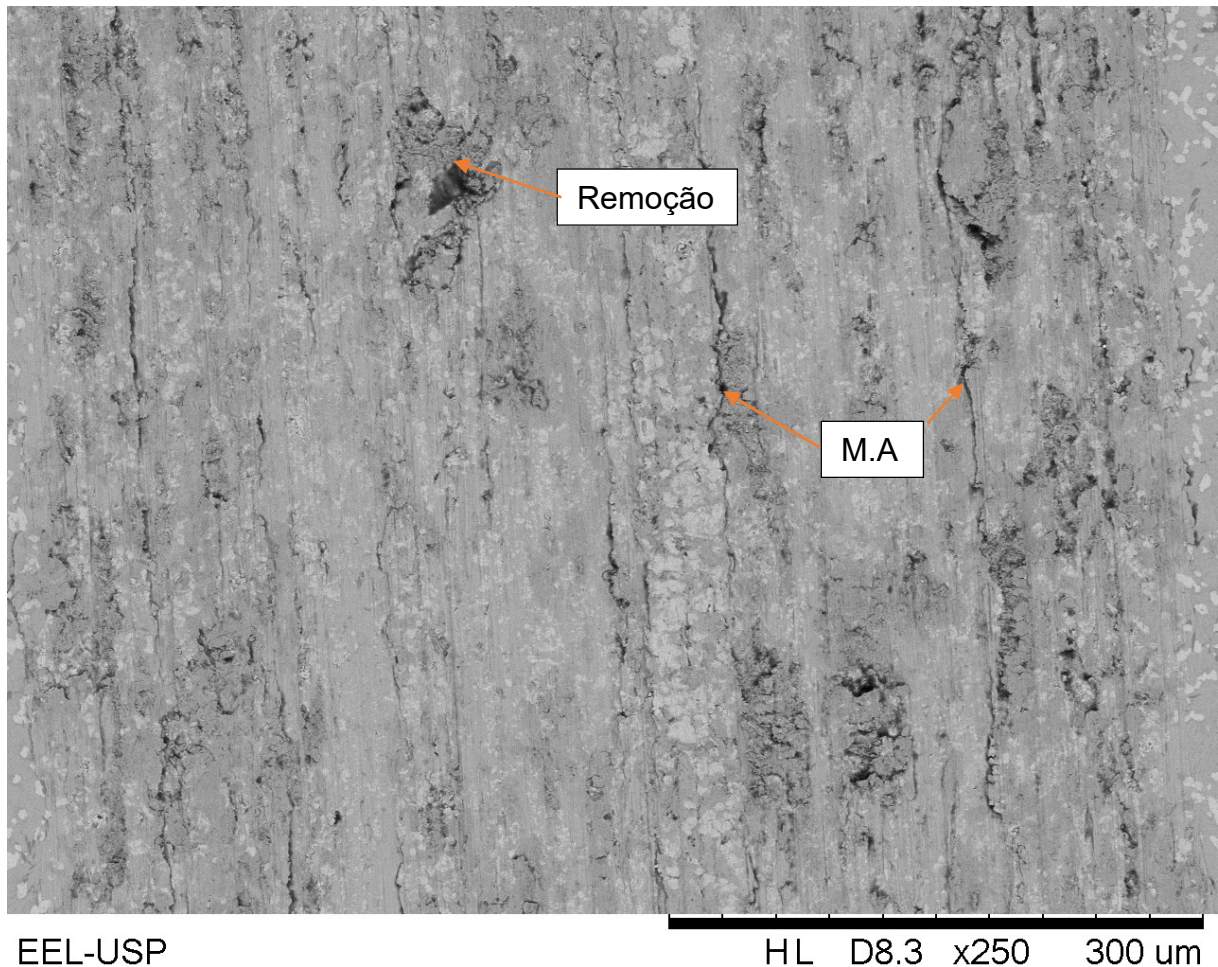
Fonte: Do autor.

