



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS



MATHEUS DOS SANTOS DIAS DAMACENO

**INFLUÊNCIA DA SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS NO
COMPOSTO Ti_2AlC PERTENCENTE À FAMÍLIA M_2AX PARA
PRODUÇÃO DE PÁS DE TURBINA.**

Limeira
2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS



MATHEUS DOS SANTOS DIAS DAMACENO

**INFLUÊNCIA DA SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS NO
COMPOSTO Ti_2AlC PERTENCENTE À FAMÍLIA M_2AX PARA
PRODUÇÃO DE PÁS DE TURBINA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como
requisito parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Manufatura à
Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade
Estadual de Campinas

Orientador: Prof. Dr. Ausdinir Danilo Bortolozo

Limeira
2015

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas
Renata Eleuterio da Silva - CRB 8/9281

D18i Damaceno, Matheus dos Santos Dias, 1991-
A influência da sinterização por micro-ondas no composto Ti_2AlC pertencente à família M_2AX para produção de pás de turbina / Matheus dos Santos Dias Damaceno. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Ausdinir Danilo Bortolozo.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Micro-ondas. 2. Metalurgia do pó. 3. Indústria aeroespacial. I. Bortolozo, Ausdinir Danilo, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Aplicadas. III. Título.

Informações adicionais, complementares

Título em outro idioma: Influence of microwave sintering Ti_2AlC the compound belonging to the M_2AX family to produce turbine blades

Palavras-chave em inglês:

Microwave

Powder metallurgy

Aerospace industry

Titulação: Bacharel em Engenharia de Manufatura

Banca examinadora:

Wislei Riuper Ramos Osório

Data de entrega do trabalho definitivo: 10-12-2015

À Deus, e à Nossa Senhora que sempre me deram forças para continuar em minha jornada, e à minha família sempre presente e confiante em meus caminhos.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me amparado, iluminado e instruído durante toda minha vida e, em especial, nesses cinco anos do curso de Engenharia de Manufatura. Por ter me dado força e ciência para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, pela compreensão nos momentos de dificuldade e stress, que sempre me incentivando a dar o meu melhor. A minha irmã, sempre disposta a ouvir sobre os pontos altos e baixos do meu dia.

Ao professor Ausdinir, pela orientação, paciência e bom humor mesmo quando o prejuízo com quartzo e afins era mais alto que o esperado.

Ao Calado, que sempre se manteve ao meu lado, ajudando e compartilhando dos problemas e preocupações da faculdade, sempre pensando um passo à frente.

Ao Luís, pela infinita paciência, boa vontade e que desde o início da graduação foi a força que me incentivava a não desistir quando o obstáculo parecia grande demais para mim.

A todos meus colegas e amigos que cultivei durante esses anos, que fizeram com que a convivência na faculdade fosse algo inédito em minha vida.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Meus sinceros e profundos agradecimentos. Levo a todos no coração.

Aequiparat factum nobile velle bonum

A boa vontade supre a obra

Expressão latina

DOS SANTOS DIAS DAMACENO, Matheus. Influência da sinterização por micro-ondas no composto Ti_2AlC pertencente à família M_2AX para produção de pás de turbina. 2015. 37 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Manufatura) – Faculdade de Ciências Aplicadas. Universidade Estadual de Campinas. Limeira, 2015.

RESUMO

Observando a crescente demanda por opções viáveis de materiais na fabricação de componentes aeroespaciais, especificamente as pás de turbinas, este estudo busca analisar a influência do uso de micro-ondas na sinterização de compostos da fase M_2AX (Ti_2AlC), comparando seus resultados com os obtidos pelo processamento convencional.

A fase M_2AX mais resistente à oxidação é o Ti_2AlC , que possui aplicações promissoras em ambientes a altas temperaturas, baixa densidade e baixo custo, entre outras características que conferem melhor desempenho às pás de turbinas fabricadas por esse método. A síntetização da fase é dada a partir da Metalurgia do Pó, técnica amplamente utilizada na produção industrial, de elevada precisão dimensional, alto grau de homogeneidade e baixa perda de material.

Baseado nessa premissa este trabalho apresenta uma rota alternativa, para a produção do composto Ti_2AlC , utilizando micro-ondas como meio de aquecimento. Análises por difratometria de raios x e microscopia eletrônica de varredura demonstram que é possível obter majoritariamente a fase Ti_2AlC . Análise de densitometria evidencia que a sinterização por micro-ondas melhora a densificação do composto fato esse comprovado com análise microestrutural.

A sinterização por micro-ondas comparada a sinterização convencional demonstra que é possível obter grãos refinados, o que sugere melhores propriedades mecânicas, assim um melhor desempenho em comparação com o processo tradicional, beneficiando a indústria aeroespacial.

Palavras-chave: Fase M_2AX . Metalurgia do pó. Micro-ondas. Aeroespacial.

DOS SANTOS DIAS DAMACENO, Matheus. Influence of sintering in a microwave Ti_2AlC compound belonging to the family M_2AX for the production of turbine blades. 2015. 37 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Manufatura) – Faculdade de Ciências Aplicadas. Universidade Estadual de Campinas. Limeira, 2015.

ABSTRACT

It is observed the growing demand for viable options of materials in the aerospace manufacturing components, such as blades of turbines, this study seeks to analyze the influence of using microwave on sintering compounds of M_2AX phase (Ti_2AlC), compared to the results obtained by conventional processing.

The phase M_2AX more resistant to oxidation is Ti_2AlC which have promising applications at high temperatures, low density, low cost, among other features that provide better performance to turbine blades manufactured by this method. The synthesis of this phase is given from the Powder Metallurgy, widely used technique in industrial production, high dimensional precision, which provides high uniformity and low material loss.

Based on this premise this work presents an alternative route for the production of the Ti_2AlC compound using microwave heat heating. Analysis of the diffraction of x-ray and scanning electron microscopy show that the Ti_2AlC phase can be obtained. Densitometry analysis shows that the microwave sintering for densification improves the compound proven by the fact that microstructural analysis.

The microwave sintering compared with conventional sintering demonstrates that refined grains can be obtained, this induces improved mechanical properties, and better performance compared with the traditional process, benefiting the aerospace industry.

Keywords: Phase M_2AX . Powder metallurgy. Microwave. Aerospace.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Turbina em funcionamento.....	14
Figura 02	Celulas unitárias de três representantes das fases MAX a) M_2AX - Ti_2SC ; b) M_3AX_2 - Ti_3SiC_2 ; c) M_4AX_3 - Ta_4AlC_3	17
Figura 03	Encapsulamento da peça em tubo de quartzo.....	21
Figura 04	Diagrama de fase ternário Ti-Al-C por temperaturas: a) 827 °C; b) 1000 °C; c) 1100 °C e d) 1300 °C.....	24
Figura 05	Análise DRX das amostras preliminares. a) Ti_2AlC a 750 °C por 120 horas; b) Ti_2AlC a 1200 °C por 48 horas; c) $Ti_2AlC+Al$ a 1000 °C por 48 horas.....	25
Figura 06	Análise DRX do segundo tratamento a 1100 °C por 2 horas via forno a)convencional b)micro-ondas.....	28
Figura 07	Análise DRX do terceiro tratamento a 1100 °C por 2 horas via forno a)convencional b)micro-ondas.....	29
Figura 08	Análise DRX do segundo tratamento a 1200 °C por a)1 hora b)2 horas de sinterização.....	30
Figura 09	Análise DRX do terceiro tratamento a 1200 °C por a)1 hora b)2 horas.....	30
Figura 10	Análise DRX do primeiro tratamento com rampa de aquecimento máximo a 830 °C por a)forno convencional; b)forno micro-ondas.....	31
Figura 11	Análise DRX do segundo tratamento a 1200 °C por 2 horas via forno a) convencional b) micro-ondas.....	32
Figura 12	Microestrutura obtido por MEV do composto Ti_2AlC sinterizado a) convencional e b) via micro-ondas.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Cálculo estequiométrico para formação do composto Ti_2AlC	20
Tabela 2	Cálculo estequiométrico para formação do composto Ti_2AlC com acréscimo de alumínio em massa molar (1,15Al).....	26
Tabela 3	Equações estequiométricas representando as mudanças de fase conforme cada tratamento.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Drifratografia de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
T1	Primeiro Tratamento térmico realizado
T2	Segundo Tratamento térmico realizado
T3	Terceiro Tratamento térmico realizado

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Revisão Bibliográfica.....	15
2.1 A Série MAX e o Ti_2AlC	15
2.2 Aquecimento por Micro-ondas e métodos convencionais.....	18
3. Materiais e Métodos.....	19
3.1 Os pós.....	20
3.2 Mistura e compactação dos pós.....	20
3.3 Encapsulamento.....	21
3.4 Sinterização.....	22
3.5 Análise da amostra.....	22
4. Resultados e discussão dos resultados.....	23
4.1 Procedimentos preliminares.....	23
4.2 Experimentos.....	26
4.3 Testes comparativos: forno convencional e micro-ondas.....	31
5. Discussão dos Resultados.....	33
6. Conclusão.....	35
7. Referências bibliográficas.....	36

1. Introdução

Com o crescente avanço tecnológico, maquinários e equipamentos devem sempre superar as expectativas do consumidor, tanto em desempenho quanto segurança. É nesse contexto que se origina a preocupação de encontrar a melhor combinação de componentes, materiais e processos que otimizem a relação custo benefício.

