



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Faculdade de Engenharia Mecânica

**VICTOR CARVALHO OPINI**

**Tratamento Térmico, Precipitação da Fase  
alfa e Propriedades Mecânicas da Liga Ti-  
5553 Modificada pela Adição de Nb**

CAMPINAS  
2016

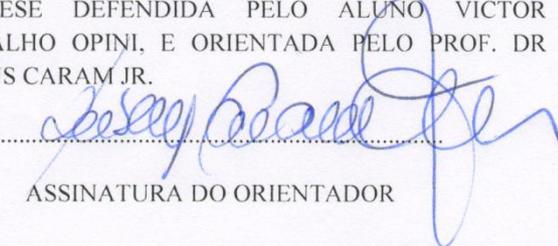
Victor Carvalho Opini

# Tratamento Térmico, Precipitação da Fase alfa e Propriedades Mecânicas da Liga Ti-5553 Modificada pela Adição de Nb

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Júnior

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO VICTOR CARVALHO OPINI, E ORIENTADA PELO PROF. DR. RUBENS CARAM JR.

  
.....  
ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS  
2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Op3t Opini, Victor Carvalho, 1988-  
Tratamento térmico, precipitação de fase alfa e propriedades mecânicas da liga Ti-5553 modificadas pela adição de Nb / Victor Carvalho Opini. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Rubens Caram Júnior.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Tratamento térmico. 3. Nióbio. I. Caram Júnior, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Heat treatment, alpha phase precipitation and mechanical properties of Ti-5553 alloy modified by the addition of Nb

**Palavras-chave em inglês:**

Titanium alloys

Heat treatment

Niobium

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Doutor em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Rubens Caram Júnior [Orientador]

João Batista Fogagnolo

Rodnei Bertazzoli

Ricardo Risso Chaves

Conrado Ramos Moreira Afonso

**Data de defesa:** 29-07-2016

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
MANUFATURA**

**TESE DE DOUTORADO**

# **Tratamento Térmico, Precipitação da Fase alfa e Propriedades Mecânicas da Liga Ti- 5553 Modificada pela Adição de Nb**

Autor: Victor Carvalho Opini

Orientador: Rubens Caram Júnior

A Banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

**Prof. Dr. Rubens Caram Júnior, Presidente**  
Universidade Estadual de Campinas

**Prof. Dr. João Batista Fogagnolo**  
Universidade Estadual de Campinas

**Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**  
Universidade Estadual de Campinas

**Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves**  
Universidade Federal de Itajubá

**Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso**  
Universidade Federal de São Carlos

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 29 de Julho de 2016

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha família e minha namorada.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, a quem deposito minha fé e que permitiu que eu chegasse até esta etapa na minha vida.

Em especial, agradeço ao Professor Rubens pela orientação e apoio desde a época de estágio, passando pelo mestrado e agora na conclusão do doutorado. Com toda certeza todas suas duras e broncas, da mesma maneira que um pai ao puxar a orelha de seu filho, são realizadas a fim de auxiliar no crescimento intelectual e moral de seus alunos, construindo laços de confiança e amizade.

Agradeço a meus pais José Francisco e Vanderli Regina por todo o amor e carinho que tiveram ao me criar, pela confiança, educação, todos os valores e virtudes ensinadas a fim de moldar meu caráter e por todo apoio que deram em minhas escolhas nesta jornada.

Ao meu irmão Bruno, por sempre estar ao meu lado compartilhando bons momentos em família, como irmão e como melhor amigo.

Agradeço à minha namorada Gabriela, quem eu amo muito, por todo o apoio, toda paciência e todo carinho, por sempre estar ao meu lado nos bons e maus momentos e sempre fazer-me sentir uma pessoa especial para ela, assim como ela é para mim.

Aos meus familiares de São Carlos, avós, tios e tias, primos e primas, agradeço por, entender minha ausência nos finais de semana, por me apoiarem e sempre estenderem a mão. Em especial e em memória, agradeço a meus avós falecidos neste ano, que sempre torceram por mim e tinham imenso desejo em ver um neto doutor, e esteja onde estiverem agora, sei que estão me olhando e me guardando.

Agradeço aos amigos de laboratório: Alberto, Caio, Dalton, Kaio, pela parceria nos experimentos e bons momentos que compartilhamos tanto em congressos como no decorrer desta vida de laboratório tornando-a mais alegre e divertida. Um salve especial para o Camilo e a Mariana, que me auxiliaram na elaboração e exposição de ideias do texto e nas imagens de microscopia eletrônica.

Aos professores e amigos Alessandra, Éder, Ricardo e Rodrigo que já trilharam este caminho e hoje de alguma maneira contribuem na caminhada de seus alunos e amigos através de suas experiências. Em especial ao meu amigo e professor Paulo Eduardo, quem me trouxe para conhecer o laboratório e permitiu que diversas portas fossem abertas.

Obrigado aos técnicos e funcionários da FEM por sempre estarem disponíveis para me ajudar nos experimentos e análises de última hora, à Claudenete pelos horários de MEV, ao

Emilcio pelo forjamento dos lingotes, à Marcia pelas análises de DSC e ao Zé Luiz pelos ensaios mecânicos. Agradeço também aos funcionários da CPG por sempre auxiliar resolver os problemas ocorridos na etapa de defesa de tese.

Aos professores membros da banca por aceitarem o convite.

À CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

E a todos que contribuíram de maneira indiretamente para a realização deste trabalho e não foram mencionados.

*“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ele ganha com isto, mas o que ele se torna com isto.”*

*John Ruskin*

## Resumo

O uso industrial do titânio e suas ligas aumentou consideravelmente nos últimos anos, principalmente no setor aeroespacial. Aplicações desse metal em diversos segmentos, desde componentes estruturais em aeronaves até implantes ortopédicos e dentários, estão associadas às suas propriedades únicas, tais como elevada relação entre resistência mecânica e densidade, alta resistência à corrosão e ótima biocompatibilidade. Recentemente, o desenvolvimento de novas ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestáveis tem recebido bastante atenção, pois essa classe de liga de titânio pode apresentar altíssima resistência mecânica - um dos principais interesses da indústria aeroespacial-, bem como porque pode ser obtida a partir de elementos metálicos biocompatíveis, possibilitando sua aplicação como biomaterial. O presente estudo tem como meta investigar a precipitação da fase  $\alpha$  assistida pela fase  $\omega$  na liga comercial Ti-5553 (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr) e em uma versão dessa liga modificada pela substituição do elemento vanádio por nióbio. As amostras foram preparadas por meio de fusão em forno a arco, deformadas plasticamente por forjamento rotativo a quente e submetidas a diferentes rotas de tratamentos térmicos de envelhecimento, constituídas por patamares de pré-envelhecimento e variações das taxas de aquecimento até a temperatura de envelhecimento. Na etapa de caracterização foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão, medidas de dureza Vickers, ensaios de tração e ensaios de compressão. Os resultados indicam que a substituição do vanádio pelo nióbio não modificou as principais características da liga Ti-5553, particularmente sua elevada resistência mecânica e baixa cinética de transformações de fases. Concluiu-se que tratamentos térmicos realizados sob reduzidas taxas de aquecimento favorecem a precipitação fina da fase  $\alpha$ , enquanto que taxas de aquecimento mais elevadas resultaram em crescimento de agulhas de fase  $\alpha$ , influenciando, assim, o comportamento mecânico das amostras. Observou-se também que a aplicação tratamentos térmicos de pré-envelhecimento resultou em maiores níveis de resistência mecânica em relação a tratamentos de envelhecimento direto. A substituição do V por Nb promoveu leve aumento na ductilidade. Porém, a aplicação de diferentes tratamentos térmicos não alterou os mecanismos de fratura, classificados como quase clivagem, ou clivagem com *dimples*.

*Palavras Chave:* Ligas de titânio, tratamento térmico, nióbio.

## Abstract

The industrial use of titanium and its alloys has increased considerably in the last years, particularly in the aerospace sector. Applications of this metal in different segments, since aircraft structural components to orthopedic and dental implants, are associated to its unique properties, such as high strength-to-density ratio, high corrosion resistance and excellent biocompatibility. Recently, the development of new  $\beta$  metastable titanium alloys has received much attention, especially because this titanium alloy class may present high mechanical strength - what can be appointed as one of the main aerospace industry's interest, as well because it can be obtained from biocompatible metal elements, making possible its application as biomaterial. The present study aims to investigate the precipitation of  $\alpha$  phase assisted by  $\omega$  phase in the commercial alloy Ti-5553 (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr) and in a version of this alloy which was modified by replacing the vanadium with niobium element. The samples were prepared by arc melting, hot worked by swaging and subjected to different aging heat treatments routes, using different heating rates until the aging temperature and pre-aging before the aging heat treatment. The main techniques used in the characterization stage were: optical microscopy, scanning electron and transmission electron microscopy, Vickers hardness measurements and tensile and compression tests. The results indicated that the substitution of vanadium with niobium element did not modify the main characteristics of the Ti-5553 alloy, particularly the high mechanical strength and low kinetics of phase transformation. It was concluded that heat treatments performed under reduced heating rates favor the fine precipitation of the  $\alpha$  phase, whereas higher heating rates resulted in the growth of needles in the  $\alpha$  phase, influencing the mechanical behavior of the samples. It was also observed that the application of pre-aging heat treatments resulted in higher mechanical strength levels if compared to direct aging treatments. The replacement of V with Nb promoted slight increase in ductility. However, application of different heat treatments did not alter the fracture mechanisms, classified as quasi cleavage, or cleavage with dimples.

*Key words:* Titanium alloys, heat treatments, niobium.

## Lista de Ilustrações

Figura 1.1. Evolução do uso de titânio em aeronaves do fabricante Boeing e AirBus (Boyer, 2016).....	22
Figura 2.1. Classificação de elementos de liga do titânio de acordo com o efeito na temperatura $\beta$ transus e nos respectivos diagramas de fases (Leyens, 2003).....	26
Figura 2.2. Representação esquemática da célula unitária HC (fase $\alpha$ ) (Smith, 2003). ....	27
Figura 2.3. Representação esquemática da célula unitária CCC (fase $\beta$ ) (Smith, 2003).....	28
Figura 2.4. Diagrama esquemático tridimensional da classificação das ligas de Ti (Leyens, 2003).....	31
Figura 2.5. Comparação entre molas fabricadas em liga de titânio $\beta$ -C (esquerda) e aço inoxidável 17-4PH (direita) (Cotton, 2015). ....	36
Figura 2.6. Trem de pouso principal do Boeing 787, ilustrando aplicações da liga Ti-5553 na condição de tratamento térmico STA (Solution Treatment and Age) (Cotton, 2015). ....	38
Figura 2.7. Ti-5553 após tratamento térmico STA (Faning, 2005).....	39
Figura 2.8. Micrografia da liga Ti-5553 com a adição de 1% em peso de Zr após tratamento térmico de solubilização em 803°C com permanência de (a) 0s (b) 900s (c) 7200s (Warchomicka, 2011). ....	40
Figura 2.9. Ti-5553 650°C durante (a) 10 min, (b) 5h; Ti-5553s após (c) 10 min, (d) 5h (Dongyang, 2013).....	41
Figura 2.10. Microestruturas das ligas (a) Ti-5553 e (b) Ti5553BC após tratamento térmicos de envelhecimento à temperatura de 500°C (Ravinaik, 2014).....	42
Figura 2.11. Microestruturas de amostras da liga Ti-5553 após tratamento STA, com solubilização à temperatura de (a) 825°C e (b) 800°C. O envelhecimento foi realizado à temperatura de 650°C (Shashi, 2015).....	43
Figura 2.12. Microestrutura da liga Ti-5553 após tratamento térmico utilizando recozimento de (a) 0 minuto e (b) 3 horas em 350°C com taxa de aquecimento de 5°C/min (Zheng, 2016).....	44
Figura 3.1. Fluxograma representando as etapas realizadas no trabalho.....	45
Figura 3.2. Desenho esquemático do forno de fusão a arco utilizado nos trabalhos de fundição dos lingotes. ....	47
Figura 3.3. Forja rotativa marca FENN, modelo 3F-4 utilizada no forjamento em alta temperatura dos lingotes. ....	48

Figura 3.4. Diagrama esquemático das rotas de tratamentos térmicos utilizados no pré-envelhecimento e envelhecimento.....	50
Figura 3.5. Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos com diferentes taxas de aquecimentos. ....	50
Figura 3.6. Desenho esquemático da Difração de Raios X e Lei de Bragg.....	52
Figura 3.7. Detector de Raios X ultra rápido – PixCel.....	53
Figura 3.8. Desenho esquemático de uma indentação de dureza Vickers e a ponta do indentador. ....	54
Figura 3.9. Desenhos dos corpos de prova de tração e compressão com dimensões utilizadas no trabalho. ....	54
Figura 4.1. Micrografias obtidas em microscópio óptico das amostras após tratamento térmico de solubilização: (a) Ti-5553; (b) Ti-12Nb. ....	56
Figura 4.2. Difratomogramas de raios-X das amostras após tratamento térmico de solubilização seguido de resfriamento em água. ....	57
Figura 4.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras Ti-5553 (a, b) e Ti-12Nb (c, d). ....	58
Figura 4.4. Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras após tratamento térmico de homogeneização seguido de resfriamento ao forno. (a) Ti-5553; (b) Ti-12Nb.....	59
Figura 4.5. Difratomogramas de raios-X das amostras após tratamento térmico de homogeneização seguido de resfriamento ao forno. ....	60
Figura 4.6. Comparação microestrutural da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C utilizando diferentes taxas de aquecimento. (a) 0,5 °C/min; (b) (c) 1,0 °C/min; (d) (e) 3,0 °C/min e (f) (g) 6,0 °C/min.....	62
Figura 4.7. Difratomogramas de raios X da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C com variação da taxa de aquecimento.....	64
Figura 4.8. Evolução da dureza Vickers em função das taxas de aquecimento até a temperatura de envelhecimento.....	64
Figura 4.9. Exemplos das imagens utilizadas para análises de porção de áreas de fase $\alpha$ (fase escura) após tratamento térmico com diferentes taxas de aquecimento. (a) 1,0 °C/min; (b) 3,0 °C/min e (c) 6,0 °C/min.....	65
Figura 4.10. Microestruturas da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C utilizando diferentes taxas de aquecimento. (a) 0,5 °C/min; (b) (c) 1,0 °C/min; (d) (e) 3,0 °C/min e (f) (g) 6,0 °C/min.....	67

Figura 4.11. Difratoogramas de raios X referente à liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C com variação da taxa de aquecimento.....	68
Figura 4.12. Exemplos das imagens utilizadas para análises de porção de áreas de fase $\alpha$ (fase escura) após tratamento térmico com diferentes taxas de aquecimento. (a) 1,0 °C/min; (b) 3,0 °C/min e (c) 6,0 °C/min.....	69
Figura 4.13. Gráfico comparativo de dureza Vickers em função da taxa de aquecimento utilizadas nos tratamentos térmicos.....	70
Figura 4.14. Diagrama esquemático das curvas TTT para a liga Ti-5553 (adaptado de Nag, 2008).....	71
Figura 4.15. Curvas da liga Ti-5553 referentes a ensaios de tração (a) e compressão (b) após tratamento térmico com a utilização de diferentes taxas de aquecimento.....	73
Figura 4.16. Fractografias de amostras submetidas ao ensaio de tração da liga Ti-5553 após tratamento térmico de envelhecimento utilizando taxa de aquecimento de (a, b, c) 3,0 °C/min e (d, e, f) 6,0 °C/min. ....	74
Figura 4.17. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos corpos de prova de compressão da liga Ti-5553. (a) Corpo de prova fraturado em 45°; (b) e (c) Taxa de 0,5 °C/min.; (d) e (e) 3,0 °C/min.; (f) e (g) 6,0 °C/min. ....	76
Figura 4.18. Curvas da liga Ti-12Nb referentes a ensaios de tração e compressão após tratamento térmico com a utilização de diferentes taxas de aquecimento.....	78
Figura 4.19. Fractografias da liga Ti-12Nb após ensaios de tração com tratamento térmico de envelhecimento utilizando taxa de (a, b, c) 3,0 °C/min e (d, e, f) 6,0 °C/min. ....	79
Figura 4.20. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos corpos de prova de compressão da liga Ti-12Nb.....	81
Figura 4.21. Microscopia óptica da liga Ti-5553 após pré-envelhecimento. a) 250 °C – 1h; b) 250 °C – 3h; c) 250 °C – 8h; d) 300 °C – 1h; e) 300 °C – 3h; f) 300 °C – 8h; g) 350 °C – 1h; h) 350 °C – 3h; i) 350 °C – 8h.....	83
Figura 4.22. DRX da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento. ....	84
Figura 4.23. Microscopia óptica da liga Ti-12Nb após pré-envelhecimento. a) 250 °C – 1h; b) 250 °C – 3h; c) 250 °C – 8h; d) 300 °C – 1h; e) 300 °C – 3h; f) 300 °C – 8h; g) 350 °C – 1h; h) 350 °C – 3h; i) 350 °C – 8h.....	86
Figura 4.24. DRX da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento .....	87
Figura 4.25. Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de pré-envelhecimento na temperatura de 350 °C com permanência de 3 horas. (a) Imagem de	

campo claro; (b) imagem de campo escuro; (c) imagem no eixo de zona $\beta$ $\langle 133 \rangle$ e (d) imagem filtrada da mesma imagem de campo escuro.....	88
Figura 4.26. Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de pré-envelhecimento na temperatura de 350 °C com permanência de 3 horas. (a) Difração de área selecionada no eixo de zona $\beta$ $\langle 102 \rangle$ e (b) Imagem de campo escuro.....	89
Figura 4.27. (a) Difratoogramas de raios X das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após tratamentos térmicos em temperatura de 300 °C com permanência de 72 horas e (b) detalhe dos picos de fase $\omega$ ao lado do pico de fase $\beta$ . .....	91
Figura 4.28. Resultados de análise DSC das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb tratadas térmicamente em 300°C por 72 horas. ....	91
Figura 4.29. Microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-5553 (a) e Ti-12Nb (b) após tratamento térmico de envelhecimento direto a 600 °C manutenção por 2 horas seguidas de resfriamento rápido em água. ....	93
Figura 4.30. Micrografias da liga Ti-5553 submetida a tratamentos térmicos de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento a 600 °C manutenção por 2 horas. a) 250 °C/1h + 600; b) 250 °C/3h + 600; c) 250 °C/8h + 600; d) 300 °C/1h + 600; e) 300 °C/3h + 600; f) 300 °C/8h + 600; g) 350 °C/1h + 600; h) 350 °C/3h + 600; i) 350 °C/8h + 600. ....	94
Figura 4.31. Micrografias da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento em (a)300 °C/8h; (b)350 °C/1h; (c) 350°C/3h e (d) 350 °C/8h °C após tratamento térmico de envelhecimento em 600 °C por 2 horas.....	95
Figura 4.32. Gráfico comparativo entre valores de durezas da liga Ti-5553 obtidos após tratamentos térmicos com utilização de pré-envelhecimento (pontos) e envelhecimento direto (linha vermelha).....	97
Figura 4.33. Micrografias da liga Ti-12Nb submetida a tratamentos térmicos de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento a 600 °C manutenção por 2 horas. a) 250 °C/1h + 600; b) 250 °C/3h + 600; c) 250 °C/8h + 600; d) 300 °C/1h + 600; e) 300 °C/3h + 600; f) 300 °C/8h + 600; g) 350 °C/1h + 600; h) 350 °C/3h + 600; i) 350 °C/8h + 600. ....	98
Figura 4.34. Micrografias da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento em (a) 300°C/3h; (b) 300 °C/8h; (c) 350 °C/1h; (d) 350 °C/3h e (e) 350 °C/8h, seguido de envelhecimento em 600 °C por 2 horas.....	99
Figura 4.35. Gráfico comparativo entre valores de durezas da liga Ti-12Nb obtidos após tratamentos térmicos com utilização de pré-envelhecimento (pontos) e envelhecimento direto (linha vermelha).....	101

Figura 4.36. Representação das curvas de Tensão x Deformação das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após ensaios de (a) tração e (b) compressão após tratamento de 350 °C/3h + 600 °C/2h.....	103
Figura 4.37. Fractografias da liga Ti-5553 tratada termicamente a 350 °C/3h + 600 °C/2h e submetida a ensaios de tração e compressão. ....	104
Figura 4.38. Fractografias da liga Ti-12Nb tratada termicamente a 350 °C/3h + 600 °C/2h e submetida a ensaios de tração e compressão. ....	105

## Lista de tabelas

Tabela 2.1. Teores de elementos $\beta$ estabilizadores mínimos para a formação de fase $\alpha''$ (Bagariatskii, 1958); (Nag, 2008).....	29
Tabela 2.2. Quantidade de soluto necessária para promover a transição de martensita hexagonal ( $\alpha'$ ) para martensita ortorrômbica ( $\alpha''$ ) (Banerjee, 2013).....	34
Tabela 2.3. Ligas de titânio do tipo $\beta$ metaestáveis comerciais (adaptado de Cotton, 2015)...	35
Tabela 3.1. Parâmetros eletrônicos das ligas projetadas e estudadas .....	46
Tabela 4.1 Análise de composição química através de técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X. ....	55
Tabela 4.2. Microdureza Vickers das amostras após tratamento térmico de solubilização. ....	56
Tabela 4.3. Resultados de microdureza Vickers das amostras após tratamento térmico de homogeneização seguido de resfriamento ao forno. ....	61
Tabela 4.4. Comparação entre a porcentagem de fase $\alpha$ em meio à fase $\beta$ . ....	61
Tabela 4.5. Resultados de dureza Vickers após tratamento térmico com variação das taxas de aquecimento para a liga Ti-5553. ....	63
Tabela 4.6. Porcentagem de fase $\alpha$ obtidas em análises de imagem. ....	66
Tabela 4.7. Porcentagem de fase $\alpha$ obtidas em análises de imagem. ....	69
Tabela 4.8. Resultados de Microdureza Vickers após tratamentos térmicos com variação da taxa de aquecimento para a liga Ti-12Nb.....	70
Tabela 4.9. Resultados de ensaios de tração e compressão da liga Ti-5553 após tratamento térmico de envelhecimento com variação das taxas de aquecimento.....	73
Tabela 4.10. Resultados obtidos após ensaios de tração e compressão da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de envelhecimento com variações na taxa de aquecimento. ....	77
Tabela 4.11. Resultados de dureza Vickers após patamares de pré-envelhecimento para a liga Ti-5553. ....	85
Tabela 4.12. Resultados de dureza Vickers da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento.....	90
Tabela 4.13. Resultados de dureza Vickers após tratamento térmico na temperatura de 300 °C com permanência de 72 horas. ....	90
Tabela 4.14. Resultados de dureza das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após tratamento térmico de envelhecimento direto na temperatura de 600 °C com permanência por 2 horas seguidas de resfriamento em água.....	93

Tabela 4.15. Valores qualitativos de porcentagem de área de fase $\alpha$ nas amostras após envelhecimento em 600 °C por 2 horas (valores em %) .....	96
Tabela 4.16. Resultados de microdureza Vickers da liga Ti-5553 após tratamento térmico de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento .....	96
Tabela 4.17. Valores qualitativos de porcentagem de área de fase $\alpha$ nas amostras após envelhecimento em 600 °C por 2 horas (valores em %) .....	100
Tabela 4.18. Resultados de microdureza Vickers da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento .....	101
Tabela 4.19. Resultados de ensaios mecânicos de tração e compressão de amostras de ligas Ti-5553 e Ti-12Nb submetidas a tratamentos térmicos de pré-envelhecimento e envelhecimento.....	102

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras gregas*

$\alpha$  – Fase hexagonal compacta (HC);

$\alpha'$  – Fase metaestável martensítica de estrutura hexagonal compacta;

$\alpha''$  – Fase metaestável martensítica de estrutura ortorrômbica.

$\beta$  – Fase cúbica de corpo centrado (CCC);

$\omega$  – Fase metaestável hexagonal compacta ou trigonal;

$\theta$  – Ângulo de incidência de raios-X [graus];

$\lambda$  – Comprimento de ondas de difração de raios-X [Å];

### *Letras Latinas*

CCC – Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado;

CFC – Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada;

Cp – Corpos de prova;

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico;

HC – Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta;

HF – Ácido Fluorídrico;

HNO<sub>3</sub> – Ácido Nítrico;

HV – Dureza Vickers;

LE – Limite de Escoamento;

LR – Limite de Resistência;

LRT – Limite de Resistência à Tração;

Ti c.p. – Titânio comercialmente puro;

TiCl<sub>4</sub> – Tetracloreto de Titânio;

Ti-12Nb – Liga Ti-5553 modificada pela substituição do elemento V por Nb

### *Abreviações*

BASCA – *Beta annealing Slow Cooled and Age*;

CEMAS – *Center for Electron Microscopy and Analysis*;

DF – *Dark Field*;

DRX – Difração de raios-X;

DSC – Calorimetria diferencial de varredura;

FIB – *Focus Ion Beam*;

FRX – Fluorescência de raios-X;

JCPDS – *Joint Comitee for Powder Difrraction Standarts*;

MET / TEM – Microscopia eletrônica de Transmissão / *Transmission Electron Microscopy* ;

MEV / SEM – Microscopia eletrônica de varredura /; *Scanning Electron Microscopy*;

MO – Microscopia Óptica;

OSU – *The Ohio State University*;

SEM-FEG – *Scanning Electron Microscopy – Field Emission Gun*;

STA – *Solution Treatment and Age*.

# Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	01
1.1. Objetivos .....	04
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	05
2.1. Metalurgia Física do Titânio .....	05
2.2. Fases do Titânio .....	07
2.3. Classificação das ligas de Titânio .....	10
2.4. Transformações de fases em ligas de Titânio .....	11
2.5. Ligas de Titânio $\beta$ metaestáveis na indústria aeroespacial .....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1. Descrição das ligas processadas.....	25
3.2. Fusão a Arco .....	26
3.3. Conformação Mecânica .....	28
3.4. Tratamentos Térmicos.....	29
3.5. Caracterização das amostras .....	31
3.6. Ensaio de Tração e Compressão.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1. Caracterização inicial das amostras .....	35
4.2. Influência da taxa de aquecimento dos tratamentos térmicos na precipitação de fase $\alpha$ .....	41
4.2.1. Efeito das taxas de aquecimento nas propriedades mecânicas das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb .....	51
4.3. Influência de patamares de pré-envelhecimento no comportamento microestrutural e mecânico das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb .....	61
4.3.1. Envelhecimento após patamares de pré-envelhecimento .....	71
4.3.2. Ensaio mecânico após tratamentos térmicos de envelhecimento .....	80
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	85
5.1. Conclusões .....	85
5.2. Sugestões para trabalhos futuros .....	86
REFERÊNCIAS .....	87

# 1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio podem exibir resistência mecânica comparável à de aços de alta resistência e densidade pouco maior do que das ligas de alumínio. Dentre outras características, a elevada resistência específica dessas ligas é responsável pelo aumento contínuo do uso do titânio em aplicações estruturais, principalmente na indústria aeroespacial (Lütjering, 2003). Além do comportamento mecânico único, as ligas de titânio exibem alta resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade, o que as tornam fundamentais em uma ampla gama de aplicações em diversos segmentos industriais, incluindo o químico e petroquímico e também, o médico. Uma das propriedades mais interessantes do titânio e suas ligas refere-se à alta resistência mecânica associada ao baixo módulo de elasticidade. Essa característica faz com que o titânio seja o material metálico mais indicado na fabricação de componentes e dispositivos utilizados em implantes ortopédicos sujeitos à blindagem de tensões mecânicas (Niinomi, 1998).

Outra característica peculiar do titânio é sua transformação alotrópica. À temperatura de 882,5°C, sua estrutura cristalina hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) transforma-se em cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) (Banerjee, 2013). Como no caso do ferro, essa transformação alotrópica e a adição de elementos de liga abrem a possibilidade de manipular a combinação de fases estáveis e metaestáveis na microestrutura, o que resulta em uma diversidade de comportamentos mecânicos.

Ainda atualmente, o uso do titânio é muito limitado devido ao seu alto custo de produção e processamento. Caso o custo do titânio fosse semelhante ao do alumínio ou do aço, os padrões de desempenho de produtos seriam bem mais elevados, aeronaves comerciais supersônicas seriam comuns e estruturas de engenharia civil seriam muito mais seguras (Lütjering, 2003); (Peters, 2003). Mesmo considerando seu custo seletivo, a demanda do titânio pela indústria aeroespacial tem crescido intensamente nos últimos anos. A figura 1.1 exibe a evolução da quantidade de Ti utilizada em aeronaves comerciais dos fabricantes Boeing e AirBus. No início da era dos motores a jato (anos 50), a aeronave Boeing 707 utilizava quantidade mínima de Ti. Porém, ao longo das últimas seis décadas, sua quantidade aumentou constantemente até atingir percentuais acima de 15% na aeronave Boeing 787 (Boyer, 2016).

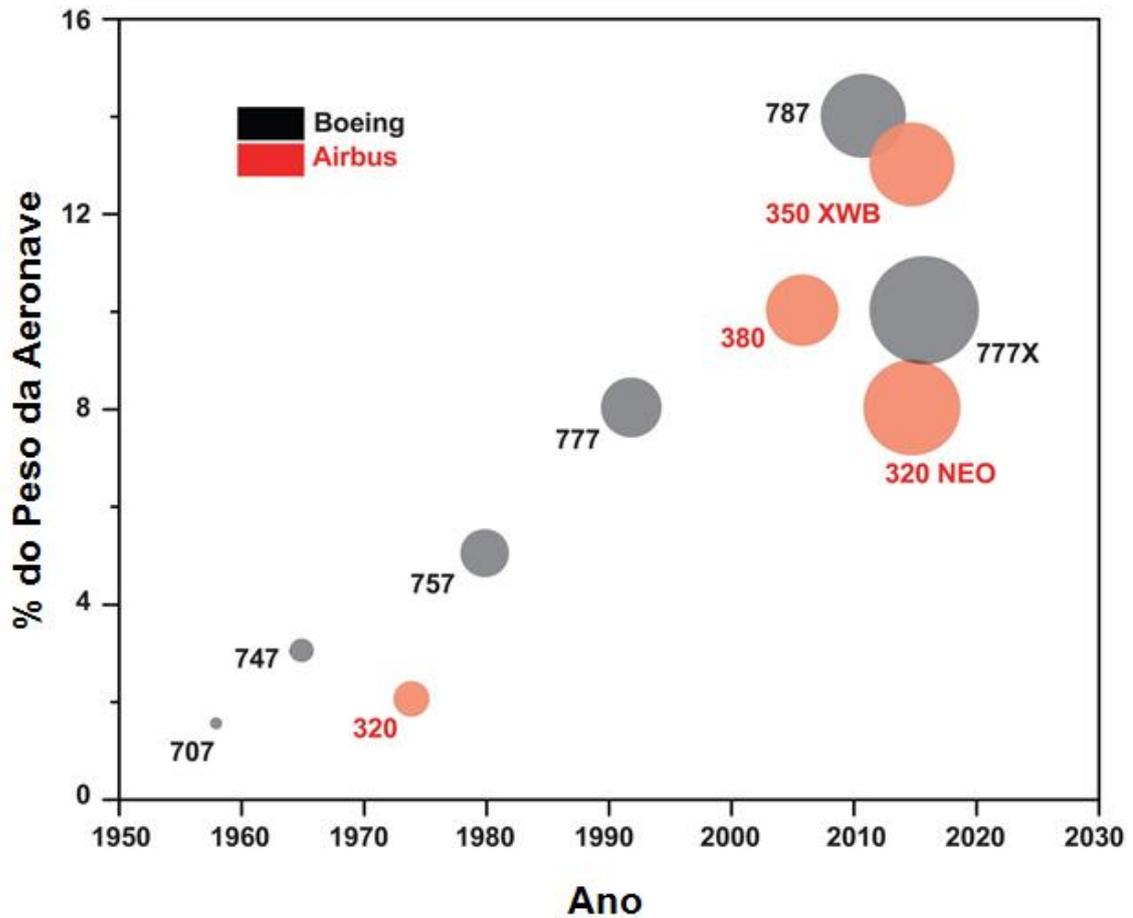


Figura 1.1. Evolução do uso de titânio em aeronaves do fabricante Boeing e AirBus (Boyer, 2016).

Apesar de o titânio ser o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, sua produção é muito inferior à do alumínio e do ferro, devido à dificuldade de extração e de refino do metal em forma de esponjas por meio do processo Kroll, que pode levar até semanas, contribuindo para o aumento dos custos de produção. Além desse fato, a conformação de lingotes em geometrias específicas também é muito complexa e a alta resistência mecânica e alta reatividade com o oxigênio não permitem utilizar métodos convencionais de conformação. A contaminação por elementos intersticiais, particularmente o oxigênio, mesmo em baixas quantidades, pode alterar suas propriedades mecânicas, como por exemplo, reduzir drasticamente a vida em fadiga do material. Por outro lado, técnicas de usinagem encontram como obstáculos o baixo módulo de elasticidade e alta tensão de escoamento, resultando no fenômeno classificado como “efeito mola” (Jackson, 2010).

Nos anos 60, a necessidade de materiais estruturais para a indústria aeroespacial com elevada razão entre resistência mecânica e densidade resultou na obtenção de ligas de Ti do

tipo  $\beta$  metaestáveis. Um exemplo é a liga Ti-13V-11Cr-3Al utilizada na aeronave SR-71 BlackBird. Na década de 80, muitas outras composições associadas às ligas do tipo  $\beta$  metaestáveis foram investigadas. Os resultados obtidos nesses estudos indicaram que essas ligas permitem não apenas alta resistência mecânica, mas também alta resistência à corrosão e em alguns casos, alta biocompatibilidade. Exemplos de ligas  $\beta$  metaestáveis comerciais desenvolvidas dentro desse conceito são as ligas Ti-10-2-3, Beta C e a Beta 21S (Cotton, 2015).

As ligas do tipo  $\beta$  metaestáveis apresentam inicialmente matriz formada pela fase  $\beta$ , de estrutura cúbica de corpo centrado em estado metaestável após resfriamento rápido. Essa fase é conhecida por apresentar baixa resistência mecânica e alta ductilidade. Entretanto, ao serem submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento, parte da fase  $\beta$  metaestável se decompõe e ocorre a precipitação da fase  $\alpha$ , que quando bem distribuída e com morfologia refinada pode elevar em muito a resistência mecânica e resistência à fadiga. Em alguns casos, o comportamento mecânico é superior ao de aços de ultra-alta resistência (Nag, 2008) (Afonso, 2010). Por meio desse processo de precipitação controlada da fase  $\alpha$ , é possível obter diversas combinações de comportamento mecânico (Fanning, 2005).

Um exemplo de liga do tipo  $\beta$  metaestável com elevado desempenho mecânico desenvolvida nos últimos anos é a liga Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr (% em peso), também conhecida como liga Ti-5553. Essa liga exibe alta razão entre resistência mecânica e densidade e tem substituído o aço 4340M em componentes do trem de pouso dos Boeing 777 e 787 e do Airbus A380. Como resultado dessa substituição, é possível reduzir o peso do conjunto em quase 600 kg (Boyer, 2010). Esta liga originou-se de modificações da liga russa VT-22 (Ti-5Al-5V-5Mo-1Cr-1Fe) (Jones, 2009), que foi largamente utilizada em componentes estruturais de aeronaves russas como Tupolev e Antonov.

A principal característica da liga Ti-5553 é sua facilidade de retenção da fase  $\beta$  após tratamento térmico de solubilização, possibilitando obter estrutura de tal fase em peças com espessuras acima de 150 mm após resfriamento ao ar. Essa facilidade de retenção da fase  $\beta$  é superior à das ligas Ti-10-2-3 (Ti-10V-2Al-3Fe) e Beta C (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr) (Cotton, 2015) (Boyer, 2010). Além disso, a combinação apropriada de elementos  $\beta$ -estabilizadores da liga Ti-5553 resulta em baixa cinética de precipitação de fases, o que permite ampla janela de processamentos na etapa de precipitação controlada da fase  $\alpha$ .

Nos últimos anos, diversas foram as tentativas de otimizar propriedades mecânicas da liga Ti-5553, aplicando-se diferentes rotas de processamentos ou pela adição de outros

elementos de liga. Um exemplo é a modificação da liga Ti-5553 pela adição de 1% em peso de Zr (VST-55531). Essa liga, que apresenta excelente combinação entre tenacidade à fratura e resistência mecânica, está em uso na aeronave A380 da AirBus (Pora, 2003).

Recentemente, a liga Ti-5553 teve o teor de V substituído pelo Nb, o que resultou em aumento expressivo da temperabilidade da liga final (Campo, 2016).

### **1.1. Objetivos**

O presente trabalho visa avaliar a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga Ti-5553 em sua versão modificada pela substituição de V por Nb, submetidas a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento. Tais objetivos são alcançados por meio das seguintes etapas:

- a. Avaliação microestrutural das ligas Ti-5553 e Ti-5553 modificada em condições de equilíbrio e fora do equilíbrio;
- b. Avaliação do efeito da imposição de diferentes taxas de aquecimento até a temperatura de envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico das ligas Ti-5553 e Ti-5553 modificada;
- c. Avaliação do efeito da imposição de tratamento de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas Ti-5553 e Ti-5553 modificada.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Em 1791, enquanto examinava areias negras, conhecida hoje como Ilmenita, William Gregor obteve as primeiras evidências sobre a existência do titânio. Ao remover as impurezas de tal “areia negra” com ácido hidrocloreto, obteve como resultado o óxido impuro de um novo elemento metálico. Alguns anos depois, o químico alemão Martin Heinrich Klaproth conseguiu isolar o óxido de titânio a partir de um mineral húngaro, o rutilo, denominando-o por Titânio, baseado na mitologia grega por causa dos Titãs que ficavam aprisionados no ventre de sua mãe Gaia (Terra) por seu pai Urano (Céu).

