



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
Faculdade de Engenharia Mecânica

**KLEANNY GAMA SALES DE SOUZA**

# **Transformações de Fase e Resistividade Elétrica em Ligas de Ti tipo Beta Metaestável**

CAMPINAS

2020

**KLEANNY GAMA SALES DE SOUZA**

# **Transformações de Fase e Resistividade Elétrica em Ligas de Ti Tipo Beta Metaestável**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Mecânica, na área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Jr  
Coorientadora: Dra. Mariana Gerardi de Melo

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA KLEANNY GAMA SALES DE SOUZA E ORIENTADA PELO PROF. DR. RUBENS CARAM JUNIOR.

**CAMPINAS**

**2020**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

So89t Souza, Kleanny Gama Sales de, 1992-  
Transformações de fase e resistividade em ligas de Ti tipo beta  
metaestável / Kleanny Gama Sales de Souza. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Rubens Caram Junior.  
Coorientador: Mariana Gerardi de Mello.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Transformações de fase (Física estatística). 3.  
Resistividade elétrica. I. Caram Junior, Rubens, 1958-. II. Mello, Mariana  
Gerardi, 1990-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Phase transformations and resistivity in metastable beta Ti alloys

**Palavras-chave em inglês:**

Titanium alloys

Phase transformations

Electrical resistivity

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

**Titulação:** Mestra em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

Rubens Caram Junior [Orientador]

João Batista Fogagnolo

Conrado Ramos Moreira Afonso

**Data de defesa:** 30-11-2020

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

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-3956-8528>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3377532542226018>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

# **Transformações de Fase e Resistividade Elétrica em Ligas de Ti Tipo Beta Metaestável**

Autora: Kleanny Gama Sales de Souza

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Coorientadora: Dra. Mariana Gerardi de Melo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

**Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente  
DEMM/FEM/UNICAMP**

**Prof. Dr. João Batista Fogagnolo  
DEMM/FEM/UNICAMP**

**Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso  
DEMa/UFSCar**

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 30 de novembro de 2020.

## Agradecimentos

Gostaria de iniciar essa seção, agradecendo a Deus por sua infinita graça em minha vida.

Agradeço a minha família: Josefa, Assis, Klenardy e Luna. A contribuição individual de cada um me moldou a ser quem sou hoje. Gostaria de agradecer em especial, a pessoa cujo apoio e suporte dados durante toda a minha trajetória, me impulsionaram a valorizar a educação e a almejar seguir por este caminho. A minha mãe, Nena, carinhosamente chamada assim por todos.

Gostaria de agradecer ao Rubens, que abriu as portas do seu laboratório para uma aluna de outro estado e me proporcionou, além do seu vasto e inegável conhecimento, todo apoio e estrutura para que eu pudesse realizar esse trabalho com excelência. Obrigada por ter sido meu orientador e por todos os momentos em que suas correções me instruíram a ser uma profissional melhor.

Gostaria de agradecer a minha coorientadora, Mariana. Seu enorme conhecimento e aptidão a ensinar foram extremamente importantes durante o desenvolver deste trabalho. Muito obrigada por todos os questionamentos, discussões e por sempre me direcionar de forma eficiente nas diversas vezes em que apresentei meus conflitos dentro do trabalho.

Ao Hugo Carvalho, pelo companheirismo e suporte em todos os momentos desde que iniciamos nossa jornada juntos. Obrigada por ter ajustado seus planos em 2018 vindo para Campinas. Sua presença no primeiro ano foi muito importante nesta mudança de ambiente, trazendo alegria aos meus dias. E mesmo depois, quando estávamos distantes, pude encontrar o mesmo cuidado, paciência, motivação e cumplicidade ao seu lado. Ter você ao meu lado é uma dádiva.

Aos meus companheiros de laboratório, Alberto, Caio, Matheus, Márcio, Josimar, Felipe, Leonardo, Henrique. A presença de vocês durante os dias tornou essa jornada leve durante esse tempo em Campinas. Obrigada pela companhia, conversas, por apresentarem seus pontos de vista sobre diversos assuntos e por todos os demais momentos. Ao aluno, Thanus Szabo, pelo seu conhecimento técnico e contribuição indispensável no desenvolvimento inicial desse trabalho, muito obrigada. A Márcia Taipina, cujas palavras de encorajamento nos momentos de encontro dentro e fora do laboratório foram muito importantes.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao meu grande amigo Pedro Luiz. Pedro, não tenho palavras pra exprimir a importância da sua amizade. Amizade esta que caminha em paralelo com minha jornada desde 2010. Obrigada por compartilhar do seu enorme conhecimento na área, pelas palavras de motivação, orientação, e por sua bondade. Sua coragem sempre me inspira a crescer.

Às minhas amigas de vida, Marylia, Karol e Priscila cuja amizade perdura independente da distância.

Aos funcionários do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM.

Aos funcionários e professores da Faculdade de Engenharia mecânica.

A todos que participaram direta e indiretamente para conclusão deste trabalho, o meu muito obrigada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

O presente trabalho propõe investigar transformações de fases envolvidas em ligas de Ti do tipo  $\beta$  por meio de medidas de resistividade elétrica. Ligas do sistema Ti-Nb-Fe-Sn foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização, seguidos de resfriamento rápido, o que resultou em matriz de fase  $\beta$  metaestável, com a formação de fases metaestáveis. As temperaturas de transformações de fases nessas ligas são imprescindíveis para o controle microestrutural e consequente otimização de suas propriedades mecânicas. A determinação dessas temperaturas foi alcançada neste trabalho por meio de medidas de resistividade elétrica in-situ em um aparato especialmente desenvolvido para esse propósito. Técnicas de microscopia eletrônica de varredura, de análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de medidas de Dureza Vickers também foram aplicadas para corroborar os resultados obtidos. Com o objetivo de testar a eficiência e repetibilidade desta técnica, inicialmente, a transformação alotrópica de amostras de Ti C.P. grau 1, foram investigadas. Os resultados obtidos indicam que a técnica é adequada para investigar transformações de fases em ligas de Ti, pois foi possível identificar as temperaturas de transformações de forma similar aos resultados obtidos com a técnica de análise térmica por DSC. Para o Ti C.P., o ensaio de resistividade mostrou a temperatura de transição da fase  $\alpha$  para a  $\beta$  ( $\beta$  transus) e nas ligas do sistema Ti-Nb-Fe-Sn e Ti-5553 estudadas, as temperaturas de precipitação e dissolução das fases  $\omega$  e  $\alpha$ . Em conjunto com o aquecimento contínuo das ligas, o efeito de diferentes taxas de aquecimento na resistividade elétrica também foi avaliado para a liga Ti-5553. As medidas de resistividade elétrica apresentaram variações (picos) mais acentuados relativos à fase  $\omega$  em comparação com a fase  $\alpha$  para as ligas do sistema Ti-Nb-Fe-Sn, o que é uma vantagem devido ao tamanho nanométrico dessa fase. Para a liga Ti-5553, os picos mais acentuados foram referentes à fase  $\alpha$ . Além disso, a variação da taxa de aquecimento nas transformações de fases pôde ser identificada por meio do ensaio de resistividade elétrica.

**Palavras Chave:** Ligas de titânio, transformações de fases, resistividade elétrica.

## Abstract

The present work proposes to investigate phase transformations involved in  $\beta$ -type Ti alloys by electrical resistivity measurements. Alloys of the Ti-Nb-Fe-Sn system were subjected to thermal treatments of solubilization, followed by rapid cooling, which resulted in a metastable  $\beta$  phase matrix, with the possible formation of metastable phases. The temperatures of phase transformation in these alloys are essential for microstructural control and consequent optimization of their mechanical properties. The determination of these temperatures was acquired in this work by in-situ electrical resistivity measurements in an apparatus specially developed for this purpose. Techniques of scanning electron microscopy, thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC) and Vickers hardness measurements were also applied to corroborate the results obtained. In order to test the efficiency of this technique, initially, the allotropic transformation of commercially pure (CP) Ti samples, Grade 1, were investigated. The results indicate that the technique is suitable for investigating phase transformations in Ti alloys, because it was possible to identify the transformation temperatures similar to the results obtained with the DSC thermal analysis technique. Electrical resistivity tests showed the transition temperature of  $\alpha$  to  $\beta$  phase ( $\beta$  transus) of CP Ti and the precipitation and dissolution temperatures of  $\omega$  e  $\alpha$  phases of the Ti-Nb-Fe-Sn system and Ti-5553 alloys. Beside the continuous heating of the alloys, the effect of different heating rates on electrical resistivity were also evaluated on the Ti-5553 alloy. Electrical resistivity measurements showed prominent variations (peaks) of  $\omega$  phase compared to  $\alpha$  which is an advantage due to its nanometric scale. The Ti-5553 alloys presented higher  $\alpha$  phase peaks. Besides that, the effect of heating rates variation on phase transformations was identified through electrical resistivity testing.