Na região de desgaste da liga Ti-6Zr-6Si-3B em meio de óleo lubrificante, representada na figura 42, podemos observar regiões onde houve remoção de material e marcas de abrasão muito brandas e superficiais. Se observarmos os dois cantos extremos da imagem, do lado esquerdo e direito, podemos enxergar regiões que ficaram intactas ao ensaio de desgaste, com as fases em seu formato original, o que permitiu concluir que o desgaste da esfera não foi tão profundo pelo auxílio do óleo lubrificante.

Ao contrário da liga Ti-6Zr-2Si-1B (figura 38), desgastada no mesmo tipo de óleo lubrificante, não é possível observar pites de corrosão nem foi detectado oxigênio pelo EDS-MEV feito na região de desgaste da liga Ti-6Zr-6Si-3B desgastada em óleo lubrificante. O fato dessa liga não apresentar pites de corrosão quando desgastada em óleo lubrificante, pode estar associado a menor interação entre a esfera e a

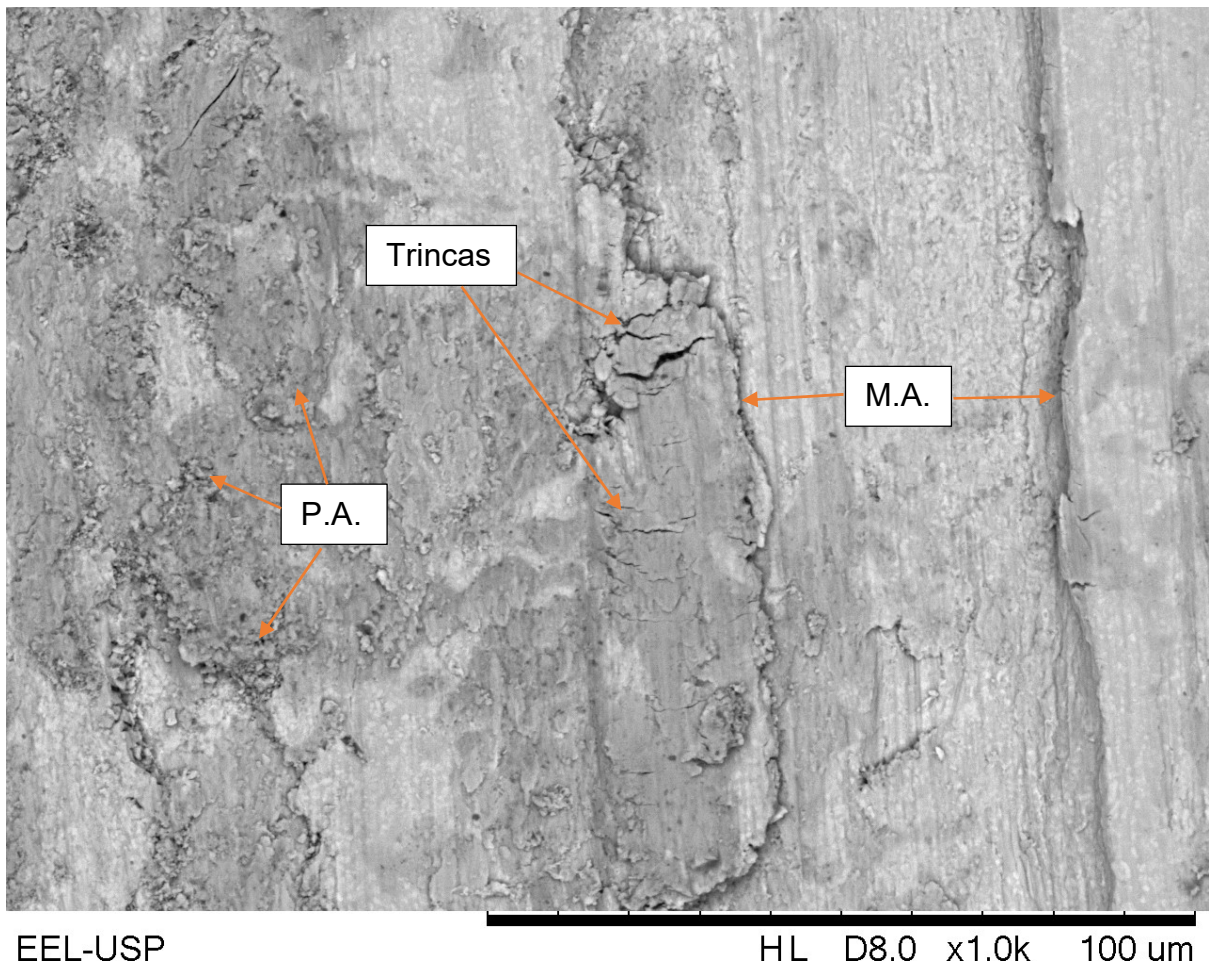
amostra, com o auxílio do próprio lubrificante, o que inibiu o aumento de temperatura durante o ensaio.