Diversas foram as tentativas de isolar o titânio de seu óxido, mas apenas em 1932, Justin Kroll, conhecido como o pai do titânio, conseguiu isolá-lo completamente, produzindo quantidades significativas ao reduzir seu óxido a partir de solução de tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) e cálcio. Posteriormente, o mesmo pesquisador confirmou que era possível obter de maneira comercial, o titânio puro. Esse passo foi possível por meio do uso do cálcio como agente redutor. Ainda hoje, o meio mais usual e prático para a redução de titânio emprega cálcio como agente redutor e é denominado por Processo Kroll.

Desde o fim da Segunda Guerra Mundial, o titânio e suas ligas são considerados materiais estratégicos em diversos setores, particularmente na indústria aeroespacial (Leyens, 2003).

### 2.1. Metalurgia Física do Titânio

À temperatura ambiente, o titânio puro exibe estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), que é denominada por fase  $\alpha$ . Ao se aquecer esse elemento, sua estrutura sofre transformação alotrópica em  $882,5^\circ C$ , assumindo a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), fase  $\beta$ . Essa temperatura é definida como temperatura  $\beta$  transus.

A temperatura de transformação alotrópica pode ser alterada a partir da adição de elementos de liga. Alguns desses elementos permitem reduzi-la, como é o caso do molibdênio e nióbio, enquanto que outros aumentam a mesma, como é o caso do alumínio e oxigênio. Elementos que aumentam a temperatura de transformação alotrópica são denominados como  $\alpha$  estabilizadores e exemplos incluem Al, O, N e C. Também são classificados como

elementos  $\alpha$  estabilizadores o B, Ga, Ge e as terras raras, porém suas solubilidades são muito reduzidas se comparada com a do alumínio ou do oxigênio e dessa forma, não são comumente utilizados como elementos de liga do titânio (Lütjering, 2003). Os elementos  $\beta$  estabilizadores, que reduzem a temperatura  $\beta$  transus, são classificados em  $\beta$  – isomorfos (exemplos: Mo, Nb, V, Ta) e  $\beta$  – eutetóides (exemplos: Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H). A figura 2.1 sintetiza os possíveis diagramas de fases parciais do titânio e elementos de ligas.

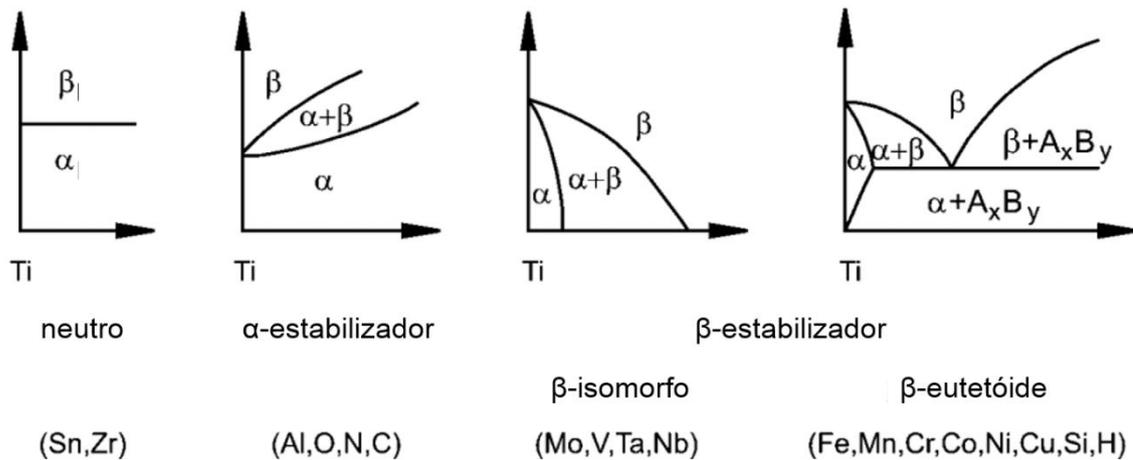


Figura 2.1. Classificação de elementos de liga do titânio de acordo com o efeito na temperatura  $\beta$  transus e nos respectivos diagramas de fases (Leyens, 2003).

Em ligas de titânio, o efeito de um dado elemento no aumento ou na redução da temperatura  $\beta$  transus pode ser comparado aos efeitos do Mo (redução da temperatura  $\beta$  transus) e do alumínio (aumento da temperatura  $\beta$  transus). Esse efeito é dado por meio da definição do Mo equivalente ou do Al equivalente, conforme apresenta as equações 2.1 e 2.2 (Cotton, 2015):

$$\text{Al [eq]} = \text{Al} + \text{Zr}/6 + \text{Sn}/3 + 10 (\text{O} + \text{N}) \quad 2.1$$

$$\text{Mo [eq]} = \text{Mo} + 0,67 \text{ V} + 0,44 \text{ W} + 0,28 \text{ Nb} + 0,22 \text{ Ta} + 2,9 \text{ Fe} + 1,6 \text{ Cr} - 1 \text{ Al} \quad 2.2$$

Embora os elementos Zr e Sn sejam classificados como elementos neutros, pois não afetam significativamente a temperatura de transformação alotrópica, alguns autores sugerem que os mesmos podem ser classificados como  $\alpha$  estabilizadores (Nag, 2008). Em algumas ligas comerciais, tais elementos aumentam a temperatura  $\beta$  transus (Lütjering, 2003). Em estudos mais recentes, Mello (2014) mostrou que o Sn se comporta como elemento  $\beta$

estabilizador no sistema Ti-Mo-Sn, pois possibilita suprimir a formação das fases martensítica ortorrômbica ( $\alpha''$ ) e  $\omega$ .

## 2.2. Fases do titânio

### Fase $\alpha$

A fase  $\alpha$  exibe estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e é encontrada no titânio puro à temperatura ambiente. Nessa estrutura, os átomos ocupam as posições atômicas indicadas na figura 2.2 e os parâmetros de rede de sua célula unitária são  $a = 0,295$  nm, e  $c = 0,468$  nm, o que resulta em razão  $c/a = 1,587$ . É fato conhecido que a estrutura cristalina HC tem comportamento anisotrópico e dessa forma, o módulo de elasticidade na direção  $[0001]$  é de 145 GPa e de cerca de 100 GPa em direções paralelas ao plano  $(0001)$ .

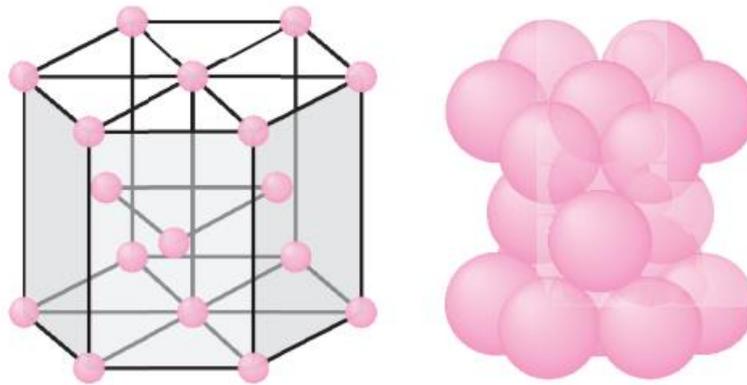


Figura 2.2. Representação esquemática da célula unitária HC (fase  $\alpha$ ) (Smith, 2003).

### Fase $\beta$

Conforme mencionado, à temperatura de  $882^{\circ}\text{C}$ , o titânio puro exibe transformação alotrópica, quando a estrutura hexagonal compacta transforma-se em estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), que corresponde à fase  $\beta$ . A célula unitária dessa estrutura é mostrada na figura 2.3 e mostra átomos nas posições  $(0,0,0)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  e parâmetro de rede  $a = 0,328$  nm. Como é bem conhecido, o plano mais compacto da estrutura cúbica de corpo centrado corresponde à família de planos  $\{110\}$ . Por outro lado, sua direção mais compacta corresponde à família  $\langle 111 \rangle$ . Considerando principalmente o fator de empacotamento de ambas as estruturas (HC e CCC), constata-se que a estrutura cúbica de corpo centrado

apresenta módulo de elasticidade menor à medida que suas distancias entre átomos, na média, são maiores que no caso da estrutura hexagonal compacta (Leyens, 2003).

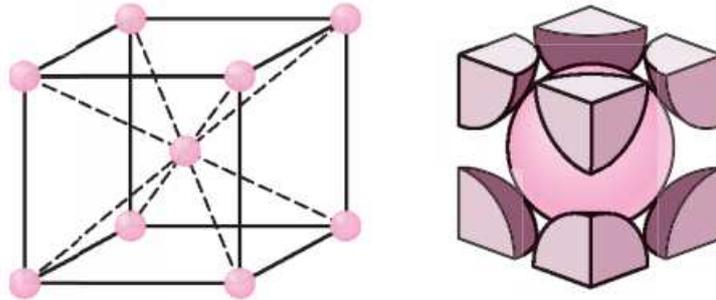


Figura 2.3. Representação esquemática da célula unitária CCC (fase  $\beta$ ) (Smith, 2003).

Além de fases estáveis (fases  $\alpha$  e  $\beta$ ), as ligas de titânio podem apresentar fases metaestáveis, que são classificadas como arranjos atômicos que não apresentam completo equilíbrio termodinâmico. Esses arranjos atômicos surgem em função da limitação de tempo de rearranjo dos átomos como resultado da imposição de variações de temperatura e de tensões mecânicas. Dentre as fases metaestáveis em ligas de titânio podem ser descritas as fases martensítica ( $\alpha'$  e  $\alpha''$ ), a fase  $\omega$  e a fase  $\beta'$ .

### Fase $\alpha'$

Ao se resfriar a fase  $\beta$  a partir de temperaturas acima de  $\beta$  transus, essa fase tende a se decompor e formar a fase  $\alpha$ . Entretanto, se a taxa de resfriamento for elevada, o rearranjo atômico torna-se limitado e nesse caso, transformações martensíticas podem ocorrer. Nessa situação, a imposição de resfriamento rápido resulta em estrutura supersaturada, o que leva ao cisalhamento da estrutura. Ligas de titânio contendo quantidades moderadas de elementos  $\beta$  estabilizadores, quando sujeitas à transformação martensítica, resultam na formação da fase martensítica hexagonal, denominada por fase  $\alpha'$ . A morfologia dessa estrutura martensítica pode corresponder a agulhas, com composição igual a da fase  $\beta$ .

### Fase $\alpha''$

Em ligas de titânio com altos teores de elementos  $\beta$  estabilizadores, a transformação martensítica pode resultar na formação da martensita  $\alpha''$ . Nesse caso, ao se resfriar a fase  $\beta$  a partir de temperaturas acima de  $\beta$  transus, a transformação dessa fase em fase  $\alpha$  é

inviabilizada pelo alto teor de elementos de liga, o que resulta na estrutura ortorrômbica. A formação da fase  $\alpha''$  pode ocorrer durante o resfriamento rápido e também, como resultado da imposição de tensões mecânicas que resultam em deformação plástica à temperatura ambiente (Duering, 1984; Laheurt, 2005). A tabela 2.1 exibe teores mínimos de elementos  $\beta$  estabilizadores necessários para a formação de fase  $\alpha''$ .

Tabela 2.1. Teores de elementos  $\beta$  estabilizadores mínimos para a formação de fase  $\alpha''$  (Bagariatskii, 1958); (Nag, 2008).

Elemento	V	Nb	Ta	Mo	W	Re
<b>Soluto</b> (% peso)	9,4	10,5	26,5	4,0	8,0	<10
<b>Soluto</b> (% átomos)	8,9	5,7	8,7	2,0	2,2	<2,8

### Fase $\omega$

Em ligas de titânio, além das estruturas martensíticas, uma outra fase metaestável pode ser formada, que corresponde à fase  $\omega$ . Essa fase surge do colapso de planos da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Essa fase apenas é formada quando a fase  $\beta$  existe em sua forma metaestável, ou seja, abaixo da temperatura  $\beta$  transus. Os primeiros estudos relativos à fase  $\omega$  surgiram em meados dos anos 50, estimulados pelo efeito fragilizador que essa fase confere às ligas de titânio (Frost, 1954). A fase  $\omega$  é vista como uma fase de transição ente as fases  $\beta$  e  $\alpha$ , (Nag, 2008), sua estrutura cristalina pode ser hexagonal ou trigonal (Huang, 2008). A formação da fase  $\omega$  pode ocorrer durante o resfriamento rápido da fase  $\beta$  a partir de temperaturas elevadas e nesse caso é denominada por fase  $\omega$  atérmica. Por outro lado, essa mesma fase pode ser formada durante tratamentos térmicos efetivados em temperaturas intermediárias e nesse caso, tal fase é definida como fase  $\omega$  isotérmica. As principais diferenças entre as fases  $\omega$  atérmica e isotérmica residem no tamanho das partículas e na composição. Enquanto as partículas da fase  $\omega$  atérmica têm dimensões de poucos nanômetros (inferiores a 10 nm), a fase  $\omega$  isotérmica pode ter partículas com dimensões superiores a 100 nm. Enquanto que a composição da fase  $\omega$  é a mesma da fase  $\beta$ , já que o resfriamento rápido a partir de altas temperaturas inibe a segregação de solutos por difusão atômica, a fase  $\omega$  isotérmica exibe variações de composição e durante seu crescimento, mostra segregação de

elementos  $\beta$  estabilizadores. A fase  $\omega$  também pode surgir como resultado da deformação plástica de ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestável. (Hickman, 1969).

Conforme mencionado, a fase  $\omega$  surge do colapso de planos da estrutura cristalina CCC da fase  $\beta$  (Tang, 2000), o que é resultado direto da instabilidade dessa fase após o resfriamento rápido. Resultados da literatura indicam que em temperaturas intermediárias (100 e 500°C), a fase  $\omega$  pode ser formada por meio de nucleação e crescimento e sua fração volumétrica cresce com o aumento do tempo de tratamento (Nag, 2008). A aplicação de tratamento térmico de envelhecimento provoca a redistribuição de solutos e dessa forma, a fase  $\omega$  rejeita elementos  $\beta$  estabilizadores, o que altera a composição inicial da fase  $\beta$  (Lopes, 2009).

Um fenômeno bastante investigado em ligas de titânio é o papel da fase  $\omega$  na precipitação da fase  $\alpha$  durante tratamentos térmicos de envelhecimento.

### **Fase $\beta'$**

Assim como a fase  $\beta$  estável, a fase  $\beta'$  possui estrutura CCC, porém com teores de soluto inferiores ao da fase  $\beta$ . Essa fase surge do fenômeno definido como separação de fases e é encontrada em ligas com alto teor de elementos  $\beta$  estabilizadores submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento em médias temperaturas. O elevado teor de elementos  $\beta$  estabilizadores limita a formação da fase  $\omega$  isotérmica, favorecendo a separação de fases, o que resulta em matriz constituída por regiões de fase  $\beta$  rica em solutos (estável) e  $\beta$  pobre em solutos (metaestável).

## **2.3. Classificação das ligas de Ti**

A classificação das ligas de titânio está intimamente relacionada com a natureza de suas microestruturas à temperatura ambiente. Dessa forma, é possível verificar ligas do tipo  $\alpha$ , do tipo  $\alpha+\beta$  e finalmente, do tipo  $\beta$ . As ligas do tipo  $\alpha$  estão relacionadas ao titânio definido como comercialmente puro (cp) e também, a ligas contendo elementos  $\alpha$ -estabilizadores. Nesses casos, à temperatura ambiente, as microestruturas são formadas apenas pela fase  $\alpha$ . No entanto, à medida que elementos  $\beta$  estabilizadores são adicionados ao titânio, as ligas resultantes podem apresentar retenção da fase  $\beta$ . Dessa forma, surge uma microestrutura formada pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$  à temperatura ambiente. Ligas do tipo  $\alpha+\beta$  podem apresentar

interessantes combinações de propriedades mecânicas e dentre as mesmas está a clássica liga Ti-6Al-4V, que pode ser considerada a liga de titânio mais aplicada em engenharia, tanto em aplicações aeroespaciais, como também, em biomedicina (Leyens, 2003). Quando quantidades mais elevadas de elementos  $\beta$  estabilizadores são adicionadas ao titânio, o resfriamento rápido pode inibir a transformação martensítica, permitindo a retenção da fase  $\beta$  à temperatura ambiente na forma metaestável. Finalmente, as ligas tipo  $\beta$  correspondem a ligas com grande quantidade de elementos  $\beta$  estabilizadores e dessa forma, apenas esta fase pode ser mantida em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente (Donachie, 1982). A figura 2.4 apresenta um diagrama esquemático que permite correlacionar os diversos tipos de ligas de titânio e teores de elementos  $\alpha$  e  $\beta$  estabilizadores.

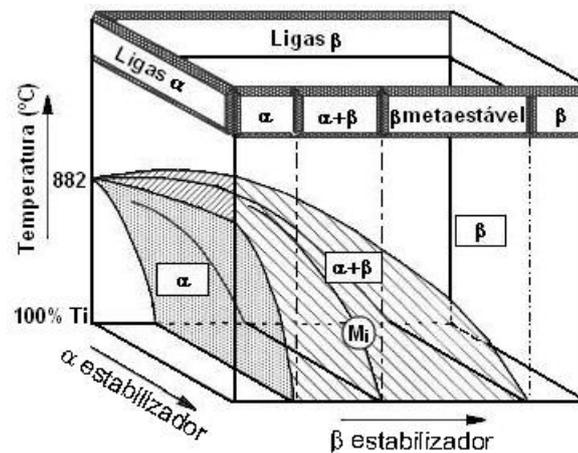


Figura 2.4. Diagrama esquemático tridimensional da classificação das ligas de Ti (Leyens, 2003).

## 2.4. Transformações de fases em Ligas de Titânio

Ligas de titânio submetidas a tratamentos térmicos podem apresentar transformações de fases no estado sólido. Essas transformações de fases permitem diferentes combinações de fases, o que resulta em um amplo espectro de comportamentos mecânicos. Nessas ligas, em geral, as transformações de fases estão ligadas à decomposição da fase  $\beta$ . Os produtos dessa decomposição dependem da imposição de temperaturas, bem como da composição da liga. A fase  $\beta$ , ao se resfriar lentamente, tende a se transformar em fase  $\alpha$ . No entanto, para baixos teores de elementos  $\beta$  estabilizadores, é possível ter a formação de fases martensíticas  $\alpha'$  e

$\alpha'$ . A adição de maiores teores de elementos  $\beta$  estabilizadores permite a retenção parcial da fase  $\beta$ , o que propicia a formação da fase  $\omega$ . Teores ainda mais elevados resultam na formação da fase  $\beta'$ , por meio de separação de fase.

As transformações de fases em ligas de titânio no estado sólido mais comuns estão descritas abaixo:

### **Transformação $\beta \rightarrow \omega$**

Esta transformação é de suma importância no estudo de ligas de titânio  $\beta$  metaestáveis. Isso por que a fase  $\omega$ , como mencionado anteriormente, serve como sítios de nucleação para a formação de fase  $\alpha$ .

Durante o resfriamento rápido ocorre o colapso de planos (222) na direção  $\langle 111 \rangle$  da fase  $\beta$  e por meio de instabilidades da rede cristalina envolvendo movimentações de discordâncias, o que conduz a precipitação de fase  $\omega$  extremamente fina ( $\sim 5\text{nm}$ ) (Aleixo, 2009).

Durante tratamentos de envelhecimentos em baixas temperaturas por longos períodos de tempo, ocorre a precipitação de fase  $\omega$ . Por ser formada durante tratamentos isotérmicos esta fase é denominada por fase  $\omega$  isotérmica. De modo diferente da fase  $\omega$  atérmica, a fase  $\omega$  isotérmica é formada essencialmente devido à rejeição de elementos  $\beta$  estabilizadores, resultando em gradientes composicionais na interface das fases  $\beta/\omega$ .

### **Transformação $\beta \rightarrow \alpha$**

É por meio dessa transformação de fase que é possível modificar o comportamento mecânico de ligas de titânio. O controle adequado da mesma permite otimizar a microestrutura dessas ligas por meio da precipitação e crescimento controlados da fase  $\alpha$  na matriz de fase  $\beta$ . Sítios de nucleação, morfologia, fração volumétrica e distribuição de fase  $\alpha$  estão intimamente ligados a valores de resistência mecânica, ductilidade, tenacidade à fratura e propriedades de resistência à fadiga.

Durante o envelhecimento, os principais sítios para nucleação de fase  $\alpha$  são os contornos de grãos, partículas de fase  $\omega$  e discordâncias (Nag, 2008). A fase  $\alpha$  pode crescer seguindo diversas orientações cristalográficas em relação à matriz de fase  $\beta$ , chamadas de variantes cristalográficas (Leyens, 2003). Geralmente, as relações de orientações entre duas fases são obtidas a partir de um par de eixos de orientações das células unitárias das redes

crystalinas ou planos atômicos em comum as duas estruturas (Nag, 2008). As relações de orientação mais comuns entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  são:

Burgers:  $(0001)\alpha // \{011\}\beta$ ;  $\langle 11-20 \rangle \alpha // \langle 1-11 \rangle \beta$ ;  $\{1-100\}\alpha // \{121\}\beta$

Pitsch-Schrader:  $(0001)\alpha // \{011\}\beta$ ;  $\langle 11-20 \rangle \alpha // \langle 100 \rangle \beta$ ;  $\{1-100\}\alpha // \{0-11\}\beta$

Potter:  $(0001)\alpha$  segundo a partir da família  $\{011\}\beta$ ;  $\langle 11-20 \rangle \alpha // \langle 1-11 \rangle \beta$ ;  $\{1-101\}\alpha // \{110\}\beta$

Rong-Dunlop:  $(0001)\alpha // \{021\}\beta$ ;  $\langle 11-20 \rangle \alpha // \langle 100 \rangle \beta$ ;  $\{1-100\}\alpha // \{0-12\}\beta$

A precipitação da fase  $\alpha$  na matriz da fase  $\beta$  metaestável pode ocorrer de duas maneiras distintas: por nucleação clássica ou por nucleação não clássica. A primeira forma de nucleação e mais frequente ocorre quando a fase  $\alpha$  é nucleada a partir de sítios como a fase  $\omega$ , o que leva à transformação  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ . Tal transformação foi utilizada por Lopes (2011) para a obtenção de precipitados finos de fase  $\alpha$  por meio de tratamento térmico de duplo envelhecimento. Nesse estudo, ligas do sistema Ti-Nb-Sn foram submetidas a tratamento térmico em duas temperaturas. O primeiro patamar, realizado em baixas temperaturas, tem o propósito de promover precipitação intensa da fase  $\omega$  isotérmica. Na etapa seguinte, o envelhecimento de fato ocorre quando a fase  $\omega$  isotérmica transforma-se em fase  $\alpha$ , obtendo-se assim microestrutura muito fina e homoganeamente distribuída na matriz de fase  $\beta$ .

A precipitação de fase  $\alpha$  também pode ocorrer de maneira não clássica, denominada decomposição pseudo-espinodal. Neste mecanismo, a fase  $\alpha$  não é assistida pela fase  $\omega$  como sítio de nucleação, mas sim por meio de flutuações composicionais (Nag, 2012). Tais flutuações composicionais são encontradas em meio a matriz de fase  $\beta$  dividida em duas regiões, uma rica em elementos  $\beta$  estabilizadores e outra pobre, esta posteriormente, transforma-se em fase  $\alpha$ . Uma das maneiras de se observar e investigar tal transformação é a partir da aplicação de tratamentos térmicos denominados por isoterma direta (*step-quenched*) como Nag realizou (2012), onde o tratamento térmico inclui a passagem direta da temperatura de solubilização para a temperatura de envelhecimento, sem entrar no campo de formação de fase  $\omega$ .

### Transformação $\beta \rightarrow \alpha' + \alpha''$

Esta transformação de fase é caracterizada pelo cisalhamento de planos da rede cristalina quando a liga é resfriada rapidamente a partir de altas temperaturas, podendo gerar as estruturas martensíticas hexagonal  $\alpha'$  ou ortorrômbica  $\alpha''$ , dependendo da quantidade de elementos  $\beta$  estabilizadores existente. Em ligas com baixa quantidade de elementos  $\beta$  estabilizadores é gerada a martensita  $\alpha'$ , de estrutura hexagonal. Em sistemas Ti-Cu e Ti-Al, a aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento leva a fase  $\alpha'$  a rejeitar átomos de soluto, o que pode formar estruturas intermetálicas, ou no restabelecimento da fase  $\beta$  (Kobayashi, 2004).

À medida que a quantidade de solutos na fase  $\beta$  é aumentada, o resfriamento rápido resulta em formação da fase martensítica ortorrômbica  $\alpha''$ . A tabela 2.2 ilustra a quantidade de soluto necessária para promover a transição de martensita hexagonal ( $\alpha'$ ) e para martensita ortorrômbica ( $\alpha''$ ) (Banerjee, 2013).

Tabela 2.2. Quantidade de soluto necessária para promover a transição de martensita hexagonal ( $\alpha'$ ) para martensita ortorrômbica ( $\alpha''$ ) (Banerjee, 2013).

Transição $\alpha'/\alpha''$	V	Nb	Ta	Mo	W
% em peso	9,4	10,5	26,5	4	8
% em átomos	8,9	5,7	8,7	2,0	2,2

### Transformação $\beta \rightarrow \beta + \beta'$

É característica em ligas com teores muito altos de elementos  $\beta$  estabilizadores, ocorrendo separação de fases. O processo de separação de fases pode ser originado por nucleação e crescimento, onde a variação do teor de soluto gera heterogeneidades ao longo do material, gerando dois tipos de fase  $\beta$ , uma com altos teores de soluto ( $\beta$  rico) e outra com baixos teores ( $\beta$  pobre,  $\beta'$ ).

## 2.5. Ligas de titânio $\beta$ metaestáveis na indústria aeroespacial

Ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestáveis são de grande importância na indústria aeroespacial, pois permitem processamento mecânico adequado e também, comportamento mecânico único. A produção dessas ligas tem custo relativo mais elevado que ligas de titânio convencionais, como a liga Ti-6Al-4V e isso se deve aos elementos de liga utilizados, tais como o Mo, o Cr e o V (Cotton, 2015).

No início da década de 60, a aplicação da liga Ti-13V-11Cr-3Al (Ti-13-11-3) na aeronave SR-71 Blackbird constitui-se em um marco no desenvolvimento das ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestáveis. Entretanto, as dificuldades de processamento que essas ligas apresentam estimulou o desenvolvimento de outras ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestáveis. Os resultados desses esforços resultaram em diversas novas composições, incluindo a da liga  $\beta$ -C (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr) (Nyakana, 2005).

Já nos anos 80, em decorrência do acirramento da guerra fria, outras composições foram desenvolvidas, em particular a das ligas Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn,  $\beta$ -21S (Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si) e a liga Ti-5553 (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0,5Fe). Atualmente, essas ligas metálicas são ainda produzidas e comercializadas (Cotton, 2015).

A tabela 2.3 mostra valores de Mo equivalente e de temperatura  $\beta$  transus das ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestáveis comerciais. Uma característica comum a essas ligas é a presença do alumínio como elemento  $\alpha$  estabilizador, responsável pela intensificação da precipitação da  $\alpha$  e também, pela redução da densidade. Em relação aos elementos  $\beta$  estabilizadores, os elementos V e Mo são comuns nas composições de ligas  $\beta$  metaestáveis por propiciarem grande efeito  $\beta$  estabilizador. Como o V não possui elevada resistência à oxidação, o mesmo é substituído por Nb ou Cr em ligas desenvolvidas para serem aplicadas em altas temperaturas, como a liga  $\beta$ -21S (Bania, 1994).

Tabela 2.3. Ligas de titânio do tipo  $\beta$  metaestáveis comerciais (adaptado de Cotton, 2015)

Liga	Composição Nominal (% em peso)	$\beta$ Transus	Mo eq.
<b>Ti-10-2-3</b>	Ti-10V-2Fe-3Al	790-805	9,5
<b>Ti-5553</b>	Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0,5Fe	855-870	9,6
<b>Ti-15-3-3-3</b>	Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	750-770	11,9
<b><math>\beta</math>-21S</b>	Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si	795-810	12,8
<b><math>\beta</math>-C</b>	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	730	16

### Liga $\beta$ -C

Desenvolvida na década de 60 como uma alternativa à liga Ti-10V-11Cr-3Al, a liga  $\beta$ -C é apropriada para aplicações que envolvem alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão. Por apresentar boa conformabilidade plástica e baixo módulo de elasticidade, é muito utilizada na fabricação de molas e elementos de fixação. Molas confeccionadas com essa liga oferecem redução de peso de 70% em comparação às confeccionadas em aço (Boyer, 1994). A figura 2.5 ilustra duas molas que possuem a mesma constante elástica, porém, uma delas é fabricada a partir da liga de titânio  $\beta$ -C, com peso de aproximadamente 1,45 kg e outra, fabricada em aço, que possui peso de aproximadamente 4,35 kg (Cotton, 2015).

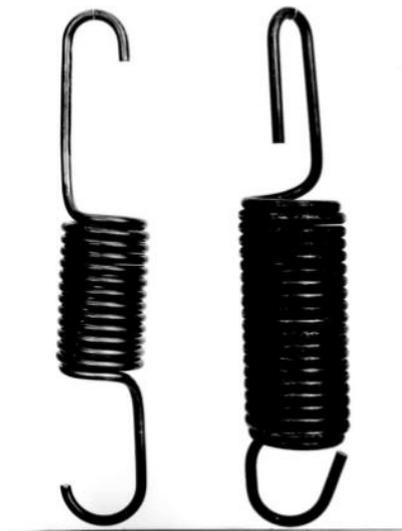


Figura 2.5. Comparação entre molas fabricadas em liga de titânio  $\beta$ -C (esquerda) e aço inoxidável 17-4PH (direita) (Cotton, 2015).

### Liga Ti-15-3-3-3

A liga Ti-15-3-3-3 possui como principais características a alta capacidade de conformação a frio e alta soldabilidade, permitindo sua utilização na fabricação de tubulações utilizadas em aeronaves civis e militares. Essa liga de titânio foi desenvolvida pelas empresas TIMET e Lockheed para ser aplicada em aeronaves militares, como o bombardeiro Rockwell B-1B. Essa aeronave utiliza mais de 250 componentes fabricados a partir de chapas desta liga (Boyer, 2010). Posteriormente, já na década de 90, essa liga foi empregada na fabricação da aeronave comercial Boeing 777 e isso permitiu redução de peso de 63 kg por aeronave ao substituir o titânio comercialmente puro em pequenos componentes estampados, trocadores de

calor e dutos de gases (Boyer 1992). A redução de peso na indústria aeroespacial é de fundamental importância, pois possibilita a redução do consumo de combustíveis. Por exemplo, a aeronave Boeing 747 transporta cerca de 100 toneladas de combustível, que corresponde a aproximadamente um terço de seu peso de decolagem. Se comparado a um automóvel de médio porte, essa quantidade de combustível corresponderia a 500 kg. Se o consumo de combustível em uma aeronave é reduzido em 10%, no caso do Boeing 747, seria possível aumentar sua capacidade de carga em 10 ton (Peters, 2003).

### **Beta-21S**

Por apresentar em sua composição os elementos Mo e Nb, a liga Beta-21S apresenta como principal característica a alta resistência à corrosão e à oxidação e utilizada em componentes que podem atingir temperaturas de até 650 °C, com resistência à fluência superior a das ligas do tipo  $\alpha/\beta$ , como a liga Ti-6Al-4V (Niakana, 2005). É utilizada amplamente em componentes de motores de aeronaves civis e militares, onde a temperatura pode alcançar facilmente o patamar de 500 °C.

A principal vantagem desta liga está na sua alta resistência à corrosão aos fluídos hidráulicos da aeronave, pois a partir de 130 °C tais fluídos se decompõem formando um ácido orgânico, ocasionando a corrosão de materiais metálicos e ainda causando a fragilização por meio da contaminação por hidrogênio. A liga Beta-21S é a única liga comercial imune a este ataque (Boyer, 1996) (Niakana, 2005).

A implementação desta liga nas aeronaves Boeing 777 e A330 resultou na redução de aproximadamente 165 kg por meio da substituição de componentes fabricados a partir de ligas de níquel e aços inoxidáveis (Cotton, 2015).

### **Ti-10-2-3**

Desenvolvida e patenteada pela TIMET em 1974, a liga Ti-10V-2Fe-3Al possui alta temperabilidade, resistência mecânica de aproximadamente 1190 MPa (Boyer 1996) e boa ductilidade. Por ser produzida em larga escala devido à aplicação em componentes de grandes dimensões, é uma das ligas comerciais mais importantes aplicadas na indústria aeroespacial, sendo utilizada em diversos componentes, como em trens de pouso, superfícies de asas, elementos de fixação e rotores das turbinas a jato. O uso dessa liga é responsável por redução em peso de aproximadamente 270 kg nas aeronaves Boeing 777 e Airbus A-380 após a

substituição do aço 4340M em trens de pouso (Boyer, 2013); (Chen, 1979); (Boyer, 1987); (Terlinde, 1988).

### Liga Ti-5553

Desenvolvida pela Boeing Company em parceria com a VSMPO, maior produtora russa de titânio (Boyer, 2005), a liga Ti-5553 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr), também conhecida comercialmente por TIMETAL 555, é uma nova liga de alta resistência mecânica projetada a partir da liga comercial russa VT-22 (Ti-5Al-5V-5Mo-1Cr-1Fe). Com produção relativamente fácil e capacidade de apresentar diversas combinações de propriedades (Fanning, 2005), ela é utilizada principalmente nos componentes dos trens de pouso das aeronaves da Boeing 787 DreamLiner e Airbus A380. Nesses componentes, a liga Ti-5553 substitui com vantagens o aço 4340M e também, a liga Ti-10-2-3. A figura 2.6 apresenta um exemplo de trem de pouso e também, as ligas metálicas utilizadas.

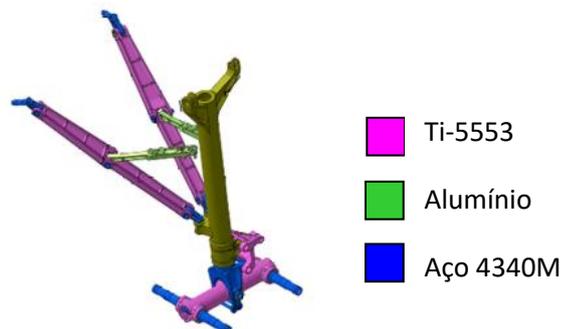


Figura 2.6. Trem de pouso principal do Boeing 787, ilustrando aplicações da liga Ti-5553 na condição de tratamento térmico STA (Solution Treatment and Age) (Cotton, 2015).

Após tratamentos térmicos de envelhecimento, a liga Ti-5553 apresenta densidade relativamente baixa ( $4,6 \text{ g/cm}^3$ ) e também, limite de resistência à tração próximo a  $1.241 \text{ MPa}$  (Fanning, 2005), enquanto que a liga Ti-10-2-3 apresenta valor próximo a  $1.170 \text{ MPa}$ . Embora os valores possam ser próximos, a liga Ti-5553 permite uma janela de processamento bem mais ampla que a da liga Ti-10-2-3. Por exemplo, o forjamento de lingotes da liga Ti-5553 em altas temperaturas envolve a solubilização da microestrutura em temperatura acima ou próxima à temperatura  $\beta$  transus. Na sequência, tal lingote é resfriado, permitindo a retenção da fase  $\beta$ . Posteriormente, a esse lingote é aplicado tratamento térmico de envelhecimento para a precipitação controlada da fase  $\alpha$ . Na etapa de resfriamento, é

essencial que a fase  $\beta$  seja retida. Enquanto que a liga Ti-5553 permite reter a fase  $\beta$  por resfriamento ao ar de lingotes de até 150 mm (6 polegadas) de diâmetro, a liga Ti-10-2-3, mesmo resfriada em água não pode ter diâmetro maior que 76 mm (3 polegadas) (Boyer, 2005).

A ampla janela de processamento da liga Ti-5553 tem estimulado um conjunto significativo de pesquisas, que visam otimizar suas propriedades mecânicas por meio do controle da precipitação de fases, da redução de tamanho de grãos e por meio de tratamentos térmicos como o tratamento “Solution Treatment and Age” (STA). Este tratamento térmico consiste em aquecer a amostra até uma temperatura 30 a 50°C abaixo da temperatura  $\beta$  transus. Em seguida, procede-se o resfriamento ao ar até a temperatura de envelhecimento (560 a 660°C). Como o primeiro estágio do tratamento térmico é realizado abaixo da temperatura  $\beta$  transus, o material não é totalmente solubilizado, permanecendo ainda uma pequena fração volumétrica de fase  $\alpha$ , denominada de fase  $\alpha$  primária. Na segunda etapa de tratamento térmico, ocorre a precipitação de fase  $\alpha$  secundária, resultando em estrutura bimodal, constituída de duas morfologias distintas de fases  $\alpha$  após o resfriamento. Tal combinação favorece o aumento da dureza e da resistência mecânica, porém, com valores de ductilidade comprometidos.

Em 2005, Fanning chegou a resultados próximos de 1.332 MPa de resistência mecânica e 1.218 MPa de limite de escoamento, com alongamento de 5% ao submeter a liga Ti-5553 ao tratamento térmico STA (Fanning, 2005). A figura 2.7 mostra um exemplo de microestrutura obtida por Fanning, na qual se observa estrutura bimodal resultante do tratamento térmico STA.