**Key words:** Titanium alloys, phase transformation, electrical resistivity.

## Lista de Ilustrações

Figura 1.1. Propriedades do titânio e suas ligas como biomateriais. ....	18
Figura 2.1. Classificação das ligas $\beta$ em função do $Mo_{eq}$ . Adaptado de (KOLLI; DEVARAJ, 2018). .....	26
Figura 2.2. Formação da banda contínua de orbitais moleculares por meio da interação entre os átomos. ....	30
Figura 2.3. Esquema do intervalo de energia entre as bandas de condução e valência nos materiais. Adaptado de (CALLISTER, 2008). ....	31
Figura 2.4. Método das quatro pontas. Adaptado de (SINGH, 2013). ....	33
Figura 2.5. Curvas de resistividade elétrica normalizadas em função da temperatura, para Ti com diferentes graus de impurezas (BEL'SKAYA; KULYAMINA, 2007). ....	34
Figura 2.6. Modelo proposto para nucleação e crescimento da fase $\alpha$ quando $\omega$ age como sítio de nucleação (PRIMA et al., 2006). ....	35
Figura 2.7. Evolução da resistência pela temperatura na liga Ti-5553 durante o aquecimento a (a) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b) $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c) $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (d) $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Adaptado de (ZHENG, 2013). ....	39
Figura 2.8. Resistividade elétrica na liga Ti-5553 durante o tratamento o aquecimento em taxas diferentes até a isoterma em $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SETTEFRATI et al., 2013). ....	40
Figura 2.9. Mapa de Ashby comparando ligas biomédicas com as ligas em estudo (DAL BÓ et al., 2018). ....	42
Figura 2.10. Trem de pouso - Boeing 787 (COTTON et al., 2015b). ....	43
Figura 2.11 DSC da liga Ti-5553 solubilizadas em diferentes taxas de aquecimento (CLÉMENT, 2010). ....	45
Figura 3.1. Formato e dimensões das amostras para ensaio de resistividade (a) Ti-Nb-Fe-Sn (b) Ti-5553. ....	48
Figura 3.2. Lei de Bragg esquematizada. Adaptado de (CALLISTER, 2008). ....	51
Figura 3.3. Esquematização do método das quatro pontas para medições de resistividade. ....	52
Figura 3.4. Aparato experimental para medições de resistência elétrica das ligas de Ti. ....	53

Figura 3.5. Blindagem dos fios utilizados nas conexões entre o sistema de tratamento térmico e de aquisição de dados. ....	54
Figura 3.6. Interface do software e gráfico de V x T durante as medições de resistência elétrica em função da temperatura. ....	56
Figura 3.7. Indentador (a) Geometria (b) Diagonais medidas para cálculo de dureza Vickers (INTERNATIONAL STANDARD ISO, 2018). ....	56
Figura 4.1. Ti C.P. submetido ao aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> (a) resistividade elétrica e (b) sinal de DSC. ....	59
Figura 4.2. Amostras de Ti C.P. submetidas ao aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	61
Figura 4.3. Liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn solubilizada e submetida ao aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> (a) resistividade elétrica e (b) sinal de DSC. ....	63
Figura 4.4: Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 400 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers. ....	66
Figura 4.5. Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 550 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers. ....	67
Figura 4.6. Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 600 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers. ....	68
Figura 4.7. Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 700 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers. ....	69
Figura 4.8. Micrografia (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 800 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers. ....	69
Figura 4.9. Padrão de difração de raios-X da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 400, 550, 600, 700 e 800 °C, com posterior resfriamento em água. ....	70
Figura 4.10: Liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn solubilizada e submetida ao aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> (a) Resistividade (b) DSC. ....	71
Figura 4.11. Micrografia (MEV – detector elétrons retroespalhados) da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn (a) 400°C + RA (b) 500°C + RA. ....	74
Figura 4.12. Micrografia (MEV – detector elétrons retroespalhados) da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn (a) 550°C + RA (b) 750°C + RA. ....	75
Figura 4.13. Difratogramas da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 400, 500, 550 e 750°C com posterior resfriamento em água. ....	76

Figura 4.14. Resistividade das ligas Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn e Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn.....	76
Figura 4.15. Microestrutura da liga Ti-5553 solubilizada + RA. ....	78
Figura 4.16. Resistividade da liga Ti-5553 submetida ao aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> .....	79
Figura 4.17. Liga Ti-5553 aquecida a 10 °C min <sup>-1</sup> até (a) 500 °C + RA e (b) 650 °C + RA .....	82
Figura 4.18. Micrografia da liga Ti-5553 aquecida até 700 °C + RA a 10 °C min <sup>-1</sup> .....	83
Figura 4.19. Análise da fração volumétrica da fase $\alpha$ na liga Ti-5553 resfriadas em (a) 500 °C (b) 650°C e (c) 700 °C.....	84
Figura 4.20. Difratogramas da liga Ti-5553 submetida ao aquecimento até 300, 500, 650 e 700°C com posterior resfriamento em água.....	84
Figura 4.21. Comparação entre a (a) evolução da resistividade elétrica e do (b) fluxo de calor (DSC) com a temperatura de amostra da liga Ti-5553 solubilizada e aquecida sob taxa de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	85
Figura 4.22. Temperaturas de transformação de fase pelo método da derivada.....	87
Figura 4.23. Resistividade da liga Ti-5553 solubilizada + RA e submetida ao aquecimento a (a) 2 °C min <sup>-1</sup> (b) 4 °C min <sup>-1</sup> (c) 6 °C min <sup>-1</sup> (d) 8 °C min <sup>-1</sup> (e) 30 °C min <sup>-1</sup> e (f) 60 °C min <sup>-1</sup> . ....	89
Figura 4.24. Evolução da resistividade elétrica com a temperatura durante a precipitação da fase $\alpha$ na liga Ti-5553 aplicando-se diferentes taxas de aquecimento. ....	90

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Análise das composições químicas medidas por FRX (% em peso). (O e N -5553). 57	
Tabela 4.2: Temperaturas de início das transformações de fase da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn medidas pelo método da tangente. .... 65	
Tabela 4.3. Temperaturas de início das transformações de fase da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn. .... 72	
Tabela 4.4 Temperaturas de transformações de fases na liga Ti-5553 ..... 86	

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras Latinas*

**Ti C.P.** – titânio comercialmente puro

**HC** – estrutura cristalina hexagonal compacta

**CCC** – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

### *Letras gregas*

**$\alpha$**  – fase do tipo hexagonal compacta

**$\beta$**  – fase do tipo cúbica de corpo centrado

**$\omega$**  – fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal

**$\alpha'$**  – estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

**$\alpha''$**  – estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico

**$\Theta$**  – ângulo de incidência dos raios-X

**$\lambda$**  – comprimento de onda de difração de raios-X

### *Abreviações*

**DSC** – Calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)

**DRX** – Difração de raios X

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**HV** – Dureza Vickers (Hardness Vickers)

**ISO** – *International Organization for Standardization*

**ASTM** – *American Society for Testing and Materials*

# Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	16
1.1	Considerações gerais .....	16
1.2	Objetivos .....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1	Fases do Titânio .....	21
2.1.1	Fase $\alpha$ .....	21
2.1.2	Fase $\beta$ .....	23
2.1.3	Fase $\omega$ .....	23
2.1.4	Fases $\alpha'$ e $\alpha''$ .....	24
2.2	Classificação das ligas de Ti .....	25
2.3	Resistividade elétrica.....	27
2.3.1	Teoria das Bandas dos sólidos .....	29
2.3.2	Método das quatro pontas .....	32
2.3.3	Efeito da transformação de fase na resistividade do Ti C.P. ....	33
2.3.4	Transformações de fases no estado sólido e seu efeito na resistividade elétrica ..	34
2.3.5	Sistema Ti-Nb-Fe-Sn .....	41
2.3.1	A liga Ti-5553.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
3.1	Obtenção das ligas.....	47
3.2	Caracterização das ligas .....	49
3.2.1	Avaliação da composição química.....	49
3.2.2	Preparação Metalográfica .....	49
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
3.2.4	Difração de raios X.....	50