No caso dos componentes aeroespaciais, mais especificamente as pás de turbina de aviões, tem-se uma atenção especial à sua fabricação, pois, além do material aplicado, o processo de manufatura também interfere em seu desempenho, dessa forma, tanto os componentes quanto o método de fabricação estão intimamente ligados ao desempenho almejado. Nos modelos atuais de turbinas de avião, *turbofans*, as pás de turbinas são submetidas a diversos desgastes durante seu funcionamento, como o estresse à força centrífuga, forças provenientes de fluidos (ar), altas temperaturas de funcionamento, além de vibrações provenientes do motor e da própria turbina, somados, esses fatores geram um ambiente propenso a geração de corrosão, fadiga e decorrente propagação de falhas.^[1]

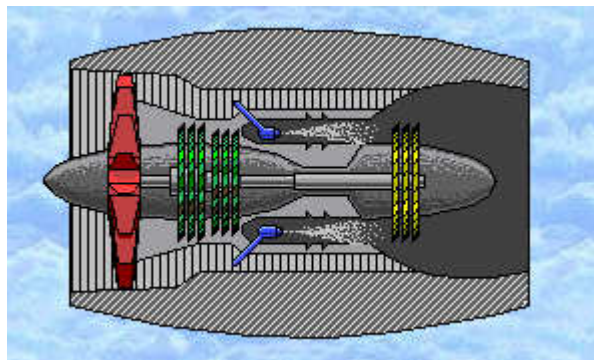


Figura 1. Turbina em funcionamento: Utiliza-se de um conjunto de pás na parte da frente, formando o primeiro compressor e a parte de trás, segundo compressor da turbina, e no meio contendo uma câmara de combustão, onde se dará a queima da mistura de ar comprimido com o combustível, normalmente querosene, que aumentará ainda mais a pressão dos gases originando uma saída muito forte dos mesmos. Neste caso, está presente a força de empuxo devido ao deslocamento dos gases.^[2]

Figura disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20031/Andre/#Motores> a reação

Conforme os avanços tecnológicos surgem, melhores materiais e novos métodos de processamento são aplicados para otimizar seu desempenho, como é visto atualmente com a aplicação das superligas de níquel para fabricação das pás de turbinas, onde oferece uma ótima combinação de resistência mecânica em altas temperaturas. Porém, devido à adição de muitos elementos de liga em elevados

teores, sua condutividade térmica se torna muito baixa - dez vezes menor que a do níquel puro^[3]. Tal detalhe, implica na incapacidade de dissipar o calor para o meio, gerando então, possíveis tensões térmicas e a tendência de ocorrer falha por fadiga térmica.^[3] Problema que pode ser crítico ao funcionamento da turbina se não detectado a tempo.

Como forte candidatas à substituição das superligas, tem-se as fases MAX, pois estas possuem características que atendem aos requisitos necessários para suportar aos esforços sofridos pelas pás de turbinas, como a sua estabilidade em alta temperatura, resistência ao choque térmico, tolerância a danos, boa usinabilidade e a excepcional resistência à oxidação. E sempre, estando na busca da otimização do processo, foi analisado a influência do uso de forno micro-ondas na sinterização desses compostos em busca de resultados que superem os obtidos pelo processamento convencional e que possa se tornar opção viável quanto a fabricação de pás de turbinas. A fase M_2AX mais resistente à oxidação é o Ti_2AlC , uma vez que este forma uma camada de Al_2O_3 estável de proteção que pode resistir a ciclos térmicos de até $1350^{\circ}C$, durante 10.000 ciclos de fragmentação sem fissuras.^[4] Baseado nessa premissa, motivou-se a realização desta pesquisa, analisando a manufatura do composto Ti_2AlC , estudando de forma comparativa a metalurgia do pó sinterizado via forno convencional e micro-ondas, em busca de melhores propriedades e rendimento competitivo aos processos atuais.

O conceito de uso do forno micro-ondas para sinterização dos compostos estudados ainda é tratado como novidade e abre espaço para novas discussões, pois, como o aquecimento por micro-ondas ocorre do interior da peça para sua superfície (ao contrário dos fornos convencionais), as características obtidas podem sofrer importantes alterações, estas que serão discutidas mais adiante neste relatório.

2. Revisão Bibliográfica

Os materiais metálicos são tipicamente caracterizados por serem termicamente e eletricamente condutores, plasticamente deformáveis à temperatura ambiente, resistentes ao choque térmico e a danos, por outro lado, cerâmicas são geralmente diferenciadas pelo seu alto módulo de elasticidade, boas propriedades mecânicas a alta temperatura, boa oxidação e resistência à corrosão^[5]. Com a descoberta relativamente recente de uma nova família de materiais, denominadas fases MAX foi possível o acesso a materiais que possuem uma combinação útil das propriedades de ambos materiais, metálico e cerâmico.

2.1 A série MAX e o Ti_2AlC

Descoberto em 1963 por Jeitschko *et al.*^[6], inicialmente pelo composto Cr_2AlC deu-se início à pesquisa das fases denominadas MAX, chamado a partir de sua composição química $M_{n+1}AX_n$ (com n de 1 a 3), em que M é um metal de transição inicial, A é um elemento do grupo A (principalmente IIIA e IVA), e X é ou Carbono ou Nitrogênio. De particular interesse nessa fase são as suas propriedades de resistência à corrosão a alta temperatura em circulação.

Dado o notável conjunto de propriedades existentes nas fases MAX, especialmente a sua estabilidade em alta temperatura, resistência ao choque térmico, tolerância a danos, boa usinabilidade e a excepcional resistência à oxidação de algumas ligas, não é de admirar que elas foram prontamente voltadas para aplicações em altas temperaturas.

As fases MAX também se destacam por possuir características de compostos nano-laminados que, por meio da configuração de suas ligações, possuem relativa facilidade em delaminar seus grãos. Os compostos MAX possuem uma estrutura nano-laminada com uma matriz de blocos de MX intercalados por uma única camada do elemento A, como pode ser visto na Figura 2 onde todos os três exemplos de composições apresentados possuem uma célula unitária hexagonal e pertencem ao grupo espacial $D4h - P6_3/mmc$.

As propriedades térmicas, elástica, químicas e elétricas compartilham muitas propriedades vantajosas no que diz respeito a sua estequiometria binária de carbono ou nitrogênio, devido à forte ligação covalente entre M-X. Porém, mecanicamente, as fases MAX distinguem-se da dureza e fragilidade relacionada à ligação MX devido a

uma relativa fraca ligação entre M-A. A estrutura anisotrópica dá às fases MAX um comportamento especial à deformação onde as discordâncias e o deslizamento somente ocorrem no plano basal^[7].

Esse deslizamento dos planos basais nas estruturas cristalinas das fases MAX permite o deslocamento, e, portanto, deformações plásticas locais, mesmo à temperatura ambiente. Esta microplasticidade, juntamente com a sua boa condutividade térmica, 0,07 a 2 mΩ, torna em grande parte responsável pela boa resistência ao choque térmico das fases MAX. ^[5]

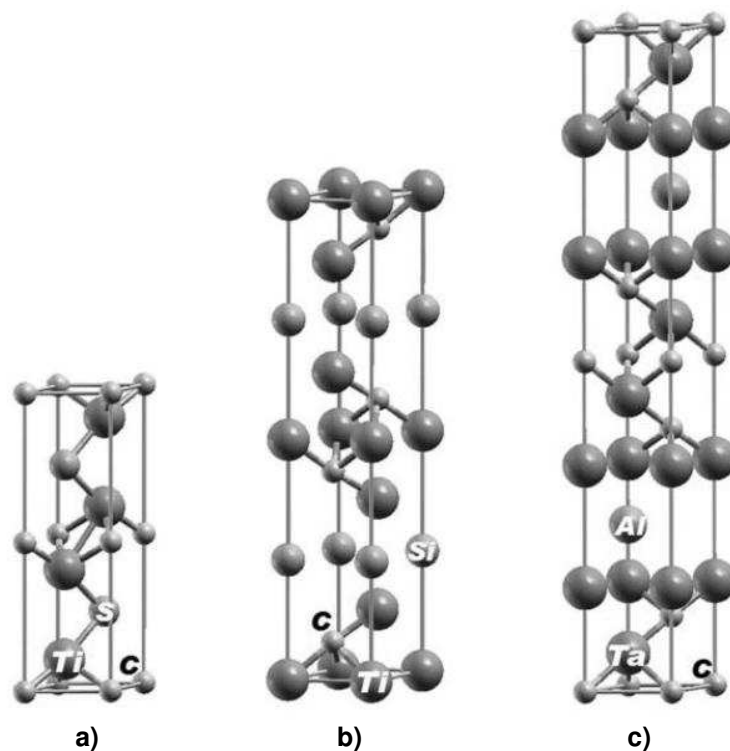


Figura 2. Celulas unitárias de três representantes das fases MAX **a)** M_2AX - Ti_2SC ; **b)** M_3AX_2 - Ti_3SiC_2 ; **c)** M_4AX_3 - Ta_4AlC_3 . Figura disponível em: Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds^[5]

A resistência à oxidação determina a utilidade do material quando utilizado em contato com o ar, pois depende da natureza dos óxidos que se formam. A fase M_2AX mais resistente à oxidação é o Ti_2AlC , uma vez que este forma uma camada de Al_2O_3 estável de proteção que pode resistir a ciclos térmicos de até 1350 °C, durante 10.000 ciclos de fragmentação sem fissuras.^[4]

As taxas de desgaste reportados para as fases MAX são geralmente na ordem de 10^{-5} mm³/N.m ou superior, considerada maior do que a taxa de desgaste tolerável em serviço, 10^{-6} mm³/N.m. Porém, excepcionais baixas taxas de desgaste foram relatados para alguns componentes como Ti_3AlC_2 ($2 \cdot 10^{-6}$ mm³/N.m), Ta_2AlC e

Ti_2AlC (menor ou igual a $1.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).^[5] Tal singularidade reforça o Ti_2AlC como opção viável para aplicação aeroespacial.