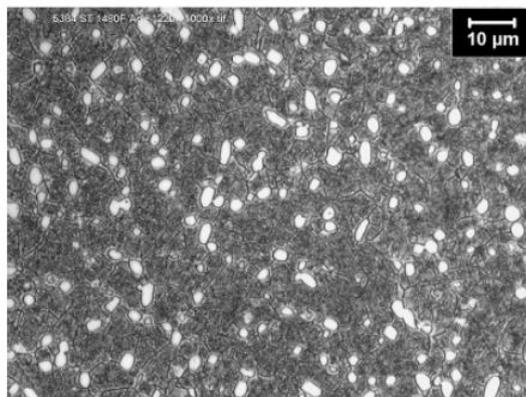


Figura 2.7. Ti-5553 após tratamento térmico STA (Fanning, 2005).

Nos últimos anos, a literatura apresenta um número elevado de estudos que envolvem a modificação da composição química da liga Ti-5553. Esses estudos tiveram como meta aperfeiçoar o processamento da liga Ti-5553 e também, os mecanismos de precipitação de fase  $\alpha$ , de modo a obter microestrutura com a fase  $\alpha$  finamente dispersa na matriz de fase  $\beta$ . Essa distribuição fina, em princípio, resulta em valores mais elevados de resistência mecânica e de resistência à fadiga, como é o caso da liga e Ti-55531 (adição de Zircônio) e Ti-5553s (adição de silício) (Warchomicka, 2011) (Dongyang, 2013).

Em 2011, Warchomicka e co-autores realizaram estudo associado à deformação em altas temperaturas da liga Ti-5553 com adição de 1% em peso de Zr. A adição de Zr resultou em redução da temperatura  $\beta$  *transus* para 803°C. Conclui-se, portanto, que nesse caso o Zr atuou como um elemento  $\beta$  estabilizador, de forma diferente da classificação de elemento neutro proposta por Leyens (2003). Warchomicka e coautores também reportaram que o tempo de tratamento térmico de solubilização também é um fator muito importante, como exposto na figura 2.8, onde a fração volumétrica de fase  $\alpha$  sofre diminuição com o decorrer do tempo (Warchomicka, 2011).

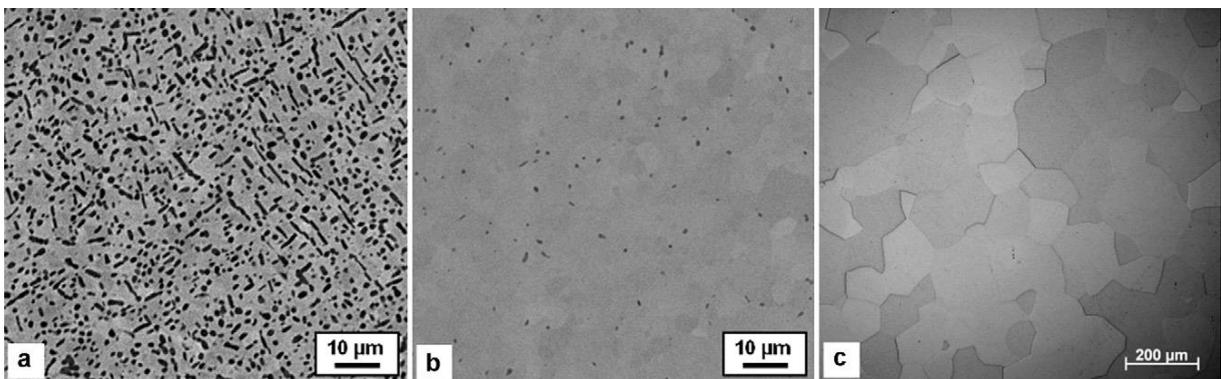


Figura 2.8. Micrografia da liga Ti-5553 com a adição de 1% em peso de Zr após tratamento térmico de solubilização em 803°C com permanência de (a) 0s (b) 900s (c) 7200s (Warchomicka, 2011).

Dongyang e coautores (2013) também investigaram a modificação da liga Ti-5553 por meio da adição de apenas 0,4% de Si, denominando-a de Ti-5553s. Após a realização de tratamento de solubilização e envelhecimento a 650°C, utilizando-se diversos períodos de tempo de envelhecimento, foi possível concluir que a adição desse teor de Si promove o aumento na dureza e da resistência mecânica, quando comparada à liga original. Tal aumento de dureza se deve à segregação dos átomos de silício, que resulta na precipitação mais fina da fase  $\alpha$  e conseqüentemente, aumentando o limite de resistência à tração de 1.154 MPa para

1.190 MPa. Por outro lado, a ductilidade foi levemente reduzida de 5,3 % para 4,5% (Dongyang, 2013). Pode-se observar a diferença microestrutural entre as ligas na figura 2.9.

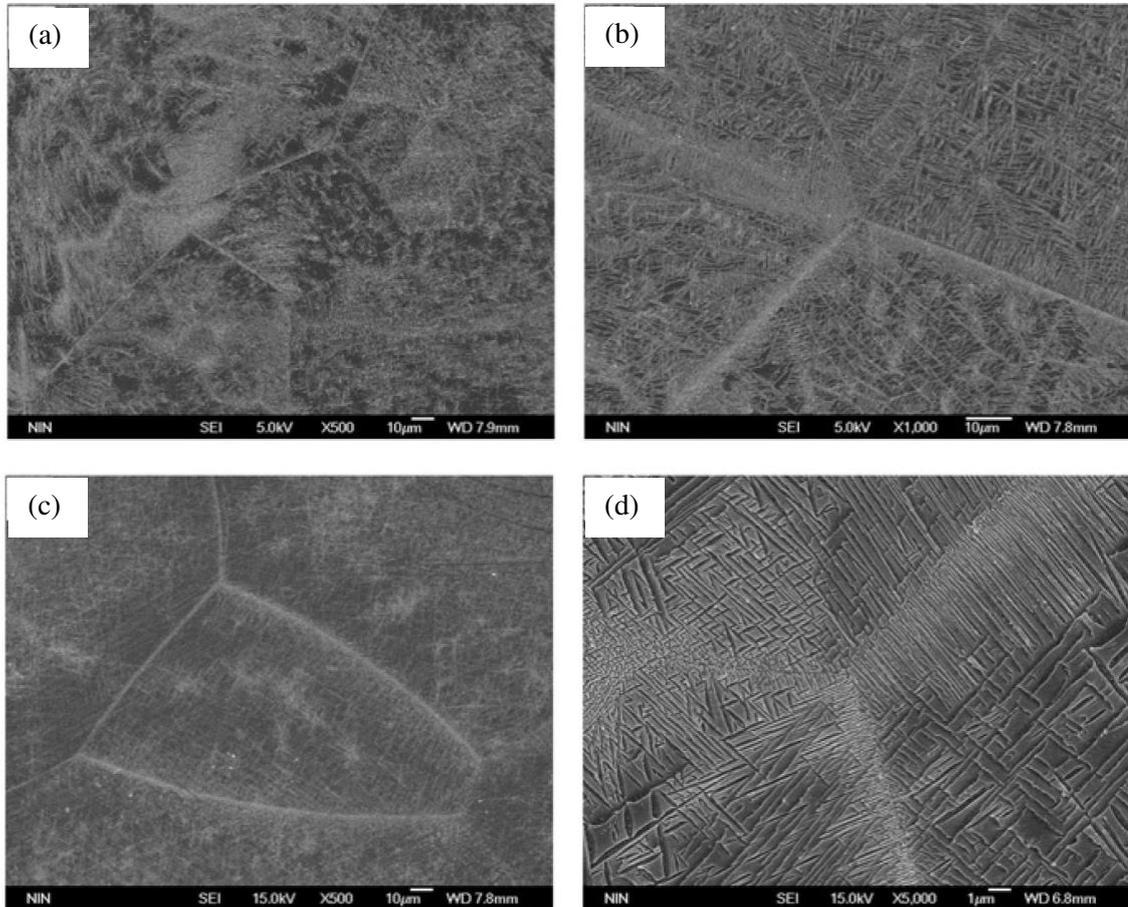


Figura 2.9. Ti-5553 650°C durante (a) 10 min, (b) 5h; Ti-5553s após (c) 10 min, (d) 5h (Dongyang, 2013).

Em 2014, Ravinaik e co-autores adicionaram 0,1% de boro e carbono à composição de três ligas do tipo  $\beta$  metaestável de alta resistência, dentre elas a Ti-5553. A essas ligas foi imposto tratamento térmico de solubilização a 900°C durante 60 minutos. Na sequência, as amostras foram resfriadas em água, envelhecidas a 500°C durante 8 horas e finalmente, resfriadas ao ar. Os resultados obtidos indicaram que as ligas contendo boro e carbono apresentaram redução do tamanho de grão de 308  $\mu\text{m}$  para 42  $\mu\text{m}$ , o que ocorre devido à ocorrência de precipitação de partículas de TiB e TiC nos contornos de grãos. Tais carbonetos podem ser visualizados nas microestruturas mostradas na figura 2.10b. Essa microestrutura refinada permite que os grãos permaneçam com dimensões pequenas, o que resulta em maior resistência mecânica, porém, com diminuição na ductilidade. Após o envelhecimento à

temperatura de 500°C, observou-se resistência máxima de 1463 MPa e alongamento de apenas 0,5% (Ravinaik, 2014).

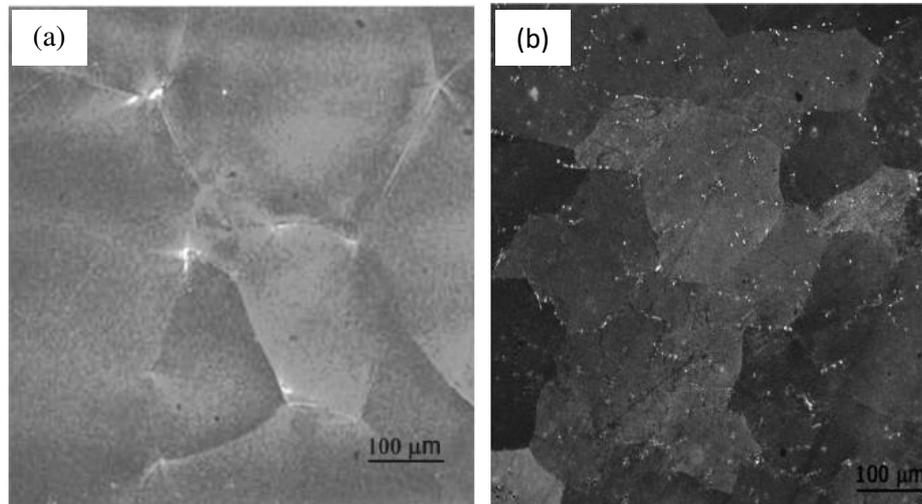


Figura 2.10. Microestruturas das ligas (a) Ti-5553 e (b) Ti5553BC após tratamento térmico de envelhecimento à temperatura de 500°C (Ravinaik, 2014).

Recentemente, Shashi e co-autores (2015) aplicaram diversos tratamentos térmicos baseados no tratamento térmico STA, porém, utilizando três diferentes temperaturas de solubilização (885, 825 e 800°C). Na sequência, as amostras foram envelhecidas às temperaturas de 450 a 600°C por períodos de tempo de envelhecimento entre 1 h e 16 h.

A figura 2.11 mostra microestruturas obtidas após tratamentos térmicos STA com etapa de solubilização realizada às temperaturas de 825 e 800°C. Os resultados obtidos indicam que na microestrutura da amostra submetida à temperatura de 825°C (figura 2.10.a), a fração volumétrica da fase  $\alpha$  primária é menor que a fração da amostra solubilizada em 800°C (figura 2.10.b), o que resulta em resistência mecânica máxima de 1076 MPa para as amostras submetidas à temperatura maior e 1600 MPa, para a temperatura menor. A amostra tratada à temperatura de 800°C resultou em alongamento de 0% (Shashi, 2015).

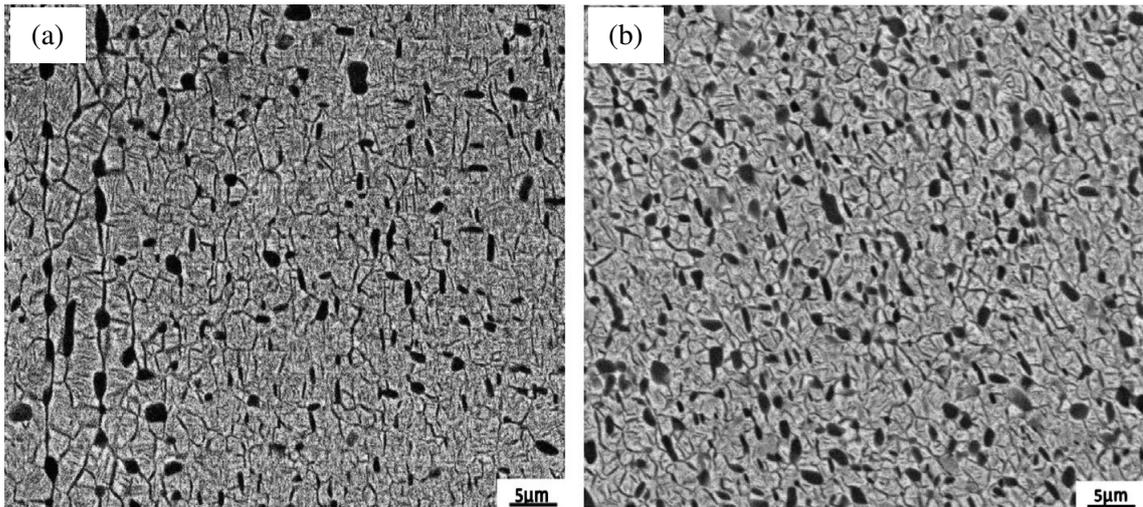


Figura 2.11. Microestruturas de amostras da liga Ti-5553 após tratamento STA, com solubilização à temperatura de (a) 825°C e (b) 800°C. O envelhecimento foi realizado à temperatura de 650°C (Shashi, 2015).

Em recente estudo, Zheng e coautores realizaram estudo para verificar o papel da fase  $\omega$  na precipitação de fase  $\alpha$  super-refinada na liga Ti-5553 (Zheng, 2016<sup>a</sup>). As amostras foram submetidas inicialmente a tratamento térmico em 350°C e em seguida, tal temperatura foi elevada para 600°C. O estudo envolveu a aplicação de duas rotas de tratamento térmico distintas. Na primeira rota, empregou-se taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 350°C. Em seguida, tal amostra teve sua temperatura rapidamente elevada para 600°C, onde a mesma foi mantida por diversos períodos de tempo. Na segunda rota, a amostra foi mantida na temperatura 350°C por diversos períodos de tempo antes que a mesma fosse aquecida até 600°C.

De acordo com os resultados apresentados, na primeira rota, toda fase  $\omega$  isotérmica, que foi gerada a partir da fase  $\omega$  atérmica, transformou-se novamente em fase  $\beta$ , porém, apresentando variações composicionais, que permitem a precipitação de fase  $\alpha$  por meio de decomposição pseudo-espinodal. Esses resultados são coerentes com aqueles obtidos por Nag em 2012. Já na segunda rota de processamento, as amostras foram mantidas à temperatura de 350°C por períodos de 90 e 180 min. Observou-se nesse caso que a fase  $\omega$  isotérmica transforma-se em pequenos precipitados de fase  $\alpha$  e este determina o quão fino será a microestrutura final após o patamar de 600 °C.

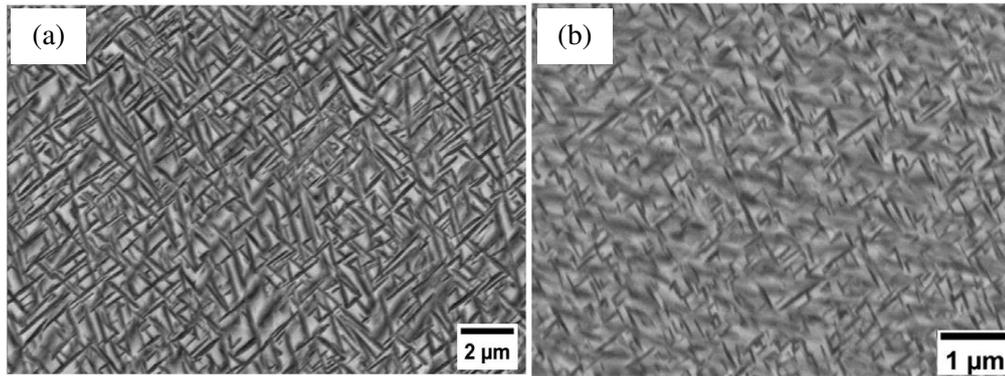


Figura 2.12. Microestrutura da liga Ti-5553 após tratamento térmico utilizando recozimento de (a) 0 minuto e (b) 3 horas em 350°C com taxa de aquecimento de 5°C/min (Zheng, 2016<sup>a</sup>).

Zheng e coautores concluíram que a fase  $\omega$  pode interferir de forma indireta na formação de fase  $\alpha$ . Ao sofrer tratamento isotérmico em temperaturas intermediárias (350°C), a fase  $\alpha$ , assistida pela fase  $\omega$  isotérmica, se forma de maneira bem distribuída e super refinada. Ao se aquecer rapidamente até 600°C, a fase  $\alpha$  transforma-se novamente em fase  $\beta$ , porém deixando algumas regiões com composição pobre em solutos. Com a continuidade do envelhecimento, essas regiões pobres em soluto permitem a precipitação da fase  $\alpha$ . Dessa forma, a fase  $\omega$  não atua de forma direta na formação de fase  $\alpha$  (Zheng, 2016<sup>a</sup>).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste trabalho é aplicar diferentes tratamentos térmicos à liga Ti-5553 e também, a outra liga modificada pela substituição do V por Nb e verificar a precipitação da fase  $\alpha$  na matriz de fase  $\beta$ . O desenvolvimento experimental do mesmo pode ser representado pelo fluxograma da figura 3.1.

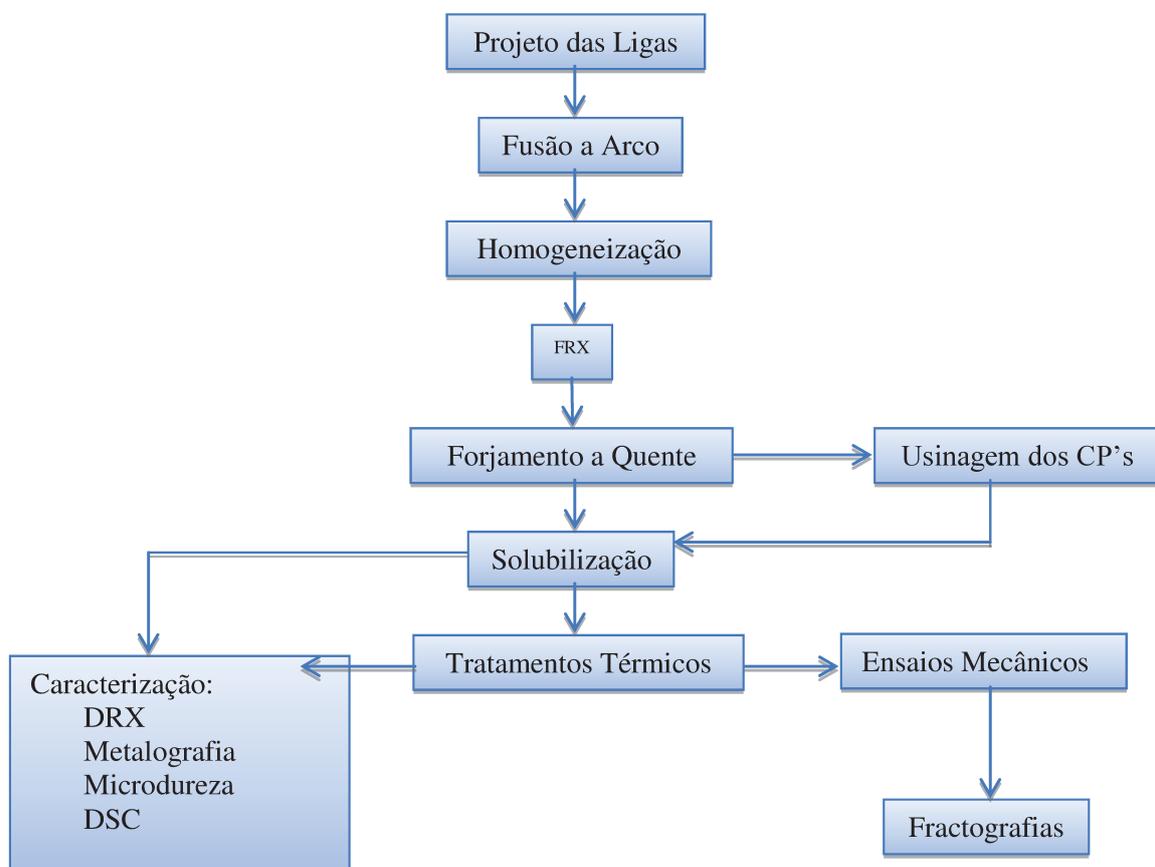


Figura 3.1. Fluxograma representando as etapas realizadas no trabalho.

#### 3.1. Descrição das ligas processadas

As ligas processadas neste trabalho envolvem duas composições: a liga Ti-5553 e uma modificação dessa liga a partir da substituição do V pelo Nb, denominada neste trabalho como Ti-12Nb. A substituição do V pelo Nb foi definida a partir da equação de Mo equivalente e

também, fundamentada no mapa Bo x Md proposto por Kuroda e coautores (Kuroda, 1998). Os valores de Bo, Md, razão elétron/átomo e Mo equivalente das ligas estudadas são apresentados na tabela 3.1.

A adição de Nb em substituição ao V se justifica por resultados recentemente obtidos de que possibilita uma cinética de precipitação de fase  $\alpha$  mais lenta, ou seja, aumenta a temperabilidade da liga enquanto que a temperatura  $\beta$  *transus* é reduzida (Campo, 2016), possibilitando controle maior da morfologia e da quantidade de fase  $\alpha$ , fator de grande importância na manipulação de propriedades mecânicas. Além disso, é importante considerar que o Brasil é o maior produtor mundial de Nb e o preço deste metal é inferior ao do vanádio, contribuindo para a diminuição do valor de produtos finais.

Tabela 3.1. Parâmetros eletrônicos das ligas projetadas e estudadas

<b>Liga</b>	<b>Bo</b>	<b>Md</b>	<b>e/a</b>	<b>Mo eq</b>
<b>Ti-5553</b>	2,76	2,35	4,08	13,35
<b>Ti-12Nb</b>	2,78	2,38	4,10	13,36

Após o projeto das ligas, a matéria prima utilizada na preparação dos lingotes foi separada e decapada em ácido para retirada de possíveis oxidações presente nos materiais. A solução de decapagem utilizada para o titânio, vanádio e cromo é composta de HNO<sub>3</sub> e HF na proporção de 3:1. Para o nióbio foi utilizada solução composta de HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O na proporção de 2:2:2:1. Para os demais elementos (Al, Mo e Cr) não foi necessário realizar decapagem química pois a matéria prima não se encontrava oxidada.

Devidamente limpos, os materiais foram pesados em balança analítica de precisão, de modo a obter lingotes de 50 gramas.

### 3.2. Fusão a Arco

A fusão dos elementos foi realizada em forno a arco voltaico com atmosfera controlada, sob pressão de argônio abaixo da atmosférica, utilizando eletrodo de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. A figura 3.2 mostra detalhes do forno utilizado.

A abertura do arco voltaico foi feita usando fonte de rádio frequência, permitindo que não houvesse contato entre a amostra e o eletrodo, de modo que não ocorresse a transferência de tungstênio ao lingote.

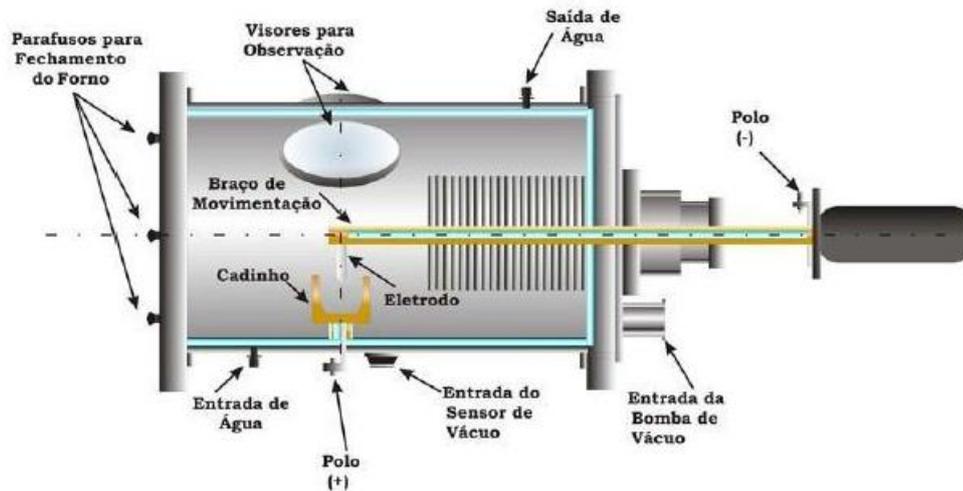


Figura 3.2. Desenho esquemático do forno de fusão a arco utilizado nos trabalhos de fundição dos lingotes.

O procedimento foi iniciado pela limpeza da câmara do forno e do cadinho com lixa fina e álcool etílico. Posteriormente, a deposição dos elementos foi feita seguindo a ordem de ponto de fusão, sendo os de menor ponto de fusão como o alumínio, alocados sob os que possuem maior ponto de fusão. Na sequência, foi realizado o procedimento de vácuo da câmara do forno, no qual a cada 10 min foi realizada uma purga com injeção de gás argônio. Este procedimento foi realizado três vezes para garantir atmosfera inerte. O processo de fusão do lingote foi realizado diversas vezes (10 vezes), objetivando que todos os elementos fossem fundidos.

Após a fusão, os lingotes foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização. O tratamento foi realizado encapsulando-se os lingotes em tubos de quartzo com atmosfera controlada e, posteriormente, levados a forno mufla resistivo com controle eletrônico de temperatura e mantido a 1.000 °C durante 12 horas, seguido de resfriamento ao forno. Tal tratamento tem a função de homogeneizar a microestrutura dos lingotes, eliminando a heterogeneidade da estrutura de fusão.

Os lingotes foram submetidos à análise por espectroscopia de fluorescência de raios-X, realizadas em equipamento Shimadzu EDX-7000, objetivando confirmar a composição química das amostras.

### 3.3. Conformação Mecânica

Após a homogeneização, os lingotes passaram por processo de forjamento rotativo “swaging” em alta temperatura, com o objetivo de “quebrar” a microestrutura e obter geometria para confecção de corpos de prova. A forja utilizada foi do tipo rotativa da marca FENN, modelo 3F-4, vista na figura 3.3. O processo foi iniciado com os lingotes aquecidos em forno mufla, em temperatura acima da temperatura  $\beta$  *transus*, no caso a 1.000 °C e o forjamento realizado em temperaturas entre 900 e 950 °C seguido por resfriamento ao ar. Foram obtidas barras cilíndricas com 8 mm de diâmetro, que posteriormente foram cortadas em pequenos discos de aproximadamente 3 mm de espessura para tratamentos térmicos futuros.



Figura 3.3. Forja rotativa marca FENN, modelo 3F-4 utilizada no forjamento em alta temperatura dos lingotes.

### 3.4 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos utilizados neste trabalho foram desenvolvidos com a finalidade de manipular a morfologia e precipitação de fase  $\alpha$  na liga Ti-5553 e na sua versão modificada, interferindo de maneira significativa nas propriedades mecânicas, como aumento de dureza e resistência à tração aos resultados obtidos em tratamentos térmicos observados na literatura.

Antes de serem submetidas a tratamentos térmicos, todas as amostras passaram por tratamento de solubilização, sendo aquecidas até a temperatura de 900°C em forno resistivo com controle eletrônico de temperatura e atmosfera controlada de argônio. Em seguida, resfriadas rapidamente em água, de modo a obter somente fase  $\beta$  em sua microestrutura.

Todos os tratamentos térmicos foram realizados no mesmo equipamento, constituído por tubo de quartzo envolvido por resistência elétrica e isolado termicamente por manta cerâmica. O conjunto conta ainda com sistema de injeção de argônio e bomba de vácuo para a imposição de atmosfera inerte.

#### Tratamentos de Pré-Envelhecimento

O tratamento térmico de pré-envelhecimento consiste em manter a amostra próxima à temperatura de formação de fase  $\omega$  isotérmica, que de acordo com a literatura, está entre 100°C ( $\omega$  início) e 350°C ( $\omega$  final) (NAG, 2009). No presente trabalho, foram utilizadas as temperaturas de 250, 300 e 350°C, com manutenção em 1, 3 e 8 horas para cada temperatura com o objetivo de determinar por meio de medidas de dureza em que condição ocorre a maior formação de fase  $\omega$ . Em seguida, as mesmas amostras foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento em temperatura de 600°C e manutenção por duas horas. Nesse patamar de tratamento, o forno já se encontrava à temperatura de envelhecimento, obtendo-se assim a maior taxa de aquecimento possível para as amostras. Os detalhes dos tratamentos são mostrados na figura 3.4.

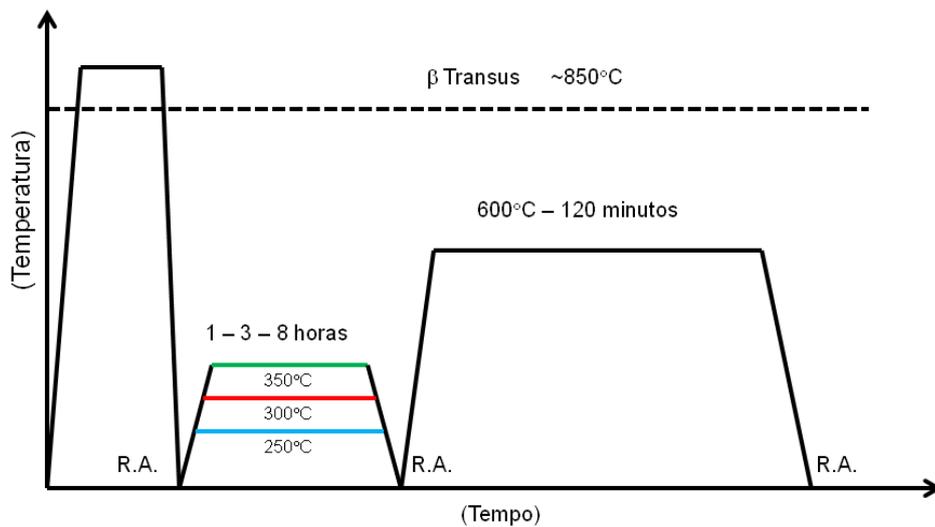


Figura 3.4. Diagrama esquemático das rotas de tratamentos térmicos utilizados no pré-envelhecimento e envelhecimento.

### Envelhecimento com Taxa de Aquecimento Controlada

Objetivando avaliar a influência da taxa de aquecimento até o patamar de envelhecimento na microestrutura e em propriedades mecânicas, amostras das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento (0,5°C/min, 1°C/min, 3°C/min e 6°C/min), manutenção na temperatura de envelhecimento por duas horas e em seguida, resfriadas em água, conforme ilustra o diagrama da figura 3.5.

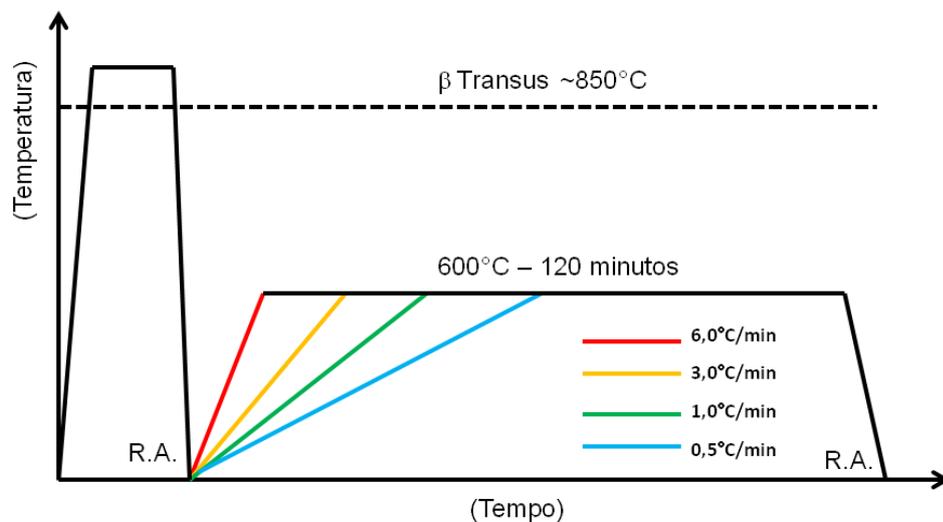


Figura 3.5. Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos com diferentes taxas de aquecimentos.

### 3.5. Caracterização das amostras

As técnicas utilizadas na caracterização das amostras envolvem análises por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X, análise térmica por calorimetria exploratória de varredura (DSC) e microdureza Vickers.

#### Análise microestrutural

Após tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em baquelite condutora e passaram por processo de preparação metalográfica seguindo norma ASTM E3 (2001) para análises microestruturais. Tal processo constitui-se de lixamento em lixas d'água com granulometria de 220, 400, 600, 800 e 1500. Entre cada etapa de lixamento, as amostras eram levadas a banho de ultrassom para a retirada de partículas geradas no lixamento. O polimento foi realizado em politriz automática com solução de polimento composta por 90% de sílica coloidal (OPS) e 10% de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

O ataque químico utilizado na revelação da microestrutura de grãos envolveu reagente Kroll ( $6 HNO_3 + 3 HF + 91 H_2O$  % em volume). A microscopia óptica foi realizada por meio de microscópio Olympus BX60M com câmera digital Evolution LC Collor e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio de Microscópio Zeiss EVO.

Foram realizadas análises via microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras após o resfriamento em água.

Análises por TEM foram realizadas em dois equipamentos distintos. O primeiro, localizado no CEMAS-OSU (EUA) foi um microscópio FEI/Philips CM-200T. O segundo, instalado no LNNano-CNPem (Campinas, BR) foi um JEOL 2100 MSC. Ambos são equipados com cátodo LaB6 (200kV), porta amostras double-tilt e detector de EDS.

As amostras analisadas foram obtidas a partir de lâminas com espessura inicial entre 300-400  $\mu m$  obtidas por eletro-erosão. Cada lâmina foi lixada até a espessura de aproximadamente 130  $\mu m$  e em seguida, com o auxílio de uma serra copo e suspensão de carboneto de boro, foi extraído um pequeno disco com diâmetro de 3 mm. Posteriormente, o disco obtido teve sua superfície lixada até atingir espessura de 80  $\mu m$ , polido com pasta de diamante de 3  $\mu m$  e solução de sílica coloidal com 5% do volume de alumina em pó. Uma das faces desta pequena amostra foi submetida a uma técnica de desbaste denominada "dimpling", que resulta em uma calota no centro da amostra cuja espessura mínima é de aproximadamente 5  $\mu m$ . Finalmente, foi utilizado feixe de íons de argônio (íon milling) para

remover o material da região central até obter-se um pequeno furo e uma área muito fina, com espessuras entre 20 e 100 nm (Salvador, 2014).

### Difração de Raios-X

Em adição às técnicas mencionadas anteriormente, a difração de raios-X permitiu estudar os arranjos atômicos das amostras.

Assim como demonstrado no esquema da figura 3.6, o feixe de raios-X incidente na amostra interage com os átomos da mesma, é difratado e detectado por um detector convenientemente posicionado. Dependendo do ângulo de incidência ( $\theta$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ) e da distância entre os planos ( $D_{hkl}$ ) da família  $\{hkl\}$ , poderá ocorrer ou não interferência construtiva. De acordo com a lei de Bragg, esta interferência ocorrerá quando:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Eq. 3.1}$$

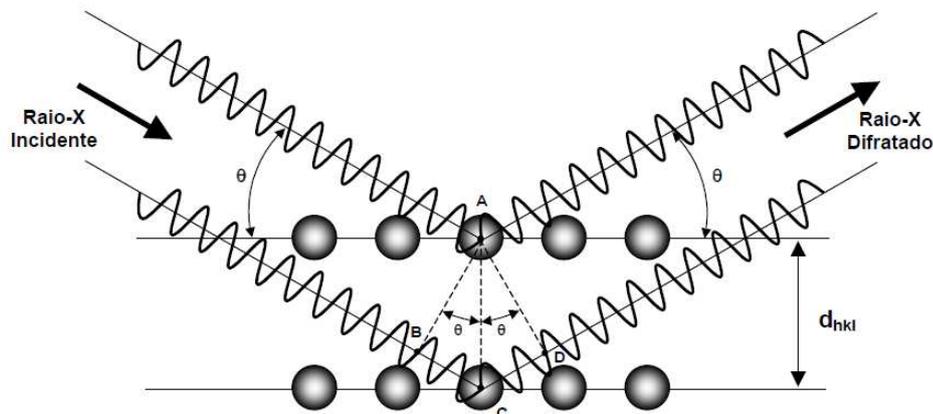


Figura 3.6. Desenho esquemático da Difração de Raios X e Lei de Bragg

Com o auxílio do banco de dados cristalográficos do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), é possível determinar a natureza de tal pico, o que está associado à estrutura cristalina do material, permitindo identificá-la. As análises foram realizadas em difratômetro da marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PixCel ultra rápido (figura 3.7), equipado com tubos de raios-X com alvo de cobre -  $K\alpha$  e filtro de níquel. O tubo de cobre resulta em radiação com comprimento de onda de  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . O equipamento foi operado com tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, varredura angular de  $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$ .