3.2.5	Análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	51
3.2.6	Ensaio de resistividade elétrica.....	51
3.2.7	Ensaio de Dureza .....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	57
4.1	Avaliação da composição química.....	57
4.2	Análise térmica combinada com medidas de resistência elétrica .....	58
4.2.1	Titânio CP .....	58
4.2.2	Liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn.....	61
4.2.3	Liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn.....	70
4.2.4	Comparativo entre as ligas.....	76
4.3.	Efeito da resistividade elétrica na liga Ti-5553.....	77
4.3.1.	Relação entre transformações de fases e medidas de resistividade na liga Ti-5553 78	
4.3.2.	Correlação entre medidas de resistividade elétrica e análise térmica .....	85
4.3.3.	Análise da variação da taxa de aquecimento na resistividade da liga Ti-5553.....	87
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	91
5.1.	Conclusões .....	91
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	92
6.	REFERÊNCIAS.....	93

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

O titânio (Ti) é um metal de transição do grupo 4 da tabela periódica, com massa atômica 47,867 u.m.a., número atômico 22 e raio atômico 140 pm. Historicamente, esse elemento foi descoberto pelo químico e mineralogista Willian Gregor em 1791, pela remoção do ferro da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) usando ácido clorídrico para tratar esse material. Em 1795, o químico Martin Heinrich conseguiu isolar o óxido de titânio a partir do Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e apenas em 1910, Matthew Albert Hunter conseguiu obter o Ti metálico a partir do tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) com adição de sódio. Anos depois, esse processo foi aperfeiçoado por Wilhelm Justin Kroll por meio da utilização de  $\text{TiCl}_4$  e cálcio, tornando-o conhecido como método Kroll, o mais usado atualmente (PETERS; LEYENS, 2006).

As interessantes propriedades do Ti e suas ligas, destacando-se a alta resistência mecânica, baixa densidade, biocompatibilidade e boa resistência à corrosão conferem a esses materiais um grande espaço em aplicações nas indústrias aeroespacial, médica, petroquímica e de geração de energia (PETERS; LEYENS, 2006). Além disso, estudos visando o desenvolvimento de novas ligas com Ti ganharam impulso nos últimos anos com objetivo de otimizar propriedades mecânicas, aumentando seu leque de aplicações. Entretanto, a principal desvantagem desses materiais é o alto custo, principalmente devido a alta reatividade do Ti com oxigênio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

A vasta gama de aplicações dessas ligas se deve, principalmente, ao comportamento alotrópico do Ti. No aquecimento, sua estrutura se transforma de hexagonal compacta (HC - fase  $\alpha$ ) em cúbica de corpo centrado (CCC – fase  $\beta$ ) em aproximadamente 882 °C, chamada de temperatura  $\beta$ -transus (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). A adição de elementos de liga pode alterar essa temperatura determinando a classificação das ligas de Ti. Alguns elementos, quando adicionados ao Ti, podem reduzir a temperatura  $\beta$ -transus, permitindo a retenção da fase  $\beta$  de forma

metaestável à temperatura ambiente. Essas ligas são chamadas de ligas de Ti  $\beta$  metaestáveis e resultam na precipitação da fase  $\alpha$  quando submetidas aos tratamentos térmicos de envelhecimento.

A liga  $\beta$  metaestável Ti-13V-11Cr-3Al (B120 VCA/ Ti13-11-3) destacou-se comercialmente na indústria aeronáutica nos anos 50. Produzida pela *Crucible Steel Corporation*, compôs molas e a estrutura e trem de pouso da aeronave SR-71 Blackbird (BANIA, 1994). Além dessa, outras ligas do tipo  $\beta$  que ganharam notoriedade foram a liga Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo usada na fabricação de elementos de fixação de alta resistência no modelo Boeing 777, a liga 10V-2Fe-3Al (Timetal 10-2-3) que teve seu uso popularizado no eixo principal do trem de pouso também do Boeing 777, além da cabeça do rotor no helicóptero da Westlands Lynx e a liga Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si (Timetal 21S), que foi selecionada pela Boeing para compor partes do bocal de exaustão do motor do Boeing 777, em função de suas boas propriedades em médias temperaturas (BANIA, 1994; BOYER, 2010; FROES; BOMBERGER, 1985). A liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe (Ti-5553) ganhou notoriedade recentemente e é agora aplicada em partes do trem de pouso da aeronave Boeing 787, substituindo o aço 4340M e a liga Ti-10V-2Fe-3Al (BOYER, 2010; KUMAR et al., 2013).

Já no campo biomédico, em função de elevada biocompatibilidade e resistência à corrosão, o Ti começou a ser utilizado na produção de artefatos ortopédicos e odontológicos logo depois que tornou-se disponível comercialmente. A Figura 1.1 mostra uma síntese das propriedades que tornam esse elemento uma excelente opção para aplicação como biomaterial. Nos anos 60, o uso da liga Ti-6Al-4V em conjunto com o PEUAPM (polietileno de ultra-alto peso molecular) representou avanço para os implantes de substituição total de quadril, já que foram obtidos resultados otimizados na relação corpo-prótese para 10 anos de aplicação (SALVADOR, 2015). No entanto, essa liga apresenta módulo de elasticidade por volta de 110 GPa, um valor muito maior que o do osso (10-40 GPa), o que é prejudicial e pode causar a longo prazo o efeito de reabsorção óssea quando utilizada como implante. Além disso, o vanádio presente nessa liga pode reagir com tecidos humanos, enquanto que o alumínio pode ter vínculo com a doença de Alzheimer e doenças neurológicas (GEETHA et al., 2009; LOPES et al., 2015; SALVADOR, 2015).

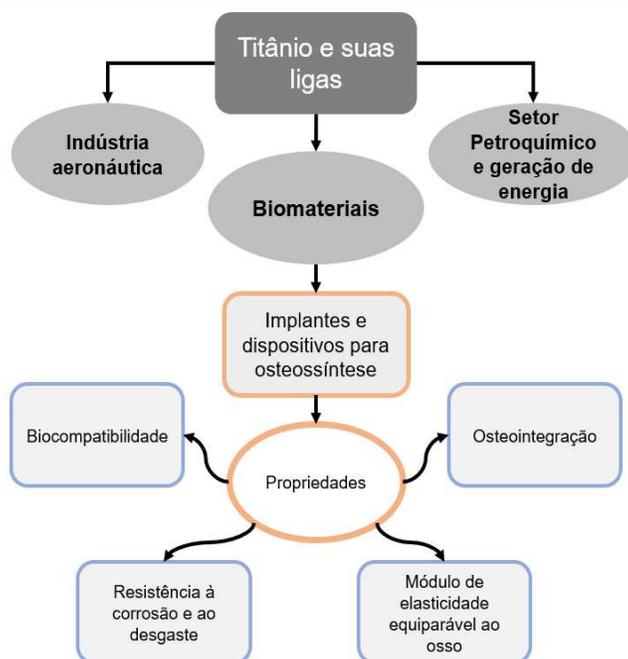


Figura 1.1. Propriedades do titânio e suas ligas como biomateriais.

Nesse contexto, as ligas de Ti do tipo  $\beta$  metaestáveis estão sendo desenvolvidas como uma opção de biomaterial com menor módulo de elasticidade e que visa substituir os elementos tóxicos vistos na clássica liga Ti-6Al-4V. Há na literatura, relatos de ligas biomédicas de Ti que não utilizam V e Al e que foram desenvolvidas como opções mais duradouras e não oferecem risco a longo prazo, tais como as ligas Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo e Ti-13Zr-13Nb (GEETHA et al., 2009; OLDANI; DOMINGUEZ, 2012). As ligas do tipo  $\beta$  como a Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-13Nb-13Zr e Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr apresentam módulo de elasticidade entre 74 e 88 GPa, valores menores que as ligas do tipo  $\alpha + \beta$ , porém ainda superiores ao módulo do osso humano (GEETHA et al., 2009; HON; WANG; PAN, 2005).

Além da biocompatibilidade e do módulo de elasticidade relativamente baixo, as ligas de Ti utilizadas como biomateriais devem apresentar elevada resistência mecânica. Geralmente, esse objetivo é alcançado por meio do controle microestrutural, formando precipitados de fase  $\alpha$  na matriz de fase  $\beta$ , que podem aumentar a dureza, mantendo certo grau de ductilidade (LI et al., 2016). As transformações de fases envolvidas na precipitação de fase  $\alpha$  podem ser complexas e

geralmente envolvem sítios de nucleação de fases secundárias, como os precipitados de fase  $\omega$ . Por outro lado, a presença da fase  $\omega$  na microestrutura final pode ser deletéria, uma vez que diminui a ductilidade da liga apesar de aumentar a resistência mecânica (WILLIAMS; HICKMAN; LESLIE, 1971). Assim, o estudo da cinética das transformações de fases e a determinação das temperaturas de precipitação e dissolução das principais fases encontradas em ligas de Ti é essencial.