O composto Ti_2AlC possui aplicações promissoras em ambientes a altas temperaturas, pois, além da alta resistência à oxidação, é atribuído a ele boa condutividade elétrica, $2,78 \mu^{-1}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ (resistividade elétrica de $0,36 \mu\Omega\text{m}$), também possui condutividade térmica de $78 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[5] que se mostra mais eficiente que às superligas de níquel que possuem somente uma parcela de 10% da condutividade presente no níquel puro ($90,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[8] por conta da grande quantidade de elementos em sua liga. A condutividade térmica é de grande importância, pois, auxilia no processo de dissipação do calor e minimiza os gradientes de temperatura, reduzindo então as tensões térmicas e assim a tendência de ocorrer falha por fadiga térmica^[8]. O Ti_2AlC também possui menor densidade ($4,11\text{g/cm}^3$ contra $7,79\text{-}9,32 \text{ g/cm}^3$ das superligas) que interfere diretamente no peso do produto final e na energia gasta na geração de trabalho, além de possuir custo relativamente baixo na aquisição da matéria-prima necessária quando comparado às superligas.

2.2 Aquecimento por Micro-ondas e métodos convencionais

Por mais de 50 anos, a energia das micro-ondas tem sido utilizada para uma variedade de aplicações, desde comunicação, preparo de alimentos, vulcanização de borracha, terapias médicas, entre outros. Porém, até as últimas décadas, o seu uso no processamento de materiais foi limitado. Com a descoberta de que seu uso para sinterização é um meio mais efetivo e eficiente para materiais metálicos e cerâmicos, abrindo espaço para novos estudos.

Como explicado por Oghbaei *et al.*^[9], o aquecimento por micro-ondas é um processo em que os materiais são atingidos por micro-ondas e absorvem energia eletromagnética volumetricamente e a transforma em calor. O que o difere dos métodos convencionais de aquecimento, onde o calor é transferido entre objetos por mecanismos de condução, radiação e convecção. No aquecimento convencional a superfície do material é o primeiro ponto a ser aquecido e só depois o calor parte para o interior do material que faz com que exista um gradiente de temperatura da superfície para seu interior. Contudo, o aquecimento por micro-ondas gera calor primeiro no interior do material e em seguida aquece todo o volume. Esse mecanismo de aquecimento é vantajoso, pois apresenta melhor processo de difusão, redução do consumo de energia, taxas de aquecimento muito rápidas e

considerável redução no tempo de processo, melhoria das propriedades físicas e mecânicas e os riscos ambientais mais baixos.

As micro-ondas facilitam a transferência de energia diretamente para dentro do material, provendo um aquecimento volumétrico e evitando assim o aquecimento de outras partes que não estão diretamente envolvidas no processo, como as paredes do forno, gerando assim redução de energia e tempo.

Dois parâmetros importantes que determinam essa uniformidade são a potência de absorção e a profundidade de penetração das micro-ondas. A potência de absorção é a absorção volumétrica da energia micro-ondas no material (W/m^3), essa potência é convertida em calor e levar a um aumento em sua temperatura. A profundidade de penetração determina a profundidade na qual a potência incidente é reduzida para metade exibindo a uniformidade de aquecimento através do material.^[9]

A sinterização por micro-ondas promove uma avançada difusão de íons que aceleram o processo de sinterização, resultando no crescimento de grãos e densificação da matriz. O desenvolvimento microestrutural com granulometria muito mais fina e maior densidade encontradas em produtos sinterizados por micro-ondas resultam em melhores propriedades mecânicas do que materiais tratados por meios convencionais.^[10] Para controlar o desenvolvimento microestrutural, parâmetros como temperatura, pressão, tempo de sinterização e taxa de aquecimento devem ser otimizados.

3. Materiais e Métodos

Para esta pesquisa, a fabricação da liga Ti_2AlC será dada a partir do procedimento denominado Metalurgia do Pó, técnica de processamento de materiais muito empregada na produção industrial de peças ou componentes de elevada precisão dimensional com baixa perda de material, obtendo-se produtos que se caracterizam pela homogeneidade química. O procedimento básico na fabricação de peças via metalurgia do pó consta de: mistura e homogeneização dos pós; compactação do pó por meio de uma matriz (compactada verde); sinterização do compactado no forno industrial (convencional ou micro-ondas) com controle de atmosfera e posterior análise da amostra por difratometria de raios X (DRX). Com forte embasamento prático, a pesquisa foi realizada em sua totalidade no Laboratório de Materiais e Metalurgia da Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp (FCA).

3.1 Os pós

Para a fabricação do composto Ti_2AlC foram utilizados os pós de Ti (titânio), Al (alumínio) e C (carbono grafite) de alta pureza, bem como todo o equipamento para seu manuseio (espátulas, pires, recipientes, balança, entre outros). Por serem provenientes de atomização, os pós possuem granulometria compatível com o processo de metalurgia do pó.

3.2 Mistura e compactação dos pós

Foram preparadas 2 gramas do material em estudo com sua respectiva estequiometria. Em posse dos pós e sabendo suas respectivas massas molares. O raciocínio para o cálculo estequiométrico é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Cálculo estequiométrico para formação do composto Ti_2AlC . É necessário uma proporção de 2:1:1 multiplicada pelo peso atômico de cada componente que, quando somados, formam o peso de 1 mol do composto, permitindo o cálculo da quantidade em peso de cada componente.

$Ti_2AlC \Rightarrow$	2Ti	+	Al	+	C	
	2* 47,8670		26,9815		12,0107	
	95,734	+	26,9815	+	12,0107	= 134,7262 g
	1,4212	+	0,4006	+	1,782	= 2 g

Todo material trabalhado deve ser devidamente pesado com precisão de um milésimo de grama ($\pm 0,0001g$). A pesagem é realizada ao final de cada processo, sendo na pesagem dos pós, após a compactação e após a sinterização dos mesmos para acompanhar e localizar as possíveis perdas de material. Esse constante mapeamento da amostra é necessário para regular o quanto foi perdido de material já que é previsto perdas durante a sinterização e é de grande importância para o experimento identificá-las frente às demais perdas por processo. Todos os dados foram anotados e analisados ao final de cada experimento.

Após a etapa de pesagem os pós foram misturados e homogeneizados manualmente em um almofariz de ágata, seguido de sua compactação uniaxial. Para realização da compactação, fez-se uso de matriz cilíndrica de aço ferramenta VC131, que permite que o pó assumo o formato de uma pastilha cilíndrica de raio 4,8 mm. O objetivo principal da compactação é a aproximação das partículas do pó, acarretando no aumento da densificação do material compactado, com a finalidade de minimizar a porosidade do produto final.

Para esta pesquisa é utilizada uma prensa hidráulica uniaxial manual, onde seu punção se desloca para baixo, pressionando o punção inferior da matriz que está fixo, moldando assim a amostra. Foi fixado uma pressão de compactação de aproximadamente 675 MPa como ideal para este trabalho. Após prensagem, obteve-se o chamado *compactado verde*, uma versão ainda frágil e porosa da peça, pronta para sinterização. A extração do compactado verde é realizada pelo punção superior, enquanto o molde permanece fixo sem a presença de limitação inferior, permitindo a liberação da peça para fora da matriz.

3.3 Encapsulamento

Para evitar a oxidação decorrente da alta temperatura e do ar interno do forno, o compactado verde é encapsulado em um tubo de quartzo (SiO_2) à vácuo. O quartzo é um material resistente a fogo e a altas temperaturas (acima de 1700°C), permitindo também quedas bruscas de temperaturas, em caso de têmpera.

O encapsulamento da peça, decorre da modelagem do tubo de quartzo (figura 3), por meio do maçarico manual ligado a tanques de oxigênio e acetileno. O maçarico se encontra dentro da capela laboratorial com sistema de exaustão.

Para manter a peça em ambiente controlado durante a sinterização, é necessário o uso de bomba de sucção para a chamada *purga*, que consiste na retirada do ar de dentro do tubo de quartzo e adição de argônio, que por ser um gás inerte, não afeta a composição ou comportamento da amostra durante a sinterização.



Figura 3. Encapsulamento da peça em tubo de quartzo.

3.4 Sinterização

O maior desafio deste projeto se encontra na relação ideal de tempo e temperatura para que, durante a sinterização, se realize a completa coalescência das partículas e formação monofásica da liga. O processo de sinterização segue as seguintes etapas: o pré-aquecimento, aquecimento à temperatura efetiva de sinterização da peça e por fim o resfriamento natural do forno onde a queda da temperatura é mais lenta. Todas as amostras sinterizadas apresentadas nesta tese foram submetidas a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Com o objetivo de obter uma comparação a critério de melhoria de qualidade de produto final, foram realizadas amostras em fornos convencionais, que funcionam a partir de resistências internas com transmissão de calor prioritariamente por convecção e fornos micro-ondas, que usam ondas eletromagnéticas e atingem diretamente a amostra.