Figura 42 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-6Si-3B tratada termicamente após ensaio de desgaste linear recíproco em óleo lubrificante.



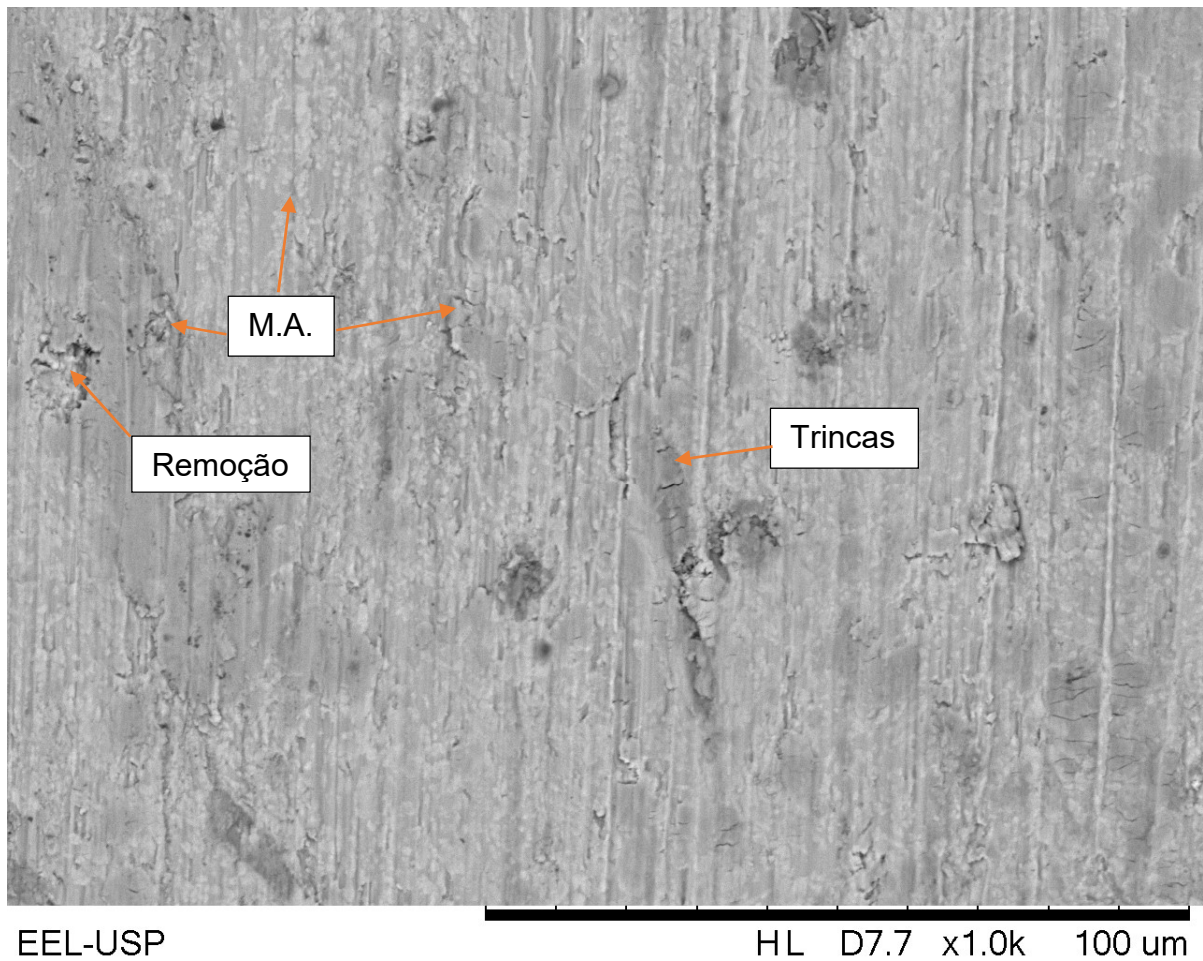
No caso da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente e submetida ao ensaio de desgaste linear recíproco em meio seco, cujos detalhes estão ilustrados na figura 43, foi notado que sua superfície ficou menos danificada do que o observado para as ligas Ti-6Zr-2Si-1B e Ti-6Zr-6Si-3B, o que está relacionado com sua maior dureza. Dessa forma, um menor volume de material foi removido e, subsequentemente, aderido/incrustado na superfície da amostra.