Figura 3.7. Detector de Raios X ultra rápido - PixCel

### **Análise de calorimetria exploratória de varredura (DSC)**

Temperaturas de transformações de fase foram determinadas usando equipamento de análise térmica Netzsch STA409. O equipamento foi operado no modo DSC (Calorimetria exploratória de varredura). As análises foram realizadas com fluxo constante de argônio, em cadinho de alumina e taxa de aquecimento e resfriamento de 10 e 30 °C/min.

### **Microdureza Vickers**

As medidas de dureza foram realizadas em equipamento Buehler 2100 equipado com microscópio óptico que permite a medição direta das indentações. O penetrador é piramidal de base quadrada com ângulo entre as faces de 136°. Foram realizadas 10 indentações em regiões aleatórias de cada amostra com carga de 500 gf aplicada por 15 segundos. Os resultados são dados em função da média das diagonais impressas na amostra (d) e da carga aplicada (P), conforme a equação 3.2.

$$HV = \frac{1,854 P}{d^2}$$

Eq. 3.2

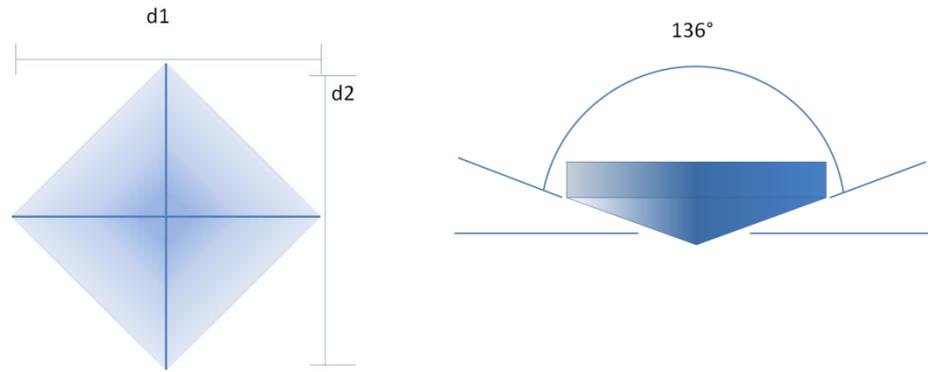


Figura 3.8. Desenho esquemático de uma indentação de dureza Vickers e a ponta do indentador.

### 3.6. Ensaios de Tração e Compressão

Para a confecção de corpos de prova de tração, outro lote de lingotes foi preparado da mesma maneira como os descritos anteriormente até a etapa de forjamento rotativo em alta temperatura. Após forjamento, as amostras foram usinadas em torno convencional para a confecção dos corpos de prova de tração e compressão, seguindo dimensões da norma ASTM E8M (2004). Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaios MTS 810 com capacidade de 100 kN, utilizando como velocidade de ensaio a taxa de deformação de 2mm/min.

Após os ensaios, as superfícies de fratura foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO com sinal de elétrons retroespalhados.

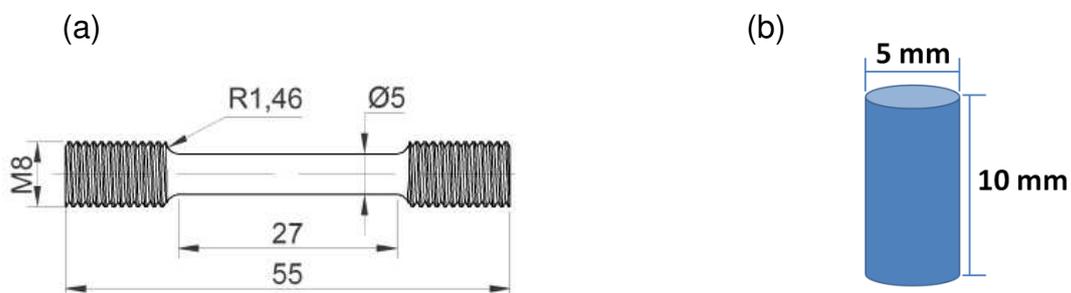


Figura 3.9. Desenhos dos corpos de prova de (a) tração e (b) compressão com dimensões utilizadas no trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os primeiros resultados aqui apresentados referem-se à análises da composição química e também, à avaliação da microestrutura das ligas estudadas em relação à imposição de condições extremas de tratamento térmico. Na sequência, avalia-se o efeito da imposição de taxas diferenciadas de aquecimento durante tratamentos térmicos e, finalmente, o efeito da imposição de tratamentos térmicos de pré-envelhecimento em etapa anterior ao envelhecimento. A tabela 4.1 apresenta a composição química das amostras preparadas obtida por meio da técnica de fluorescência de raios-X. Os resultados mostram que todos os elementos de liga estão dentro dos padrões aceitáveis e previstos de composição. Os teores de elementos intersticiais O e N analisados estão dentro dos valores máximos permitidos pela norma ASTM B977-13 para ligas de titânio utilizadas estruturalmente. Em observação ao elemento alumínio, esse foi quantificado em menor teor devido ao seu baixo peso atômico, impossibilitando medidas exatas a partir da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X. Visando avaliar essa técnica, também foram realizadas análises em um lingote da liga comercial Ti-5553 que apresentou composição química semelhante às obtidas via FRX.

Tabela 4.1. Análise de composição química através de técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X.

Liga	Elementos (% em peso)								
	Ti	Al	V	Mo	Cr	Fe	Nb	O	N
Ti-5553		4,1 ± 0,3	5,3 ± 0,2	4,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-	0,2 ± 0,008	0,008
Ti-12Nb	Balanço	4,3 ± 0,1	-	5,4 ± 0,2	2,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	11,8 ± 0,5	0,21 ± 0,01	0,008
Ti-5553 Comercial		4,2 ± 0,2	5,4 ± 0,1	5,3 ± 0,1	2,8 ± 0,3	0,3 ± 0,2	-	-	-

### 4.1. Caracterização Inicial das Amostras

Nesta primeira etapa do trabalho, foram realizados tratamentos térmicos de solubilização com resfriamento em água e ao forno, de modo a investigar a microestrutura das amostras em condições fora do equilíbrio (metaestável) e em equilíbrio.

### Resfriamento Rápido em Água

O mesmo conjunto de parâmetros de tratamento de solubilização foi aplicado para as duas composições das ligas estudadas neste trabalho. Esta também foi a condição inicial para todos os outros tratamentos térmicos de envelhecimento realizados no decorrer do trabalho.

As imagens da figura 4.1 mostram as microestruturas das amostras estudadas após o tratamento de solubilização realizado em 900°C por 60 minutos e resfriamento em água (R. A.). É possível constatar juntamente com os difratogramas de raios-X da figura 4.2 que somente a fase  $\beta$  foi mantida após o tratamento de solubilização, o que indica que tal tratamento foi eficiente para reter apenas esta fase.

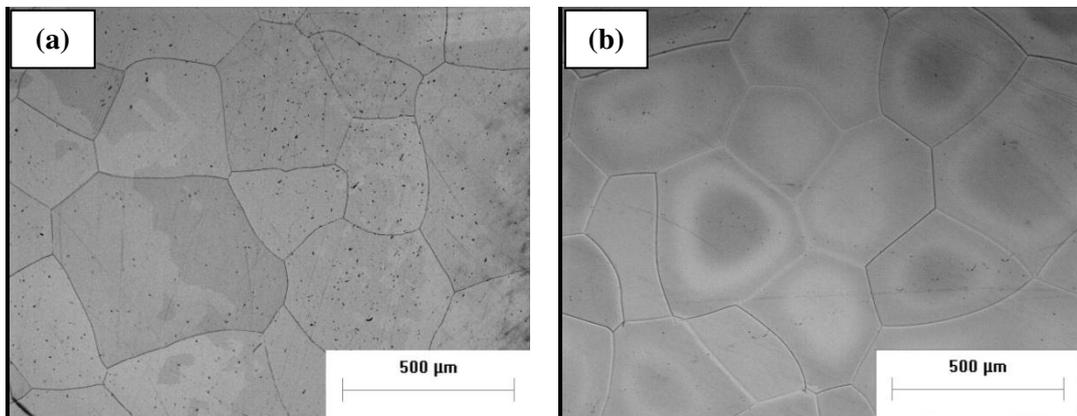


Figura 4.1. Micrografias obtidas em microscópio óptico das amostras após tratamento térmico de solubilização: (a) Ti-5553; (b) Ti-12Nb.

Os valores de dureza obtidos após o tratamento térmico de solubilização são mostrados na tabela 4.2. Os resultados de dureza são semelhantes aos reportados na literatura por Campo e coautores (2016) após tratamento de solubilização aplicado às ligas Ti-5553 e Ti-12Nb. Nota-se que a liga Ti-5553 apresentou resultado levemente superior em comparação à liga Ti-12Nb.

Tabela 4.2. Dureza Vickers das amostras após tratamento térmico de solubilização.

Liga	Dureza (HV)
Ti-5553	317 ± 9
Ti-12Nb	302 ± 20

Por se tratar de uma fase com pequenas dimensões, a fase  $\omega$  atérmica não foi encontrada nas análises por difração de raios-X. Assim, com propósito de encontrar evidências de tal fase após resfriamento rápido, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão das amostras das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb. As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão são de grande importância nos estudos de fases e suas transformações em ligas de titânio. Por essa técnica é possível, por exemplo, determinar a existência de fase  $\omega$ , que é facilmente detectada por meio de *spots* de difração localizados a  $1/3$  e  $2/3$  da direção  $[112]$  de  $\beta$ , os quais estão relacionados ao colapso de dois planos de fase  $\beta$  para a formação de um plano de fase  $\omega$  (Salvador, 2014).

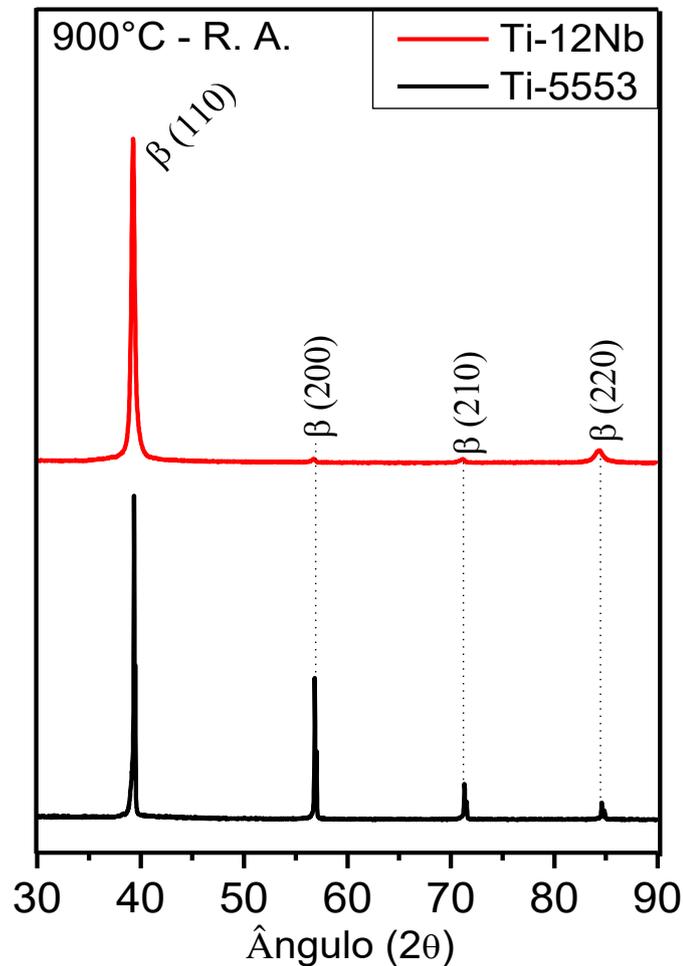


Figura 4.2. Difrátogramas de raios-X das amostras após tratamento térmico de solubilização.

Os resultados apresentados na figura 4.3 mostram que a fase  $\omega$  atérmica está presente nas ligas após resfriamento rápido, o que pode ser constatado claramente por meio dos *spots* de difração nas posições  $1/3$  e  $2/3$  entre os planos  $(002)_\beta$  e  $(1\bar{1}0)_\beta$  na direção  $[011]_\beta$  de fase  $\beta$  (4.3b e 4.3d). Nas micrografias (a) e (c) é possível notar as partículas de fase  $\omega$  (pontos claros), sendo estes em maior quantidade na liga Ti-5553, o que confere a mesma a maior dureza entre as duas ligas.

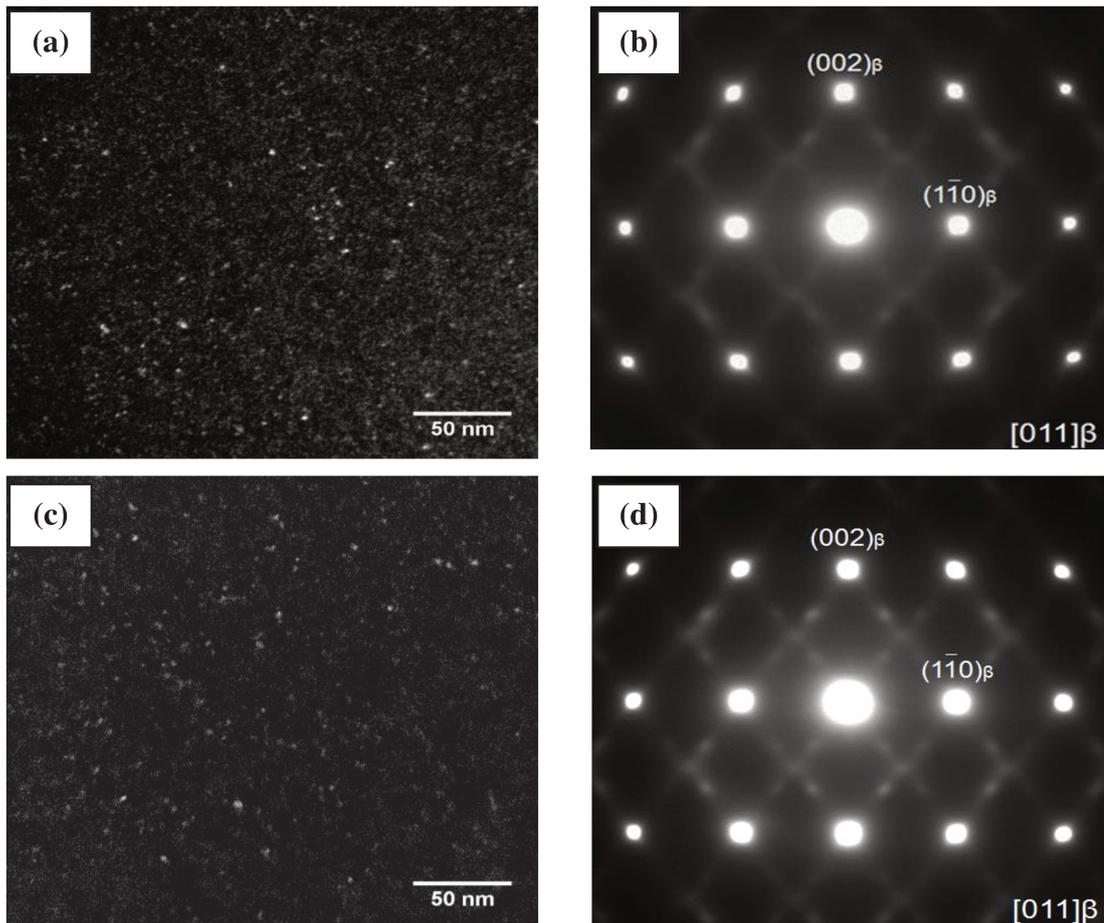


Figura 4.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras Ti-5553 (a, b) e Ti-12Nb (c, d).

### Resfriamento ao Forno

De forma a analisar as características microestruturais em condições de equilíbrio, amostras das composições estudadas foram também submetidas a tratamento térmico de solubilização seguido de resfriamento ao forno (R.F.), uma vez que quando é imposta taxa de resfriamento muito lenta é possível obter a formação de fases estáveis.

As imagens da figura 4.4 mostram resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras resfriadas ao forno. Pode-se notar a existência de várias agulhas de

tonalidade escura, as quais se referem à fase  $\alpha$  em uma matriz de fase  $\beta$  (coloração clara). Essa informação pode ser confirmada por meio de análise de difração de raios-X apresentada na figura 4.5. Os picos de fase  $\beta$  podem ser observados nas mesmas posições angulares de difração das amostras resfriadas em água. Os outros picos que se distinguem são referentes à fase  $\alpha$ . Como esperado, os valores de dureza apresentados na tabela 4.4 exibem valores superiores aos das amostras submetidas ao resfriamento em água, pois a precipitação de fase  $\alpha$  no estado de equilíbrio favorece o endurecimento do material. Tais valores são exibidos na tabela 4.3. A pequena diferença de dureza entre as duas ligas pode ser compreendida pela morfologia de agulhas de fase  $\alpha$ , que são ligeiramente mais finas na liga contendo 12% de Nb.

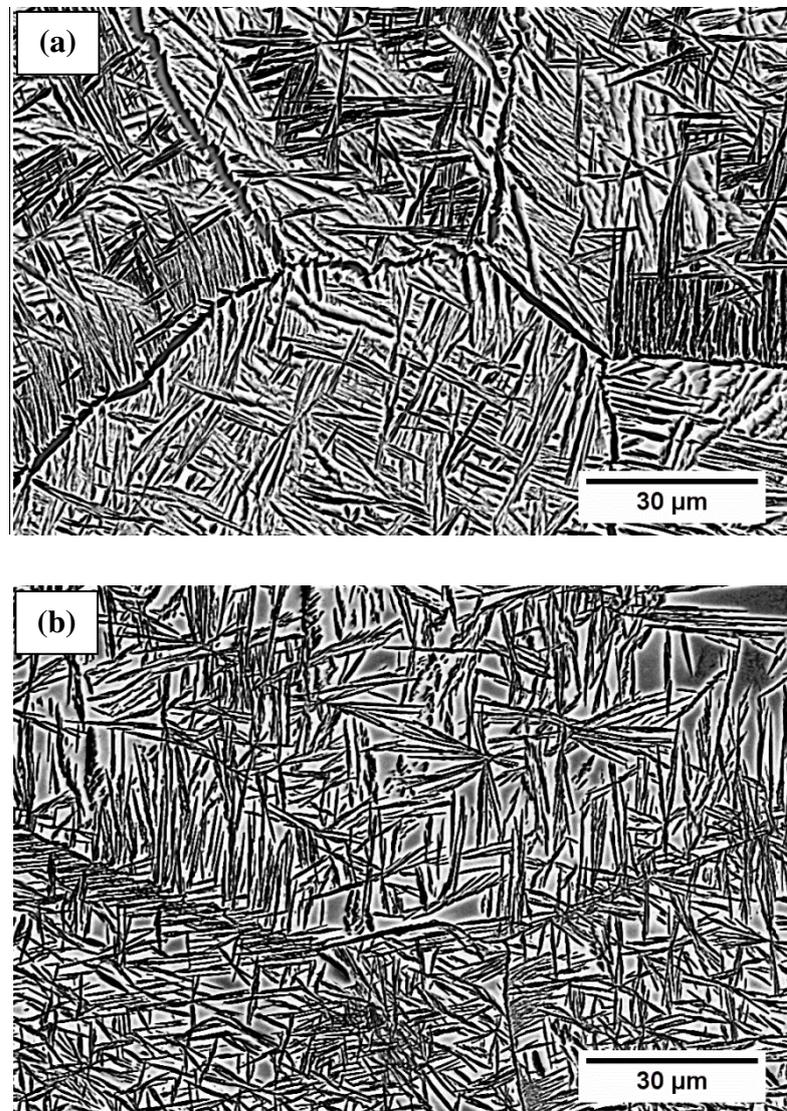


Figura 4.4. Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras após tratamento térmico de homogeneização seguido de resfriamento ao forno. (a) Ti-5553; (b) Ti-12Nb.

Com a finalidade de estimar a porcentagem em área de fase  $\alpha$  em meio à fase  $\beta$  após o resfriamento em forno, as microestruturas foram avaliadas por meio do software livre ImageJ e os respectivos resultados são mostrados na tabela 4.4. Foram utilizadas em tais análises cerca de dez micrografias obtidas em diferentes regiões da amostra sob diversas magnificações. Nota-se que os valores qualitativos referentes à porcentagem em área de fase  $\alpha$  nas ligas estudadas são muito próximos, sendo de 53 % para a liga Ti-5553 e 49 % para a liga com adição de Nb em substituição ao V. Baseando-se nos resultados obtidos, novos experimentos foram planejados visando investigar a precipitação da fase  $\alpha$  em matriz da fase  $\beta$ . Nesses experimentos, as amostras foram inicialmente solubilizadas e na sequência, envelhecidas via tratamento térmico em diferentes condições.

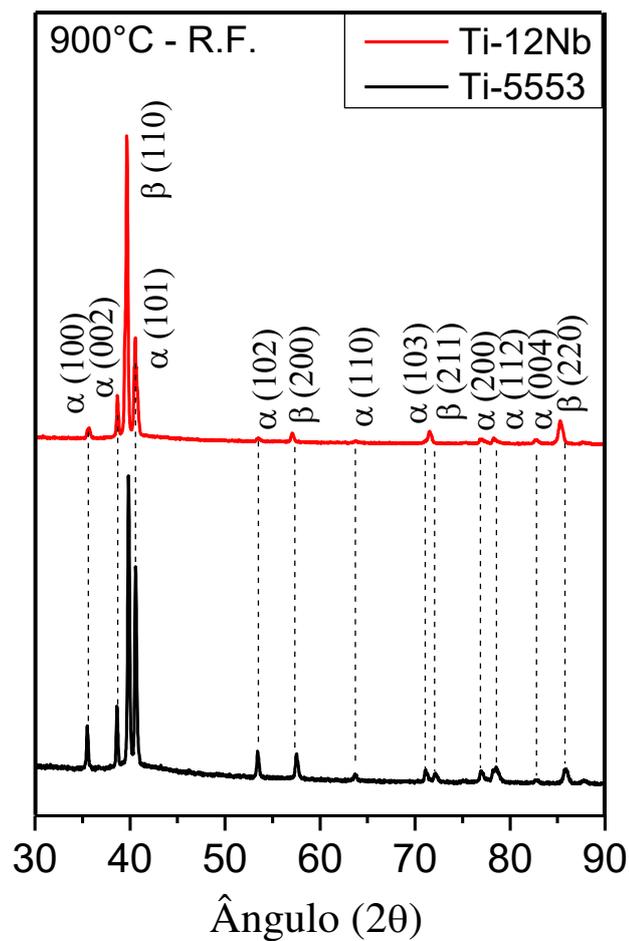


Figura 4.5. Difratomogramas de raios-X das amostras após tratamento térmico de homogeneização seguido de resfriamento ao forno.

Tabela 4.3. Dureza Vickers de amostras após tratamento térmico de homogeneização seguido de resfriamento ao forno.

Liga	Dureza (HV)
Ti-5553	382 ± 10
Ti-12Nb	423 ± 17

Tabela 4.4. Comparação entre a porcentagem de fase  $\alpha$  em meio à fase  $\beta$ .

Liga	% de área
Ti-5553	53,9 ± 1,2
Ti-12Nb	49,7 ± 0,5

#### 4.2. Influência da taxa de aquecimento dos tratamentos térmicos na precipitação de fase $\alpha$

A aplicação de diferentes taxas de aquecimento até a temperatura de tratamento térmico de envelhecimento permite discutir a cinética de transformações de fases que ocorrem na liga Ti-5553 e Ti-12Nb, principalmente na decomposição de fase  $\omega$  e na precipitação de fase  $\alpha$ , como estudado por Zheng em seu trabalho de doutorado (Zheng, 2013).

##### Liga Ti-5553

Após tratamento térmico de envelhecimento a 600 °C por 120 minutos, com variação da taxa de aquecimento e resfriamento em água é possível observar nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 4.6), grande diferença no tamanho das agulhas de fase  $\alpha$ , que são de menores dimensões para a taxa de aquecimento de 0,5 °C/min (figura 4.6a) e maiores para a taxa de aquecimento mais alta de 6,0 °C/min (figuras 4.6f e 4.6g). Resultados de difração de raios-X exibidos na figura 4.7 comprovam a existência de somente as fases  $\beta$  e  $\alpha$  em todas as taxas de aquecimento utilizadas, sem evidência de fases martensíticas ( $\alpha'$  e  $\alpha''$ ) e fase  $\omega$ .

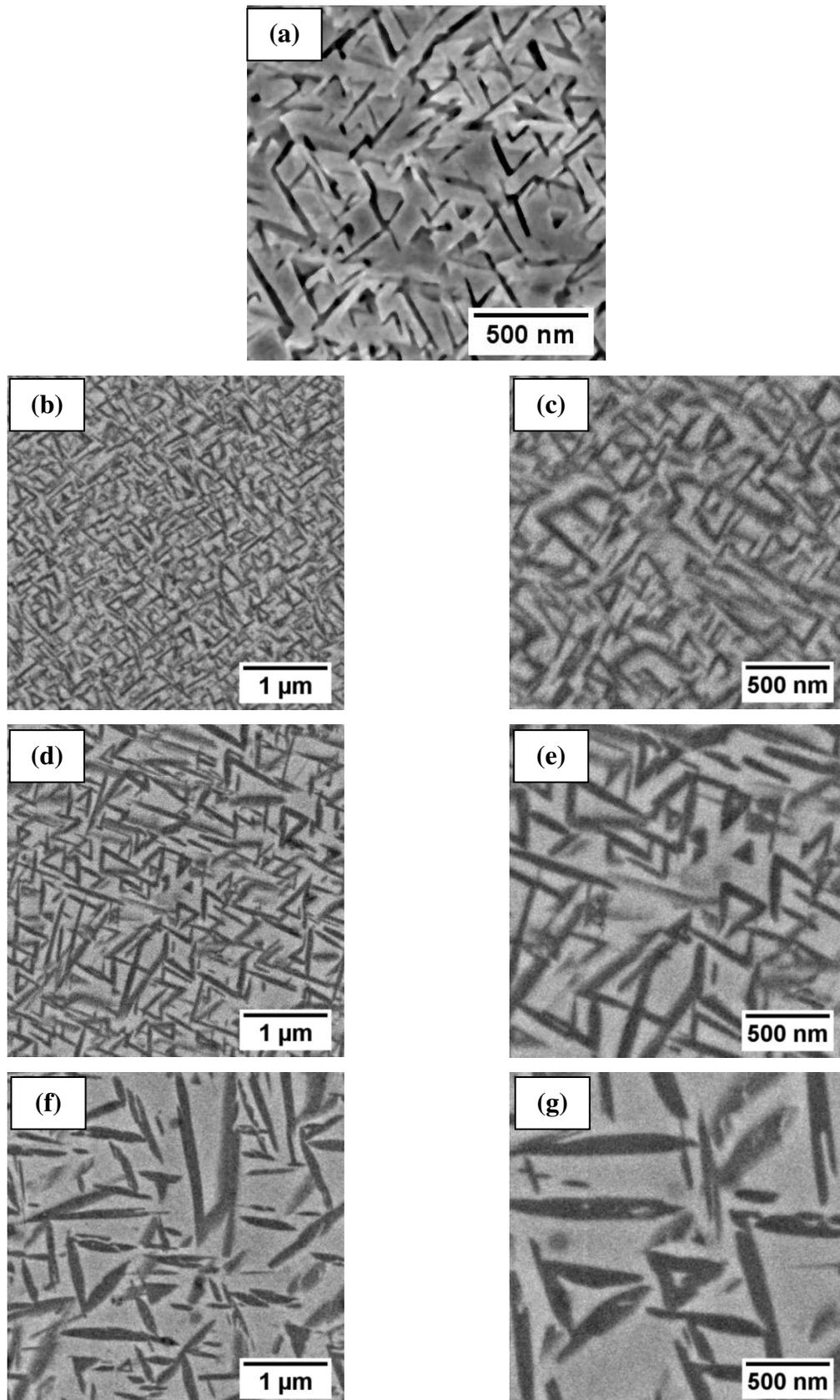


Figura 4.6. Microestruturas da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C utilizando as taxas de aquecimento. (a) 0,5; (b) (c) 1,0; (d) (e) 3,0 e (f) (g) 6,0 °C/min.

A diferença de tamanho das agulhas de fase  $\alpha$  refletiu de maneira significativa nos resultados de dureza das amostras. A tabela 4.5 mostra os resultados de dureza Vickers após estes envelhecimentos, enquanto a figura 4.8 ilustra os valores de dureza em função das taxas de aquecimento até a temperatura de envelhecimento. Observa-se que ao se utilizar menores taxas de aquecimento no tratamento térmico, maiores valores de dureza são obtidos, como as taxas menores (0,5 e 1,0 °C/min) que resultou em valores de dureza acima de 500 HV. Do mesmo modo, para maiores taxas de aquecimento (3,0 e 6,0°C/min), menores valores de dureza foram obtidos em comparação às menores taxas. Tais valores estão associados à morfologia e também, à distribuição de fase  $\alpha$ , a qual se apresenta de maneira mais refinada para as menores taxas de aquecimento favorecendo o aumento de dureza. Para as taxas maiores, a precipitação de fase  $\alpha$  não ocorreu de forma tão refinada como nas taxas mais reduzidas, apresentando menor fração volumétrica e agulhas mais alongadas, o que contribuiu para a diminuição dos valores de dureza. De acordo com Zheng e coautores (2016<sup>b</sup>), a classificação da morfologia de fase  $\alpha$  está associada à quantidade de agulhas por  $\mu\text{m}^2$ . Para uma densidade de agulhas semelhante aos tratamentos de isoterma direta (*step-quenched*) realizados em trabalhos anteriores (2012), Zheng e colaboradores classificaram como precipitação refinada a média de 3 agulhas /  $\mu\text{m}^2$ , enquanto que para quantidades maiores (27 agulhas /  $\mu\text{m}^2$ ) denominaram de “mais refinada” e finalmente, para maior densidade (32 agulhas /  $\mu\text{m}^2$ ) foi denominada de “super-refinada” (Zheng, 2016<sup>b</sup>).

Tabela 4.5. Dureza Vickers após tratamento térmico com variação das taxas de aquecimento para a liga Ti-5553.

<b>Taxa de Aquecimento</b>	<b>Dureza (HV)</b>
<b>0,5 °C/min</b>	542 ± 19
<b>1,0 °C/min</b>	519 ± 12
<b>3,0 °C/min</b>	492 ± 11
<b>6,0 °C/min</b>	458 ± 9

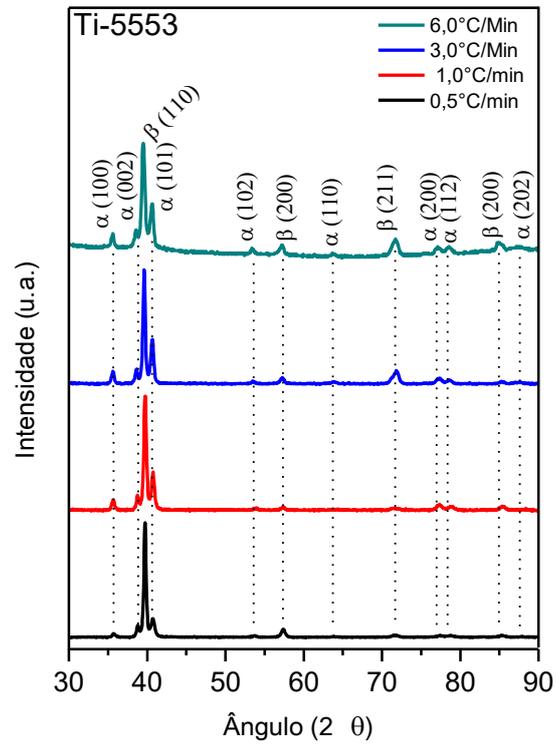


Figura 4.7. Difratoigramas de raios X da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C com variação da taxa de aquecimento

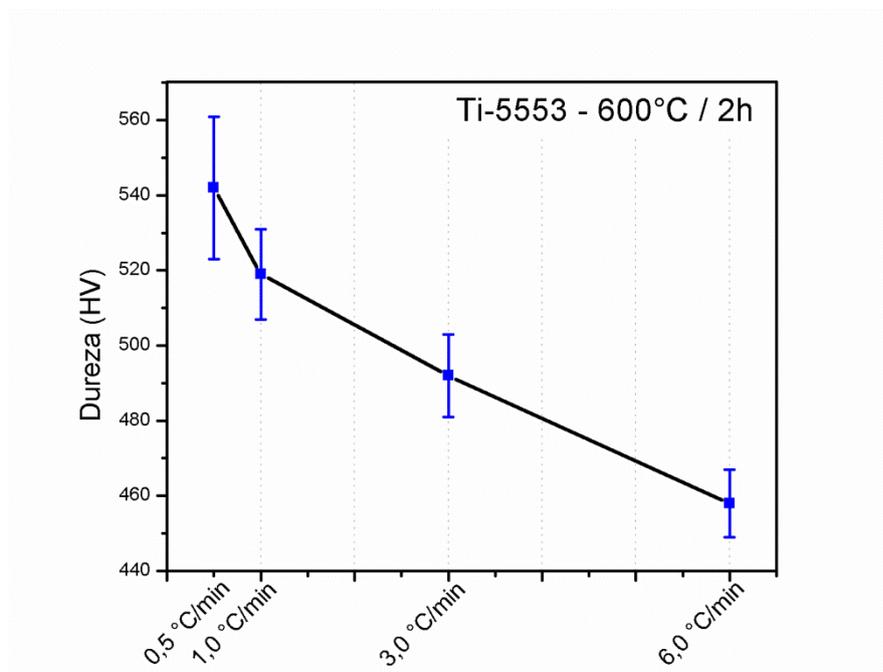


Figura 4.8. Evolução da dureza Vickers da liga Ti-5553 em função da taxa de aquecimento até a temperatura de envelhecimento.

A partir de análise de imagens realizadas usando o software ImageJ, a porcentagem de área ocupada pela fase  $\alpha$  diminui levemente conforme o aumento da taxa, ou seja, maiores taxas favorecem menos sítios de nucleação e, portanto, ocorre maior crescimento das agulhas. Com a finalidade de promover maior exatidão de valores, foram realizadas análises em diversas micrografias obtidas sob diferentes magnificações. A figura 4.9 mostra um exemplo das análises qualitativas realizadas via microscopia obtida por MEV com 100.000x de magnificação para as taxas de aquecimento de 1, 3 e 6 °C/min. A tabela 4.6 demonstra seus respectivos valores de porcentagem de área. A área das imagens analisadas possui em média 11.000  $\mu\text{m}^2$ .

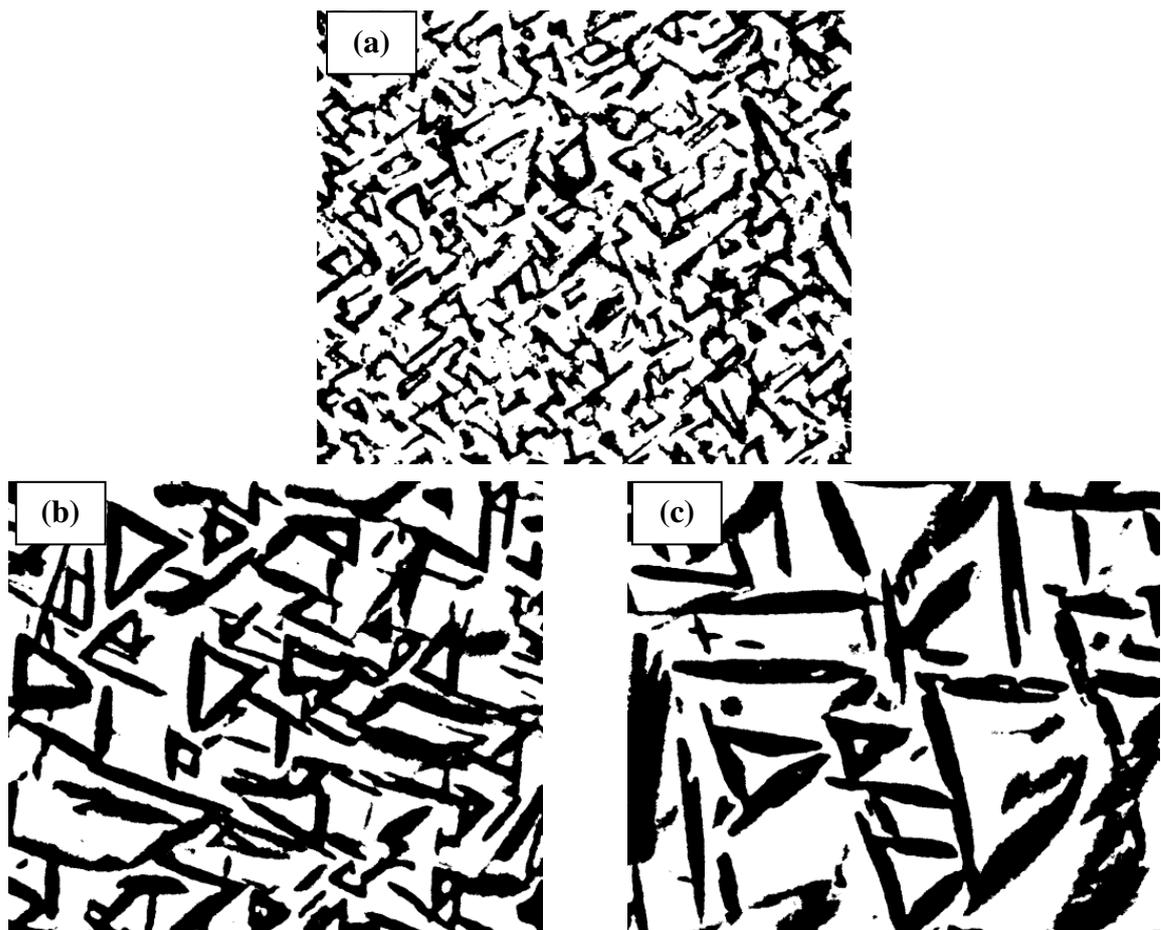


Figura 4.9. Exemplos de imagens utilizadas nas análises de porcentagem de áreas de fase  $\alpha$  (fase escura) após tratamento térmico com diferentes taxas de aquecimento. (a) 1,0 °C/min; (b) 3,0 °C/min e (c) 6,0 °C/min.