3.5 Análise da amostra

Após sinterizadas as amostras são recolhidas e submetidas a análises de difratometria de raios X (DRX), realizadas com o equipamento XPert Powder da Panalytical instalado no laboratório de materiais e metalurgia da FCA. As análises foram feitas utilizando-se o método de pó (geometria θ - 2θ) à temperatura ambiente e utilizou-se filtro de Ni e radiação Cu-K α . O intervalo angular medido foi entre 10 e 90°, o tempo de contagem foi 10s e o passo angular de 0,01°.

A densidade foi extraída por meio do princípio de Arquimedes^[11].

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_l} \rho_l$$

Onde:

ρ = Densidade da amostra estudada

ρ_l = Densidade do líquido utilizado (água)

W_a = Peso da amostra no ar

W_l = Peso da amostra dentro do líquido

Para melhor estudo das principais amostras, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra.

4. Resultados e discussão dos resultados

Realizando os procedimentos descritos, optou-se por iniciar o processo de sinterização em forno convencional, para que seja definido o parâmetro ideal de tempo e temperatura, permitindo posterior base de comparação com o processo no forno micro-ondas.

Por ser uma pesquisa de caráter inovador, há pouca bibliografia que atenda todos os critérios abordados, gerando a necessidade de encontrar de forma empírica o melhor método de sintetização do Ti_2AlC .

4.1 Procedimentos preliminares

Para dar início aos testes em busca da melhor relação de tempo e temperatura que permita a sintetização do Ti_2AlC , fez-se uso do diagrama ternário de fases Ti-Al-C (figura 4), diagrama que permite realizar uma análise da composição e comportamento a uma determinada temperatura. Esta pesquisa consistirá em estudos dentro do intervalo de 750°C e 1200°C, valores de incidência de produção da fase, como confirmado por Garkas *et al.*^[12] ao reproduzir os estudos de Joelsson *et al.*^[13] e nos afastando de temperaturas mais elevadas, pois, como demonstrado em estudos de PANG e LOW^[14] onde a temperaturas acima de 1400°C, ocorre a sublimação do alumínio e titânio, gerando decomposição direta do Ti_2AlC para TiC.

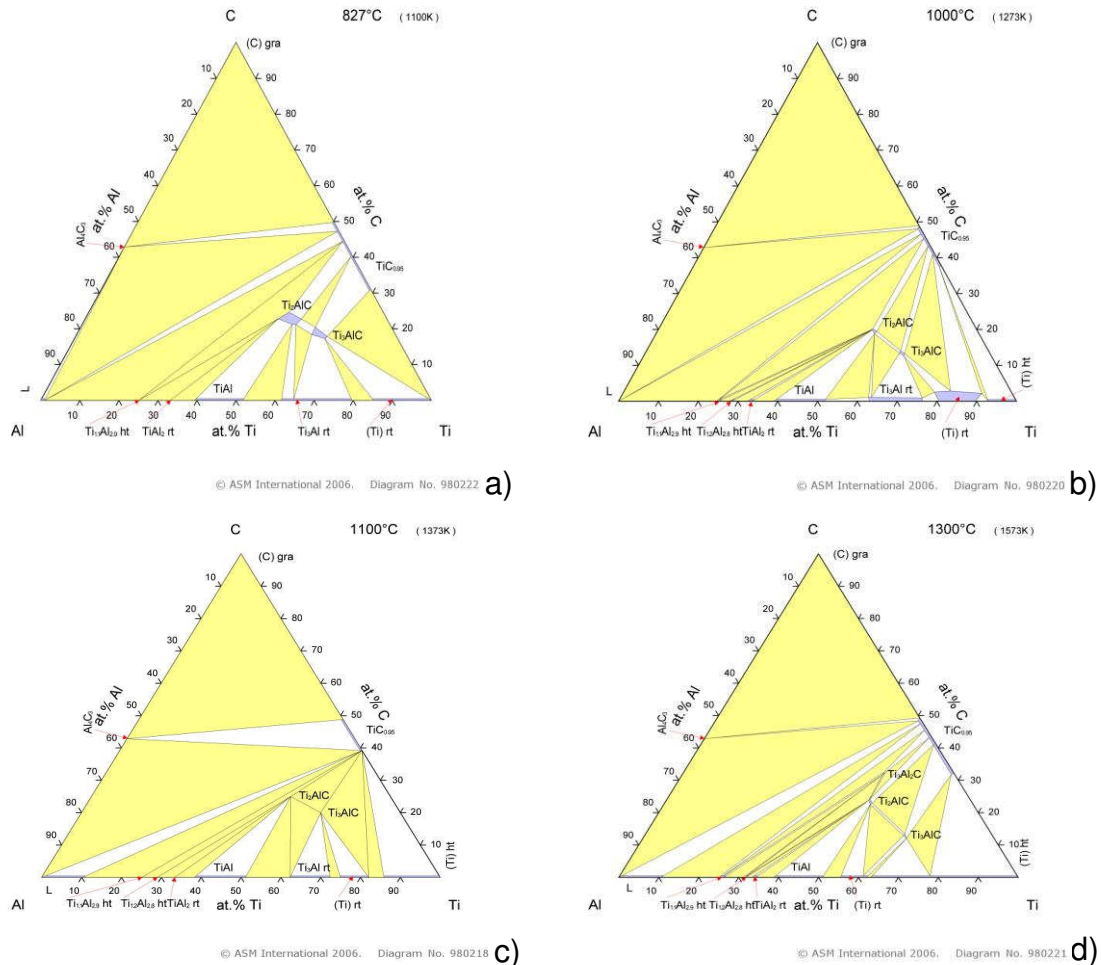


Figura 4. Diagrama de fase ternário Ti-Al-C por temperaturas; a) 827°C; b) 1000°C; c) 1100°C e d) 1300°C.

Figuras disponíveis em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/>

Os dois primeiros testes preliminares funcionaram como extremos da pesquisa, ou seja, foram tentativas definidas como menor e maior temperatura a trabalhar, sendo essas a 750°C por 120 horas de sinterização e 1200°C por 48 horas.

Analisando os resultados obtidos (Figura 5.a e 5.b), notou-se que nem a 750°C ou a 1200°C houve formação da fase procurada, contrariando o esperado pela teoria. O primeiro teste, a 750°C, demonstrou que a temperatura utilizada não foi suficiente para a formação da fase mesmo com o longo período de sinterização associado, fugindo do esperado ao compararmos com o diagrama ternário a 827°C (Figura 4.a) onde a fase desejada se apresenta mais acessível, ou seja, possui mais margem às variações estequiométricas quando comparada aos demais diagramas. Este primeiro teste resultou na formação de algumas fases secundárias, como Ti₂C, TiAl, Ti₃Al e carbono ainda não difundido.

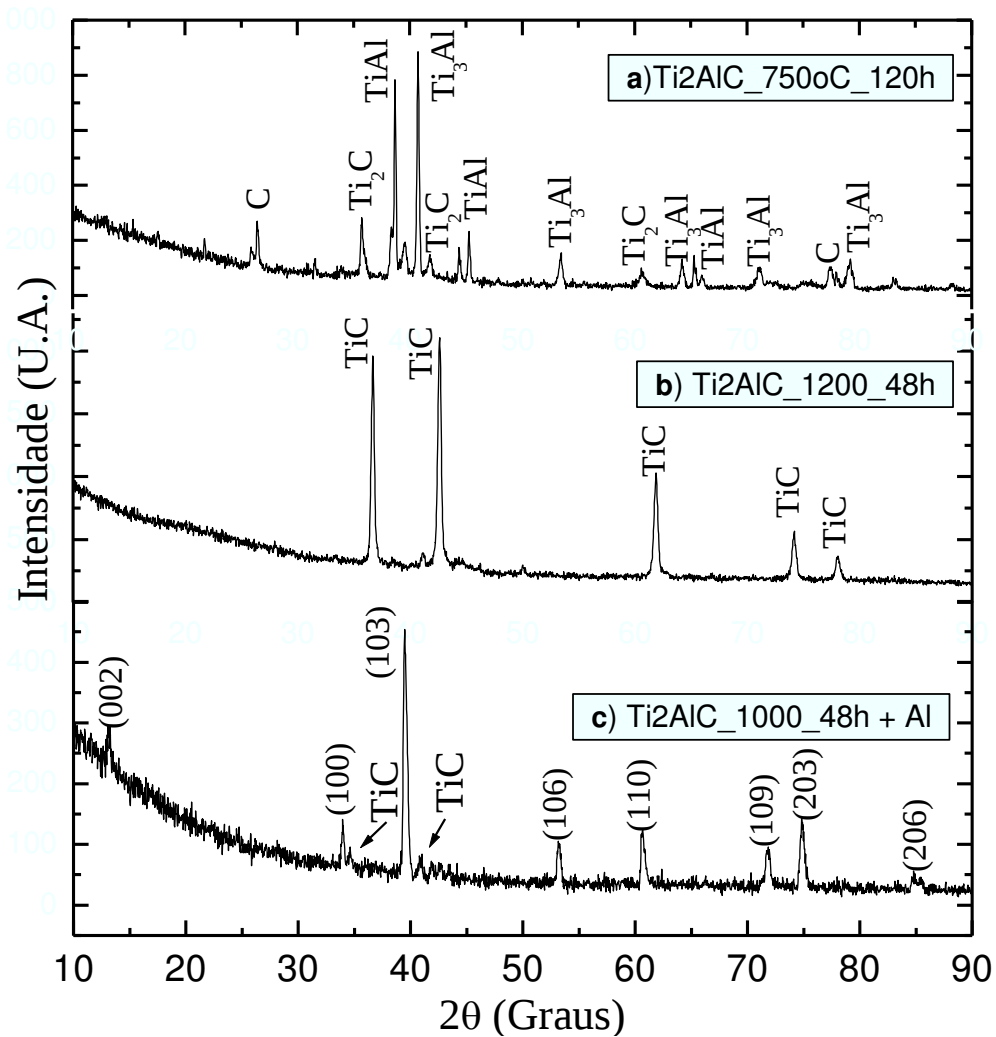


Figura 5. Análise DRX das amostras preliminares. a) Ti_2AlC a 750°C por 120 horas; b) Ti_2AlC a 1200°C por 48 horas; c) $\text{Ti}_2\text{AlC}+\text{Al}$ a 1000°C por 48 horas.