As transformações de fase das ligas metálicas são consideradas parte principal do estudo da metalurgia física englobando as transições entre as fases e as reações envolvidas nelas. Banerjee e Mukhopadhyay apontam em seu trabalho importantes fenômenos envolvidos nas transformações de fase dos materiais, tais como os aspectos cristalográficos de transformações martensíticas e os mecanismos de transformações difusionais e displacivas (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007).

As diversas aplicações do Ti e suas ligas justificam a necessidade de se compreender os mecanismos envolvidos em suas transformações de fase. Considerando a importância da compreensão desses mecanismos na otimização do comportamento mecânico, diversos métodos de análise e caracterização podem ser empregados com intuito de identificar as temperaturas de transformação de fases e impor tratamentos térmicos que ajustem esse comportamento a aplicações específicas. Sabe-se que a resistividade de um material muda conforme sua estrutura se transforma, ou seja, a resistência elétrica de um material submetido a altas temperaturas pode ser uma ferramenta de detecção de transformações de fases.

Assim, medidas de resistividade elétrica podem compor uma ferramenta interessante na análise de transformações de fases em ligas de titânio.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é investigar, compreender e determinar a sequência das transformações de fases em ligas de Ti do tipo  $\beta$  metaestável Ti-Nb-Fe-Sn e Ti-5553 por meio de medidas de resistividade elétrica. Com esse intuito, os seguintes objetivos secundários são traçados:

- Conceber e desenvolver aparato experimental que possibilite o estudo de resistividade elétrica de materiais metálicos submetidos a ciclos térmicos;
- Investigar transformações de fase por meio da evolução da resistividade elétrica em função da temperatura em ligas de Ti;
- Avaliar a correlação entre resultados de resistividade elétrica e de análise térmica, de análise microestrutural e de medidas de dureza Vickers.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fases do Titânio

Em ligas de Ti, as fases de suas microestruturas podem ser caracterizadas como fases estáveis ou fases metaestáveis (NAG, 2008). Em condições onde a difusão atômica de médio e longo alcance é permitida, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  termodinamicamente mais estáveis são formadas. Todavia, quando não há tempo suficiente para que a difusão atômica ocorra, fase metaestáveis podem ser formadas (NAG, 2008). As ligas de Ti apresentam diversas fases metaestáveis e as mais comuns e de interesse neste presente trabalho serão detalhadas a seguir.

#### 2.1.1 Fase $\alpha$

A fase  $\alpha$  possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), com dois átomos nas posições  $(0, 0, 0)$  e  $(1/3, 1/3, -2/3, 1/3)$  (ZHENG, 2013). Sua classificação pode ser feita de acordo com a sequência de formação, sítio de nucleação e morfologia (ZHENG, 2013). Em geral, durante o processamento de ligas de Ti (tratamentos térmicos e/ou termomecânicos), a precipitação da fase  $\alpha$  não ocorre de maneira uniforme (ZHENG, 2013). Nos estágios iniciais, a fase  $\alpha$  primária é precipitada e com maior tamanho, seguida da fase  $\alpha$  secundária.

Sob o aspecto do sítio de nucleação, a fase  $\alpha$  pode ser identificada como alotriomórfica, intergranular ou Widmanstätten e intragranular. Enquanto a fase  $\alpha$  alotriomórfica nucleia-se e cresce ao longo dos contornos de grão da fase  $\beta$ , a fase  $\alpha$  de Widmanstätten pode nuclear-se tanto nos contornos de grão da fase  $\beta$  como em precipitados da fase  $\alpha$ . Adicionalmente, observa-se um aumento nas dimensões da fase  $\alpha$  de Widmanstätten quando a taxa de resfriamento diminui. Por fim, a fase  $\alpha$  intragranular é nucleada em defeitos da microestrutura e em fases metaestáveis ( $\omega$  e

$\beta'$ ) (ANGELIER; BEIN; BÉCHET, 1997; BERTOL, 2008; GIL et al., 2001; KOLLI; DEVARAJ, 2018; OHMORI et al., 2001; ZHENG, 2013).

Quanto à morfologia, a fase  $\alpha$  surge em grupos com orientação única ou colônias durante tratamentos térmicos com baixas taxas de resfriamento. Já sob elevadas taxas de resfriamento, esses agrupamentos crescem com orientações aleatórias e são chamados de precipitados de fase  $\alpha$  com morfologia de cesta trançada (*basketwave*). Pode-se observar também a morfologia globular da fase  $\alpha$ , a qual é mais estável que a precipitação da fase  $\alpha$  de Widmanstätten e nucleia-se, geralmente, em pontos triplos dos grãos de fase  $\beta$  sob reduzidas taxas de resfriamento (LI et al., 2016; LÜTJERING, 1998; ZHENG, 2013).

As diversas classificações da fase  $\alpha$  supracitadas são importantes quando é necessário correlacionar microestrutura com propriedades mecânicas do material. Quando finamente dispersa sobre a matriz, a fase  $\alpha$  intragranular aumenta a resistência mecânica e a dureza, enquanto pode manter parcialmente a ductilidade do material (PRIMA et al., 2006). Contudo, a presença da fase  $\alpha$  tende a diminuir a ductilidade das ligas de Ti quando disposta ao longo do contorno de grão, pois mitiga-se a resistência à propagação de trincas (ZHANG et al., 2018). Durante a deformação, a fase  $\alpha$  bloqueia e reduz as distâncias de escorregamento de planos e impede o crescimento de trincas, elevando-se a resistência mecânica do material. O aumento no percentual volumétrico e nas dimensões dos precipitados, não obstante, leva à diminuição da tensão limite de escoamento e da resistência à compressão (LI et al., 2016). Segundo Li e colaboradores (2016), os precipitados da fase  $\alpha$  com morfologia globular atuam como regiões de maior dureza (reforço) na matriz, o que acarreta no aumento da resistência mecânica do material (LI et al., 2016).

A taxa de resfriamento é outro parâmetro que tem influência na morfologia das fases que compõem a microestrutura e, por sua vez, nas propriedades mecânicas finais do material. Por exemplo, após o tratamento térmico de homogeneização, sob taxas de resfriamento baixas, os precipitados de fase  $\alpha$  são maiores, ao passo que a taxas de resfriamento mais altas, as lamelas de  $\alpha$  são mais finas e precipitam-se em maior quantidade (LÜTJERING, 1998). De modo geral, para taxas de resfriamento mais altas e na presença da fase  $\alpha$  em lamelas, a tensão de escoamento, a tenacidade à fratura e à fluência aumentam. No entanto, a ductilidade aumenta até taxas de resfriamento intermediárias e diminui a taxas mais elevadas (LÜTJERING, 1998).

### 2.1.2 Fase $\beta$

A fase  $\beta$  possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com dois átomos nas posições (0, 0, 0) e ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) na célula unitária e é a fase do Ti mais estável em altas temperaturas (ZHENG, 2013). No Ti comercialmente puro (Ti C.P.), a fase  $\beta$  surge a partir de 882 °C (no aquecimento), chamada de temperatura  $\beta$  transus. A adição de elementos  $\alpha$ -estabilizadores (por exemplo Al, O, N) aumentam a temperatura  $\beta$  transus, já os elementos  $\beta$ -estabilizadores (por exemplo Mo, Nb, Ta, V, Fe, Si, Mn, Cu, Cr) estabilizam a fase  $\beta$ , diminuindo a temperatura  $\beta$  transus. Os elementos  $\beta$ -estabilizadores são divididos em  $\beta$  isomorfos, que estabilizam a fase  $\beta$ , e  $\beta$  eutetóides, que promovem reação eutetóide e podem formar intermetálicos (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007)

Trata-se de uma fase dúctil nas ligas de Ti, com relativo baixo módulo de elasticidade. Além disso, o tamanho do grão de fase  $\beta$  determina a plasticidade do material (LI et al., 2016).

### 2.1.3 Fase $\omega$

Trata-se de uma fase que pode se formar sob resfriamento rápido após o tratamento térmico de solubilização, ou durante envelhecimento da fase  $\beta$  metaestável em temperaturas médias ou ainda sob deformação (NAG, 2008).