Tabela 4.6. Porcentagem de fase  $\alpha$  obtida por análise de imagem.

Ti-5553	Taxa de Aquecimento		
	1,0	3,0	6,0
% de área de fase $\alpha$	48 $\pm$ 3	47 $\pm$ 2	37 $\pm$ 2

### Liga Ti-12Nb

Assim como na liga Ti-5553, os efeitos das taxas de aquecimento na microestrutura e nos valores de dureza causados pela variação das taxas de aquecimento até 600 °C para a liga Ti-12Nb são bem evidentes.

Nas imagens da figura 4.10 obtidas por MEV, é possível observar a diferença no tamanho das agulhas de fase  $\alpha$  com o aumento da taxa de aquecimento, sendo mais perceptível no tratamento realizado com taxa de aquecimento de 6,0 °C/min. Uma micrografia referente à taxa de 0,5 °C/min é exibida em maiores detalhes na figura 4.10a.

Por meio de técnicas de difração de raios X, apenas as fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram detectadas em todos os tratamentos térmicos sem apresentar evidências das fases metaestáveis  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$ . Tais difratogramas são exibidos na figura 4.11.

Devido à diferença entre o tamanho das agulhas de fase  $\alpha$  precipitada na liga Ti-12Nb, os resultados obtidos em teste de dureza apresentados na tabela 4.8 mostram que assim como a liga Ti-5553, há um aumento dos valores para os tratamentos realizados em menores taxas de aquecimento. Para a menor taxa utilizada (0,5 °C/min) foi obtido maior valor de dureza (459 HV) e do mesmo modo, para a taxa de aquecimento maior (6,0 °C/min) houve menor valor de dureza (409 HV). A figura 4.13 ilustra os resultados de dureza em função das taxas de aquecimento empregadas até a temperatura de envelhecimento.

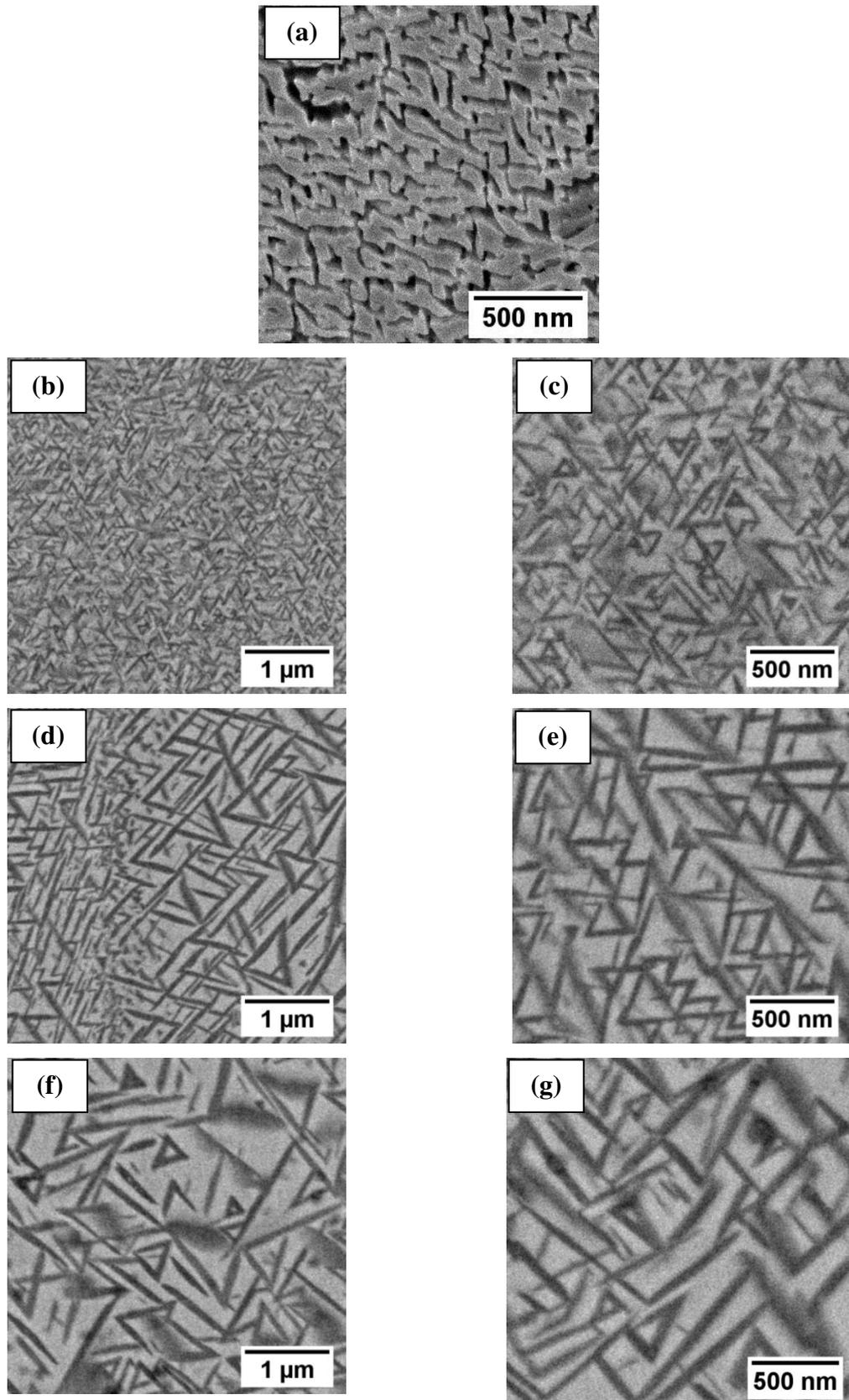


Figura 4.10. Microestruturas da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C utilizando diferentes taxas de aquecimento. (a) 0,5 °C/min; (b) (c) 1,0 °C/min; (d) (e) 3,0 °C/min e (f) (g) 6,0 °C/min.

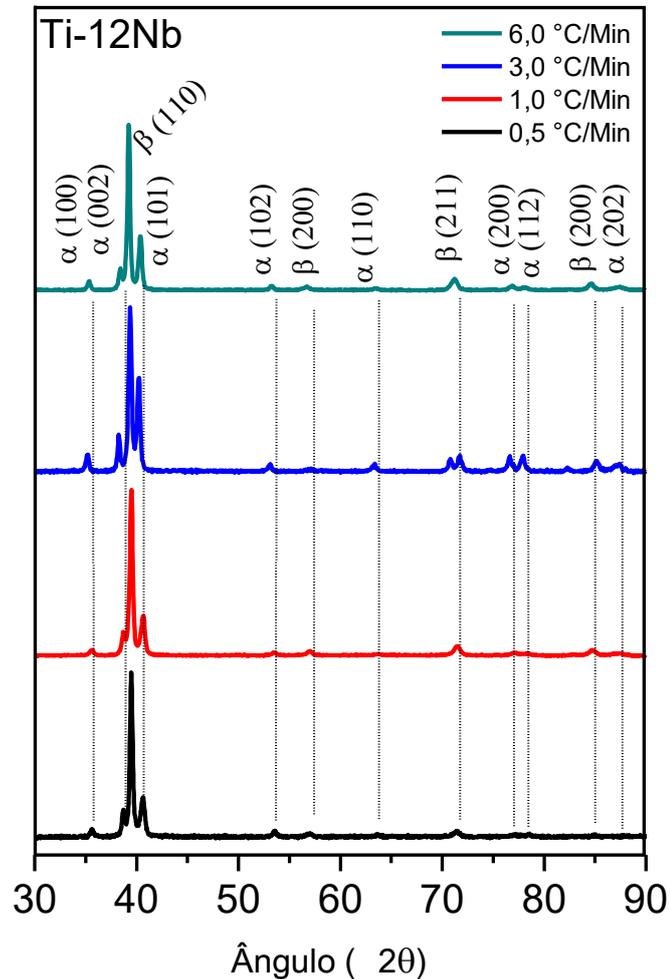


Figura 4.11. Difratogramas de raios X referente à liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de envelhecimento a 600 °C com variação da taxa de aquecimento

A mesma metodologia adotada para o cálculo de porcentagem de área nas micrografias da liga Ti-5553 foi utilizada para a liga Ti-12Nb.

Os resultados de porcentagem de área mostrados na tabela 4.7 indicam que não houve redução na porcentagem de fase  $\alpha$  em função da taxa de aquecimento como na liga anterior, mostrando-se praticamente com a mesma proporção para todas as micrografias. A figura 4.12 ilustra um exemplo de imagens utilizadas para a análise qualitativa da porcentagem de área de fase  $\alpha$  da liga Ti-12Nb com 100.000x de magnificação para as taxas de aquecimento de 1, 3 e 6 °C/min. A área utilizada para tais análises é de aproximadamente 11.000  $\mu\text{m}^2$ .

Tabela 4.7. Porcentagem de fase  $\alpha$  obtida por análise de imagem.

Ti-12Nb	Taxa de Aquecimento		
	1,0	3,0	6,0
% de área de fase $\alpha$	$45 \pm 2$	$44 \pm 2$	$42 \pm 2$

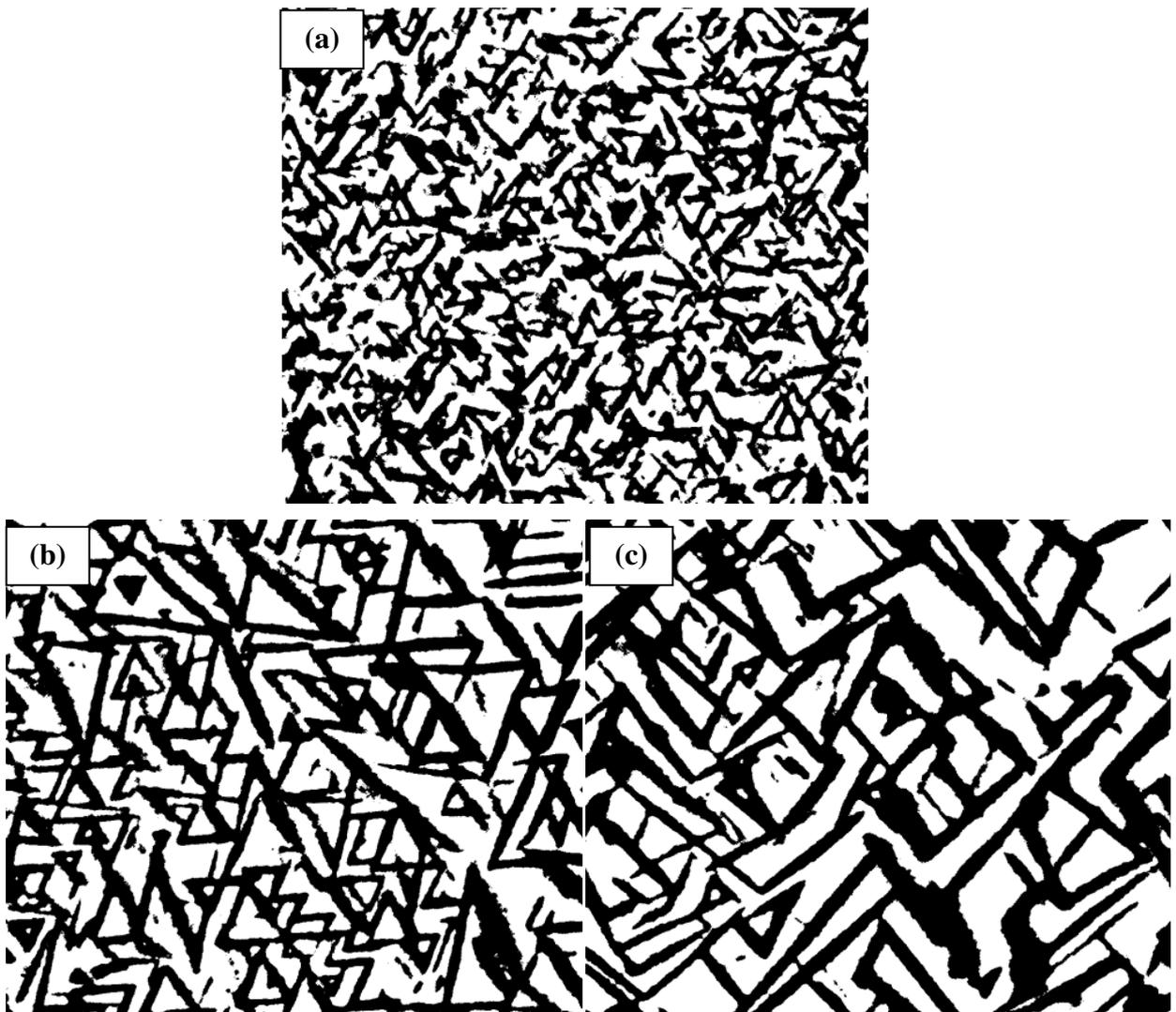


Figura 4.12. Exemplos das imagens utilizadas para análises de porção de áreas de fase  $\alpha$  (fase escura) após tratamento térmico com diferentes taxas de aquecimento. (a) 1,0 °C/min; (b) 3,0 °C/min e (c) 6,0 °C/min.

Tabela 4.8. Dureza Vickers após tratamentos térmicos com variação da taxa de aquecimento para a liga Ti-12Nb.

Taxa de Aquecimento	Dureza (HV)
<b>0,5 °C/min</b>	459 ± 11
<b>1,0 °C/min</b>	437 ± 8
<b>3,0 °C/min</b>	429 ± 11
<b>6,0 °C/min</b>	409 ± 7

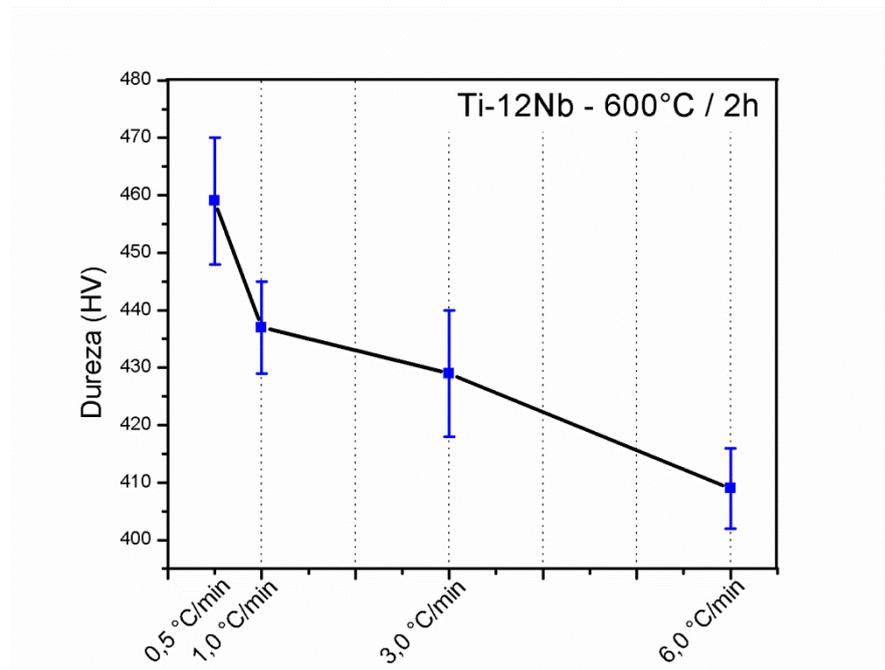


Figura 4.13. Evolução da dureza Vickers da liga Ti-12Nb em função das taxas de aquecimento até a temperatura de envelhecimento.

Analisando o diagrama TTT (tempo, temperatura e transformações de fase) da liga Ti-5553 (figura 4.14), em conjunto com os resultados de dureza e resistência mecânica obtida, é possível presumir que, durante o aquecimento realizado com taxas de aquecimento baixas (0,5 e 1,0 °C/min), há maior permanência de tempo nas temperaturas abaixo da temperatura de decomposição de fase  $\omega$  ( $\omega$  solvus), que situa-se próxima de 450 °C (Nag, 2008), o que significa que durante todo o tempo de rampa até atingir tal temperatura, a fase  $\omega$  é formada massivamente e mantida por toda a matriz de fase  $\beta$ , gerando cada vez mais sítios de nucleação para a transformação clássica de fase  $\alpha$ . Após ultrapassar a temperatura de decomposição de fase  $\omega$ , a formação de fase  $\alpha$  é iniciada e cresce de maneira super-refinada por toda a matriz de fase  $\beta$ , dados os muitos sítios de nucleação disponíveis, possibilitando a

obtenção de valores de dureza muito elevados. Esta nucleação de fase  $\alpha$  pode ser descrita como a nucleação clássica de fase  $\alpha$  assistida por fase  $\omega$  e tem a seguinte sequência de transformações:  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ .

Para as taxas de 3,0 e 6,0°C/min., o mecanismo de precipitação de fase  $\alpha$  ocorre por meio de decomposição pseudo-espínodal (de maneira não clássica), pois a pequena quantidade de fase  $\omega$  precipitada na rampa de aquecimento se transforma em fase  $\beta$  com pouca concentração de soluto. Dando continuidade ao aquecimento, a fase  $\beta$  se transforma então em fase  $\alpha$ . Este mecanismo foi proposto por Zheng e colaboradores (2016) ao utilizar patamares em temperaturas de formação de fase  $\omega$  isotérmica (350 °C), seguido de aquecimento direto até a temperatura de envelhecimento. A principal evidência de que a fase  $\omega$  não tem influência na precipitação que ocorre a 600 °C após rápidas taxas de aquecimento é de que a densidade de agulhas de fase  $\alpha$  (por  $\mu\text{m}^2$ ) é idêntica àquela obtida após tratamento térmico de isoterma direta (*step-quench*), no qual a temperatura de envelhecimento é alcançada por meio de resfriamento a partir da temperatura de solubilização. Nesse experimento, realizado por Nag e colaboradores (2012), seguramente não há fase  $\omega$  e o resultado é similar.

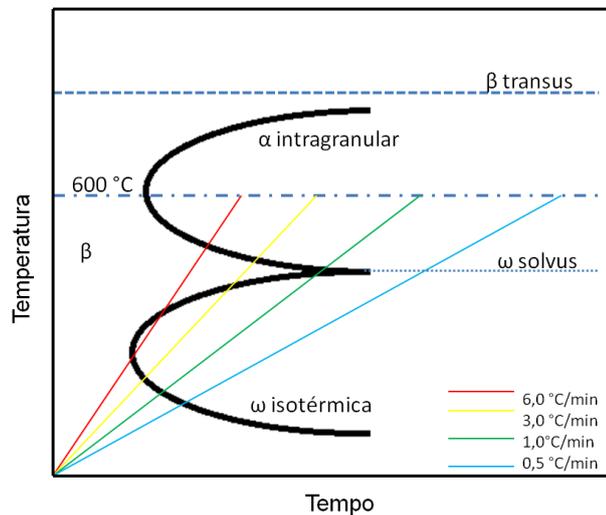


Figura 4.14. Diagrama esquemático das curvas TTT para a liga Ti-5553 (adaptado de Nag, 2008).

#### 4.2.1. Efeito das taxas de aquecimento nas propriedades mecânicas das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb

##### Liga Ti-5553

Ensaaios mecânicos de tração realizados em corpos de prova submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento com diferentes taxas de aquecimento mostraram resultados próximos aos resultados reportados na literatura por Fanning em 2005, porém sem apresentar valores aceitáveis de ductilidade, ocorrendo fratura dos corpos de prova na região elástica do diagrama Tensão x Deformação.

Em contrapartida, resultados de ensaios de compressão mostram a mesma tendência dos resultados de dureza, uma vez que os resultados de limite de resistência são maiores para os corpos de prova tratados com menores taxas de aquecimento e limite de resistência menor para corpos de prova tratados com taxas de aquecimento maiores. Os resultados dos ensaios de compressão estão dispostos na tabela 4.9. A figura 4.15 mostra as curvas dos corpos de prova que melhor representam as médias dos valores obtidos nos ensaios de tração (4.15a) e compressão (4.15b).

Após ensaios mecânicos, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram analisadas, o que permite verificar os mecanismos de fratura ocorridos em função dos tratamentos térmicos.

As superfícies de fraturas dos corpos de prova submetidos a ensaios de tração após tratamento térmico de envelhecimento com taxa de aquecimento de 3,0 °C/min. foram analisadas e estão dispostas na figura 4.16. Pode-se observar em baixa ampliação (figura 4.8a) várias regiões que apresentam superfícies lisas (círculos vermelhos na figura 4.11b), indicando que não houve ruptura no meio dos grãos. Maiores detalhes são observados nas fractografias realizadas em maior ampliação, as quais permitem observar faces de clivagem extremamente lisas entre o que aparenta ser contornos de grãos do material (indicados pelas setas vermelhas na figura 4.16c). Este tipo de fratura caracteriza-se como fratura intergranular e é coerente com os resultados de ductilidade obtidos nos ensaios de tração.

Da maneira semelhante, as superfícies de fratura para os tratamentos térmicos realizados com taxa de aquecimento mais elevada (6,0 °C/min) apresentaram os mesmos mecanismos observados com a taxa de aquecimento de 3,0 °C/min. As fractografias referentes a esta taxa de aquecimento estão dispostas na figura 4.16. Pode-se observar nas fractografias das figuras 4.16d e 4.16e a predominância de faces de clivagem com pouca fração de *dimples*, comum às fraturas frágeis (Baeslack, 1979).

Tabela 4.9. Resultados de ensaios de tração e compressão da liga Ti-5553 após tratamento térmico de envelhecimento com variação das taxas de aquecimento.

Ti-5553	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Deformação (%)
<b>Ensaio de Tração</b>			
<b>3,0</b>	1.289	1.289	0
<b>6,0</b>	1.223	1.223	0,1
<b>Ensaio de Compressão</b>			
<b>0,5</b>	2.062 ± 70	1.497 ± 19	22 ± 3
<b>3,0</b>	1.806 ± 32	1.363 ± 33	24 ± 2
<b>6,0</b>	1.763 ± 22	1.409 ± 25	23 ± 1

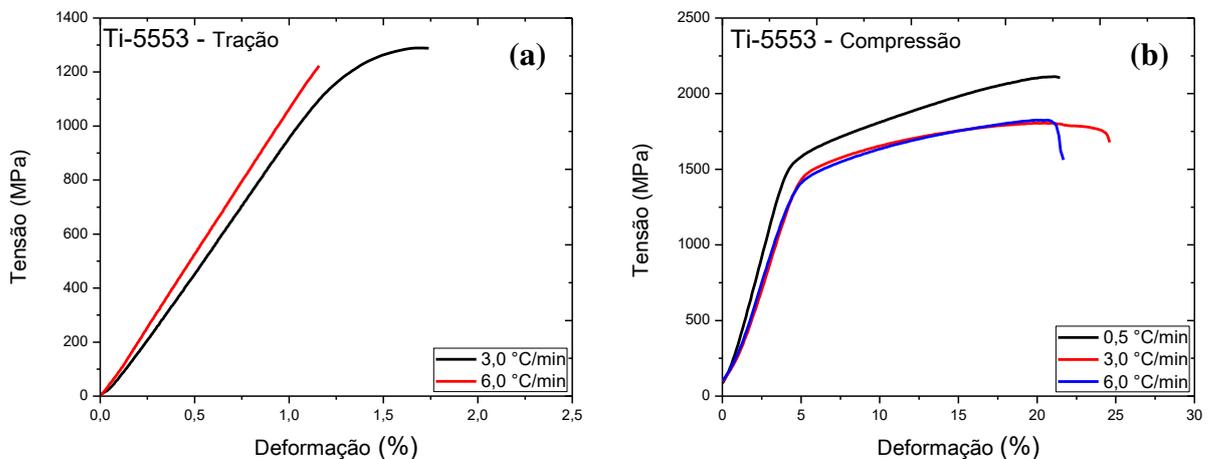


Figura 4.15. Curvas da liga Ti-5553 referentes a ensaios de tração (a) e compressão (b) após tratamento térmico com a utilização de diferentes taxas de aquecimento

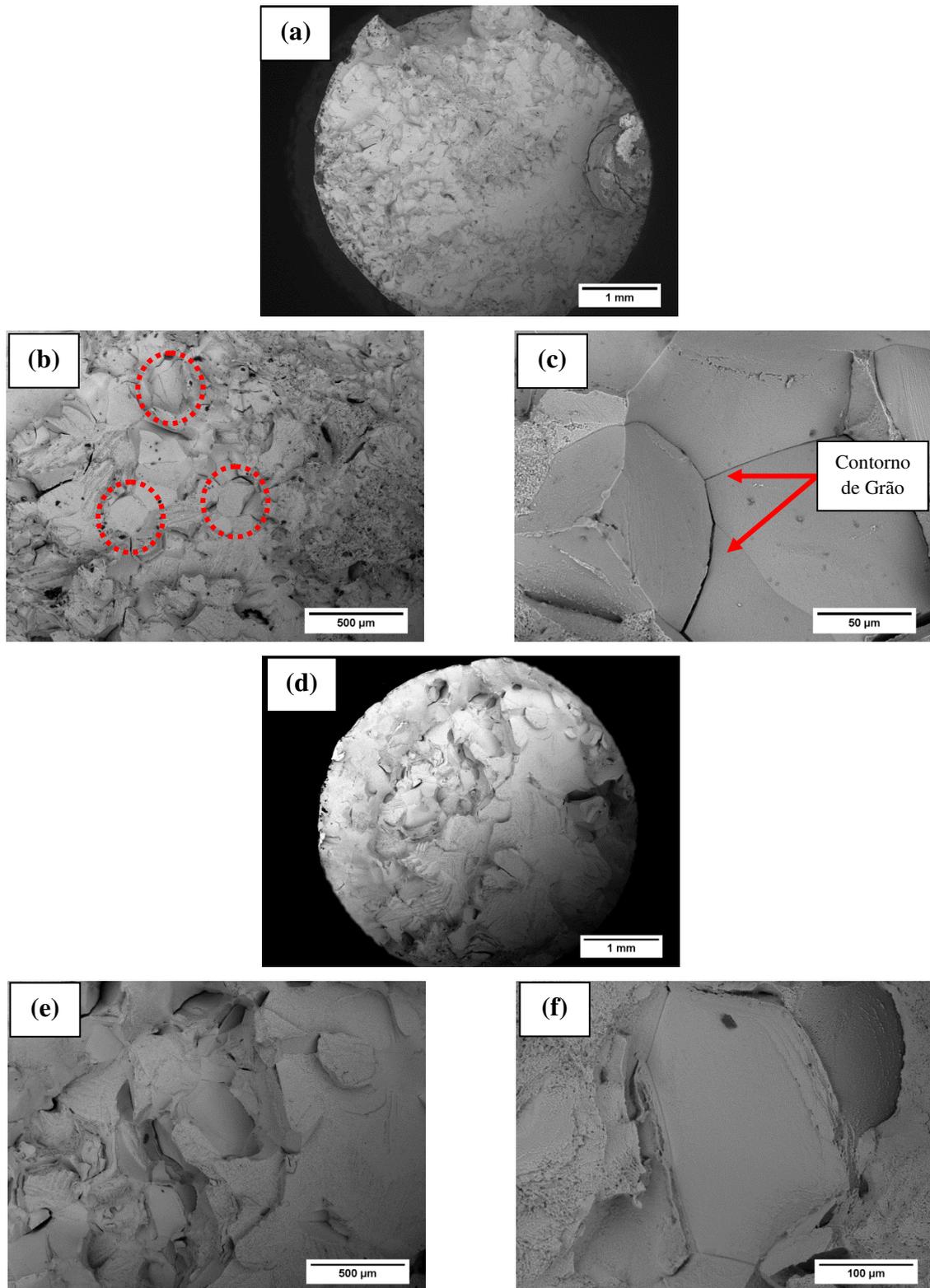


Figura 4.16. Fractografias de amostras submetidas ao ensaio de tração da liga Ti-5553 após tratamento térmico de envelhecimento utilizando taxa de aquecimento de (a, b, c) 3,0 °C/min e (d, e, f) 6,0 °C/min.

A figura 4.17 ilustra as fractografias da liga Ti-5553 tratadas termicamente com diferentes taxas de aquecimento após ensaios de compressão. Macroscopicamente, com o auxílio de um estereoscópio (Olympus – SZ61) é possível observar que os corpos de prova foram fraturados de maneira frágil, ou seja, apresentaram fraturas a 45°, sem embarrilamento do corpo de prova, como o exemplo mostrado na figura 4.17a. Na figura 4.17b, referente à taxa de aquecimento de 0,5 °C/min, pode-se observar em baixa magnificação a ocorrência e predominância de fratura frágil, apresentada por várias faces lisas de clivagem e fratura intergranular, que ocorre entre os contornos de grãos. No entanto, ao observar tais superfícies de fraturas em maior magnificação (figura 4.17c) é possível notar a presença de pequenos *dimples*, característicos de fratura dúctil e pequenos sulcos nas faces de clivagem, o que indica a ocorrência de fratura transgranular, ou seja, a fratura ocorreu no meio dos grãos. As mesmas características são observadas no trabalho de Li e coautores ao analisar superfícies de fratura após ensaios de compressão da liga Ti-10V-2Al-3Fe (Li, 2013) e Campanelli e colaboradores após analisarem as superfícies de fratura de corpos de prova da liga Ti-5553 submetidos a ensaios de fadiga. A partir das fractografias, Campanelli e colaboradores determinaram o mecanismo de fratura como “quase-clivagem”, pois apresentam facetas lisas de clivagem juntamente com pequenos *dimples* (Campanelli, 2016). Os mesmos mecanismos são observados para as demais taxas, dispostos nas figuras 4.17d e 4.17e (taxa de 3,0 °C/min) e 4.17f e 4.17g (taxa de 6,0°C/min). Pode-se concluir então, que ocorreram dois micromecanismos de fratura distintos: quase-clivagem e fratura transgranular de aspecto dúctil. Mahajan e coautores (1979) descreve que a existência destes dois mecanismos de fratura está presente quando ocorre o início da fratura por clivagem, de modo intergranular e no final da ruptura há uma transição para transgranular, ocorrendo a fratura no meio do grão (Mahajan, 1979).

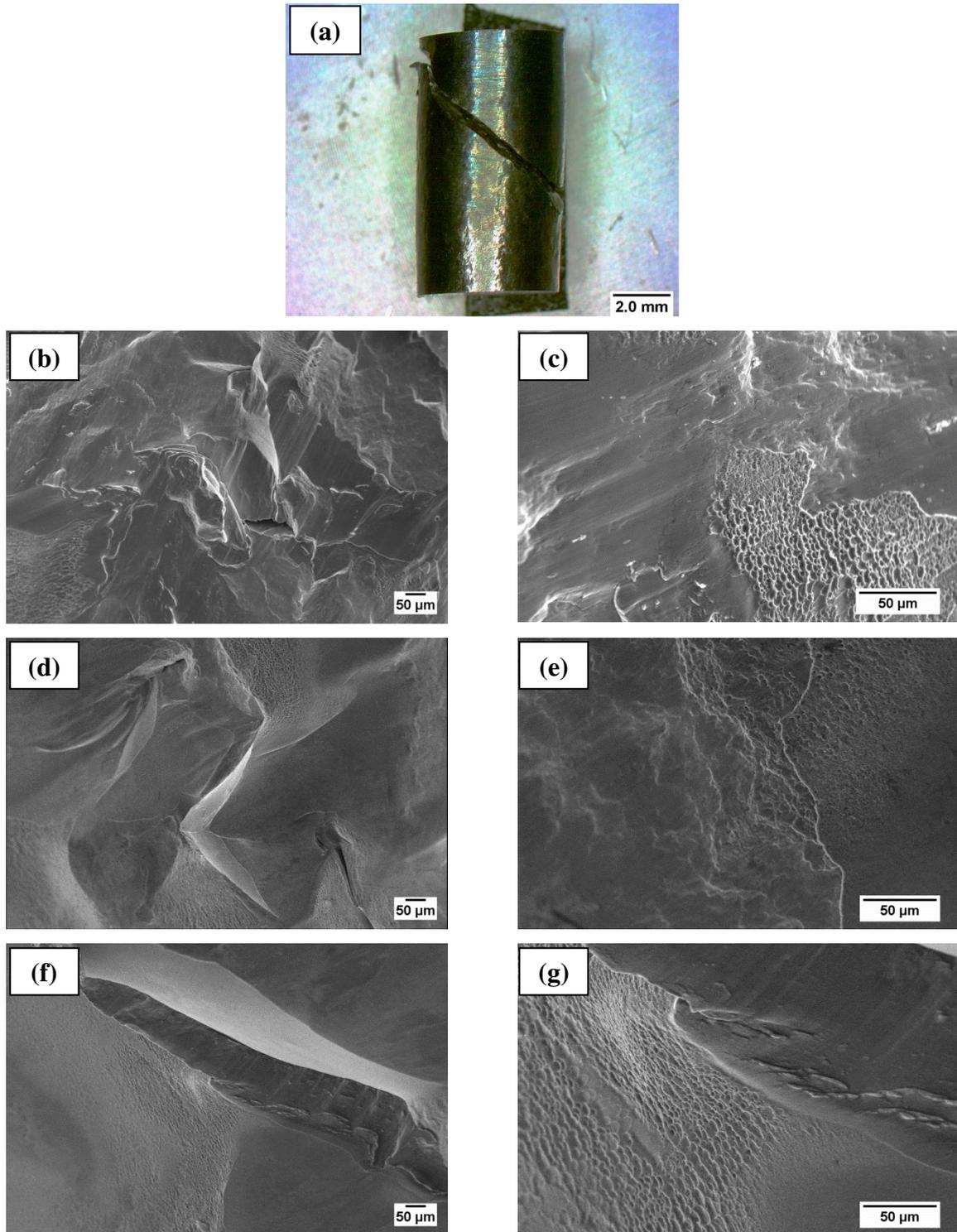


Figura 4.17. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos corpos de prova de compressão da liga Ti-5553. (a) Corpo de prova fraturado em 45°; (b) e (c) Taxa de 0,5 °C/min.; (d) e (e) 3,0 °C/min.; (f) e (g) 6,0 °C/min.

### Liga Ti-12Nb

Os resultados dos ensaios de tração, dispostos na tabela 4.10, mostram que os valores de limite de resistência à tração são levemente inferiores aos da liga anterior, alcançando valores próximos a 1300 MPa, porém assim como para a liga Ti-5553, os corpos de prova de tração ensaiados da liga Ti-12Nb não apresentaram alongamento, tornando os valores de ductilidade insatisfatórios, fraturando durante o regime elástico. As curvas que melhor atendem às médias dos valores estão dispostas na figura 4.18a.

No entanto, da mesma maneira que os valores de dureza Vickers, os ensaios mecânicos de compressão realizados na liga Ti-12Nb mostram que o limite de resistência diminui à medida que maiores taxas de aquecimento são impostas ao tratamento térmico, com maior valor (1.916 MPa) para a taxa menor e valor inferior (1.639 MPa) para o tratamento utilizando taxa de 6 °C/min. Do mesmo modo ocorre com os valores de limite de escoamento, apresentando maiores valores para os tratamentos com menores taxas de aquecimento e menores valores para os tratamentos com maiores taxas. Em contrapartida, os valores de ductilidade aumentam à medida que taxas de aquecimentos maiores são impostas, partindo de 12% para a taxa de 0,5 °C/min e 29% para 6,0 °C/min. Os resultados referentes aos ensaios de compressão estão dispostos na tabela 4.10 e suas respectivas curvas de Tensão x Deformação ilustradas na figura 4.18b.

Tabela 4.10. Resultados obtidos após ensaios de tração e compressão da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de envelhecimento com variações na taxa de aquecimento.

Ti-12Nb	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Deformação (%)
<b>Ensaio de Tração</b>			
<b>3,0</b>	1.233 ± 30	1.233 ± 30	0,13 ± 0,11
<b>6,0</b>	1.292 ± 30	1.292 ± 30	0,26 ± 0,2
<b>Ensaio de Compressão</b>			
<b>0,5</b>	1.916 ± 32	1.617 ± 34	12 ± 5
<b>3,0</b>	1.771 ± 39	1.440 ± 21	15 ± 1
<b>6,0</b>	1.639 ± 85	1.105 ± 44	29 ± 4

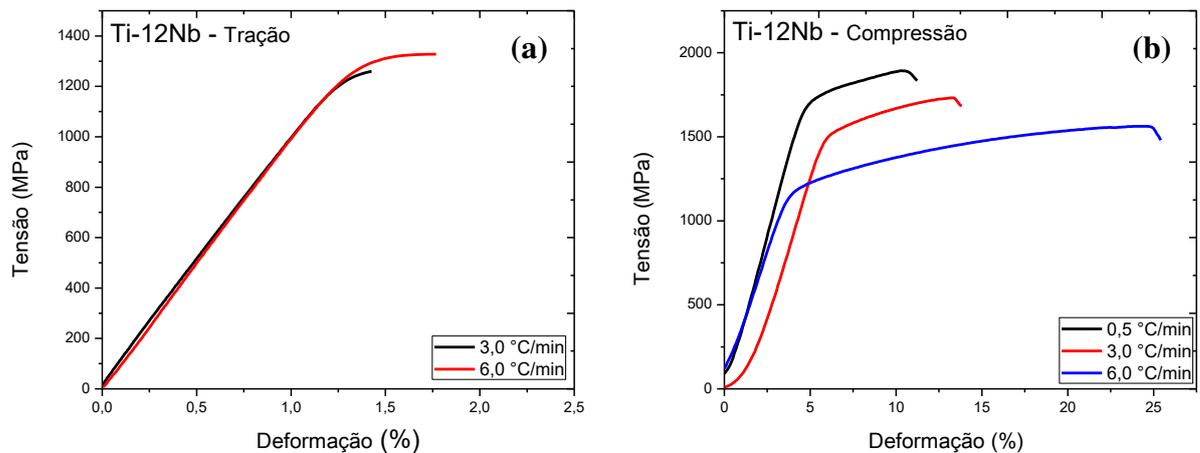


Figura 4.18. Curvas da liga Ti-12Nb referentes a ensaios de tração e compressão após tratamento térmico com a utilização de diferentes taxas de aquecimento.