Figura 43 - Imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-6Zr-10Si-5B na região de desgaste a seco.



Os detalhes da superfície da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente e submetida ao ensaio de desgaste linear recíproco em solução aquosa de NaCl estão mostrados na figura 44. Coerentemente pelo fato dessa amostra ter apresentado o maior valor de dureza Vickers, sua superfície apresenta sulcos mais rasos do que as outras ligas avaliadas sob as mesmas condições. De forma semelhante e com menor intensidade, partículas foram removidas e trincas foram encontradas em algumas regiões específicas na superfície da liga.

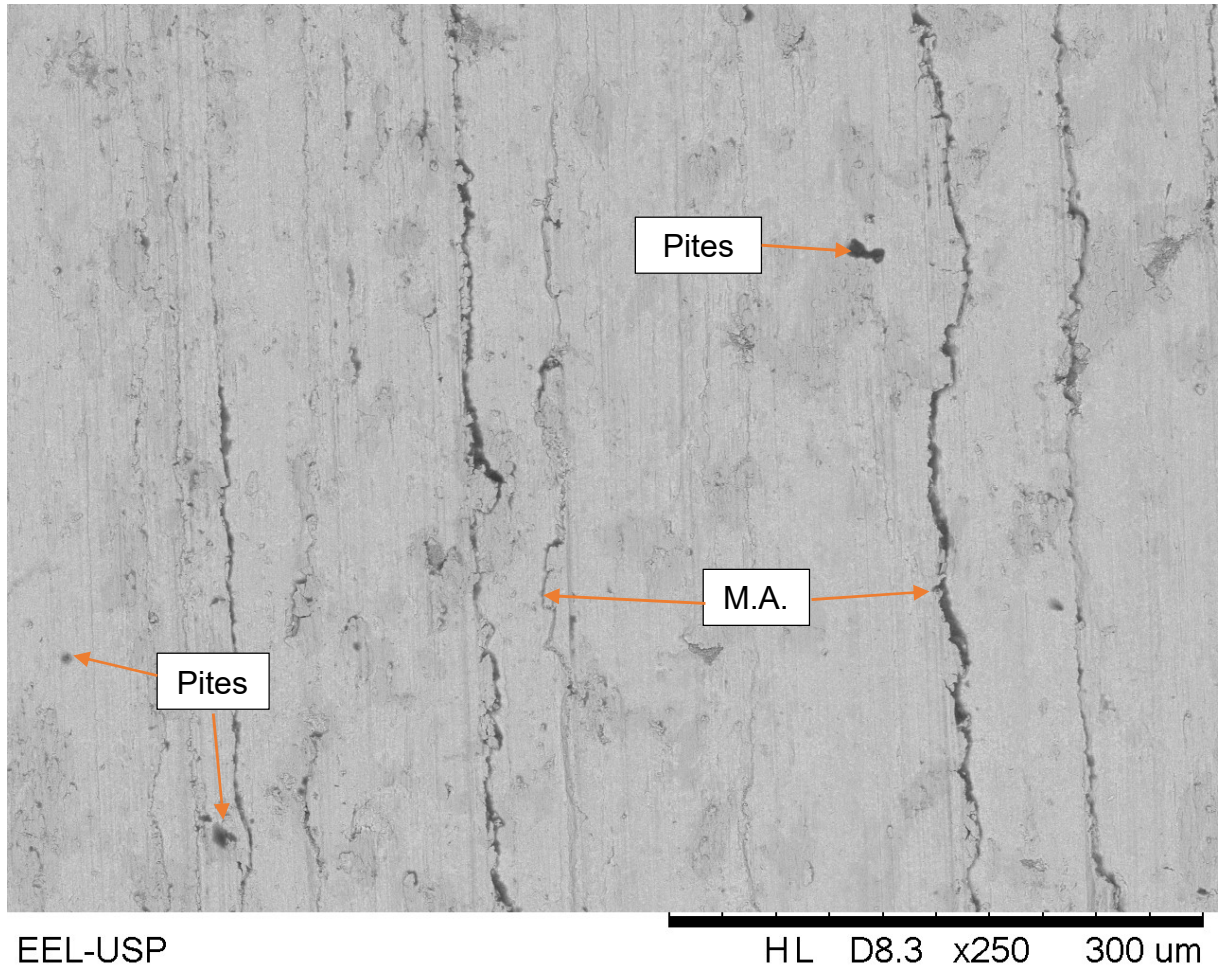
Figura 44 - Imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-6Zr-10Si-5B na região de desgaste em meio de NaCl.