Enquanto que a 1200°C foi observado que houve completa perda do alumínio, abandonando a peça e mantendo somente TiC, comportamento que pode ser observado nos diagramas ternários (Figura 4.c e 4.d) onde, ao reduzirmos a concentração de alumínio na amostra, a composição caminha para direita, encontrando TiC como fase resultante. Segundo Garkas *et Al.*^[12], a segunda amostra passou pelo processo de decomposição, onde um composto se separa em fases mais básicas, nesse caso TiC e Al, isso ocorre pois:

“A decomposição de Ti_2AlC pode ser atribuído a uma *difusão ausente* (out-diffusion) de alumínio fracamente ligado, seguindo pela evaporação do alumínio. A evaporação dos componentes de A-elemento (metal de transição), está relacionada com sua pressão de vapor em vácuo.”^[12]

Além do problema da pressão de vapor causando a saída do alumínio, foi observada a possibilidade de ocorrer aparente perda de titânio para o tubo de quartzo por conta da afinidade que este possui quando em contato com o silício presente no tubo, já que a combinação TiSi_2 necessita de baixa energia de ativação, podendo ocorrer a temperaturas próximas a 600°C .^[15]

Visando compensar a perda de alumínio para o sistema, conforme visto nos testes anteriores, foi realizado um teste consistindo na sinterização a 1000°C por 12 horas. Ao seu término, foi observada a perda de massa, que foi calculada e em seguida reposta com alumínio em função da massa molar. Após a realização deste procedimento, a peça voltou a sofrer sinterização e ao fim deste tratamento, pode-se notar estabilidade da amostra, não havendo mais perdas significativas de massa (Figura 5.c).

Nesse último teste, aconteceu o mesmo fenômeno de perda de alumínio, que, guiados pelo diagrama ternário a 1000°C (Figura 4.c) notificou novamente o deslocamento para a formação de TiC , e para retornar ao ponto original de estequiometria acrescentou-se o alumínio para nova reação. Esse procedimento de reposição se mostrou promissor (Figura 5.c), tomando como conceito a se inspirar para demais experimentos.

4.2 Experimentos efetivos

Como observado, o último teste preliminar se mostrou mais efetivo, porém é uma metodologia imprecisa de se seguir, já que considera a reposição da perda de material durante o processo, o que pode variar de amostra para amostra, além de não possuir caráter prático já que necessita de cuidadoso monitoramento da amostra em cada etapa do processo. Dessa forma, para sistematizar o processo, optou-se por trabalhar com o acréscimo do alumínio logo no início do processo, adicionando uma parcela extra de 15% de alumínio na forma de massa molar, valor proposto em função dos primeiros resultados obtidos. E realizando portanto, o seguinte cálculo estequiométrico para ponto de partida na produção da amostra:

Tabela 2. Cálculo estequiométrico para formação do composto Ti_2AlC com acréscimo de alumínio em massa molar ($1,15\text{Al}$).

$\text{Ti}_2\text{Al}_{1,15}\text{C} \Rightarrow$	2Ti	+	1,15Al	+	C	
	2* 47,8670		1,15*26,9815		12,0107	
	95,734	+	31,0287	+	12,0107	= 138,7734 g
	1,3798	+	0,4472	+	0,1730	= 2 g

Observando estudos realizados por YANG *et Al.*^[16], onde obtiveram sucesso na sinterização de Ti_3SiC_2 em temperaturas entre 1100 e 1250° por somente 2 horas, cogitou-se aplicar este método ao Ti_2AlC . Somado os resultados de Yang a testes empíricos realizados notou-se que não há necessidade de promover longos períodos de sinterização, tal que em alguns casos os resultados se mantêm constantes depois de certo tempo ou passam para outra formação. Portanto, foi definido o período de 2 horas como tempo proposto para sinterização.

Para tentar evitar a perda do alumínio com o aumento da temperatura foi acrescentado um pré-tratamento a 830 °C por 12 horas antes da sinterização efetiva. Esse tratamento age nas ligações do alumínio com os demais componentes, obtendo entre outras fases o $TiAl$ e o Ti_3Al , que farão o papel de retenção do alumínio para as próximas sinterizações, pois estes possuem maiores pontos de fusão (1460 °C e 1600 °C respectivamente)^[17] quando comparados ao alumínio puro (660,3 °C), diminuindo assim a chance de perda do alumínio pela pressão de vapor.

Dessa forma, o procedimento desenvolvido para sintetização das amostras aborda acréscimo de alumínio já prevendo sua perda, diminuição do tempo de sinterização ao passo que mantém temperaturas mais elevadas e adição de sinterização prévia a temperaturas mais amenas. Todos os obstáculos apresentados até o momento resultaram na adaptação da pesquisa às restrições, tanto pela limitação tecnológica do laboratório, quanto pelos problemas de ligação química naturalmente existentes para essa fase^[12]. Obtendo assim um procedimento considerado único dentre as pesquisas observadas até o momento.

Foram realizados vários testes, fixando a proporção 2:1,15:1 para Ti, Al e C respectivamente e demais alterações do processo já citadas. Composto de três etapas de sinterização, o primeiro tratamento térmico a ser realizado (T1) é necessário para estabelecer um pré-aquecimento a temperaturas menores devido a energia de ativação para formação da liga, seguido de dois tratamentos iguais (T2 e T3) a tempos e temperaturas de sinterização fixos. Os testes foram realizados a 1100 °C e 1200 °C, variando tempo entre 1 e 2 horas de sinterização, além de testes a forno micro-ondas para adiantar avaliações sobre sua influência deste sobre o processo.

Para todas as amostras testadas, a primeira sinterização (T1) se passou a três rampas de temperaturas, inicialmente a 400 °C por 2 horas, subindo para 550 °C por 2 horas e passando 12 horas a 830 °C, decrescendo então à temperatura

ambiente dentro do forno. A princípio, em todas as amostras realizadas, esse primeiro tratamento apresenta resultados iguais, onde ainda não há formação da fase Ti_2AlC , mas sim uma composição variada, com $TiAl$, Ti_3Al , C e Ti_2C , semelhante àquela apresentada no experimento a $750^\circ C$ (Figura 5.a), sendo portanto omitida nos gráficos comparativos a seguir e melhor abordada nos resultados conclusivos.

É importante salientar que nesta pesquisa não há alterações no critério proporção de composição para manter o estudo somente nas variáveis tempo e temperatura, pois o foco principal consiste na comparação do processo entre fornos convencionais e micro-ondas. As combinações aqui apresentadas são somente as principais dentre a ampla gama de opções possíveis entre tempo, temperatura e método de aquecimento.

Realizando primeiramente testes a $1100^\circ C$ por 2 horas de sinterização observamos as diferenças existentes entre os dois métodos de aquecimento, forno convencional e micro-ondas.

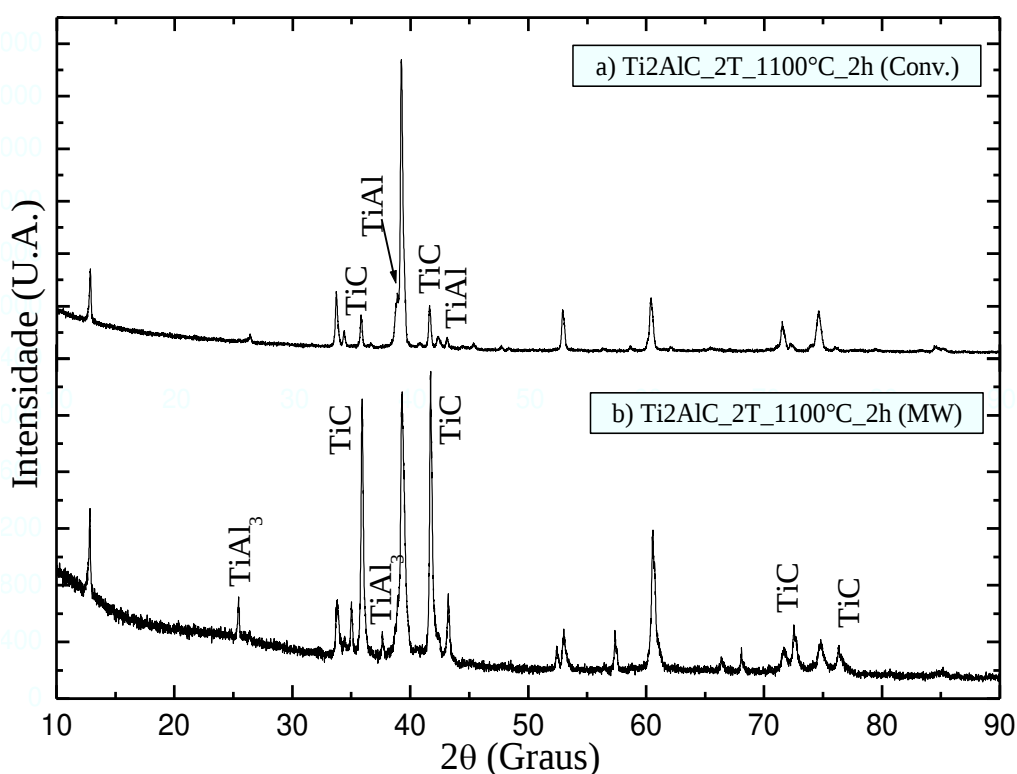


Figura 6. Análise DRX do segundo tratamento a $1100^\circ C$ por 2 horas via forno a)convencional b)micro-ondas.