Após ensaios de tração, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram analisadas e são exibidas na figura 4.19, as quais permitem analisar a natureza dos mecanismos de fratura. Pode-se notar em baixa magnificação para o tratamento referente à taxa de aquecimento de 3,0 °C/min (figura 4.19a), diversas regiões que apresentaram fratura de aspecto frágil. Em maiores detalhes, na figura 4.19b, é possível observar a predominância de diversas faces lisas de clivagem com pouca quantidade de *dimples* a partir de arestas que aparentam pertencer a contornos de grãos. Já na figura 4.19c, observa-se uma face de clivagem repleta de pequenos *dimples*, o que é uma característica de quase-clivagem. Pode-se então, caracterizar o tipo de fratura como predominantemente intergranular com traços de quase-clivagem. Tal mecanismo é totalmente coerente com a baixa deformação obtida nos ensaios de tração.

Da mesma maneira, as fractografias realizadas para os tratamentos térmicos de envelhecimento utilizando taxas de 6,0 °C/min, nota-se os mesmos mecanismos observados nas amostras referentes ao tratamento realizado com taxa de 3,0 °C/min, sendo possível afirmar que a taxa de aquecimento imposta no tratamento térmico de envelhecimento não altera os mecanismos de fratura em ensaios de tração.

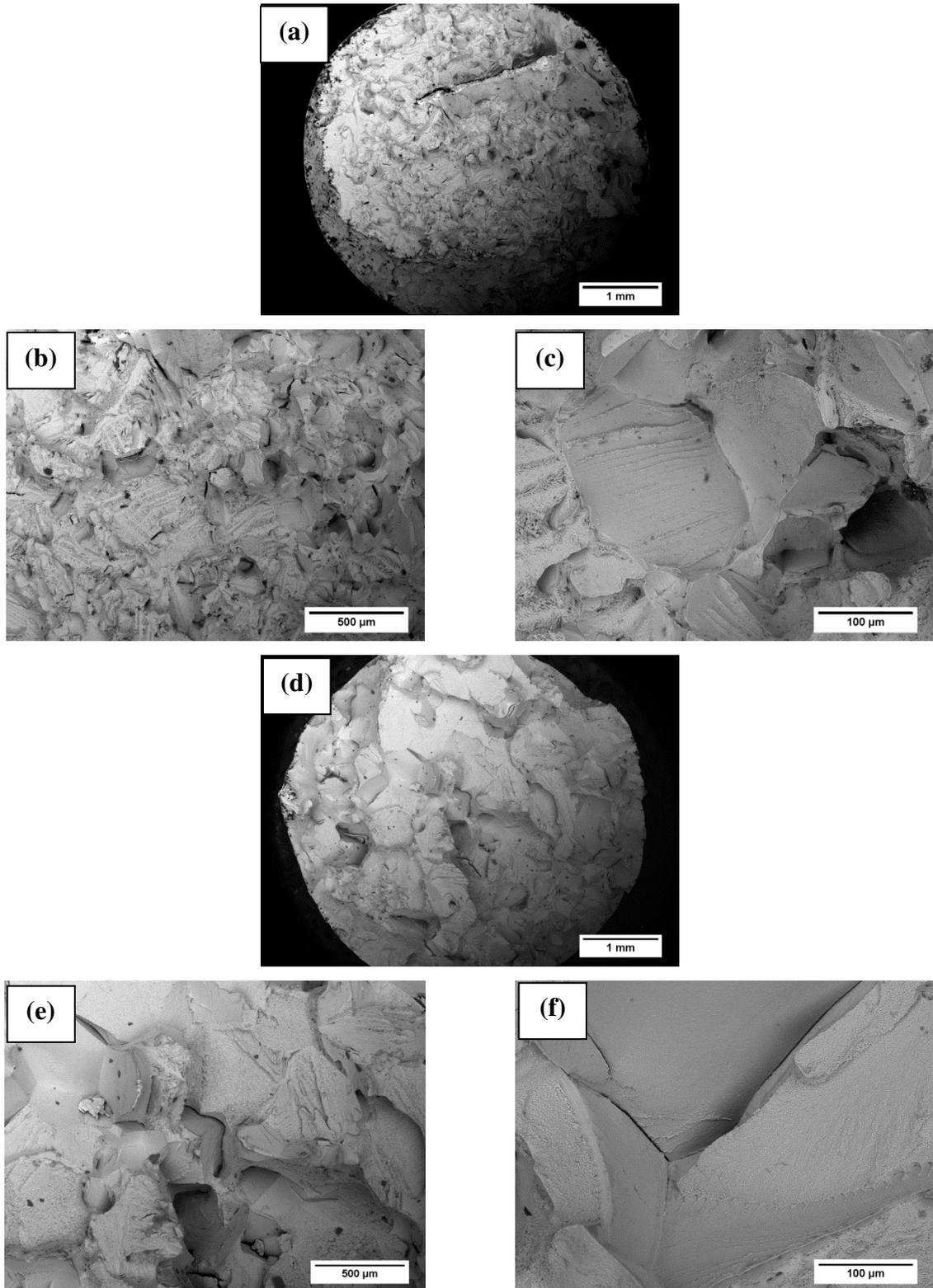


Figura 4.19. Fractografias da liga Ti-12Nb após ensaios de tração com tratamento térmico de envelhecimento utilizando taxa de (a, b, c) 3,0 °C/min e (d, e, f) 6,0 °C/min.

Foram analisadas também as superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos a ensaio de compressão, exibidos na figura 4.20. Da mesma maneira à liga anterior, todos os corpos de prova foram fraturados em ângulo de  $45^\circ$  sem apresentar embarrilamento, como ilustrado na figura 4.20a, característica típica de materiais frágeis. Entretanto, apesar de serem encontradas diversas faces de clivagem na superfície de fratura, imagens obtidas via microscopia eletrônica mostram a presença de pequenos *dimples* próximos às faces lisas, característicos de fratura dúctil. Os mesmos mecanismos são observados em todos os tratamentos térmicos com variação de taxa de aquecimento, porém à medida que a taxa de aquecimento aumenta, a quantidade de faces lisas na superfície de fratura diminui e, conseqüentemente, o volume de *dimples* observado é maior, o que confere com os resultados de ductilidade obtidos nos ensaios de compressão. Da mesma maneira à liga Ti-5553, pode-se classificar os mecanismos de fratura como quase-clivagem e fratura transgranular de aspecto dúctil.

De acordo com as análises das superfícies de fratura realizadas para as ligas Ti-5553 e Ti-12Nb, constata-se que a substituição do elemento V por Nb não altera os mecanismos de fratura da liga Ti-5553. Os mecanismos apresentam-se frágeis após ensaios de tração para todas as condições de tratamentos térmicos realizados e de aspecto misto entre frágil/dúctil para as fraturas referentes aos ensaios de compressão. São observadas menores faces de clivagem e maiores quantidades de *dimples* em tratamentos térmicos com a utilização de maiores taxas de aquecimento.

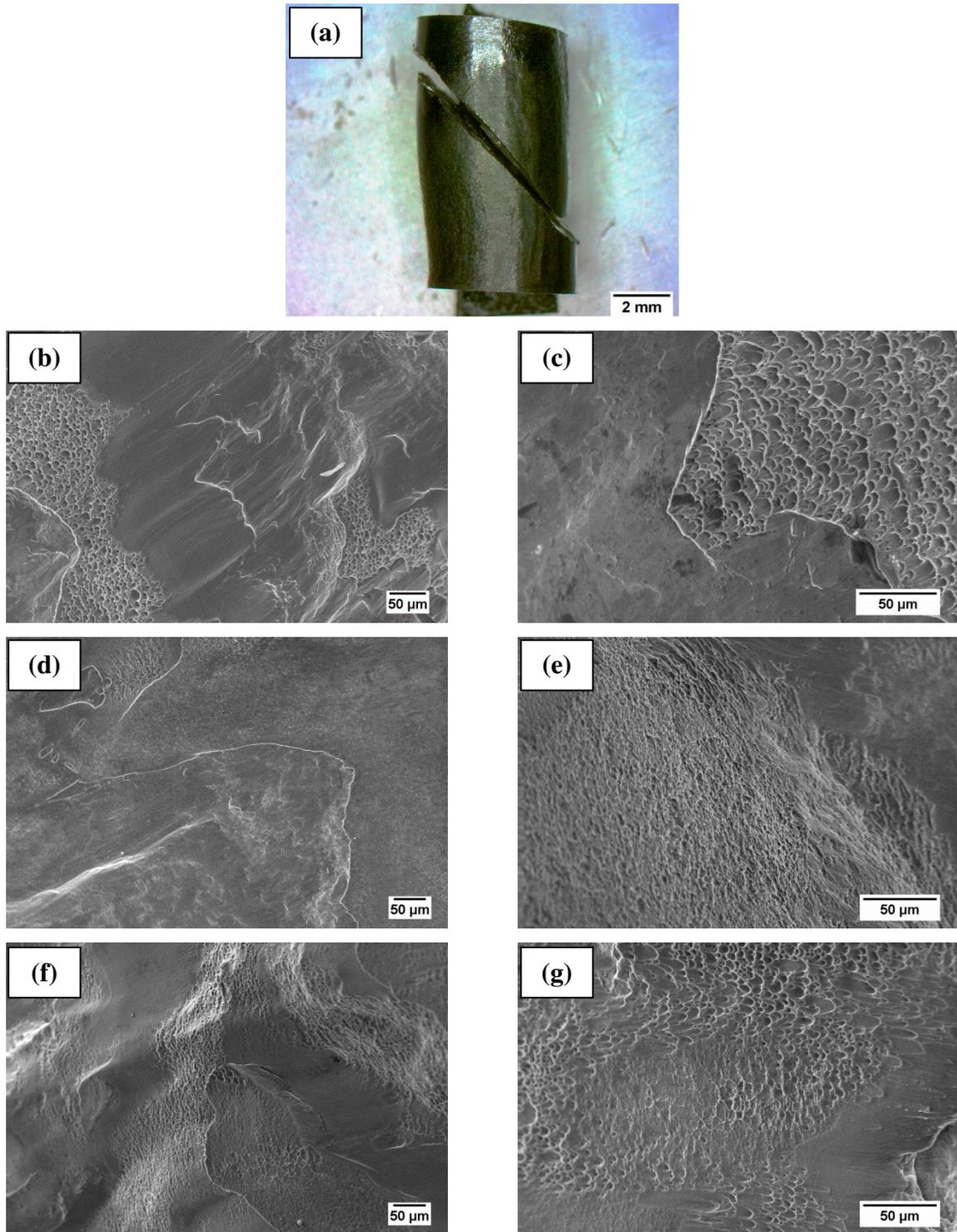


Figura 4.20. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos corpos de prova de compressão da liga Ti-12Nb.

### **4.3. Influência de pré-envelhecimento no comportamento microestrutural e mecânico das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb**

Em recentes estudos realizados por Lopes (2013) e Zheng e coautores (2016), tratamentos térmicos em baixas temperaturas foram realizados com a finalidade de compreender e estudar as transformações de fases envolvidas e obter precipitação controlada de fases e conseqüentemente, alterando as propriedades mecânicas das ligas estudadas.

No presente trabalho, as ligas estudadas foram submetidas a patamares de pré-envelhecimento nas temperaturas de 250, 300 e 350 °C durante os períodos de tempos de 1, 3 e 8 horas com o objetivo de favorecer a precipitação de fase  $\omega$ , que como mencionado anteriormente, atua como substrato de nucleação da fase  $\alpha$ . Na seqüência, as amostras foram envelhecidas à temperatura de 600 °C.

#### **Liga Ti-5553**

Amostras da liga Ti-5553 submetidas aos patamares de pré-envelhecimento foram caracterizadas e as micrografias obtidas por meio de microscopia óptica estão dispostas na figura 4.21. De acordo com as imagens é possível observar a existência de apenas grãos de fase  $\beta$  para todas as condições de pré-envelhecimento, sem apresentar precipitação de fase  $\alpha$  de maneira intragranular e alotriomórfica (precipitação ao longo dos contornos de grãos).

Análises por difração de raios-X foram realizadas para cada condição de tratamento de pré-envelhecimento. Os difratogramas são observados na figura 4.22. Nos difratogramas referentes aos tratamentos de pré-envelhecimentos realizados à temperatura de 250 °C (figura 4.22a) foram detectados somente picos de fase  $\beta$ , sem evidência das fases  $\omega$  ou  $\alpha$ . Da mesma maneira, os resultados de dureza referentes a esta temperatura, dispostos na tabela 4.11, são muito próximos ao material no estado de solubilização exibidos anteriormente e também, aos reportados na literatura por Campo e coautores (2016) e Opini e coautores (2016), sendo levemente maiores à medida que o tempo de tratamento aumenta. Possivelmente, nesta temperatura ainda não há a nucleação massiva de fase  $\omega$  isotérmica.

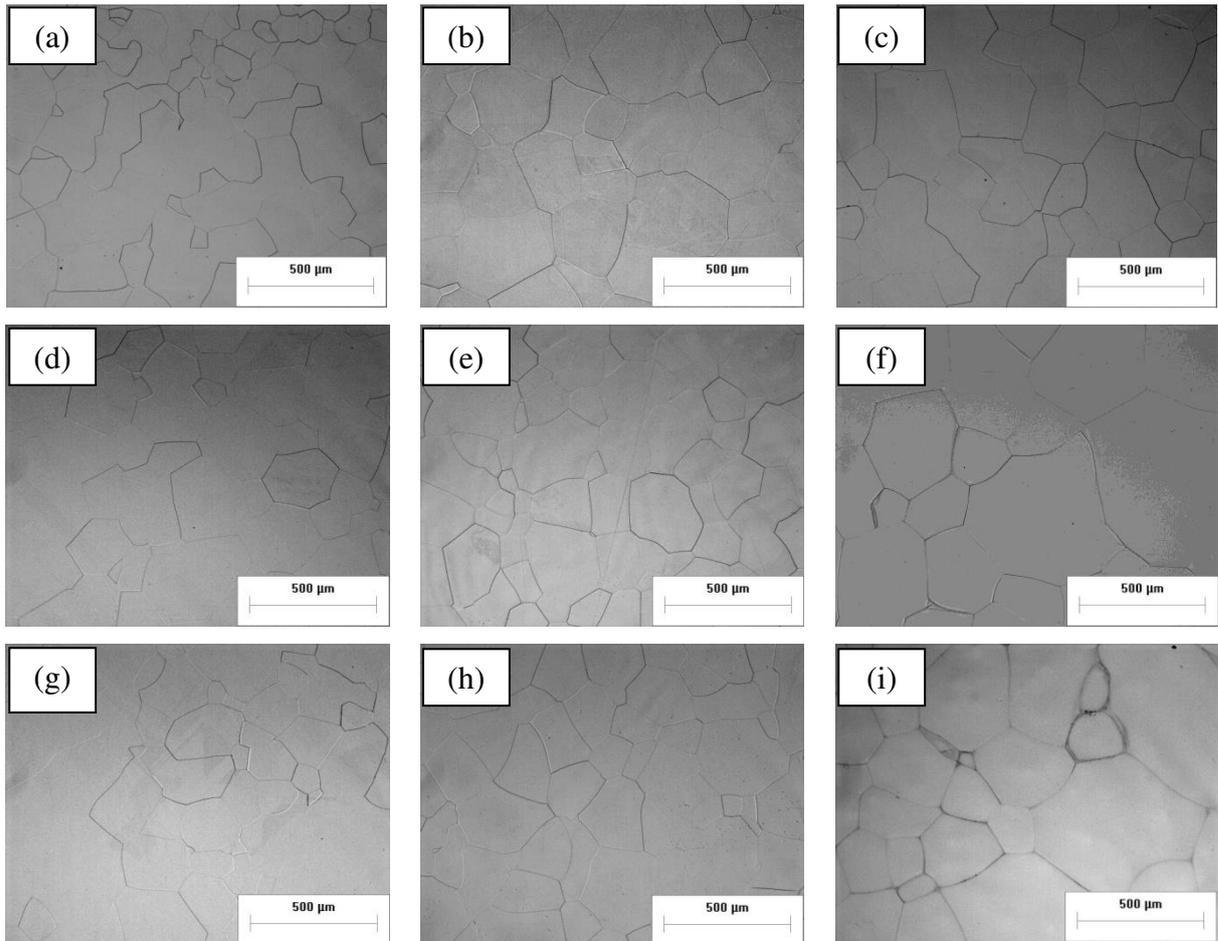


Figura 4.21. Microscopia óptica da liga Ti-5553 após pré-envelhecimento. a) 250 °C – 1h; b) 250 °C – 3h; c) 250 °C – 8h; d) 300 °C – 1h; e) 300 °C – 3h; f) 300 °C – 8h; g) 350 °C – 1h; h) 350 °C – 3h; i) 350 °C – 8h.

Nos difratogramas de raios-X referentes aos tratamentos realizados à temperatura de 300 °C (figura 4.22b) pode-se observar os quatro picos difratados de fase  $\beta$  para todos os períodos de tratamento, o que comprova a existência de apenas grãos desta fase nas micrografias da figura 4.21. No entanto, no difratograma associado ao tempo de 8 horas de tratamento, um pico de fase  $\omega$  na região angular de 79° é observado. A presença deste pico expressa que em 300 °C a fase  $\omega$  já está presente de forma mais intensa na microestrutura, sendo detectado seu pico no tratamento mais longo.

Para os tratamentos em 350 °C, as micrografias mostram, assim como nas temperaturas inferiores, apenas grãos de fase  $\beta$ . Porém, análises por difração de raios-X de amostras submetidas a patamares de tratamento com permanência de 3 e 8 horas, visualizados na figura 4.22, permitem observar picos de baixa intensidade relativos às fases  $\omega$  e  $\alpha$  (4.22d). Esse fato indica que nesta temperatura há a coexistência destas duas fases, assim como

reportado por Zheng e coautores (2016) que observou tal efeito após aplicar tratamentos térmicos em baixas temperaturas à liga Ti-5553 por diversos períodos de tempo. Zheng e colaboradores mostraram por meio de microscopia eletrônica de transmissão que à medida que o tempo de tratamento térmico à temperatura de 350 °C aumenta, a quantidade de fase  $\alpha$  formada a partir da fase  $\omega$  isotérmica é maior (Zheng, 2016<sup>a</sup>).

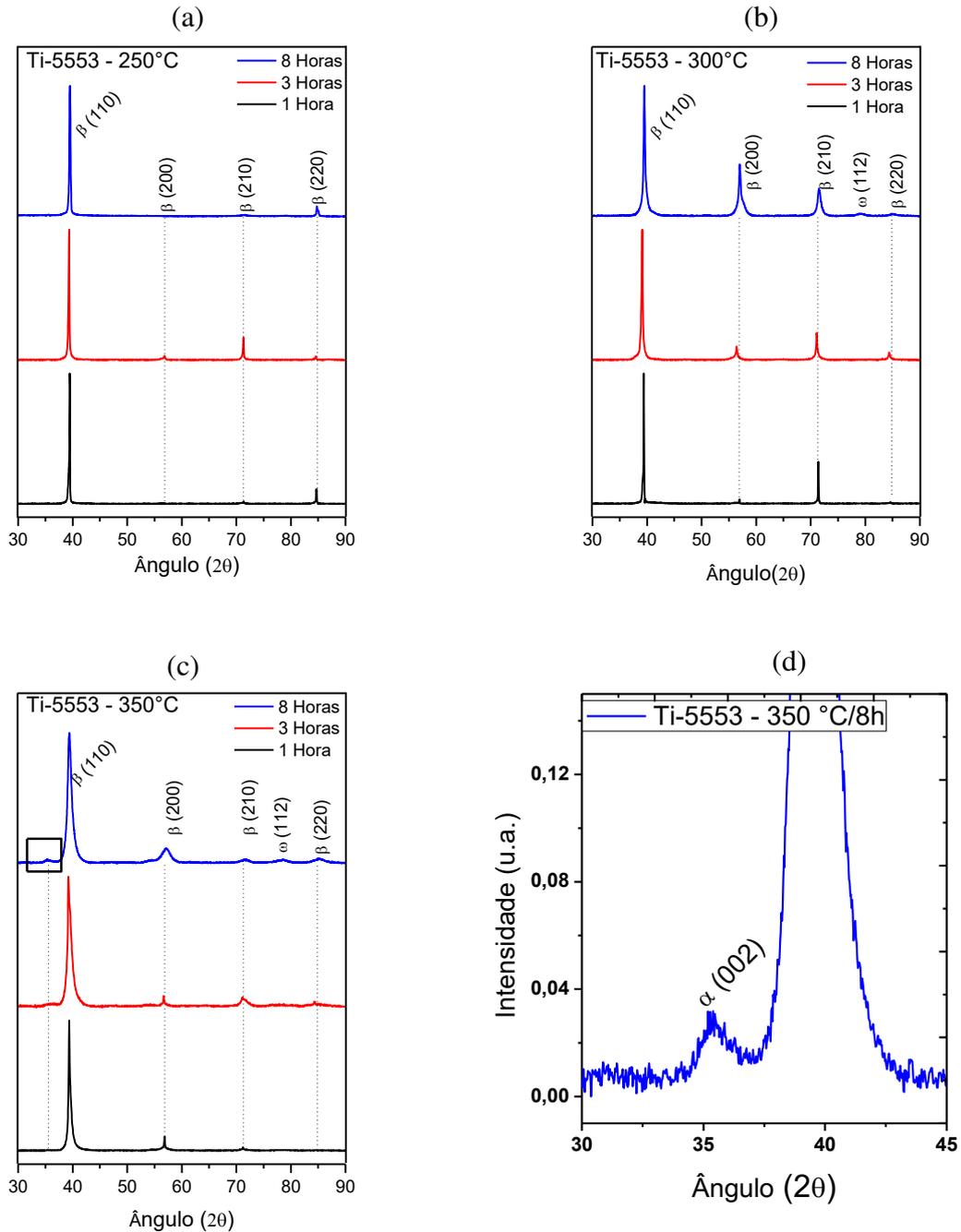


Figura 4.22. Difratomogramas de raios-X da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento

A coexistência de fase  $\omega$  isotérmica e pequenas frações de fase  $\alpha$  obtidas à temperatura de 350 °C refletem de maneira significativa na dureza do material, apresentando valores mais elevados do que nos tratamentos realizados às temperaturas de 250 e 300 °C. Os resultados de dureza estão dispostos na tabela 4.11.

Análises dos difratogramas de raios-X em conjunto com os resultados de dureza tornam possível afirmar que o aumento do tempo de tratamento térmico em 250 e 300 °C propicia o aumento da fração volumétrica da fase  $\omega$ , uma vez que os valores de dureza aumentam, passando de 371 HV no tratamento de 300 °C com permanência de 1 hora para 485 HV na mesma temperatura, porém com permanência de 8 horas.

Por outro lado, no tratamento utilizando apenas 1 hora à temperatura de 350 °C foi obtida dureza de 533 HV, o que é muito próximo ao auferido para o tratamento realizado com 8 horas na mesma temperatura, passando para 542 HV. Esse fato indica que para esta temperatura já há grande quantidade de fase  $\omega$  em curto período de tratamento, assim como demonstrado por Zheng e coautores (2016). Tal estudo realizado por meio de microscopia eletrônica de transmissão mostrou que nesta temperatura há a presença de grande quantidade de fase  $\omega$  isotérmica que se transforma em fase  $\alpha$  com o decorrer do tempo durante o tratamento térmico (Zheng, 2016<sup>ab</sup>).

Tabela 4.11. Dureza Vickers da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento.

<b>Ti-5553</b>	<b>1 Hora</b>	<b>3 Horas</b>	<b>8 Horas</b>
<b>250°C</b>	341 ± 11	342 ± 3	373 ± 18
<b>300°C</b>	371 ± 28	442 ± 49	485 ± 10
<b>350°C</b>	533 ± 12	541 ± 16	542 ± 18

### **Ti-12Nb**

Os mesmos pré-tratamentos térmicos foram aplicados às amostras da liga Ti-12Nb com objetivo de verificar se a substituição do elemento V pelo Nb altera o comportamento microestrutural e aspectos de dureza da liga.

As imagens obtidas usando microscopia óptica (figura 4.23) mostram que para todos os tratamentos de pré-envelhecimento realizados, somente a presença de grãos de fase  $\beta$  é observada, o que é comprovado por meio de análises de difração de raios-X (figura 4.24). Em nenhuma das condições de pré-envelhecimento foram encontrados picos referentes à fase  $\omega$ ,

possivelmente por se apresentar com dimensões nanométricas e baixa fração volumétrica, impossibilitando sua detecção a partir deste tipo de técnica. No entanto, os resultados de dureza após os tratamentos de pré-envelhecimento apresentados na tabela 4.12 mostram valores superiores para tratamentos que utilizaram temperaturas mais elevadas (350 °C), com o maior valor referente ao tratamento em que houve permanência de tempo por 3 horas. A pequena queda no valor de dureza entre os tempos de tratamentos de 3 horas e 8 horas à temperatura de 350 °C está relacionado à formação de fase  $\alpha$ , que precipitou-se ao longo do período de tratamentos térmico. Por ser menos dura que a fase  $\omega$ , sua transformação resultou em pequeno decréscimo no valor de dureza.

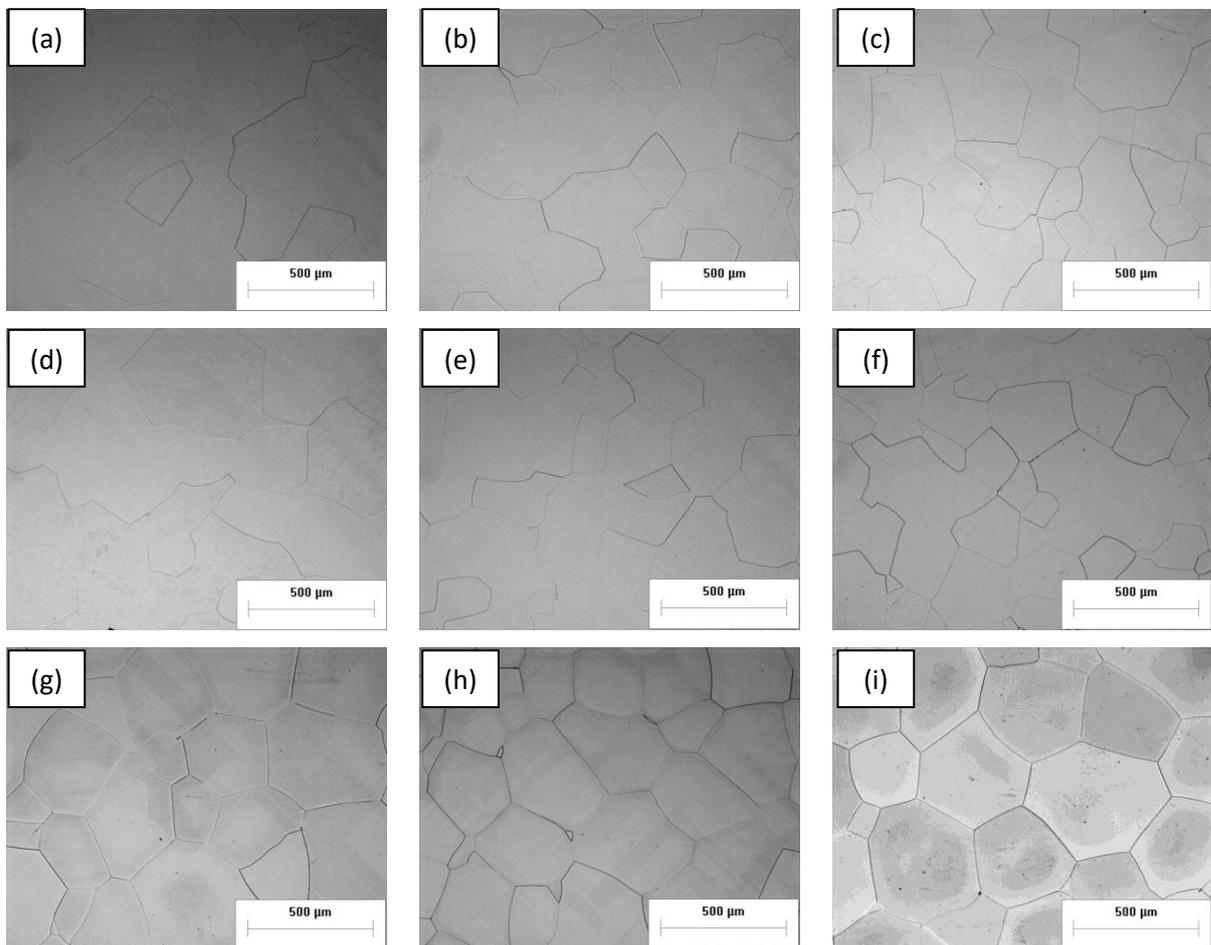


Figura 4.23. Microscopia óptica da liga Ti-12Nb após pré-envelhecimento. a) 250 °C – 1h; b) 250 °C – 3h; c) 250 °C – 8h; d) 300 °C – 1h; e) 300 °C – 3h; f) 300 °C – 8h; g) 350 °C – 1h; h) 350 °C – 3h; i) 350 °C – 8h.

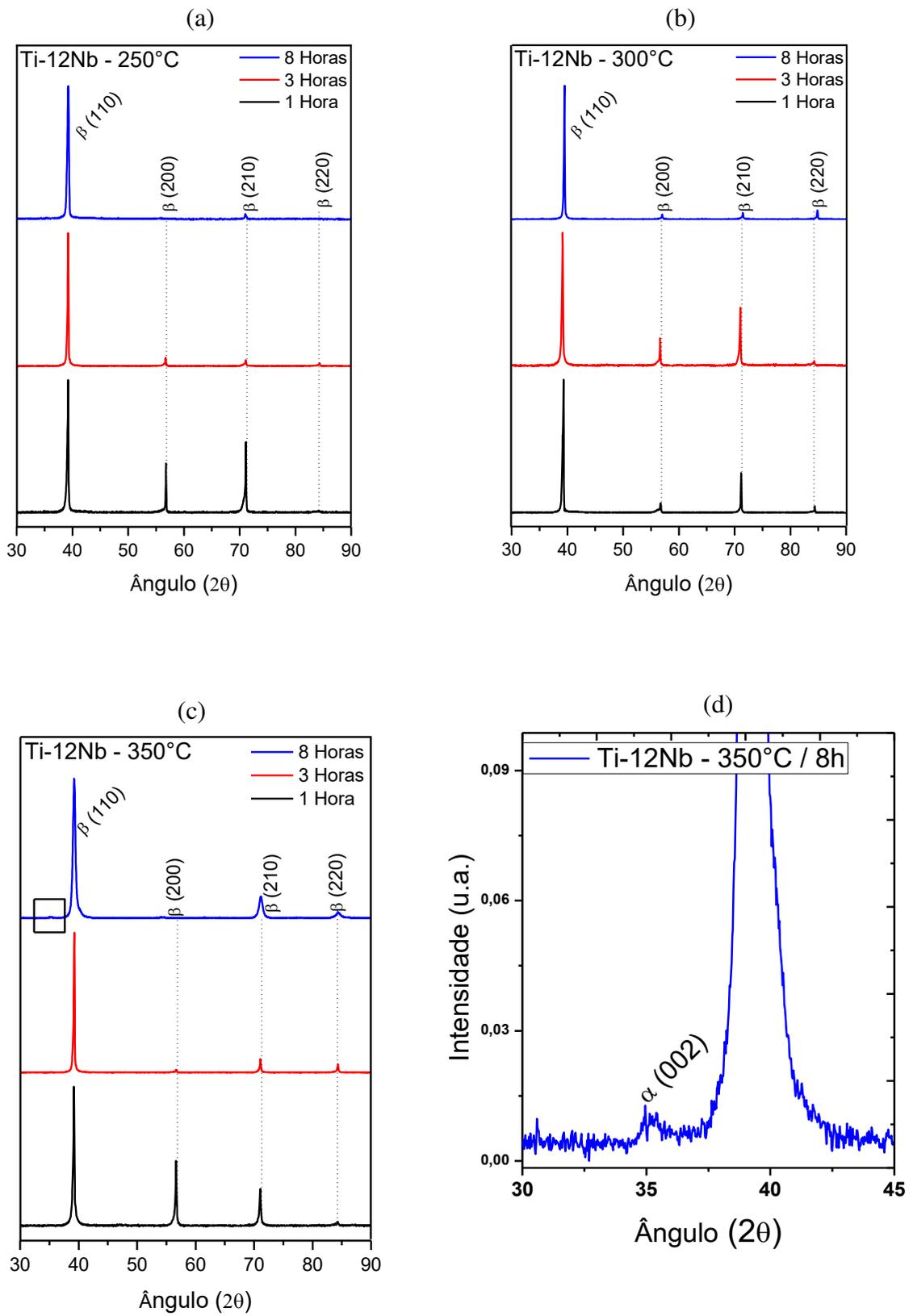


Figura 4.24. Difratoogramas de raios-X da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento

Microscopia eletrônica de transmissão foi aplicada na avaliação da microestrutura da amostra da Ti-12Nb sob a condição de tratamento térmico de pré-envelhecimento que apresentou o maior valor de dureza (350 °C / 3 horas). Imagens realizadas a partir do eixo de zona de fase  $\beta$   $\langle 113 \rangle$  mostram que não há a presença dos *spots* característicos de fase  $\omega$  entre 1/3 e 2/3 dos de fase  $\beta$ . Entretanto, é possível observar pequeno *spot* difuso, indicado pelo círculo na figura 4.25c. Ao tentar obter imagens de campo escuro (D.F.) deste *spot*, nota-se que uma segunda fase muito pequena em forma de agulha provoca difração (4.25b). Na figura 4.25d foi utilizado um filtro para melhor visualização e destacar apenas as intensidades máximas da imagem de DF (4.25b), a qual possivelmente trata-se de fase  $\alpha$  logo no início de sua formação.

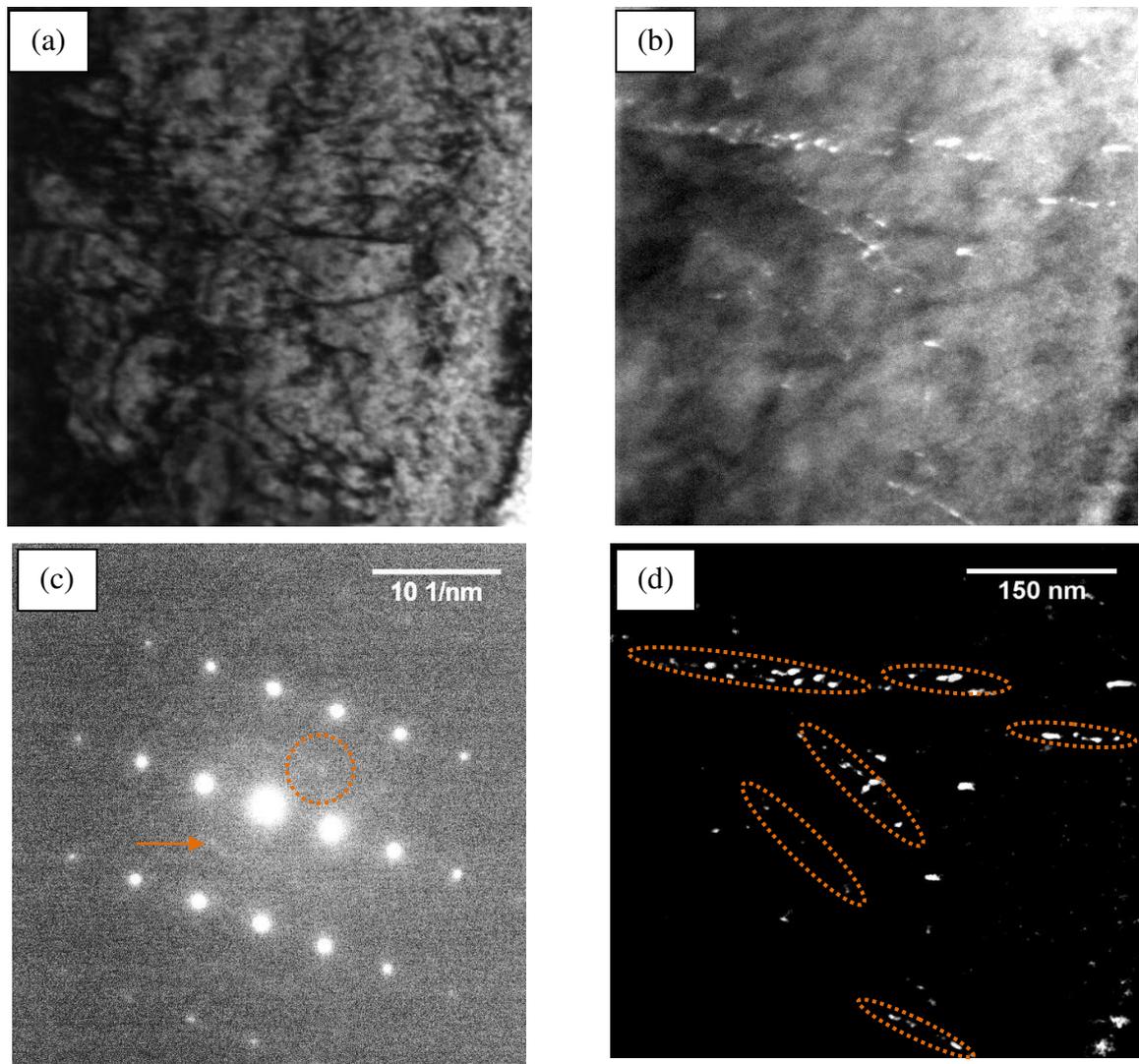


Figura 4.25. Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de pré-envelhecimento na temperatura de 350 °C com permanência de 3 horas: (a) Imagem de campo claro; (b) imagem de campo escuro; (c) imagem no eixo de zona  $\beta$   $\langle 113 \rangle$  e (d) imagem filtrada da mesma imagem de campo escuro.