EEL-USP
Fonte: Do autor.

Na figura 45, temos a micrografia feita por MEV na região de desgaste da liga Ti-6Zr-10Si-5B que foi corroída e desgastada em meio de solução aquosa de NaCl. Na imagem podemos observar marcas de abrasão mais brandas com alguns pites de corrosão.

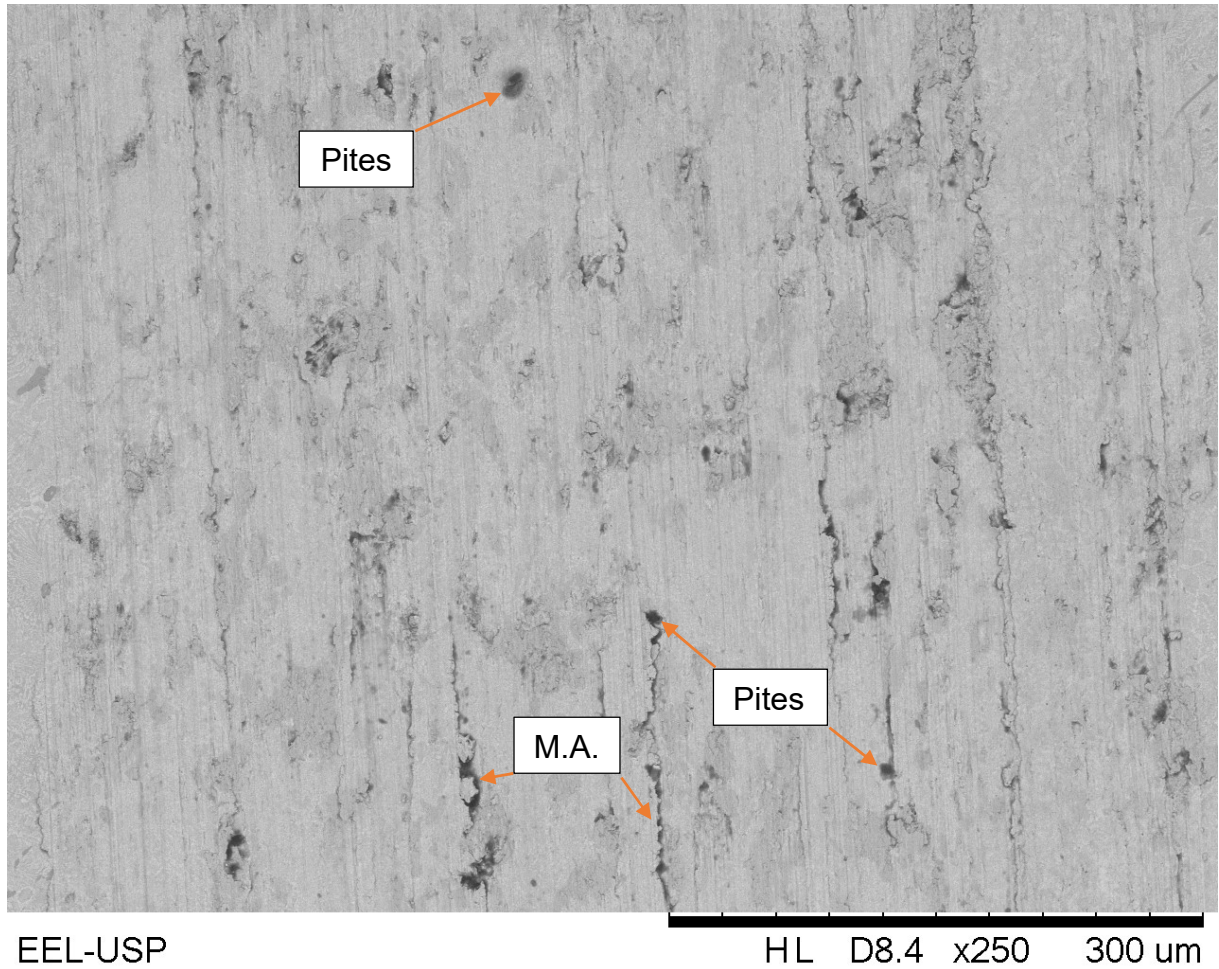
Figura 45 - Imagem obtida por MEV da liga Ti-6Zr-10Si-5B tratada termicamente após ser corroída e desgasta em meio de NaCl.