A formação de fase  $\omega$  atérmica ( $\omega_{at}$ ) ocorre por meio de colapso de planos (111) $\beta$  durante o resfriamento rápido a partir do campo de fase  $\beta$ . Essa reação de colapso de planos é uma transformação independente de difusão e depende da composição da liga e da taxa de resfriamento imposta (DUERIG; TERLINDE; WILLIAMS, 1980). A fase  $\omega_{at}$  pode ser trigonal, em ligas com alto teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores e hexagonal em ligas com baixo teor desses elementos (ANKEM; GREENE, 1999).

A fase  $\omega$  geralmente formada entre 100 e 500 °C é chamada de  $\omega$  isotérmica ( $\omega_{iso}$ ) e sua transformação está atrelada ao tempo e à temperatura de envelhecimento (NAG, 2008; TANG;

AHMED; RACK, 2000). Essa fase se desenvolve pelo processo de nucleação a partir da fase  $\beta$  ou ainda, por crescimento decorrente da rejeição de soluto a partir dos precipitados de fase  $\omega$  atérmica e possui formato elipsoidal ou cuboidal (DUERIG; TERLINDE; WILLIAMS, 1980; HICKMAN, 1969). Em ligas com alta coerência entre as interfaces  $\beta/\omega$  (*low misfit alloys*), a fase  $\omega$  exibe morfologia elipsoidal, enquanto nas ligas com baixa coerência (*high misfit alloys*), a fase  $\omega$  apresenta morfologia cuboidal (MELLO et al., 2015). Após a formação de  $\omega$  isotérmico, todos os elementos de liga são rejeitados durante o envelhecimento e, ao contrário de  $\omega_{at}$  que tem composição semelhante à fase  $\beta$ ,  $\omega_{iso}$  é empobrecida de todos os elementos de liga (NAG, 2008). Ankem e Greene citam o surgimento da fase  $\omega$  quando a liga Ti-20V é submetida à deformação por compressão no trabalho de Guibert e colaboradores (ANKEM; GREENE, 1999). Essa fase apresenta célula unitária hexagonal e cada célula possui três átomos cujas posições são (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2) e (2/3, 1/3, 1/2), sendo a razão c/a 0,6 (DUERIG; TERLINDE; WILLIAMS, 1980; KOUL; BREEDIS, 1970). Em relação às propriedades mecânicas, quando presente no material, essa fase metaestável causa aumento de resistência mecânica e redução da ductilidade da liga (WILLIAMS; HICKMAN; LESLIE, 1971). Em ligas de titânio, a fase  $\omega$  pode ser um sítio de nucleação da fase  $\alpha$  na chamada precipitação assistida por fase  $\omega$  (PRIMA et al., 2006).

#### 2.1.4 Fases $\alpha'$ e $\alpha''$

As fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  são formadas devido ao cisalhamento dos planos como consequência do resfriamento rápido das ligas de Ti a partir do campo  $\beta$ . As concentrações de soluto determinam a formação de uma ou outra fase, sendo que a fase  $\alpha'$  possui estrutura martensítica hexagonal enquanto a fase  $\alpha''$  apresenta estrutura ortorrômbica (BANERJEE; WILLIAMS, 2013).

A precipitação da fase  $\alpha'$  ocorre sem difusão e esta pode ser considerada fase  $\alpha$  supersaturada quando apresenta a mesma orientação em relação à fase  $\beta$  durante o resfriamento (PETERS; LEYENS, 2006). A sua morfologia está diretamente relacionada aos elementos presentes na liga

e pode apresentar-se em forma massiva (ripas ou acicular) ou maclada (NAG, 2008; RICHARDSON, 2016).

A fase metaestável  $\alpha''$  ocorre em ligas com maior concentração de soluto e, além do resfriamento rápido, a fase  $\alpha''$  pode ser formada por deformação. Possui estrutura acicular e subestrutura maclada (NAG, 2008). A martensita ortorrômbica possui boa deformabilidade e a dureza é menor que  $\beta$  e  $\alpha'$  (OHMORI et al., 2001; PETERS; LEYENS, 2006; ZHENG, 2013).

## 2.2 Classificação das ligas de Ti

As ligas de Ti podem ser classificadas pela quantidade de elementos de liga e a microestrutura final da liga. Elas são classificadas em: ligas  $\alpha$ , ligas  $\alpha + \beta$  e ligas do tipo  $\beta$  (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). A classificação das ligas do tipo  $\alpha$  pode ser subdividida em ligas  $\alpha$  e *near- $\alpha$* ; já as ligas  $\beta$  contemplam as ligas do tipo  $\beta$  estáveis,  $\beta$  metaestáveis e *near- $\beta$*  (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

Os elementos de liga adicionados às ligas de titânio influenciam diretamente a classificação destas e, além dos elementos  $\alpha$  estabilizadores e  $\beta$  estabilizadores que já foram citados, existem os elementos neutros que não exercem influência sob temperatura  $\beta$  transus, mas aumentam o efeito dos  $\alpha$  estabilizadores (PETERS; LEYENS, 2006).

Para prever as características decorrentes da adição dos elementos nas ligas de Ti, foram desenvolvidas equações em função dos elementos estabilizadores de cada fase: alumínio ( $\alpha$  estabilizador) e molibdênio ( $\beta$  estabilizador). A partir dessas equações (2.1 e 2.2) pode-se prever a estabilidade das fases em função da adição de elementos (PETERS; LEYENS, 2006).

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + 0,17[\text{Zr}] + 0,33[\text{Sn}] + 10[\text{O}] \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + 0,2[\text{Ta}] + 0,28[\text{Nb}] + 0,4[\text{W}] + 0,67[\text{V}] + 1,25[\text{Cr}] + 1,25[\text{Ni}] + 1,7[\text{Mn}] \quad \text{Eq. (2.2)}$$

As ligas do tipo  $\alpha$  contêm elementos  $\alpha$  estabilizadores e contemplam também o Ti C.P.. As ligas *near*  $\alpha$  geralmente contêm menos de 10% de fase  $\beta$  devido as pequenas quantidades (cerca de 1 a 2%) de elementos  $\beta$  estabilizadores adicionados (SEMIATIN; SEETHARAMAN; WEISS, 1998). As ligas  $\alpha+\beta$  possuem microestrutura composta por essas duas fases. Essas ligas possuem de 4 a 16% de elementos  $\beta$  estabilizadores em sua composição e, quando resfriadas rapidamente, podem apresentar a formação de martensita (C. VEIGA A.J.R. LOUREIRO, 2012; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

As ligas do tipo  $\beta$  podem reter fase  $\beta$  de forma estável ou metaestável à temperatura ambiente. Se há volume suficiente de elementos  $\beta$  estabilizadores, a condição pode ser estável. Na sua forma metaestável, a fase  $\beta$  é retida sob resfriamento rápido. Em função de sua condição metaestável, quando submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento e deformação apresentam a formação de outras fases (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). As ligas  $\beta$  ricas ( *$\beta$  rich*) são ligas  $\alpha+\beta$  ricas em fase  $\beta$  e as *near*  $\beta$  são caracterizadas pelo molibdênio equivalente ( $5 < Mo_{eq} < 10$ ) (POLMEAR et al., 2017). A Figura 2.1 mostra algumas ligas de Ti comerciais comparadas de acordo com o critério de Mo equivalente.