A imagem de difração de área selecionada no eixo de zona  $\langle 102 \rangle$  de fase  $\beta$  mostra um *spot* não característico de fases  $\alpha$  ou  $\omega$  (figura 4.26a). Entretanto, a imagem não mostrou nenhuma informação adicional sobre quais regiões do material seriam responsáveis por esse *spot*. Os *spots* incomuns, indicados por setas, estão localizados em posições que sugerem a presença de uma fase ortorrômbica, como  $\alpha''$  ou a fase  $O'$ , recentemente divulgada por Zheng e colaboradores (Zheng, 2016<sup>c</sup>).

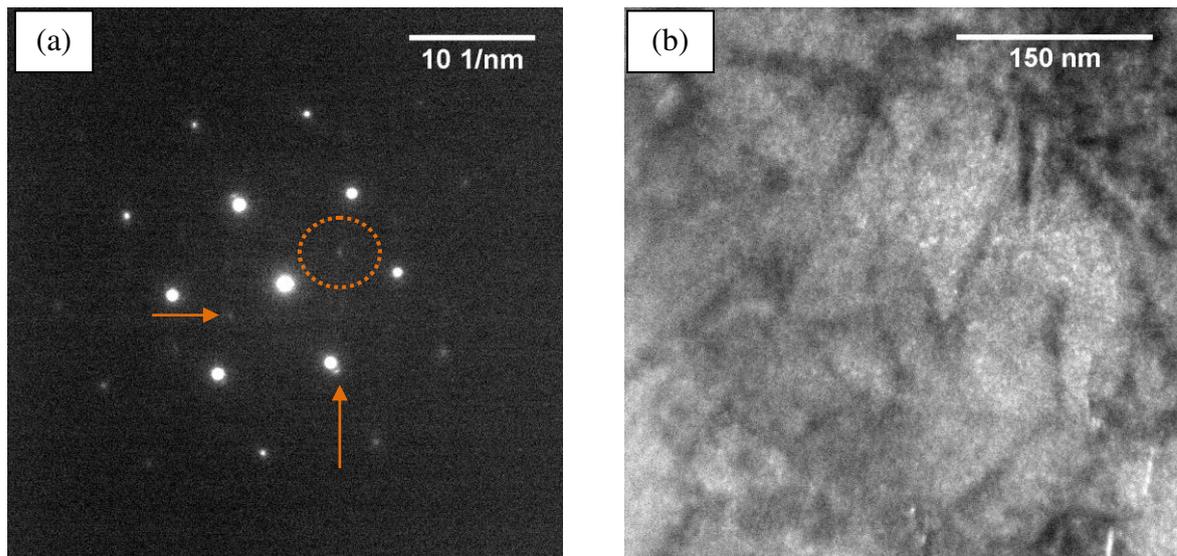


Figura 4.26. Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de pré-envelhecimento na temperatura de 350 °C com permanência de 3 horas. (a) Difração de área selecionada no eixo de zona  $\beta\langle 102 \rangle$  e (b) Imagem de campo escuro.

Em imagens de campo escuro da liga Ti-5553 após tratamento térmico à temperatura de 350 °C, reportados por Zheng e colaboradores (2016<sup>ab</sup>), é observada a existência de apenas a fase  $\omega$ , no entanto, a fase  $\alpha$  é formada à medida que o tempo neste patamar se eleva. Para a temperatura de 350 °C com permanência de 3 horas, a coexistência das fases  $\omega$  isotérmica e  $\alpha$  é observada (Zheng, 2016<sup>a</sup>). Porém, antes de se transformar em fase  $\alpha$ , a fase  $\omega$  transforma-se novamente em fase  $\beta$ , deixando pequenas variações composicionais em sua estrutura, as quais irão ditar o crescimento refinado ou não de fase  $\alpha$  na etapa de envelhecimento (Zheng, 2016<sup>a</sup>). Possivelmente, na liga Ti-12Nb, esta transição entre a fase  $\omega$  e  $\alpha$  ocorre mais lentamente, o que explica a obtenção de somente fase  $\beta$  e início da formação de fase  $\alpha$  detectados nas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 4.12. Dureza Vickers da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento.

<b>Ti-12Nb</b>	<b>1 Hora</b>	<b>3 Horas</b>	<b>8 Horas</b>
<b>250°C</b>	304 ± 8	303 ± 6	303 ± 8
<b>300°C</b>	305 ± 11	302 ± 7	323 ± 11
<b>350°C</b>	344 ± 18	381 ± 22	337 ± 9

A partir de resultados obtidos após os tratamentos de pré-envelhecimento foi realizado um novo tratamento térmico para avaliar a precipitação da fase  $\omega$ . Tal tratamento foi realizado à temperatura de 300 °C, com permanência nesta temperatura por 72 horas. Esta temperatura foi escolhida por ser intermediária entre as temperaturas de 250 e 350 °C, uma vez que em 250 °C os valores de dureza obtidos são baixos e em 350 °C, já há indícios de formação de fase  $\alpha$  para períodos de tempo inferiores.

A figura 4.27 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após o longo tratamento de pré-envelhecimento à temperatura de 300 °C. Pode-se observar a existência do pico de fase  $\omega$  na posição angular de  $2\theta$  em aproximadamente 79° nos difratogramas de ambas as ligas. Como esperado, os resultados de dureza (dispostos na tabela 4.13) apresentaram-se maiores para a liga Ti-12Nb, atingindo 460 HV. Para a liga Ti-5553, a dureza manteve-se no mesmo patamar dos outros tratamentos realizados, com média de 530 HV.

Tabela 4.13. Resultados de dureza Vickers após tratamento térmico na temperatura de 300 °C com permanência de 72 horas.

<b>300 °C / 72 horas</b>	<b>Dureza (HV)</b>
<b>Ti-5553</b>	530 ± 10
<b>Ti-12Nb</b>	460 ± 21

Com a finalidade de determinar a diferença na temperatura de decomposição de fase  $\omega$  entre as ligas Ti-5553 e Ti-12Nb, uma vez que a fase  $\omega$  está distribuída de forma massiva, as amostras tratadas por 72 horas à temperatura de 300 °C foram submetidas à análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados após análises de DSC estão dispostos na figura 4.28.

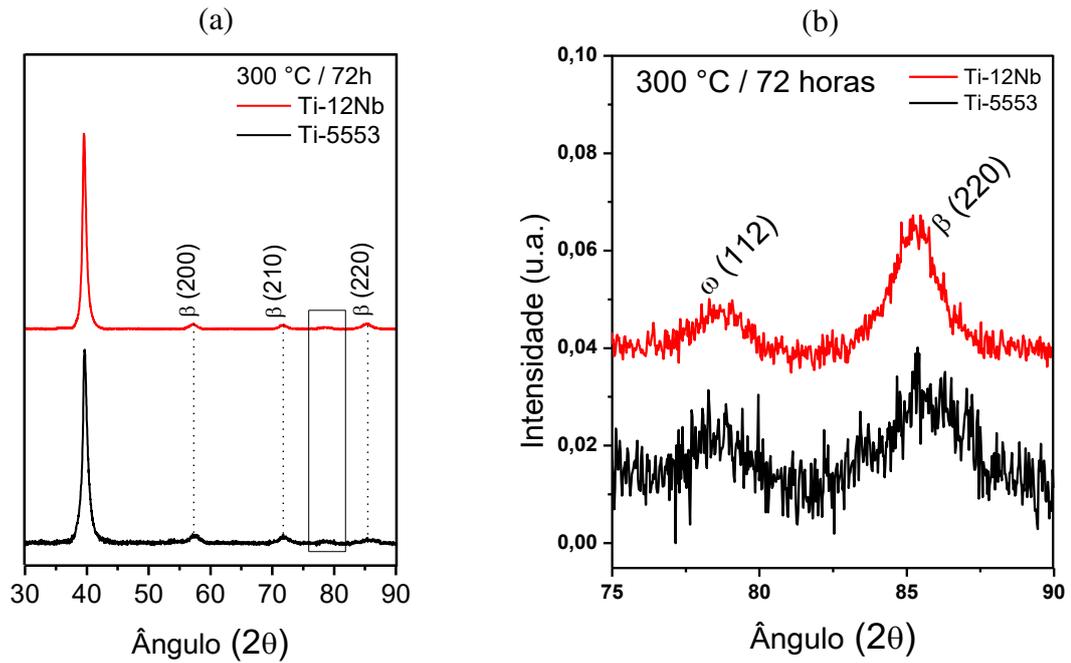


Figura 4.27. (a) Difratomogramas de raios-X das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após tratamentos térmicos em temperatura de 300 °C com permanência de 72 horas e (b) detalhe dos picos de fase  $\omega$  ao lado do pico de fase  $\beta$ .

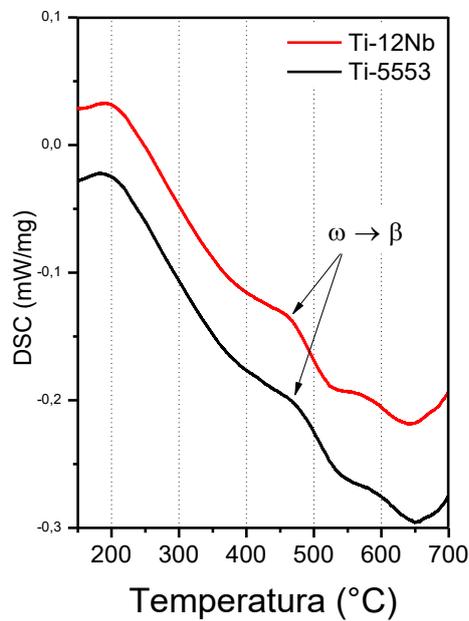


Figura 4.28. Térmograma modo DSC das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb tratadas térmicamente em 300°C por 72 horas.

A análise das curvas obtidas das análises de DSC permite constatar um pico entre as temperaturas de 400 e 500 °C. Tal pico está relacionado com a transformação da fase  $\omega$

isotérmica em fase  $\beta$ . Nota-se que para a liga Ti-12Nb essa transformação ocorre em temperatura ligeiramente menor do que a da liga Ti-5553.

Com base na observação dos resultados obtidos via microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e resultados de dureza, é possível deduzir que a substituição de Nb por V promove a redução da cinética de decomposição de fase  $\beta$ , o que resulta em um atraso na formação de fase  $\omega$  e da fase  $\alpha$ . Tal comportamento pode estar associado à combinação entre a maior quantidade de elementos em solução sólida na liga e também, ao baixo coeficiente de difusão do Nb quando comparado ao do V (Gibbs, 1963); (Murdock, 1968); (Neumann, 2008), oferecendo condições favoráveis à redução da cinética de precipitação das fases  $\omega$  e  $\alpha$  na liga Ti-12Nb em comparação com a liga Ti-5553. Os mesmos efeitos foram observados por Campo e coautores (2016) ao estudar a cinética de precipitação de fase  $\alpha$  nas ligas Ti-5553 e Ti-12Nb a partir do resfriamento usando ensaios Jominy modificados. Os autores descobriram que para a liga com adição de Nb em substituição ao V, a precipitação da fase  $\alpha$  no resfriamento a partir de temperaturas acima da  $\beta$  transus é mais lenta, o que se deve à quantidade de fase  $\omega$  atérmica formada nas diferentes taxas de resfriamento (Campo, 2016).

#### **4.3.1. Envelhecimento após pré-envelhecimento**

Após o tratamento térmico de pré-envelhecimento, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento à temperatura de 600 °C durante 2 horas e na sequência, elas foram resfriadas rapidamente em água. As amostras pré-envelhecidas foram inseridas diretamente em forno já na temperatura de 600°C, o que resulta em uma rampa com taxa de aquecimento de aproximadamente 200 °C/minuto.

Outro lote de amostras foi submetido ao mesmo tratamento com a mesma taxa de aquecimento, denominadas como “Envelhecimento Direto”, pois este não recebeu o tratamento de pré-envelhecimento, sendo tratadas termicamente a partir do estado de solubilização.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb, ilustradas respectivamente nas figuras 4.29 a e b, foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento direto. É possível observar pequenas agulhas de fase  $\alpha$  em meio a matriz de fase  $\beta$  em ambas as ligas, apresentando-se mais finas na liga Ti-5553 por estar em sua temperatura ótima de envelhecimento, como descrito por Nag e colaboradores (2012) e

Opini e colaboradores (2016). Micrografias semelhantes foram obtidas por Zheng em sua tese de doutorado (2013).

Ao se impor taxa de aquecimento muito elevada ( $\sim 200^\circ\text{C}/\text{min}$ ), a fase  $\omega$  isotérmica não é formada durante a rampa de aquecimento. Porém, a fase  $\alpha$  é formada na decomposição de fase  $\beta$ , obtendo-se agulhas semelhantes a aquelas obtidas de tratamentos térmicos realizados por Nag e colaboradores (Nag, 2012), que denominaram o mecanismo de precipitação de fase  $\alpha$  a partir de fase  $\beta$  como decomposição pseudo-espinodal. Tal mecanismo consiste na nucleação de fase  $\alpha$  não clássica. Nesse caso, a fase  $\omega$  não atua como sítio de nucleação. A nucleação ocorre a partir de pequenas flutuações composicionais de fase  $\beta$ , semelhantes à fase  $\beta'$  e dessa forma, ocorre a nucleação e crescimento de fase  $\alpha$  (Nag, 2012).

A dureza das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb atingiram média de 425 e 420, respectivamente, conforme se observa na tabela 4.14. Esses valores de dureza foram utilizados como parâmetros de comparação para os outros tratamentos térmicos de envelhecimento realizados neste trabalho.

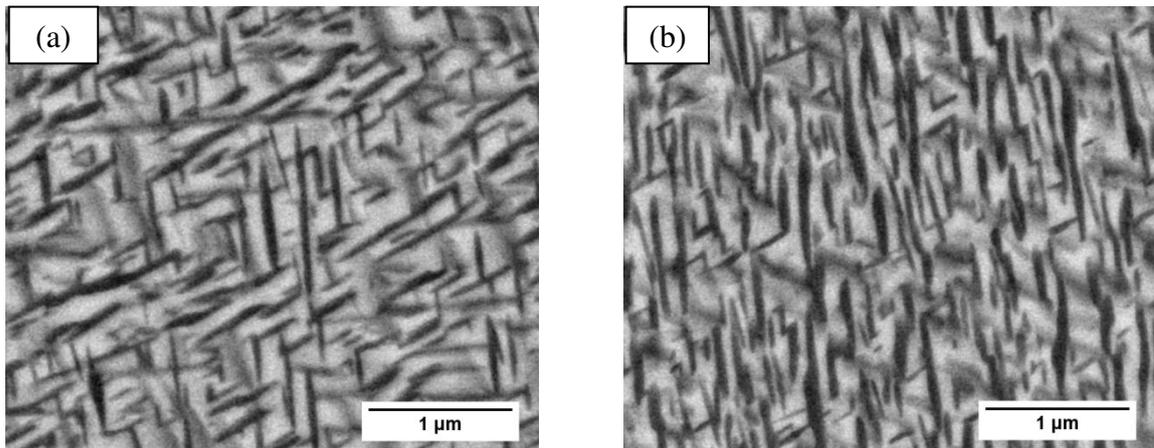


Figura 4.29. Microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-5553 (a) e Ti-12Nb (b) após tratamento térmico de envelhecimento direto a  $600^\circ\text{C}$  manutenção por 2 horas seguidas de resfriamento rápido em água.

Tabela 4.14. Resultados de dureza das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após tratamento térmico de envelhecimento direto na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  com permanência por 2 horas seguidas de resfriamento em água.

Liga	Dureza
Ti-5553	$425 \pm 16$
Ti-12Nb	$420 \pm 5$

A figura 4.30 mostra micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura de amostras submetidas a tratamentos térmicos combinados com pré-envelhecimento. Nota-se que em todas as micrografias, a fase  $\alpha$  precipita-se de maneira muito fina na matriz de fase  $\beta$ , com exceção das amostras submetidas ao pré-envelhecimento realizado em 250 °C. Nesse caso, foram constatadas agulhas de fase  $\alpha$  maiores, possivelmente por não apresentarem distribuição homogênea de fase  $\omega$  isotérmica em seus patamares de pré-envelhecimento em comparação com amostras submetidas a temperaturas mais elevadas, como 300 °C e 350 °C. Nota-se também, que a partir da temperatura de 300 °C com permanência de 3 horas, todas as micrografias são semelhantes em relação à morfologia e à distribuição de fase  $\alpha$ , apresentando-se de maneira super-refinada na matriz de fase  $\beta$ .

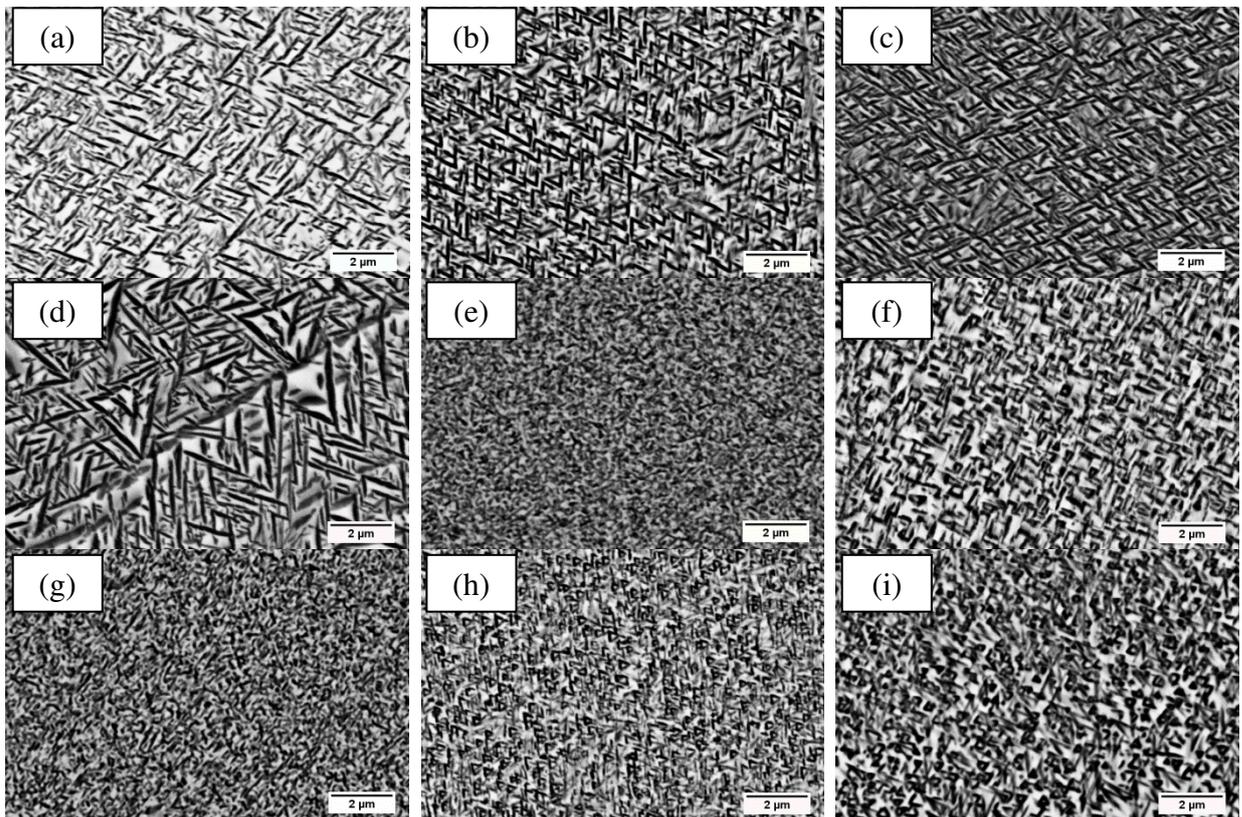


Figura 4.30. Micrografias da liga Ti-5553 submetida a tratamentos térmicos de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento a 600 °C manutenção por 2 horas. a) 250 °C/1h + 600; b) 250 °C/3h + 600; c) 250 °C/8h + 600; d) 300 °C/1h + 600; e) 300 °C/3h + 600; f) 300 °C/8h + 600; g) 350 °C/1h + 600; h) 350 °C/3h + 600; i) 350 °C/8h + 600.

A figura 4.31 mostra micrografias com maior magnificação de amostras da liga Ti-5553 submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento com a utilização de pré-

envelhecimento em 300°C e permanência de 8 horas (figura 4.9a), 350 °C durante 1 hora (figura 4.9b), 350 °C por 3 horas (4.9c) e 350 °C por 8 horas (4.9d), seguido por tratamentos térmicos de envelhecimento em 600 °C. Pode-se notar a presença de minúsculas agulhas de fase  $\alpha$  (fase escura) em meio à matriz de fase  $\beta$ , precipitadas em arranjos triangulares, representando as três variantes cristalográficas de Burgers.

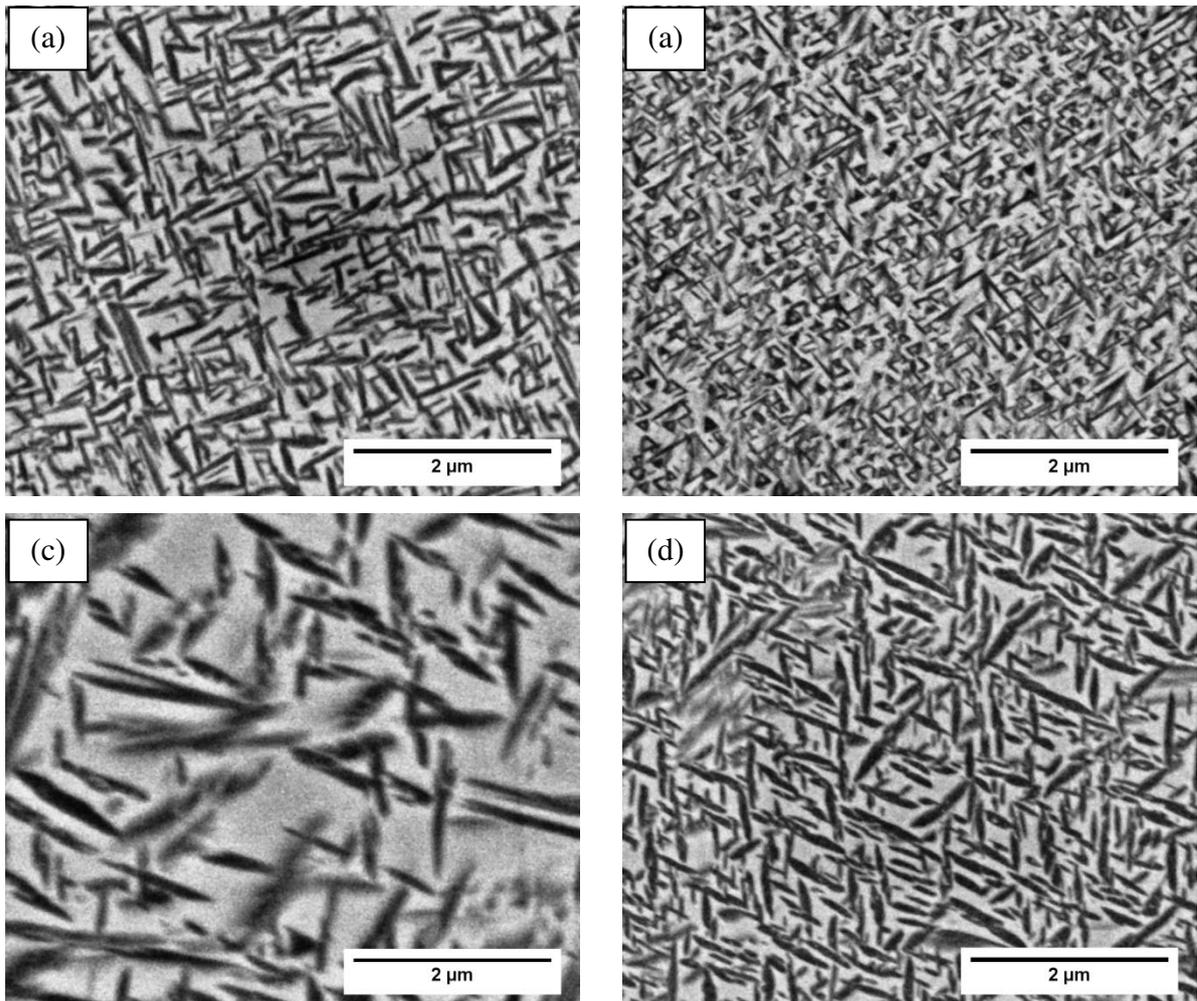


Figura 4.31. Micrografias da liga Ti-5553 após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento em (a) 300 °C/8h; (b) 350 °C/1h; (c) 350 °C/3h e (d) 350 °C/8h após tratamento térmico de envelhecimento em 600 °C por 2 horas.

Apesar da diferença de tamanho das agulhas de fase  $\alpha$ , a porção de área analisada pelo *software* ImageJ após os tratamentos térmicos de envelhecimento são muito próximas, o que produziu os valores qualitativos na tabela 4.15. Para garantir medidas mais precisas, foram realizadas várias análises em micrografias obtidas com diversas magnificações.

Tabela 4.15. Valores qualitativos de porcentagem de área de fase  $\alpha$  nas amostras após envelhecimento em 600 °C por 2 horas (valores em %)

<b>Ti-5553 – Porcentagem de fase <math>\alpha</math> em matriz de fase <math>\beta</math></b>		
<b>250 °C/1h + 600/2h</b>	<b>250 °C/3h + 600/2h</b>	<b>250 °C/8h + 600/2h</b>
44 ± 2	51 ± 1	52 ± 2
<b>300 °C/1h + 600/2h</b>	<b>300 °C/3h + 600/2h</b>	<b>300 °C/8h + 600/2h</b>
45 ± 1	51 ± 2	50 ± 3
<b>350 °C/1h + 600/2h</b>	<b>350 °C/3h + 600/2h</b>	<b>350 °C/8h + 600/2h</b>
53 ± 2	50 ± 2	52 ± 3

De maneira geral, as amostras submetidas ao pré-envelhecimento apresentaram dureza mais elevada do que as amostras que foram submetidas a envelhecimento direto. O gráfico da figura 4.32 mostra comparação de valores de dureza entre os tratamentos térmicos utilizando diferentes condições de pré-envelhecimento. A linha em vermelho representa o resultado de dureza para o envelhecimento direto.

Pode-se dizer que para a liga Ti-5553, as condições aplicadas durante o pré-envelhecimento afetaram de modo significativo os resultados de dureza após o tratamento de envelhecimento, dispostos na tabela 4.16. Esses valores são maiores para as amostras que receberam tratamento de pré-envelhecimento em temperaturas mais elevadas por períodos de tempo mais longos, com exceção do tratamento de 350 °C por 8 horas, que mostrou-se com valores de dureza inferiores aos com tempo de 3 horas e 1 hora para a mesma temperatura. Tal fato está relacionado à precipitação inicial de fase  $\alpha$  obtida durante o longo tratamento de 8 horas em temperatura de 350 °C e mencionado anteriormente.

Tabela 4.16. Dureza Vickers da liga Ti-5553 após tratamento térmico de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento a 600 °C.

<b>Ti-5553</b>	<b>1 Hora</b>	<b>3 Horas</b>	<b>8 Horas</b>
<b>250°C + 600°C</b>	431 ± 15	439 ± 18	453 ± 5
<b>300°C + 600°C</b>	459 ± 16	466 ± 13	467 ± 15
<b>350°C + 600°C</b>	477 ± 7	479 ± 14	464 ± 17

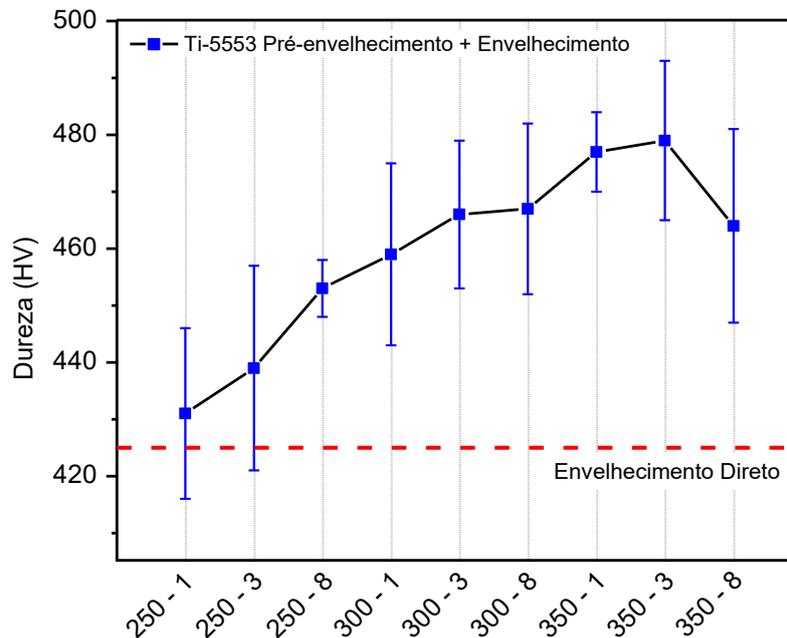


Figura 4.32. Gráfico comparativo entre valores de durezas da liga Ti-5553 obtidos após tratamentos térmicos com utilização de pré-envelhecimento (pontos) e envelhecimento direto (linha vermelha).

A partir de tais resultados é possível deduzir que toda a precipitação de fase  $\omega$  obtida durante o pré-envelhecimento permitiu condições para a precipitação de fase  $\alpha$ , de modo que quanto maior a quantidade de fase  $\omega$  formada na etapa de pré-envelhecimento, haverá mais quantidade de sítios de nucleação para a fase  $\alpha$ .

Assim como no estudo da liga anterior, a liga Ti-12Nb também apresentou um arranjo de agulhas de fase  $\alpha$  super-refinado, com precipitação em arranjos triangulares representando as relações cristalográficas de Burgers em meio à fase  $\beta$ . De maneira semelhante à liga Ti-5553, durante os pré-envelhecimentos, a fase  $\omega$  isotérmica é formada de forma massiva, favorecendo posteriormente, a formação e distribuição de fase  $\alpha$  de maneira super-refinada na matriz de fase  $\beta$ . No entanto, com base nos resultados de dureza de amostras submetidas ao pré-envelhecimento, apenas naquelas processadas a partir de 300 °C, a fase  $\omega$  isotérmica influenciou a formação de fase  $\alpha$  super-refinada, como é observado nas micrografias referentes aos tratamentos de pré-envelhecimento realizados a 250 °C. Nessas amostras, as agulhas de fase  $\alpha$  são maiores que aquelas observadas em amostras submetidas a tratamentos de pré-envelhecimento a 300 °C. As micrografias referentes aos tratamentos térmicos de envelhecimento estão dispostas na figura 4.33.

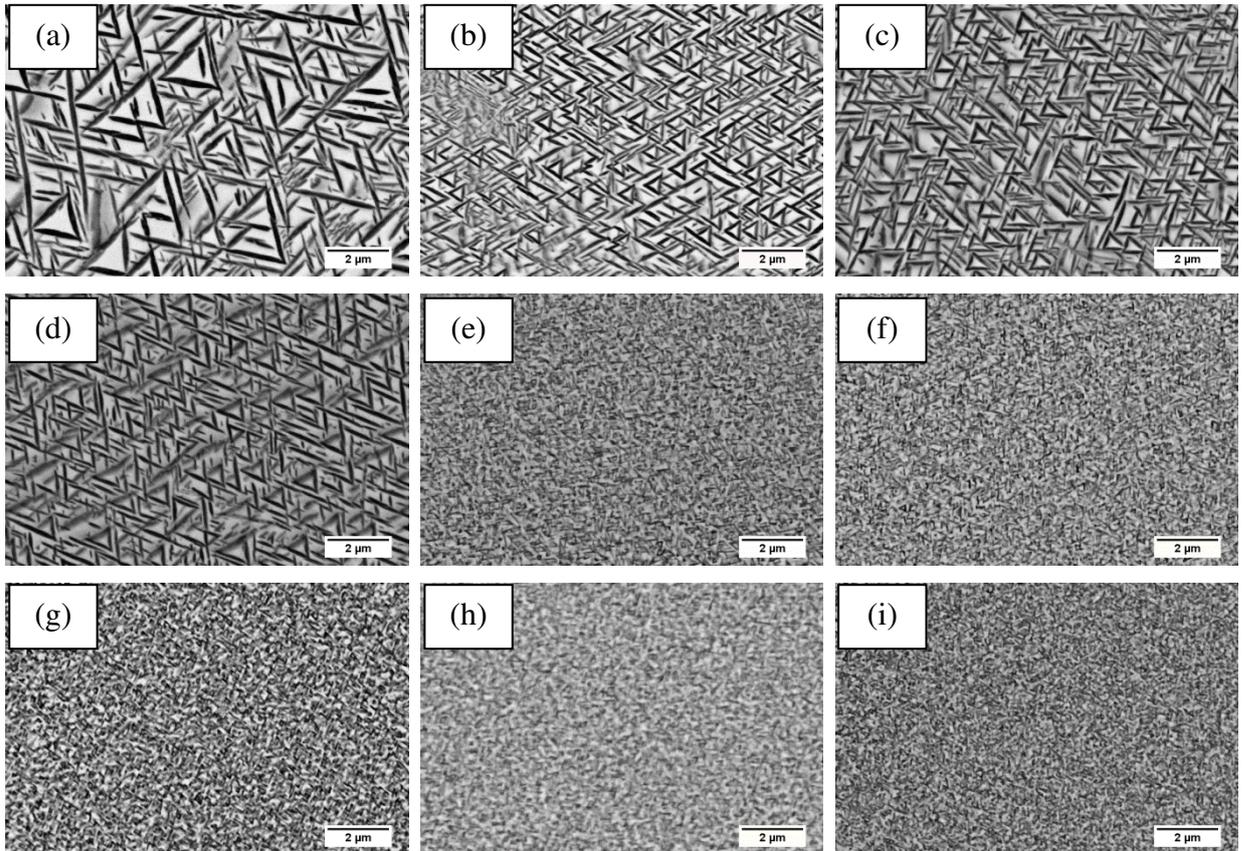


Figura 4.33. Micrografias da liga Ti-12Nb submetida a tratamentos térmicos de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento a 600 °C manutenção por 2 horas. a) 250 °C/1h + 600; b) 250 °C/3h + 600; c) 250 °C/8h + 600; d) 300 °C/1h + 600; e) 300 °C/3h + 600; f) 300 °C/8h + 600; g) 350 °C/1h + 600; h) 350 °C/3h + 600; i) 350 °C/8h + 600.

Da mesma maneira que a liga Ti-5553, as micrografias relativas à liga Ti-12Nb submetidas à condição de 300 e 350 °C, com permanência de 3 e 8 horas, são muito semelhantes em termos de distribuição e tamanho de fase  $\alpha$ . A figura 4.34 mostra micrografias obtidas com maior magnificação da liga Ti-12Nb, submetida a tratamento de pré-envelhecimento usando (a) 300 °C por 3 horas; (b) 300 °C por 8 horas; (c) 350°C por 1 hora; (d) 350°C por 3 horas e (e) 350 °C por 8 horas. É possível notar a grande quantidade de agulhas de fase  $\alpha$  super-refinadas distribuídas de maneira uniforme na matriz de fase  $\beta$ , em todas as condições de tratamento térmico, o que justifica os elevados valores de dureza.