Fonte: Do autor.

Na figura 46, temos a micrografia da região de desgaste feita por MEV, da liga Ti-6Zr-10Si-5B em meio a óleo lubrificante. Na imagem podemos observar uma superfície de desgaste menos danificada do que nas outras ligas, com regiões de remoção de material e marcas de abrasão menos perceptíveis. No entanto, podemos observar alguns pites de corrosão, onde o alto teor de oxigênio ($18,25 \pm 9,7$ %-at) foi detectado pelo EDS-MEV. Assim como na liga Ti-6Zr-2Si-1B, a corrosão deve ter ocorrido pela reação do óleo lubrificante com a liga durante o atrito da esfera com a amostra.

Figura 46 - Imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-6Zr-10Si-5B na região de desgaste em meio a óleo lubrificante.



Fonte: Do autor.

6 CONCLUSÕES

Podemos concluir que a rota utilizada, fusão a arco subsequente tratamento térmico (1100°C-4h + 1150°C-16h), produziu ligas Ti-Zr-Si-B homogêneas. As microestruturas Ti- α +Ti₃Si+TiB foram preferencialmente formadas a partir das condições adotadas para o tratamento térmico. Além disso foi possível observar pelas imagens de MEV, que a quantidade de Ti₃Si e TiB presentes na microestrutura dessas ligas foram aumentadas com o aumento da quantidade Si e B na liga, o que consequentemente aumentou os valores de microdureza Vickers. As análises de EDS indicaram que o Ti₃Si dissolve quantidades significativas de Zr próximos de 20%-at.

O volume de material removido para as ligas desgastadas a seco, em meio de NaCl e corroídas e desgastadas em meio de NaCl, não apresentaram diferenças significativas, exceto para a liga Ti-6Zr-10Si-5B em meio de NaCl, que apresentou valores menores em relação aos outros ensaios. No entanto, quando desgastadas em óleo lubrificante foi possível observar a influência do elemento de liga Si e B, que reduziram drasticamente o volume de material removido, com o aumento de dureza proveniente das fases TiB e Ti₃Si, fato que pode ser observado nos resultados das curvas médias para a variação do coeficiente de atrito em relação ao tempo para as ligas Ti-Zr-Si-B, em meio a óleo lubrificante.