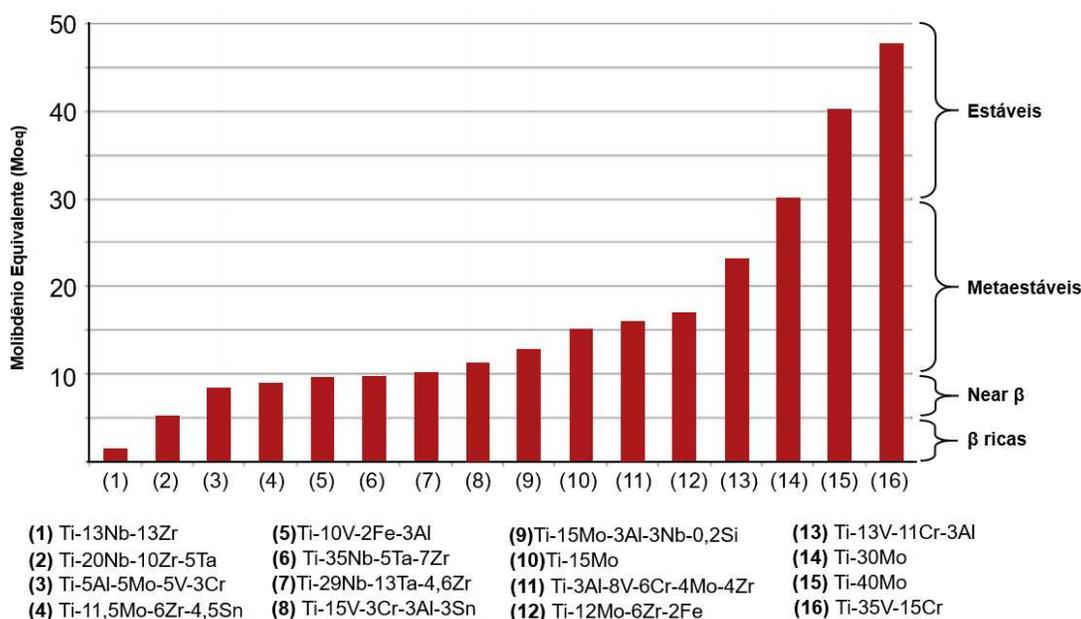


Figura 2.1. Classificação das ligas  $\beta$  em função do  $Mo_{eq}$ . Adaptado de (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

### 2.3 Resistividade elétrica

Resistência elétrica de um material pode ser considerada como a barreira que o material apresenta à passagem do fluxo de elétrons, o que está relacionado às dimensões do material. A corrente elétrica corresponde a um fluxo ordenado de elétrons em sentido contrário e quando é imposta a um material (condutor), os elétrons fluem pelos átomos do material e, ao realizar esse movimento, chocam-se com átomos encontrando resistência, daí o termo (CALLISTER, 2008). Ao colidirem, os elétrons transferem energia aos átomos, agitando-os. Esse fenômeno é descrito pela 1ª Lei de Ohm:

$$V = Ri \quad \text{Eq. (2.3)}$$

onde  $V$  é a tensão ou potencial elétrico,  $R$  é a resistência elétrica e  $i$  é a corrente elétrica. As unidades são: Volts (V), Ohm ( $\Omega$ ) e Ampère (A), respectivamente.

A resistência elétrica é proporcional ao comprimento do material e ao inverso da área do condutor. A resistividade, por sua vez, independe das dimensões do corpo de prova e refere-se ao material em si, e pode ser considerada como uma propriedade específica (CALLISTER, 2008; HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2014). Pela 2ª Lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

onde  $R$  é a resistência elétrica do material,  $\rho$  é a resistividade dada em Ohm·metro ( $\Omega \cdot m$ ),  $L$  é o comprimento e  $A$  é a área da seção transversal dada em  $m^2$  do material no qual há a passagem de corrente.

A resistividade elétrica de condutores mede o quanto estes dificultam a passagem de corrente elétrica, enquanto a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é o conceito oposto como mostra a Equação 2.5. Esta é uma propriedade característica dos metais e determina sua aplicação.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq.(2.5)}$$

Eventos associados à resistividade de um material, bem como transformações de fase que ocorrem podem ser analisados por meio das interações atômicas presentes no material. Dessa forma, conceitos devem ser introduzidos para facilitar a compreensão desses fenômenos. A regra de Mathiessen considera as contribuições da temperatura, das impurezas e das deformações no cálculo de resistividade (CALLISTER, 2008) e é dada por:

$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad \text{Eq. (2.6)}$$

Esses componentes associados a temperatura e impurezas, por sua vez, podem ser obtidos a partir das seguintes equações:

$$\rho_t = \rho_0 + aT \quad \text{Eq. (2.7)}$$

$$\rho_i = Ac_i(1 - c_i) \quad \text{Eq. (2.8)}$$

onde  $\rho_0$  e  $a$  são constantes do material,  $T$  é a temperatura,  $A$  é uma constante do material ligada às impurezas presentes no condutor e  $c_i$  se refere à concentração das impurezas (em % atômica).

A expressão relativa à contribuição da resistividade proveniente das impurezas restringe-se a metais puros. No caso de ligas polifásicas, deve-se considerar as frações volumétricas e a resistividade de cada fase presente (CALLISTER, 2008).

O significado prático dessas expressões baseia-se no fato de que a resistividade não é um fenômeno apenas estático, como sugerido pela Lei de Ohm. Trata-se de fenômeno mais complexo, que é o resultado da interação atômica do material quando sujeito à passagem de corrente elétrica. Quando algum fator externo (temperatura, corrente elétrica, entre outros) gera perturbações no sistema, os elétrons livres dentro da rede cristalina são acelerados. O tempo e o espaço ocupado

por essa perturbação são responsáveis pelo início do efeito de espalhamento nos elétrons afetando assim a resistividade do material (CALLISTER, 2008; ROSSITER, 1987). Desse modo, a resistividade é resultado de interações atômicas e deve ser analisada considerando esse conjunto.

### 2.3.1 Teoria das Bandas dos sólidos

O arranjo atômico em metais é ordenado e forma cristais que se repetem nas três dimensões. De acordo com a teoria da nuvem de elétrons, átomos podem deslizar-se uns sobre os outros, permitindo o escorregamento de planos atômicos, resultando em ductilidade. Em uma barra metálica, cátions são envolvidos por uma nuvem de elétrons livres. É importante salientar que esses elétrons não pertencem aos cátions, mas são atraídos eletrostaticamente por eles. Esses elétrons são parte da estrutura do metal como um todo (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KITTEL, 1976).

Em conjunto com a teoria de nuvem de elétrons, a teoria do orbital molecular (ou teoria das bandas) para os metais permite compreender as propriedades elétricas dos materiais. Nos metais, os orbitais atômicos combinam-se para formar orbitais moleculares. Em função do elevado número de orbitais, estes podem se sobrepor, formando uma banda contínua de orbitais moleculares. Isso significa que há uma pequena diferença de energia entre os orbitais de mais baixa energia e aqueles de alta energia, variação conhecida como *gap* (ROSSITER, 1987). A Figura 2.2 exemplifica este comportamento.

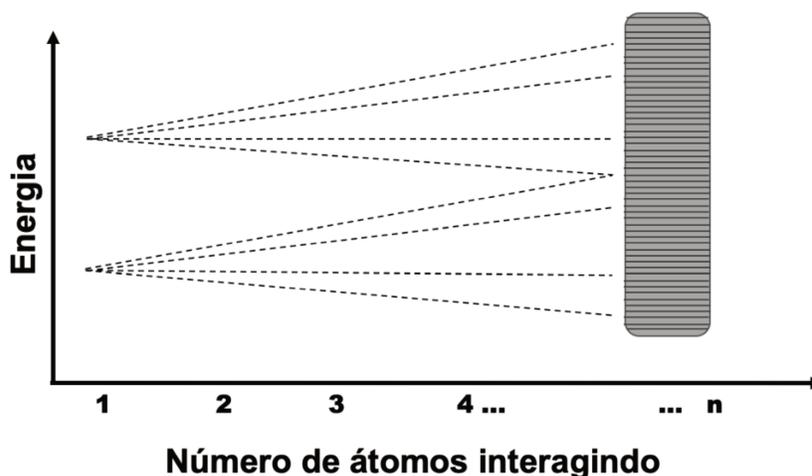


Figura 2.2. Formação da banda contínua de orbitais moleculares por meio da interação entre os átomos.

Conforme o número de átomos interagindo aumenta, os espaçamentos – *gaps* – de energia diminuem e os orbitais moleculares aumentam formando bandas de energia contínuas por toda a rede cristalina. Os elétrons livres por sua vez, não preenchem completamente esses orbitais formando a banda de valência e a banda de condução (ASHCROFT; MERMIN, 1976). A Figura 2.3 esquematiza como os materiais se comportam pela teoria das bandas nos sólidos e conclui-se que, nos metais e demais materiais condutores, a energia necessária para que os elétrons se desloquem entre as bandas de valência e condução é menor, daí a característica de boa condutividade elétrica.

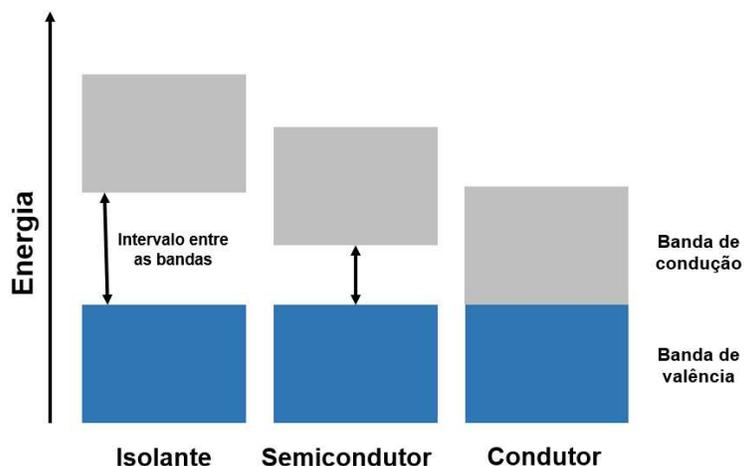


Figura 2.3. Esquema do intervalo de energia entre as bandas de condução e valência nos materiais. Adaptado de (CALLISTER, 2008).