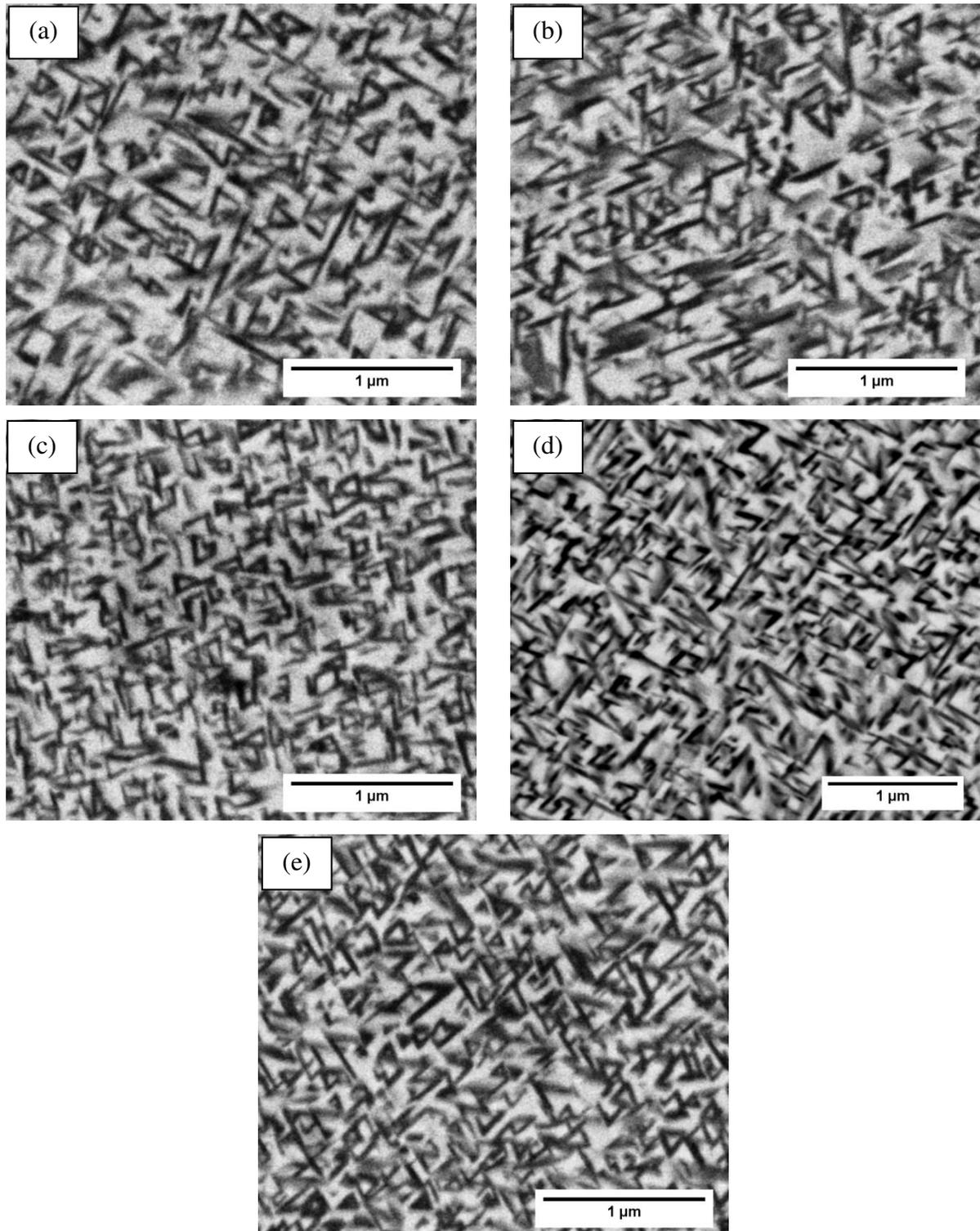


Figura 4.34. Micrografias da liga Ti-12Nb após tratamentos térmicos de pré-envelhecimento em (a) 300°C/3h; (b) 300 °C/8h; (c) 350 °C/1h; (d) 350 °C/3h e (e) 350 °C/8h, seguido de envelhecimento em 600 °C por 2 horas.

A tabela 4.17 ilustra os valores de porcentagem de fase  $\alpha$  em meio a fase  $\beta$  obtida por meio de análises de imagens pelo software ImageJ. Assim como nas análises da liga Ti-5553,

foram realizadas diversas medidas em micrografias com várias ampliações, a fim de obter valores mais precisos. A partir dos valores ilustrados na tabela 4.18, é possível dizer que a porcentagem de fase  $\alpha$  calculada de maneira qualitativa não se altera após o tratamento de envelhecimento à temperatura de 600 °C.

Tabela 4.17. Valores qualitativos de porcentagem de área de fase  $\alpha$  nas amostras após envelhecimento em 600 °C por 2 horas (valores em %)

<b>Ti-12Nb – Porcentagem de fase <math>\alpha</math> em matriz de fase <math>\beta</math></b>		
<b>250 °C/1h + 600/2h</b>	<b>250 °C/3h + 600/2h</b>	<b>250 °C/8h + 600/2h</b>
46 ± 1	48 ± 4	49 ± 2
<b>300 °C/1h + 600/2h</b>	<b>300 °C/3h + 600/2h</b>	<b>300 °C/8h + 600/2h</b>
47 ± 1	44 ± 1	43 ± 2
<b>350 °C/1h + 600/2h</b>	<b>350 °C/3h + 600/2h</b>	<b>350 °C/8h + 600/2h</b>
47 ± 4	46 ± 3	48 ± 2

Os valores de dureza mostraram-se maiores nas amostras submetidas ao pré-envelhecimento às temperaturas de 300 °C e 350 °C, com resultados superiores a 400 HV (tabela 4.18). Possivelmente, as temperaturas de 250 e 300 °C com tempo de 1 e 3 horas não foram suficientes para a precipitação massiva de fase  $\omega$  isotérmica na etapa de pré-envelhecimento, favorecendo maior crescimento das agulhas de fase  $\alpha$  durante o patamar de 600 °C. De forma contrária, nas amostras submetidas ao tratamento de pré-envelhecimento à temperatura de 350 °C foi observado um número suficiente de sítios de nucleação para a fase  $\alpha$ , não havendo espaço para ocorrer o crescimento das agulhas e em consequência desse fato, as amostras apresentaram altos valores de dureza. A figura 4.35 ilustra o efeito dos tratamentos térmicos na dureza Vickers. Nessa figura, a linha vermelha indica valores de dureza de amostras submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento direto (sem pré-envelhecimento). Amostras submetidas a tratamentos térmicos realizados à temperatura de 250 °C resultaram em valores relativamente baixos. Por outro lado, amostras submetidas ao pré-envelhecimento à temperatura de 300 °C resultaram em altos valores de dureza Vickers. Essa diferença em valores de dureza está associada ao tamanho e quantidade das agulhas de fase  $\alpha$ .

Com base nos resultados obtidos após os tratamentos térmicos de pré-envelhecimento combinados com envelhecimento, pode-se concluir que a utilização de pré-envelhecimento

em condições adequadas são eficientes para o aumento de dureza nas ligas Ti-5553 e Ti-12Nb.

Tabela 4.18. Dureza Vickers da liga Ti-12Nb após tratamento térmico de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento a 600 °C.

Ti-12Nb	1 Hora	3 Horas	8 Horas
250°C + 600°C	353 ± 14	337 ± 7	344 ± 5
300°C + 600°C	339 ± 10	437 ± 9	456 ± 9
350°C + 600°C	454 ± 9	460 ± 10	458 ± 13

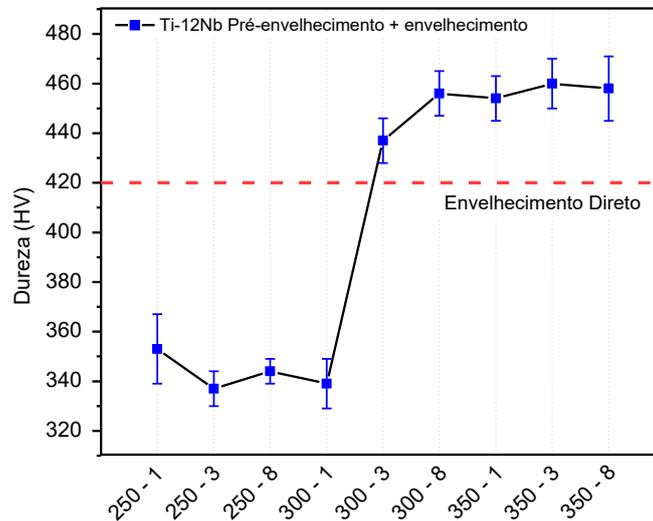


Figura 4.35. Valores de dureza Vickers da liga Ti-12Nb obtidos após tratamentos térmicos com utilização de pré-envelhecimento (pontos) e envelhecimento direto (linha vermelha).

Entretanto, para a liga Ti-5553 qualquer uma das condições impostas de pré-envelhecimento promove dureza maior do que o tratamento térmico de envelhecimento direto, apresentando valores de dureza mais elevados em temperaturas mais altas no primeiro patamar. Em contrapartida, para a liga Ti-12Nb, baixas temperaturas de pré-envelhecimento (250 e 300 °C) não alteram de forma significativa os valores de dureza após o patamar de envelhecimento, alcançando valores inferiores aos valores obtidos após envelhecimento direto. No entanto, para a temperatura de 350 °C de pré-envelhecimento, os valores de dureza mostraram-se acima do valor obtido após envelhecimento direto.

#### 4.3.2. Ensaios mecânicos após tratamentos térmicos de envelhecimento

Ensaio de tração e compressão foram aplicados às ligas Ti-5553 e Ti-12Nb nas condições de tratamento em que foram obtidos os maiores valores de dureza Vickers. O processamento constituiu-se de um primeiro patamar de pré-envelhecimento à temperatura de 350 °C por 3 horas. Na sequência, as amostras foram envelhecidas à temperatura de 600 °C por 2 horas (350 °C/3h + 600 °C/2h). Os resultados dos ensaios de tração e compressão encontram-se na tabela 4.9, seguido das curvas dos ensaios que melhor representam a média dos valores obtidos (figura 4.36). Os resultados de limite de resistência à tração (LRT), limite de escoamento (LE) e alongamento, apresentaram-se maiores para a liga Ti-5553 em comparação à liga Ti-12Nb, com valores de 1.233 MPa e 1.206 MPa, respectivamente. Embora a fase  $\alpha$  apresente-se super-refinada para este tratamento térmico, essa condição não mostrou-se eficiente para o aumento da resistência mecânica nos ensaios de tração, apresentando-se valores inferiores aos reportados na literatura por Fanning em 2005, que aplicou diversas condições de tratamentos térmicos de envelhecimento à liga Ti-5553, dentre eles à temperatura de envelhecimento de 600 °C, após solubilização em 850 °C. Fanning obteve resultados de limite de resistência à tração e alongamento de 1.294 MPa e 7%, respectivamente (Fanning, 2005).

Tabela 4.19. Resultados de ensaios mecânicos de tração e compressão de amostras de ligas Ti-5553 e Ti-12Nb submetidas a tratamentos térmicos de pré-envelhecimento e envelhecimento.

	LRT (MPa)	LE (MPa)	Alongamento (%)
<b>Ensaio de Tração</b>			
<b>Ti-5553</b>	1.233 ± 7	1.233 ± 7	1,2 ± 0,6
<b>Ti-12Nb</b>	1.206	1.206	0,7
<b>Ensaio de Compressão</b>			
<b>Ti-5553</b>	1.985 ± 103	1.172 ± 76	30 ± 2
<b>Ti-12Nb</b>	1.848 ± 80	1.684 ± 74	10 ± 2

Do mesmo modo, os resultados de tração da liga Ti-12Nb mostraram-se inferiores aos resultados de ensaios de tração reportados recentemente por Opini e colaboradores (2016) após duas rotas distintas de tratamentos térmicos. Opini e colaboradores obtiveram valores de limite de resistência à tração superiores a 1.300 MPa, com ductilidade considerável para a liga Ti-12Nb submetida ao tratamento térmico BASCA (*Beta Annealing Slow Colled and Age*). Os autores afirmaram que o alto valor de resistência está associado ao crescimento anormal de

fase  $\alpha$  na liga com adição do elemento Nb, por esta não estar em sua temperatura ótima de precipitação de fase  $\alpha$  (Opini, 2016).

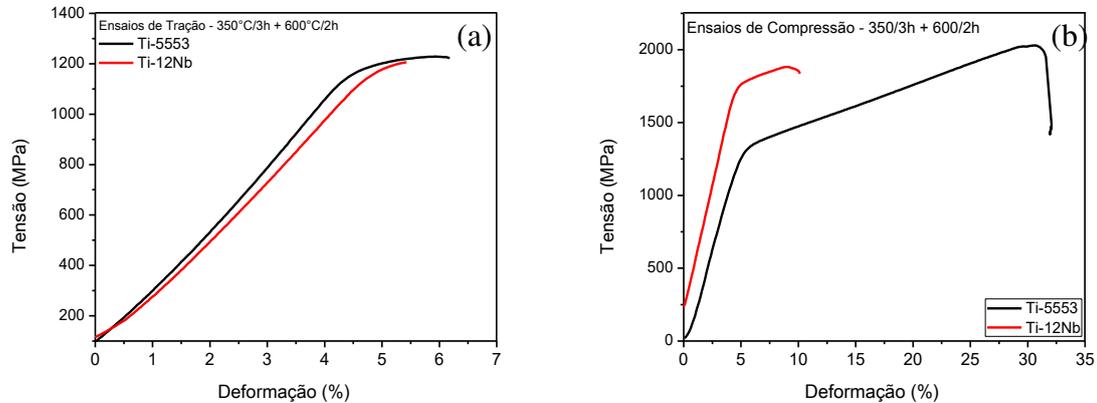


Figura 4.36. Curvas de Tensão x Deformação das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb após ensaios de (a) tração e (b) compressão após tratamento de 350 °C/3h + 600 °C/2h.

Análises das superfícies de fratura foram realizadas após os ensaios mecânicos de tração e compressão com a finalidade de avaliar os mecanismos de fratura presentes nas amostras após os tratamentos térmicos. A figura 4.37 mostra as fractografias da liga Ti-5553 após os ensaios mecânicos de tração (figura 4.37 a, b e c) e compressão (figura 4.37 d, e, f). Para as imagens referentes ao ensaio de tração em baixa magnificação, é possível notar pequenas faces de clivagem e indícios de fratura transgranular. Entretanto, imagens realizadas com maiores magnificações permitem observar a presença de vários *dimples*, indicando que houve fratura transgranular de aspecto dúctil. Esta ductilidade pode ser observada por meio de ensaios de compressão, onde é possível observar pequeno embarrilamento ocasionado antes da fratura em 45° dos corpos de prova (exemplo mostrado na figura 4.15d). Nas fractografias referentes à liga Ti-12Nb após ensaios de tração (figura 4.38 a, b e c), é possível observar grande quantidade fratura de aspecto frágil em imagens realizadas em baixa ampliação (figura 4.38a). Ao se aplicar maior ampliação (figura 4.38b e c), nota-se ainda grande quantidade faces lisas que podem ser caracterizadas como clivagem. No entanto, em regiões próximas às faces de clivagem, é possível notar a presença de pequenos *dimples*. A coexistência destes dois aspectos nas fractografias leva a caracterizar o mecanismo de fratura como quase-clivagem (Campanelli, 2016). A alta fragilidade desta liga também pode ser observada por meio das fractografias dos ensaios de compressão, as quais apresentam grande quantidade de faces de clivagem, porém com a presença de *dimples* em pequenas regiões da superfície de fratura.

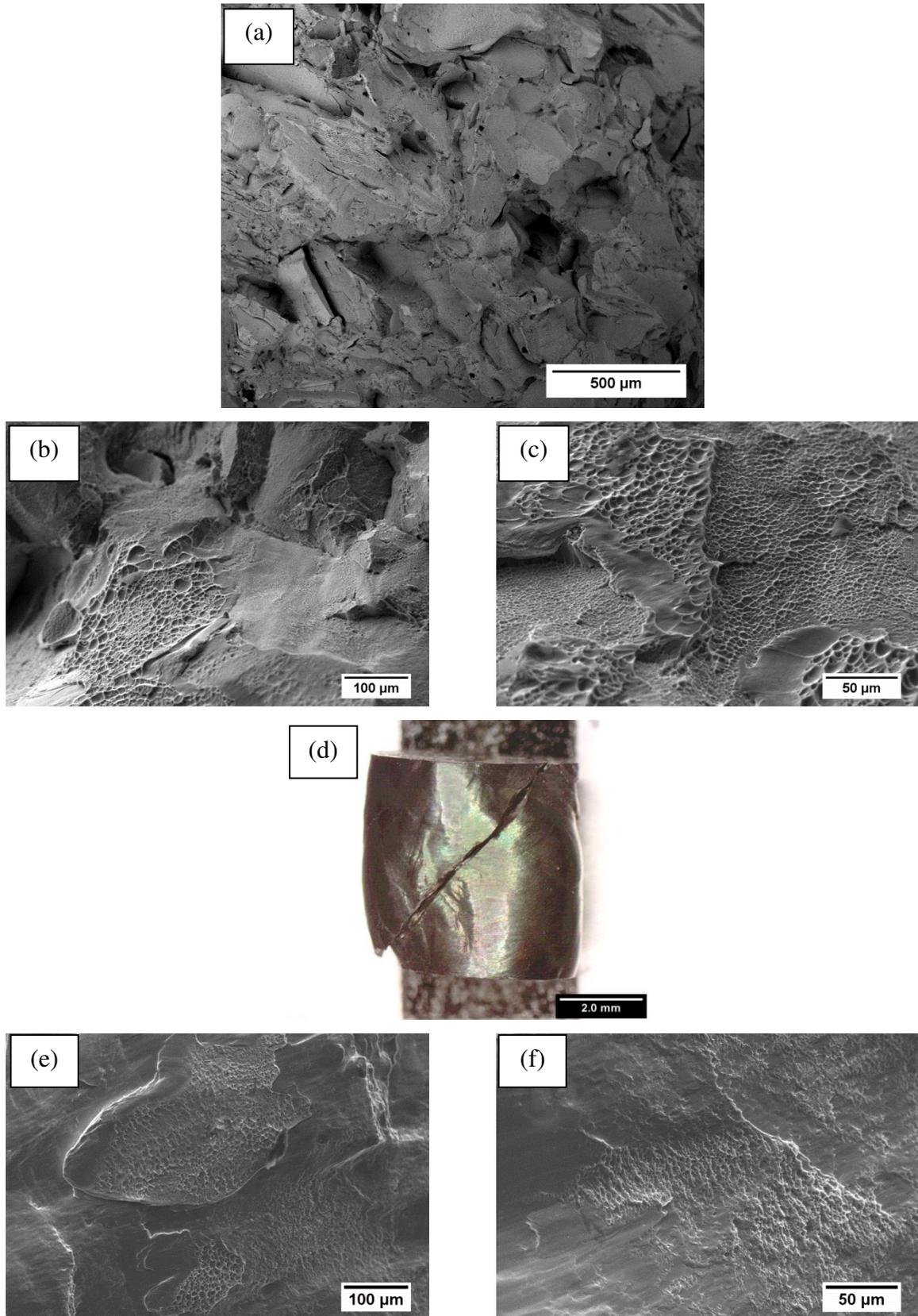


Figura 4.37. Fractografias da liga Ti-5553 tratada termicamente a 350 °C/3h + 600 °C/2h e submetida a ensaios de (a, b, c) tração e (d, e, f) compressão.

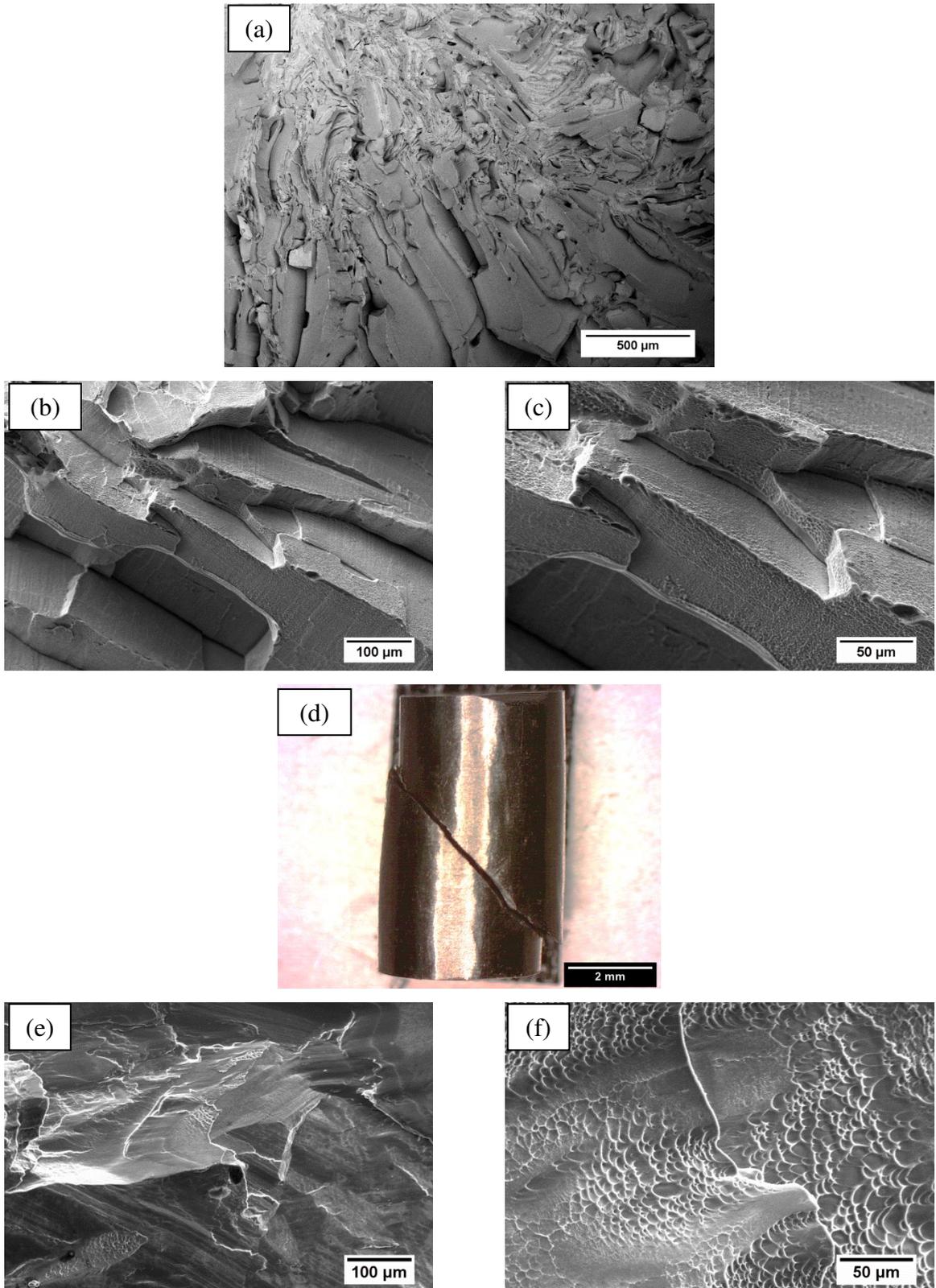


Figura 4.38. Fractografias da liga Ti-12Nb tratada termicamente a 350 °C/3h + 600 °C/2h e submetida a ensaios de (a, b, c) tração e (d, e, f) compressão.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

No presente trabalho, a precipitação de fase  $\alpha$  em ligas de titânio  $\beta$  metaestável foi estudada a partir de diferentes rotas de tratamentos térmicos. Essas rotas envolveram diferentes taxas de aquecimento até a temperatura de envelhecimento e a utilização de pré-envelhecimento antes da etapa de envelhecimento. A aplicação dessas rotas permitiu discutir as transformações de fases envolvidas na liga de titânio  $\beta$  - metaestável Ti-5553 e em sua versão modificada por meio da substituição do elemento V por Nb, a precipitação das fases  $\omega$  e  $\alpha$  e seus efeitos no comportamento mecânico.

Os resultados obtidos após a aplicação de tratamentos térmicos com diferentes taxas de aquecimento às ligas Ti-5553 e Ti-12Nb permitem concluir:

- A taxa de aquecimento é uma característica determinante na definição da microestrutura após os tratamentos térmicos. Essa taxa afeta a precipitação da fase  $\omega$  isotérmica, que afeta a precipitação e a morfologia da fase  $\alpha$  durante o envelhecimento. Enquanto altas taxas de aquecimento ( $\sim 200$  °C/min.) favorecem a precipitação de fase  $\alpha$  de maneira não clássica, ou seja, a partir de decomposição pseudo-espinodal, baixas taxas de aquecimento favorecem precipitação de fase  $\alpha$  de maneira super-refinada em meio à matriz de fase  $\beta$ , resultando em elevados valores de dureza Vickers;
- A morfologia super-refinada da fase  $\alpha$  não resultou em valores de resistência mecânica à tração superiores aos reportados na literatura com morfologia de fase  $\alpha$  mais grosseira, bem como resultaram em alta fragilidade, apresentando fraturas de aspecto frágil contendo faces de clivagem e baixa quantidade de *dimples*.

Os resultados obtidos da aplicação de tratamentos térmicos de pré-envelhecimento e envelhecimento às ligas Ti-5553 e Ti-12Nb permitem concluir:

- A análise das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb indicam que a aplicação de pré-envelhecimento permite a formação de fase  $\omega$  isotérmica. Quando aplicada à liga Ti-12Nb, observou-se que a substituição do V por Nb promoveu o atraso na formação dessa fase. Quando o pré-envelhecimento à temperatura de 350 °C por 3

horas foi aplicado à liga Ti-12Nb, ocorreu a dissolução da fase  $\omega$ , fenômeno não observado na liga Ti-5553;

- A aplicação de pré-envelhecimento seguido de envelhecimento em condições adequadas permite obter morfologia de fase  $\alpha$  super-refinada em matriz de fase  $\beta$  em ambas as ligas Ti-5553 e Ti-12Nb;
- Tratamentos térmicos de pré-envelhecimento seguidos de envelhecimento permitem otimizar a microestrutura e comportamento mecânico das ligas Ti-5553 e Ti-12Nb. Amostras submetidas a altas temperaturas de pré-envelhecimento (350 °C) resultaram em maior dureza e fase  $\alpha$  mais refinada que amostras tratadas em temperaturas inferiores (250 °C);
- Ensaios de tração de amostras submetidas ao pré-envelhecimento e envelhecimento (350 °C/3h + 600 °C/2h) resultaram em limite de resistência e ductilidade levemente inferiores a resultados reportados na literatura. Por outro lado, a liga Ti-5553 apresentou maior resistência mecânica e maior alongamento em comparação à liga Ti-12Nb;
- A análise da superfície de fratura de amostras envelhecidas revelou que a substituição do V por Nb promoveu leve aumento na ductilidade. Porém, a aplicação de diferentes tratamentos térmicos não alterou os mecanismos de fratura, classificados como quase clivagem, ou clivagem com dimples.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuidade do presente trabalho por ser implementada a partir de:

- Avaliação do efeito da adição de Nb na cinética de precipitação e decomposição de fases em ligas Ti-5553;
- Avaliação do efeito da adição de Nb nas propriedades de fadiga e corrosão em ligas Ti-5553;
- Avaliação do efeito da adição de Nb na tenacidade à fratura em ligas Ti-5553.
- Avaliação do efeito da adição de Nb na precipitação da fase O' em ligas Ti-5553;

## Referências

AFONSO, C. R. M., FERRANDINI, P. L., RAMIREZ, A. J., CARAM, R. High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a  $\beta$ -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications, **Acta Biomaterialia** v.6, p.1625-1629, 2010.

ALEIXO, Giórgia T. **Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos**. 2009. 205p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM B977**. Philadelphia. Standard Specification for Titanium and Titanium Ingots. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM E3**. Philadelphia. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM E8M**. Philadelphia. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. 2004.

BAESLACK III, W. A., MAHAJAN, Y. Intergranular fracture of heat-treated weldments in a high-strength alpha-beta titanium alloy. **Scripta Metallurgica** v. 13, p. 959-964, 1979.

BAGARIATSKII, Y. A., NOSOVA, G. I., TAGUNOVA, T. V. Factors in the formation of metastable phases in titanium-base alloys, **Sov. Phys. Dokl.** v.112, p. 593-596, 1958.

BANERJEE, D., WILLIAMS, J. C. Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, v.61, n.3, p.844-879, 2013.

BANIA, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry **JOM** v.46. p. 16-19, 1994.

BOYER, R. R. Aerospace applications of beta titanium alloys **JOM** v.46, p. 20-23, 1994.

BOYER, R. R. New titanium applications on the Boeing 777 airplane **JOM** v. 44, p. 23-25, 1992.

BOYER, R. R., KUHLMAN, G. W., Processing properties relationships of Ti-10V-2Fe-3Al **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 18, p. 2095-2103, 1987.

BOYER, R. R., BRIGGS, R. D. The Use of Titanium Alloys in the Aerospace Industry. **Journal of Materials Engineering and Performance** v.14, p.681-685, 2005.

BOYER, R. R. Attributes, Characteristics, and Applications of Titanium and its Alloys **JOM** v. 62, p. 21-24, 2010.

BOYER, R. R., BRIGGS, R. D. The use of  $\beta$  titanium alloys in the Aerospace Industry **Journal of Materials Engineering and Performance** v. 22, p. 2916-2920, 2013.

BOYER, R. R., VENKATESH, V. Conference highlights advancements in titanium technology: Developments in titanium technology and opportunities for increased use in several markets were highlighted at the 13<sup>th</sup> World Conference on Titanium (Ti-2015). **Advanced Materials and Performance**, v. 174 p. 37-39, 2016.

CAMPANELLI, L. C., SILVA, P. S. C. P., BOLFARINI, C. High cycle fatigue and fracture behavior of Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr alloy with BASCA and double aging treatments. **Materials Science and Engineering A**, v. 658 p. 209-209, 2016.

CAMPO, K. N., ANDRADE, D. R., OPINI, V. C., MELLO, M. G., LOPES, E. S. N., CARAM, R. On the hardenability of Nb-modified metastable beta Ti-5553 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.667, p. 211-218, 2016.

CHEN, C. C., BOYER, R. R. Practical Considerations for manufacturing High-Strength Ti-10V-2Fe-3Al Alloy Forgings **JOM** v. 31, p. 33-39, 1979.

COTTON, J. D., BRIGGS, R. D., BOYER, R. R., TAMIRISAKANDALA, S., RUSSO, P., SCHETNIKOV, N., FANNING, J. C. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications. **JOM**, v.67, N°6, 2015.

DONACHIE, M. J., Titanium – **A Technical Guide**. Metals Park: American Society of Metals, p. 469, 1982.

DONGYANG, Q., YAFENG, L., GUO, D., ZHENG, L., LIU, Q., ZHOU, L. Tensile deformation and fracture of Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1.5Zr-0.5Fe alloy at room temperature. **Materials Science and Engineering: A** v.587, p. 100-109, 2013.

DUERIG T. W., WILLIAMS J. C, "Overview: Microstructure and Properties of Beta Titanium Alloys", Beta Titanium alloys in the 80's: **Proceedings of the Symposium**, Atlanta, GA, United States, 1984. p. 19-67.

FANNING, J. C., Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0.6Fe). **Journal of Material Engineering and Performance** v. 14 p. 788-791, 2005.

FROST P. D., PARRIS W. M., HIRSCH L. L., DOIG J. R., SCHWARTZ C. M. Isothermal transformation of titanium-chromium alloys, **Transactions of the American Society of Metals** v.46, p.231-256, 1954.

GIBBS, G. B., GRAHAN, D., TOMLIN, D. H. Diffusion in titanium and titanium niobium alloys, **Philos. Mag** v. 8, p. 1269-1282, 1963.

HICKMAN B. S. The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review, **Journal of Material Science**, v.4, p.554-563, 1969.

HUANG, Z. W. Ordered  $\omega$  phases in a 4Zr-4Nb-containing Ti-Al-based alloy. **Acta Materialia**, v. 56, p.1689-1700, 2008.

JACKSON, M. and BOYER, R. R. **Titanium and its alloys: Processing, fabrication and mechanical performance**, Encyclopedia of Aerospace Engineering, Edited by R. Blockley and W. Shyy, John Wiley and Sons, Ltd, 2010.

JONES, N. G., DASHWOOD, R. J., JACKSON, M., DYE, D.  $\beta$  Phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, **Acta Materialia** v.57, p.3830-3839, 2009.

KOBAYASHI, S., MATSUZAKI, A., NAKAY, K., OKAZAKI, Y. Decomposition processes of  $\beta$  phase in a Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy, **Materials Transactions**, v. 45, p. 1624-1628, 2004.

KURODA, D., NINOMI, M., MORINAGA, M., KATO, Y. Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials, **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, p. 244-249 – 1998.

LI, C., CHEN, J. H., WU, X., VAN DER ZWAAG, S. Effect of strain rate on stress-induced martensitic formation and the compressive properties of Ti-V-(Cr, Fe)-Al alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.573, p. 111-118, 2013.

LAHEURTE, P., EBERHARDT, A., PHILIPPE, M. J. Influence of microstructure on the pseudo elasticity of a metastable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering Av.**396, p.223-230, 2005.

LEYENS, C., PETERS, M. **Titanium and Titanium alloys, Fundamentals and Applications**. DLR - German Aerospace Center - Institute of Materials Research, Wiley – VCH, Koln, 2003.

LOPES, Éder. S. N. **Correlação entre transformação de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**. 2009. 142p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LOPES, Éder. S. N. **Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Comncepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual**. 2013. 162p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LÜTJERING, C., Williams J.C., **Titanium**, Springer-Verlag, Berlin, 2003.

MAHAJAN, Y., BAESLACK, W., A. Transgranular fracture of heat-treatment weldmends in a high-strength alpha-beta titanium alloy. **Scripta Metallurgica** v. 13, p. 1125-1129, 1979.

MELLO, Mariana. G. **Efeito de Sn nas transformações de fases do sistema Ti-Mo para aplicação biomédica**. 2014. 75p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MURDOCK, J. F., MCHARGUE, C. J. Self-diffusion in body-centred cubic titanium vanadium alloys. **Acta Materialia**, v. 16, p. 493-500, 1968.

NAG, S. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. 2008. Tese (Doutorado), Ohio State University, Ohio.

NAG, S., ZHENG, Y., WILLIAMS, R. E. A., DEVARAJ, A., BOYNE, A., WANG, Y., FRASER, H. L. Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys. **Acta Materialia**, v.60, n.18, p. 6247–6256, 2012.

NAG, S., BANERJEE, R., SRINIVASAN, R., HWANG, J. Y., HARPER, M., FRASER, H. L.  $\omega$ -Assisted nucleation and growth of  $\alpha$  precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe  $\beta$  titanium alloy. **Acta Materialia** v.57, p.2136-2147, 2009.

NEUMANN, G., TUIJIN, C. **Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data**, Elsevier Science, London, 2008.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 231-236, 1998.

NYAKANA, S. L., FANNING, J. C., BOYER, R. R. Quick reference guide for  $\beta$  titanium alloys in the 00s **Journal of Materials Engineering and Performance** v. 14, p. 799-811, 2005.

OPINI, V. C., SALVADOR, C. A. F., CAMPO, K. N., LOPES, E. S. N., CHAVES, R. R., CARAM, R.  $\alpha$  phase precipitation and mechanical properties of Nb-modified Ti-5553 alloy, **Materials Science and Engineering A**, v. 670, p. 112-121, 2016.

PETERS, M., KUMPFERT, J., WARD, C. H., LEYENS, C. Titanium Alloys for Aerospace Applications **Advanced Engineering Materials** v. 5, p. 419 – 427, 2003.

PORA, J., Advanced materials and Technologies for A380 structure. **Fast 32 – Airbus Technical Digest**, Julho, p. 3-8, 2003.

RAVINAIK, B., SARKAR, R., BHATTACHARJEE, A., NANDY, T. K., RAO, G. V. S. N. Effect of boron and carbon addition on microstructure and mechanical properties of metastable beta titanium alloys. **Materials and Design**, v. 67 p. 50-63, 2015.

SALVADOR, Camilo. A. F., **Nucleação da fase  $\alpha$  durante tratamentos isotérmicos em ligas de titânio biomédicas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn**. 2015, 78p. - Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SASAKI, G., YOKOTA, M. J. Fracture Mode Determinations by Scanning Electron Microscopy. **METALLOGRAPHY** v. 8, p. 265-268, 1975.

SHASHI, S., SARKAR, R., KUMAR KAR, S., BHATTACHARJEE, A. Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength  $\beta$  titanium alloy, Ti-5Al-5V-3Cr. **Materials and Design**, v. 66 p. 596-610, 2015.

SMITH, W. F. **Foundations of Materials Science and Engineering** 3th edition, McGraw-Hill, 2003.

TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science** v. 35, p.1805-1811, 2000.

TERLINDE, G., RATHJEN, H. J., SCHWALBE, K. H., Microstructure and fracture toughness of the aged  $\beta$ -Ti Alloy Ti-10V-2Fe-M **Metallurgical and Materials Transactions A** v.19 p.1037-1049, 1988.

WARCHOMICKA, F.; POLETTI, C.; STOCKINGER, M. Study of the hot deformation behavior in Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr. **Materials Science and Engineering A**, v. 528 p. 8277-8285, 2011.

ZHENG, Y., WILLIAMS, R. E. A., SOSA, J. M., ALAM, T., WANG, Y., BANERJEE, R., FRASER, H. L. The indirect influence of the  $\omega$  phase on the degree of refinement of distributions of the  $\alpha$  phase in metastable  $\beta$ -Titanium alloys. **Acta Materialia**, v. 103 p.165-173, 2016. <sup>a</sup>

ZHENG, Y., WILLIAMS, R. E. A., SOSA, J. M., WANG, Y., BANERJEE, R., FRASER, H. L. The role of  $\omega$  phase on the non-classical precipitation of the  $\alpha$  phase in metastable  $\beta$ -titanium alloys. **Scripta Materialia**, v. 111 p. 81-84, 2016. <sup>b</sup>

ZHENG, Y., WILLIAMS, R. E. A., NAG, S., BANERJEE, R. The effect of alloy composition on instabilities in the  $\beta$  phase of titanium alloys. **Scripta Materialia**, v. 116 p. 49-52, 2016. <sup>c</sup>