As ligas Ti-Zr-Si-B, apresentaram resultados significativamente melhores em relação a microdureza e perda de volume, quando comparadas as ligas Al-Si-Cu, que foram apresentadas na revisão da literatura (GODE *et al.*, 2014), e que tiveram seus ensaios com a temperatura e outros parâmetros similares.

Mecanismos de abrasão e de adesão foram evidenciados durante os ensaios de desgaste das ligas Ti-Zr-Si-B em meio seco, os quais ficaram menos acentuados durante os ensaios em solução aquosa de NaCl. Ligas mais dúcteis apresentaram maiores quantidades de material removido e aderido/incrustado sobre sua superfície, o que tende a acentuar a ocorrência de mecanismos de desgaste de um terceiro corpo. Independente da composição química avaliada, os detalhes microestruturais indicaram a presença de trincas que aconteceram preferencialmente nas regiões mais duras de TiB.

Entre as ligas estudadas, podemos dizer que a liga com pior comportamento em relação ao desgaste foi a liga Ti-6Zr-2Si-1B, que apresentou maiores danos na região

de desgaste em relação as outras duas ligas, quando observada no MEV. Nessa liga também foi possível observar um maior número de partículas aderidas, quando desgastada a seco, devido a sua menor microdureza. Seu pior desempenho em relação ao desgaste ficou mais evidenciado, quando a amostra foi desgastada em meio a óleo lubrificante, onde seu coeficiente de atrito foi maior que as outras duas ligas, além de sua trilha de desgaste apresentar dimensões superiores.

A liga Ti-6Zr-10Si-5B, que apesar de apresentar pites de corrosão mais evidentes na sua região de desgaste quando desgastadas em óleo lubrificante, apresentou uma pequena vantagem em relação a liga Ti-6Zr-6Si-3B, por apresentar maior microdureza e marcas de abrasão menos evidentes em sua microestrutura, em todos os meios ensaiados.

REFERÊNCIAS

- BERTOLI, I. R. et al. Mechanical alloying and hot pressing of Ti-Zr-Si-B Powder Mixtures. **Metals**, p. 1-13, 2018.
- BIROL, Y. High temperature sliding wear behaviour of Inconel 617 and Stellite 6 alloys. **Wear**, n. 269, p. 664-671, 2010.
- BLAU, P. J. Introduction to adhesion friction, and wear testing.. In: KUHN, H.; MEDLIN, D. **ASM Handbook: v.8**. 2. ed. Ohio: ASM International, 1991. Cap. 4, p. 291-293.
- BOYER, R. R.; BRIGGS, R. D. The use of β titanium alloys in the aerospace Industry. **Materials Engineering and Performance**, Seattle, v. 14, p. 681-685, 2005.
- BUDINSKI, K. G. Laboratory testing methods for solid friction. In: BLAU, P. J. **ASM Handbook:v.18**. Ohio: ASM International, 1992. p. 1879.
- BUNDINSKI, K. G.; BLAU, P. J. Testing methods for solid friction. In: KUHN, H.; MEDLIN, D. **ASM Handbook: v.8**. 2. ed. Ohio: ASM International, 1991. Cap. 4, p. 306-316.
- DURANGO, D. A. Z. **Influência da temperatura, velocidade e força no desgaste e no coeficiente de atrito de materiais para válvulas e sedes de válvulas de motores flex-fuel**. 2016.247 f. (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, p.34, 2016.
- FERNANDES, B. B. et al. Modification of surface properties of Ti6Al4V powder alloy by plasma immersion ion implantation. **Intermetallics**, p. 693-697, 2011.
- FERNANDES, B. B. et al. Effectes of high temperature plasma immersion ion implantation on wear resistance of Ti-Si-B sintered alloys. **Surface & Coatings Technology**, n. 228, p. 195-200, 2013.
- FIORENTINO, A.; CERETTI, E.; GIARDINI, C. Experimental and Numerical Method for the Analysis of Warm Titanium Sheet Stamping of an Automotive Component. **Advance in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1-10, 2015.
- FROES, F. H. et al. Titanium in the Family Automobile: The Cost Challenge. **JOM**, p. 40-44, 2004.
- GODE, C. et al. Microstructural refinement and wear property of Al-Si-Cu composite subjected to extrusion and high-pressure torsion. **Materials Science & Engineering**, p. 377-384, 2014.