Analisando os difratogramas das amostras é possível perceber que o procedimento se tornou mais eficiente na formação da fase que, apesar de ainda não monofásica, apresenta grande parte dos picos que identificam a fase Ti_2AlC . Após o segundo tratamento, T2, ambas as amostras apresentaram picos de TiC ,

porém se mostra mais acentuado na amostra por micro-ondas, o que sugere que ainda não houve efetiva formação da fase Ti_2AlC . Pois além do TiC ainda mantém traços de TiAl e Ti_3Al , diferente do que é visto pelo procedimento convencional.

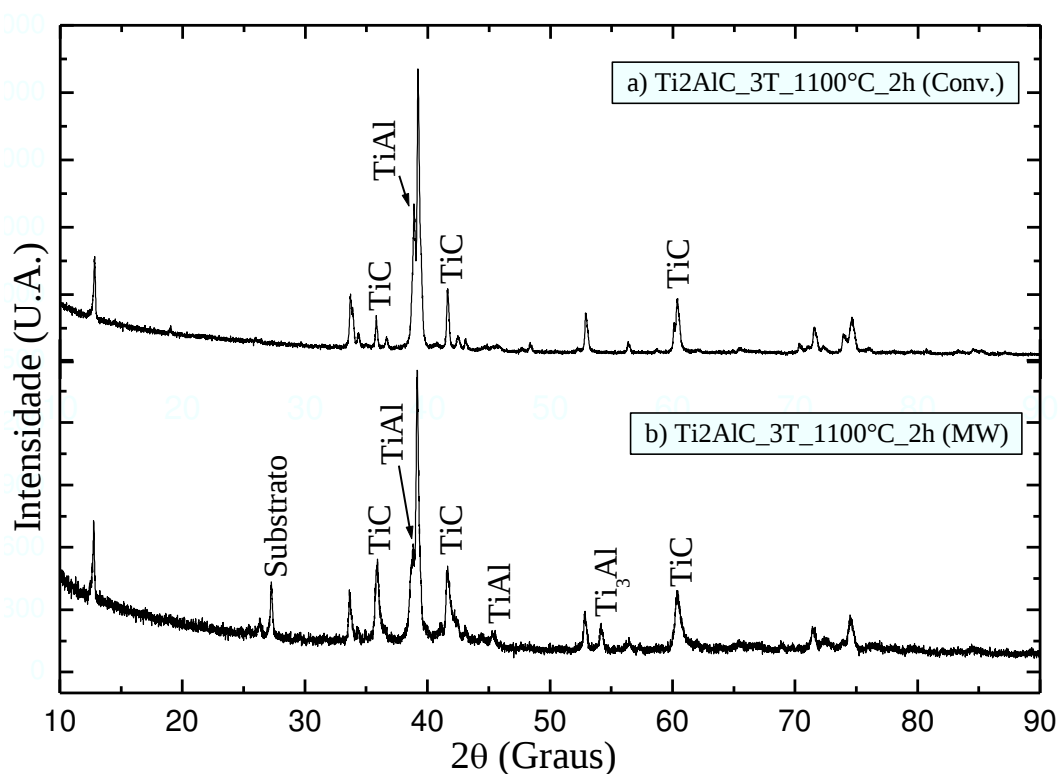


Figura 7. Análise DRX do terceiro tratamento a 1100°C por 2 horas via forno a) convencional b) micro-ondas

No terceiro tratamento é possível notar principalmente a permanência de TiC e TiAl , fases secundárias que demonstram a formação incompleta do Ti_2AlC . Apesar de seguir as mesmas características de processo, nesses parâmetros a amostra tratada no forno micro-ondas se mostrou menos eficiente na formação da fase, como pode ser notado com a formação de maiores picos de fases secundárias, contrariando a teoria que defende a maior facilidade de atingir a energia de ativação pelo uso de micro-ondas^[9]. Porém, isso ainda não reflete o desempenho da amostra sinterizada por micro-ondas no que se refere a características microestruturais, físicas e mecânicas, tópicos abordados mais adiante nesta pesquisa.

Para os testes a 1200°C optou-se por avaliar a influência do tempo de sinterização no processo de formação da fase desejada, avaliando amostras de uma e duas horas de sinterização. O resultado do segundo tratamento é apresentado na Figura 8.

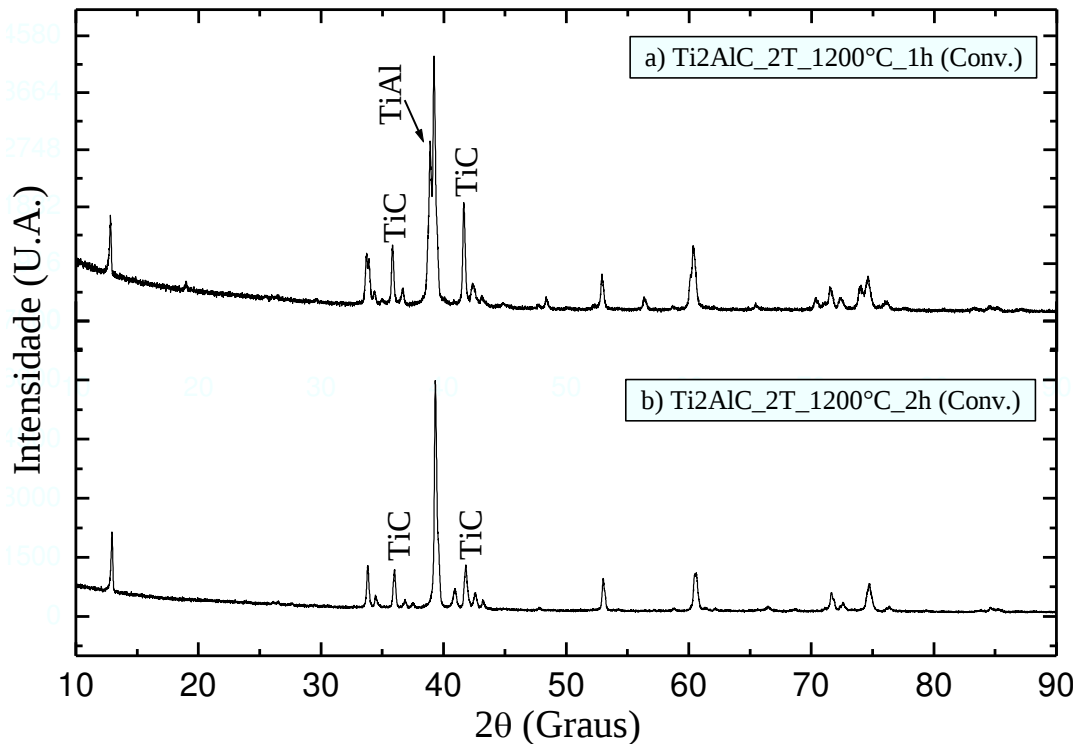


Figura 8. Análise DRX do segundo tratamento a 1200°C no forno convencional por a) 1 hora b) 2 horas de sinterização.

Com o acréscimo da temperatura há uma considerável diminuição do TiAl, porém mantendo o TiC como fase secundária formada. Como pode ser visto a variação do tempo também determina a formação da fase, uma vez que em 2 horas de sinterização formam-se picos característicos da fase, além do total consumo do TiAl.