O espalhamento de elétrons muda o sentido do fluxo da corrente elétrica dentro da rede cristalina e pode ocorrer por defeitos na rede cristalina, espalhamento elétron-elétron e o espalhamento elétron-fônon. Em altas temperaturas, o fenômeno que rege as alterações na resistência elétrica de um material é o espalhamento elétron-fônon, pois os defeitos na rede cristalina do material não possuem relação com a temperatura e o espalhamento elétron-elétron é característico apenas em baixas temperaturas (ASHCROFT; MERMIN, 1976). A fórmula de Drude (Equação 2.9) correlaciona o processo de espalhamento de elétrons e resistividade elétrica.

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad \text{Eq. (2.9)}$$

onde  $n$  é o número de elétrons por unidade de volume,  $m$  é a massa,  $e$  a carga e  $\tau$  o tempo de relaxamento calculado sob a superfície de Fermi.

A quantidade de espalhamento de elétrons é determinada pelo grau de periodicidade da matriz iônica do material. Em arranjos periódicos, os elétrons estão sujeitos apenas ao espalhamento conhecido pela Lei de Bragg. A resistividade é calculada a partir de uma média das

direções de espalhamento e como os sistemas cúbicos são considerados como um material “isotrópico”, o valor obtido de resistividade é mais difícil de analisar por se tratar de um valor que caracteriza uma propriedade sem distinção dos fatores que influenciam, conforme a regra de Mathiessen.

A cinética dos movimentos dos átomos e as alterações nas ligações atômicas dos materiais quando submetidos às variações de temperatura são responsáveis pelas mudanças na resistividade elétrica. Em metais, geralmente, a resistividade aumenta com aumento da temperatura como consequência da vibração (fônons) térmica na rede cristalina. Todavia, transformações de fases caracterizadas por mudanças na estrutura cristalina do material interferem nesse comportamento, podendo gerar aumentos e/ou decréscimos nos valores de resistividade (BRUNESEAU et al., 2008; GEPREEL; HENDI; ALORAINY, 2016).

Já que transformações de fases modificam a resistividade elétrica dos materiais, esta pode ser utilizada para a detecção dessas transformações. Estudos comprovam a eficiência nas medições de resistividade elétrica em função da temperatura como uma ferramenta na análise de transformação de fases em ligas de Ti (NAG, 2008; ZHENG, 2013).

### **2.3.2 Método das quatro pontas**

O método das quatro pontas é o mais utilizado para medidas de resistividade em amostras com baixa resistência elétrica e é citado como padrão pela norma ASTM (F43-99) (GIROTTO; SANTOS, 2002). Nesse método, esquematizado na Figura 2.4, as extremidades externas são conectadas a uma fonte de corrente, enquanto as posições internas são conectadas a um voltímetro para medidas de tensão. É importante salientar que o material utilizado nas pontas deve apresentar baixa resistência para evitar interferência da resistência nesse contato. Esse método pode ser usado para determinar a resistência de um único cristal (monocristais), bem como amostras com

dimensões maiores e é uma ferramenta útil para medidas de resistividade de amostras pequenas (da ordem de mm) (SINGH, 2013).

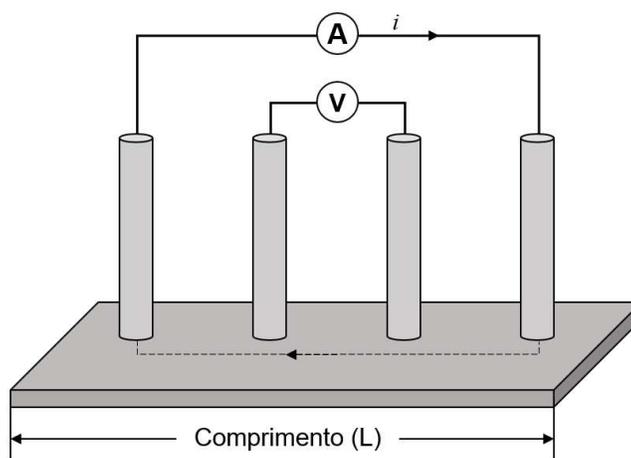


Figura 2.4. Método das quatro pontas. Adaptado de (SINGH, 2013).

A resistência nos contatos entre os fios (pontas) e a resistência à propagação de elétrons estão presentes no método, porém, constata-se que essas resistências podem ser desprezadas. Por isso, considera-se que este método elimina os efeitos da resistência de contato (entre a amostra e as pontas) e é adequado para medidas precisas (SINGH, 2013). Existem outros fatores que podem ser fontes de erros para o método e medidas para evitar são citadas no capítulo 3.

### 2.3.3 Efeito da transformação de fase na resistividade do Ti C.P.

Bel'skaya e Kulyamina (2007) compilaram em seu trabalho resultados de publicações que investigaram as variações de resistividade elétrica do Ti ao longo de um ciclo térmico (Figura 2.5) (BEL'SKAYA; KULYAMINA, 2007). Nota-se que alguns resultados não são totalmente coerentes em função da ausência de informações acerca do grau de pureza do Ti submetido aos experimentos. No entanto, os resultados mais coerentes em relação à variação de resistividade em

temperaturas próximas de  $\beta$  transus correspondem às amostras de Ti com quantidade de impureza de 0,01%; 0,1%; 0,3% e 0,5% representado pelas linhas tracejadas no segundo gráfico (BEL'SKAYA; KULYAMINA, 2007). Observa-se que o teor de impurezas afeta o valor da resistividade elétrica, ou seja, quanto maior o teor de impurezas, menor o valor absoluto da resistividade. Porém, apesar da presença de impurezas alterar os valores absolutos de resistividade, ainda permite identificar a transformação de fase. A queda da resistividade observada à temperatura próxima de 1150 K refere-se à transformação alotrópica do Ti.

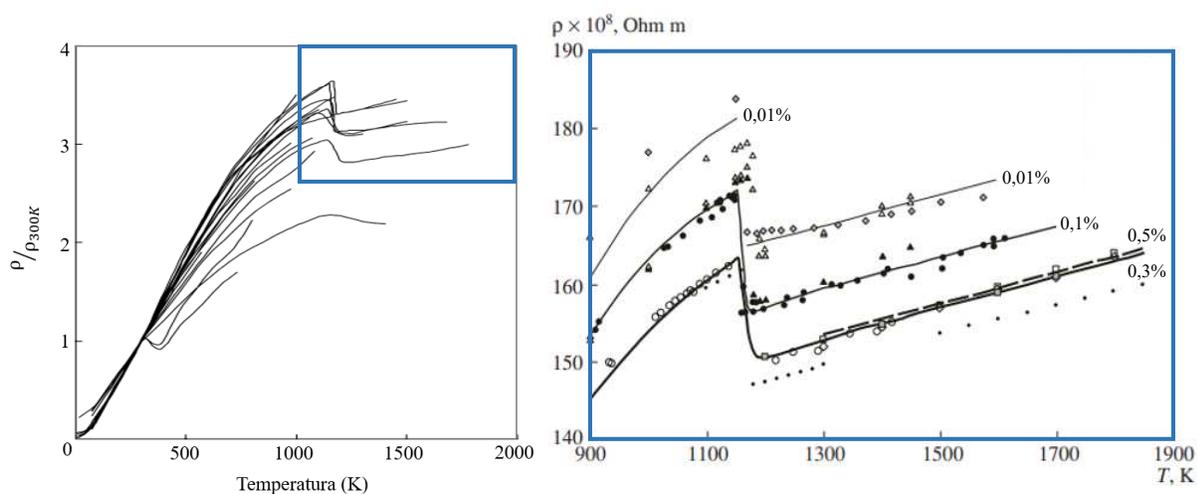


Figura 2.5. Curvas de resistividade elétrica normalizadas em função da temperatura, para Ti com diferentes graus de impurezas (BEL'SKAYA; KULYAMINA, 2007).