HEIRICH, G. et al. CVD diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications. **Surface & Coatings Technology**, Erlanger, v. 94, p. 514-520, 1997.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology, friction and wear of Engineering Materials**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier , 2017.

KHALIL, N.; LEACH, J. S. L. The anodic oxidation of valve metals, part I: determination of ionic transport numbers by alpha spectrometry. **Electrochim. Acta**, v. 31, p. 1279-1285 , 1986.

LARSEN-BASSE, J. Introduction to Friction. In: BLAU, P. J. **ASM Handbook: v.18**. Ohio: ASM International, 1992. p. 1870-1879.

LEACH, J.; PEARSON, B. The Effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ Films. **Electrochim. Acta**, v. 29, n. 9, p. 1271-1282, 1984.

LEYENS, C.; PETERS, M. (Eds.). **Titanium and titanium alloys fundamentals and applications**. Cologne : Wiley-VCH , v. 1, 2003.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials science and engineering** , p. 49-121, 2004.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Titanium: engineering materials and processes. **Springer**, p 1-39 , 2017.

MAUSLI, P. A.; STEINEMANN, S. G.; SIMPSON, J. P. Properties of surface oxides on titanium and some. In: LACOMBE, P.; TRICOT, R.; BÉRANGER, G. **Proceedings of the Sixth World Conference on Titanium**. Paris: Société Française de Métallurgie, 1988.

MURRAY, J. L. Ti-Zr (Titanium - Zirconium). In: BAKER, H. **ASM Handbook: v.3**. Ohio: ASM International, 1992. p. 1465-1465.

MURRAY, J. L.; LIAO, P. K.; SPEAR, K. E. B-Ti (Boron - Titanium). In: BAKER, H. **ASM Handbook: v.3**. Ohio: ASM International, 1992. p. 1420-1420.

PIERRET, C. et al. Friction and wear properties modification of Ti-6Al-4V alloy surfaces by implantation of multi-charged carbon ions. **Wear**, Geesthacht, p. 19-26, 2014.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: Nace, 1974.p.171.

RAMOS, A. S. et al. Isothermal section of the Ti-Si-B system at 1250 °C in the Ti-TiSi₂-TiB₂ region. **Materials Research** , p. 392-396, 2013.

RAMOS, A. S. et al. Effect of zirconium addition on the phase transformations in as-cast and heat-treated Ti–Zr–Si–B alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 94-99, 2014.

SACHVED, A. K. et al. Titanium for automotive applications: challenges and opportunities in materials and processing. **JOM**, v. 64, p. 553 – 565, 2012.

SCHUTZ, R. An overview of beta titanium alloy environmental behavior. In: D. EYLON, R. B.; D. KOSS **Beta Titanium Alloys in the 1990's**. Seattle: Minerals, Metals and Materials Society, 1993. p. 75-91.

SILVA, A. L. D. C. E.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. Sumaré-SP: Elotrometal S.A. Metais Especiais , 1988.

TOMASHOV, D. et al. The passivation of alloys on titanium bases. **Electrochim. Acta**, v. 19, p 159-172, 1974 .

TRINDADE, E. D.; DURANGO, A. Z.; SINATORA, A. Friction and wear performance of MoDTC-containing and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions. **Lubrication Science** , São Paulo , p. 217-229, 2015.

VERBRUGGE, M. et al. Mass Decomposing and Vehicle Lightweighting. **Materials Science Forum** , p. 411-418, 2009.

YU, S. Corrosion Resistance of Titanium and Titanium-Base Alloys in Aqueous Environments. In: CRAMER, S. D.; BERNARD S. COVINO, J. **ASM Handbook: v.13**. Ohio: ASM International, 2003. p. 1811-1812.