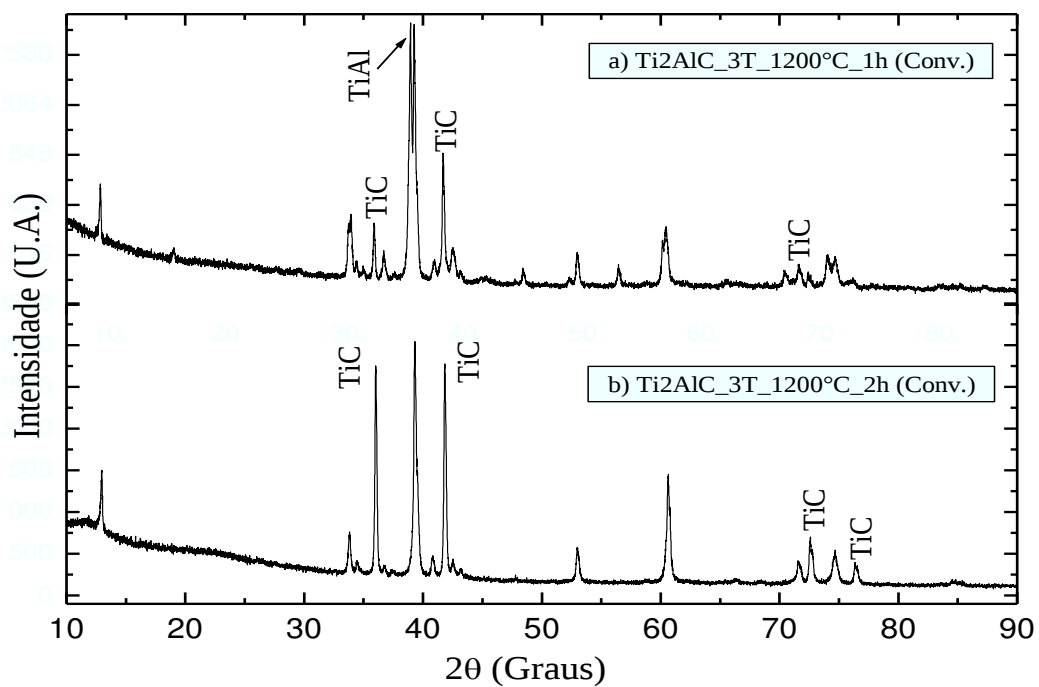


Figura 9. Análise DRX do terceiro tratamento a 1200°C por a) 1 hora b) 2 horas

Do segundo para o terceiro tratamento os picos de TiC aumentaram, e o pico de TiAl que se manteve na amostra a 1 hora se tornou mais expressivo. Este comportamento reflete o momento em que o composto deixa de formar a fase e passa a consumi-la, fazendo com que parte do Ti_2AlC se decomponha a TiC e AlTi. Na amostra em 2 horas também ocorre essa decomposição, porém, por conta do maior período de tempo, os picos de TiAl são consumidos pela evaporação do alumínio. Estes resultados deixam claro que para esses casos, não há benefício na realização de um terceiro tratamento.

4.3 Testes comparativos: forno convencional e micro-ondas

Analisando todas as amostras experimentais nota-se que a sistemática de sinterização com melhores resultados é a 1200°C por 2 horas de sinterização (Figura 8), onde a amostra passa somente pela primeira e segunda sinterização, ou seja, o pré-aquecimento e um tratamento a 1200°C por 2 horas.

Definido ao procedimento a ser determinado como fonte de análises, foram realizadas duas novas amostras, de mesma composição, temperatura e tempo de sinterização, tendo o único diferencial seu método de tratamento, uma em forno convencional e o outro via forno micro-ondas. O resultado dos testes é apresentado na figura 10:

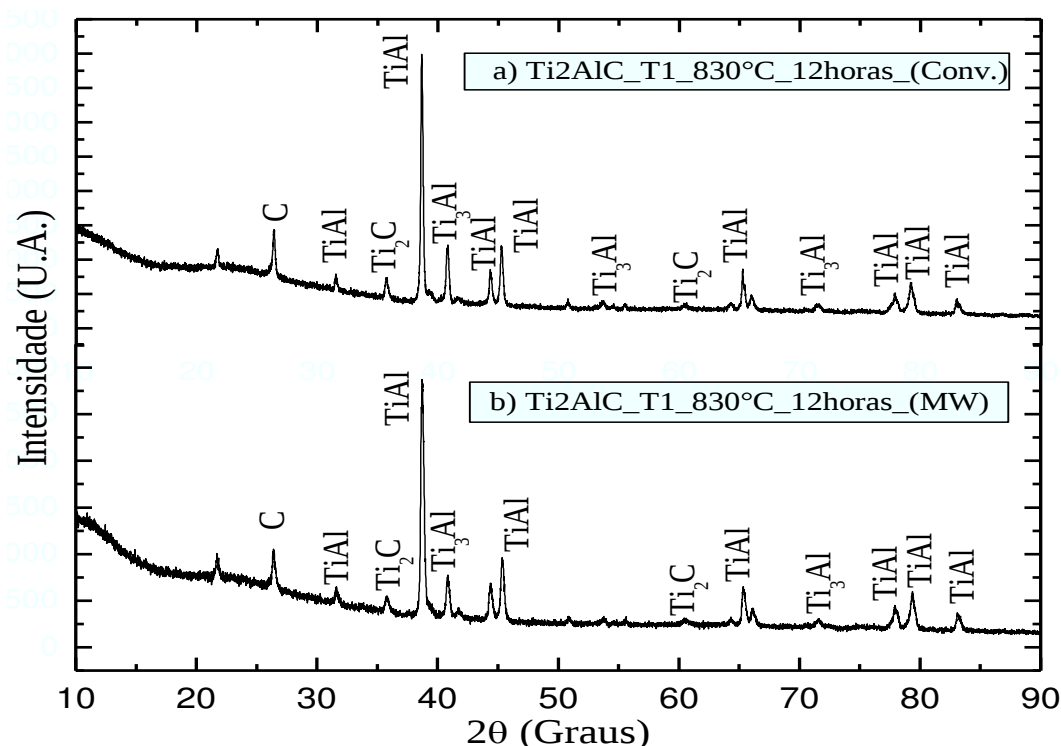


Figura 10. Análise DRX do primeiro tratamento com pré- aquecimento máximo a 830°C via forno a) convencional; b) micro-ondas.

Os resultados desse primeiro tratamento, a critério de composição, independem do método de aquecimento, pois são obtidos resultados muito semelhantes em todas as amostras que sofreram o pré-aquecimento.

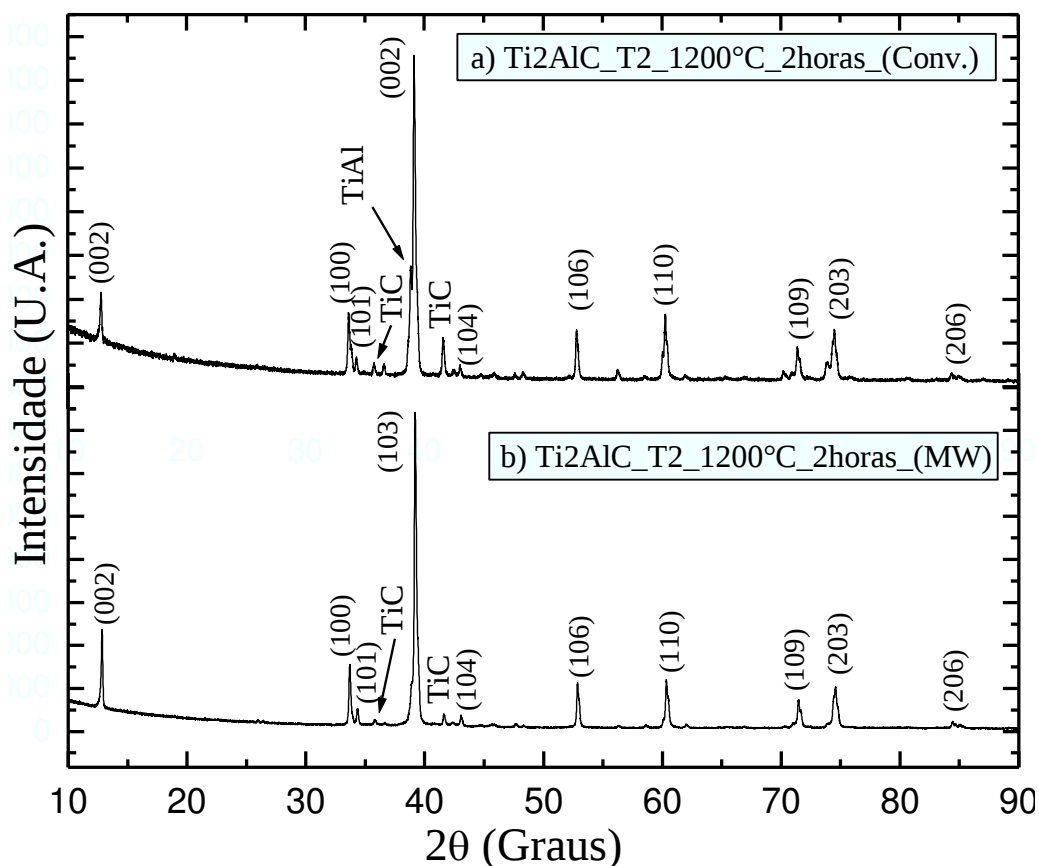


Figura 11. Análise DRX do segundo tratamento a 1200°C por 2 horas via forno a) convencional b) micro-ondas

Como confirmado nos testes preliminares, as amostras sinterizadas a 1200°C por 2 horas atingem o ponto mais próximo do equilíbrio para formação da fase. Ainda não foi possível apresentar amostras monofásicas, já que há leves traços de TiC na composição e pequena presença de TiAl na amostra via forno convencional. É possível notar que a amostra sob tratamento de micro-ondas têm picos de TiC menos intensos que o forno convencional.

5. Discussão dos Resultados

Como os procedimentos tradicionais não foram efetivos na formação da fase Ti_2AlC em um único tratamento, como sugere a equação estequiométrica teórica (1), foi necessário um estudo mais elaborado que abordasse diferenças no processo que permitisse a sintetização da fase. Trabalhando, portanto com a sinterização em duas etapas, com o comportamento demonstrado em (2) e (3).

Tabela 3. Equações estequiométricas representando as mudanças de fase conforme cada tratamento.

$2Ti + Al + C \xrightleftharpoons[\Delta]{} Ti_2AlC$	(1) Teórico
$2Ti + 1,15Al + C \xrightleftharpoons[12\ h]{830\ ^\circ C} TiAl + C + Ti_2C + Ti_3Al$	(2) Pré-aquecimento (T1)
$TiAl + C + Ti_2C + Ti_3Al \xrightleftharpoons[2\ h]{1200\ ^\circ C} Ti_2AlC + TiC$	(3) Primeiro tratamento (T2)

Analisando mais atentamente os difratogramas apresentados no pré-aquecimento a $830\ ^\circ C$ (Figura 10), é possível observar que o raciocínio estequiométrico atribuído a todas as amostras é definida representação da tabela acima em (2), com traços de $TiAl$, C , Ti_2C , Ti_3Al . A relação estequiométrica de quantidade destes componentes é indeterminada, pois é tida como somente transitória entre a matéria-prima pura para e a fase desejada. Na ultima etapa de sinterização, temos a reação apresentada em (3), onde o produto do pré aquecimento se torna a fase procurada Ti_2AlC juntamente com TiC como fase secundária. A permanência do TiC na amostra demonstra que ainda não foi atingido o ponto ideal pelo processamento da fase, porém os resultados alcançados se mostram de grande avanço nos estudos sobre a sintetização do Ti_2AlC .

A densidade aparente foi medida através do princípio de Arquimedes (Equação 1), para realizar essa medida primeiramente mediu-se a massa do composto e na sequência é colocado na água e mede-se a massa novamente. Através desse procedimento, obteve-se densidade de $2,14 \pm 0,01\ g/cm^3$ para a amostra sinterizada pelo método convencional e $2,47 \pm 0,01\ g/cm^3$ para a amostra via micro-ondas. A densidade teórica é de $4,06\ g/cm^3$, as medidas sugerem que o material obteve uma densificação de aproximadamente 52,7 % e 61 % respectivamente.

Esse fato pode ser claramente observado nas microestruturas apresentadas na figura 12. O material apresenta alta porosidade e presença da fase secundária, além do mais, observa-se que, para a sinterização via micro-ondas, existe uma tendência

de refinamento dos grãos, apesar de ainda existir grãos com tamanhos diversos. É sabido que grãos menores melhoram as propriedades mecânicas, fato esse esperado com a sinterização por micro-ondas. Ao observar a figura 12.a nota-se grãos maiores e provenientes de aglomeração, também alta porosidade corroborando com a medida de densidade aparente.

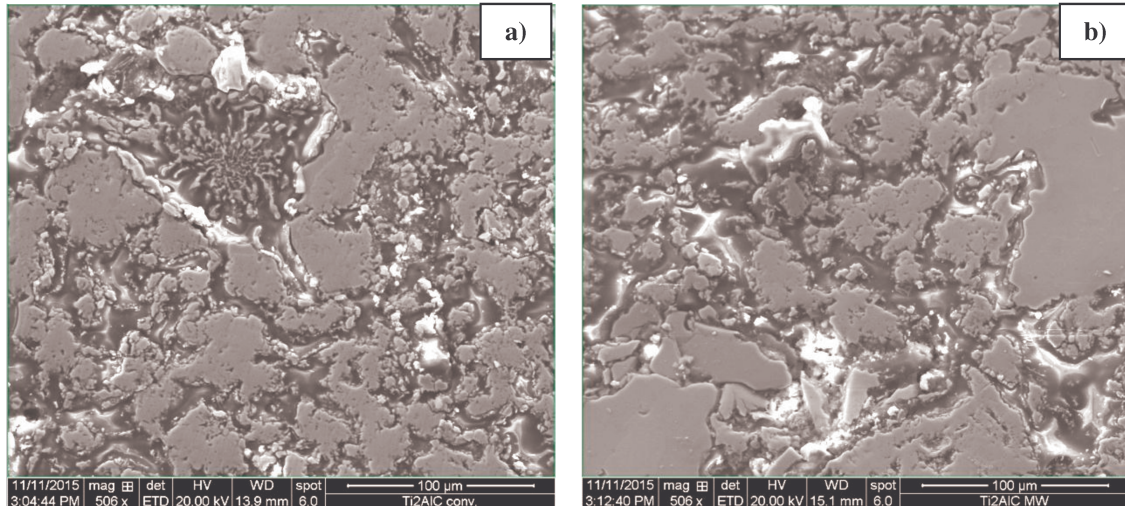


Figura 12. Microestrutura obtido por MEV do composto Ti_2AlC sinterizado **a)** convencional e **b)** via micro-ondas

A baixa densificação pode ser atribuída em função da pouca absorção da energia de aquecimento pelas amostras, sendo visível isso tanto via micro-ondas quanto convencional, atribuindo conseqüentemente uma alta porosidade às amostras. Peças a base de titânio fabricadas a partir da metalurgia do pó possuem naturalmente uma relativa porosidade, que pode ser determinada por diversos fatores como pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, tamanho ou forma das partículas do pó, entre outros parâmetros. No caso desta pesquisa, é provável que o processo de compactação uniaxial tenha influenciado nos resultados obtidos, permitindo o nível de porosidade apresentado. Como solução viável seria a realização deste estudo utilizando sinterização sob pressão, que melhoraria a densidade e conseqüentes características microestruturais da amostra, porém, equipamentos com essa capacidade de funcionamento possuem alto custo de aquisição, o que prejudica a implementação da metodologia em escala industrial.

6. Conclusão

Ao fim desta pesquisa é possível avaliar o quão desgastante é a necessidade de criar novas premissas que determinem um padrão de resultados que se tornem coerentes, tal qual ocorreu durante a pesquisa do processo necessário de manufatura da liga estudada. Dessa forma, observou-se que altas temperaturas aumentam a difusão dos átomos acelerando o processo de sinterização, possibilitando também novas reações químicas com os elementos de liga.

O principal desafio a ser vencido foi identificar e se manter no tênue intervalo representado pela formação da fase e a decomposição da mesma, como pôde ser visto com os resultados obtidos, onde as amostras a 1100°C não completavam a formação da fase ao passo que a 1200°C com tempos totais de sinterização superiores a 2 horas demonstraram o crescimento de TiC, fruto da decomposição do Ti_2AlC . A partir de testes empíricos, tais problemas foram evitados realizando um bom equilíbrio de tempo, temperatura e composição química dos materiais.

Ao critério comparativo realizado, ficou claro a diferença existente dentre as amostras sinterizadas pelo forno convencional e micro-ondas, onde, mesmo ainda não atingindo caráter monofásico em sua totalidade, notaram-se melhores resultados quanto densidade e refinamento de grãos na amostra tratada por forno micro-ondas. Os resultados obtidos até o momento demonstram que a rota de sinterização por micro-ondas pode vir a ser uma alternativa para a produção dos compostos pertencentes às fases MAX.

Esta investigação carrega a missão em estimular ao avanço na pesquisa e desenvolvimento de novas alternativas em materiais de aplicação aeroespacial, pois com o avanço tecnológico se torna cada vez mais próximo a oportunidade de explorar ao máximo o imenso potencial presente nas fases MAX e pelo Ti_2AlC .

7. Referências bibliográficas

1. FLACK, R. D. *Fundamentals of Jet Propulsion with Applications* (Cambridge Aerospace Series) Paperback – September 23, 2010.
2. Instituto de Física, UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *O que faz um avião voar?* Acessado em 25/10/2015. Disponível em: <[http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20031/Andre/#Motores a reação](http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20031/Andre/#Motores%20a%20rea%C3%A7%C3%A3o)>
3. MENEGOTTO, J. F. *Ligas de Níquel*. PIPE - Programa de Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, UFPR - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
4. RADOVIC, M.; BARSOUM, M. W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 92, N. 3.
5. LIU W et al. *Fabrication of Ti₂AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method*. ScienceDirect: *Jornal of the European Society* 35 (2015) p.1385-1391.
6. JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. *Monatshefte fuer Chemie*, 1963
7. BARSOUM, M. W. *Prog. Solid. State Chem.*, 28, 201, 2000.
8. Portal do Níquel. Superligas, Acessado em 20/10/2015: <<http://www.icz.org.br/portaldoniquel/superligas.php>>
9. OGHBAEI M, MIRZAEI O. Microwave versus conventional sintering: a review of Fundamentals, advantages and applications. *J Alloys Compd* 2010; 494 (1-2): 175-189.

10. AGRAWAL, D. Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, and Meltindg of Glasses. Pennsylvania State University, USA, 2006.

11. MAZALI, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo Método de Arquimedes. LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido - Instituto de Química – UNICAMP.

12. GARKAS, W. LEYENS, C. RENTERIA, A. F. *Synthesis and Characterization of Ti₂AlC and Ti₂AlN MAX Phase Coatings Manufactured in an Industrial-Size Coater*. Chair of Physical Metallurgy and Materials Technology, Technical University of Brandenburg at Cottbus, Konrad-Wachsmann-Allee17, D-03046 Cottbus, Germany.

13. JOELSSON, T. HÖRLING A. BIRCH. HULTMAN, L. Appl. Physics Letters 86 (2005) 111913. doi:10.1063/1.1882752.

14. PANG, W. K. LOW, I. M. Diffraction Study of Thermal Dissociation in the Ternary Ti-Al-C System. Jornal of the Australian Ceramic Society, Volume 45 [2], 2009, 30-33.

15. SANTOS, R. E. *Investigação sobre a Formação e Estabilidade Térmica dos Silicetos de Ni e Ni(Pt) em Substratos de Si (100)*. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, 2003.

16. YANG, S. SUN, Z. M. HASHIMOTO, H. *Synthesis of Ti₃SiC₂ Powder From 1ti/(1 + X)Si/2tic Powder Mixtures*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST TOHOKU), 4-2-1 Nigatake, Miyagino-Ku, Sendai 983-8551, Japan.

17. LIU, C. T.; STIEGLER, J. O.; FROES, F. H. Ordered Intermetallics. ASM Handbook, [S.I.], v. 2, 1997. Electronic files.