### 2.3.4 Transformações de fases no estado sólido e seu efeito na resistividade elétrica

A precipitação da fase  $\omega$  atérmica ocorre com o colapso de planos (111) da fase  $\beta$ , durante o resfriamento rápido de ligas do tipo  $\beta$  metaestáveis por meio de processo displacivo. Esse fenômeno depende do teor de elementos de liga ( $10 < Mo_{eq} < 30$ ), bem como da taxa de resfriamento. Esses precipitados possuem cerca de 2 a 10 nm de diâmetro e podem estar presentes em baixas frações volumétricas (LIN et al., 2016; PRIMA et al., 2006). Com o posterior envelhecimento

dessas ligas, o processo difusivo pode transformar esses precipitados em fase  $\omega$  isotérmica, que cresce com a rejeição de todos os elementos de liga, ficando rica apenas em Ti. Esses precipitados podem ser elipsoidais ou cuboidais e possuem escala nanométrica (ZHENG, 2013). A precipitação de fase  $\omega$  isotérmica pode ocorrer também a partir de processo difusivo na fase  $\beta$ , sem a prévia presença de precipitados de fase  $\omega$  atérmica.

Uma utilidade substancial da fase  $\omega$  é ser precursora da fase  $\alpha$ , que pode precipitar-se tanto na interface  $\omega/\beta$ , quanto no interior do precipitado da fase  $\omega$ , devido à variação composicional.

A precipitação da fase  $\alpha$  durante o resfriamento e a influência da taxa de resfriamento foi brevemente discutida no tópico 2.1.1 deste trabalho, demonstrando a heterogeneidade da precipitação dessa fase em diferentes regiões dos grãos. Dos métodos clássicos, a nucleação de fase  $\alpha$  assistida por fase  $\omega$  elipsoidal em ligas com alta coerência entre as fases  $\omega$  e  $\beta$ , acontece por meio do mecanismo detalhado por Prima e colaboradores e está esquematizada na Figura 2.6 (PRIMA et al., 2006).

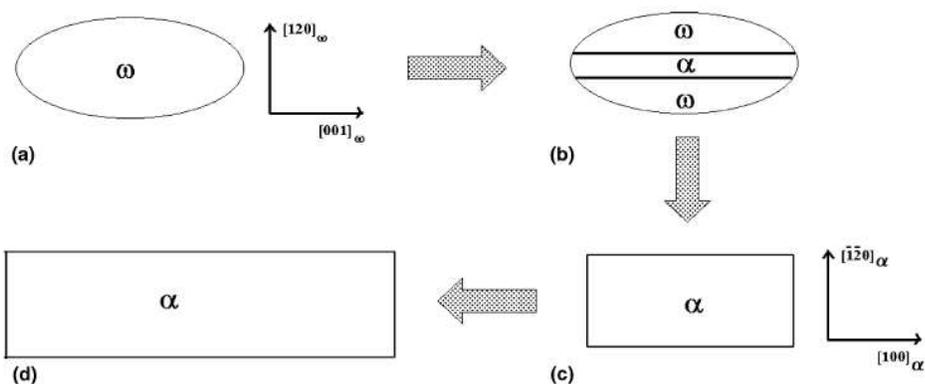


Figura 2.6. Modelo proposto para nucleação e crescimento da fase  $\alpha$  quando  $\omega$  age como sítio de nucleação (PRIMA et al., 2006).

A liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al submetida a tratamento de solubilização seguido de resfriamento em água foi submetida a tratamento térmico em dois estágios, para precipitar a fase  $\omega$  (300 °C) e, em seguida, a fase  $\alpha$  em 400°C (PRIMA et al., 2006). O surgimento da fase  $\omega$  geralmente está atrelado à rejeição de elementos  $\alpha$  e  $\beta$  estabilizadores e essa segregação gera

campos de tensão entre a interface de  $\omega$  e  $\beta$  tornando essa área propícia a nucleação da fase  $\alpha$ . O mecanismo proposto (Figura 2.6) descreve que a nucleação das partículas de fase  $\alpha$  ocorre entre a rede cristalográfica da fase  $\omega$  e cresce associada a esta fase por difusão até que a fase  $\omega$  seja consumida e o crescimento da fase  $\alpha$  dá-se por meio da interação entre  $\alpha/\beta$  (PRIMA et al., 2006).

Para ligas que apresentam baixa coerência entre  $\omega$  e  $\beta$ , a nucleação da fase  $\alpha$  segue o mesmo princípio da rejeição dos elementos  $\beta$  estabilizadores. Porém, quando  $\omega$  está crescendo, as irregularidades entre esta e a fase  $\beta$  atuam como sítios de nucleação dos precipitados da fase  $\alpha$  que cresce em contato com a fase  $\omega$  e possui morfologia semelhante a essa forma. Conforme  $\alpha$  evolui,  $\omega$  é consumido e desaparece na matriz (ZHENG et al., 2016a). Considerando que a resistividade elétrica é afetada pelo arranjo microestrutural, todas essas transformações interferem na resistividade do material.

Como mencionado anteriormente nos tópicos 2.3.1 e 2.3.3, a resistividade elétrica pode ser utilizada para detectar transformações de fases nos metais e já foi objeto de estudo em aços, ligas com Efeito de Memória de Forma (EMF) e metais amorfos.

As variações na resistividade foram utilizadas para observar transformações como precipitação, deformação, transformações durante tratamentos térmicos em ligas ferrosas (ARAJI; COLVIN, 1964). Mohanty e Bhagat (2003) concluíram que a variação da resistência elétrica é sensível às transformações nos aços onde há uma transição magnética, por exemplo a transição entre a martensita e a ferrita acicular. Além disso, as micro fissuras resultantes da transformação da austenita retida em martensita em temperaturas baixas aumentam a resistividade. A precipitação de fases em aços de alta resistência e baixa liga durante o revenimento e envelhecimento também gera alterações perceptíveis na resistividade (MOHANTY; BHAGAT, 2003).

Uchil e colaboradores (1998) também utilizaram medidas de resistividade como ferramenta para identificar transformações de fases na liga com EMF Ni-Ti, comercialmente conhecida como Nitinol. O estudo concluiu que a resistividade aumenta nas transformações martensita  $\rightarrow$  austenita e diminui nas transformações austenita  $\rightarrow$  martensita e, quando a fase R está presente na liga, a resistividade atinge valor máximo e durante o resfriamento, quando a resistividade aumenta, é possível identificar as temperaturas de início e término dessa fase (UCHIL et al., 1998).

Além das transformações de fases em si, outros fenômenos envolvidos foram estudados utilizando a resistividade em ligas com EMF. Em outros estudos, ligas Cu-Zn-Al e Cu-Al-Be, foram submetidas ao ensaio de tração junto com medições de resistividade elétrica durante a transformação martensítica em um monocristal. Estruturas martensíticas foram induzidas partindo de monocristais de austenita com diferentes orientações cristalográficas. Nessas ligas, as medições de resistividade elétrica realizadas durante os testes de superelasticidade mostraram a dependência da resistividade com a direção de medição na fase martensítica (anisotropia). (GONZALEZ et al., 2004). Em comparação com DSC, na liga Ni-45,2Ti, medidas de resistividade elétrica permitiram identificar variações referentes a uma fase intermediária constituída de martensita e a fase R e os resultados indicaram pico de transição no resfriamento. As medidas de resistividade elétrica indicaram a presença da fase R tanto no aquecimento quanto no resfriamento, mais acentuadamente do que a austenita e martensita na liga (ANTONUCCI et al., 2007).

Em metais amorfos, a cristalização envolve fenômenos como liberação de calor, redução volumétrica e mudanças na resistividade. Em consequência disto, a medição da resistividade elétrica foi utilizada para investigar a evolução da estrutura desses metais. A liga metálica amorfa 52,5Zr-17,9Cu-14,6Ni-10Al-5Ti foi estudada durante aquecimento e recozimento. O processo de transformação de fase mais lento desse material gera muitos contornos de grão, aumentando a região de espalhamento de elétrons, o que resulta no aumento da resistividade na última fase durante o recozimento isotérmico (ZHANG et al., 2019). A resistividade elétrica também foi utilizada para investigar a formação de fases icosaédricas dos metais amorfos e fenômenos de transformação de fases em ligas Al-Cu-Fe (HOLZER et al., 1991).

Em ligas de titânio, o uso de resistividade também foi utilizado na identificação de temperaturas de transformações de fases em diversas ligas, como ligas do sistema Ti-Mo, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo (Ti17), Ti-5Al-5V-5Al-3Cr-0,5Fe (Ti-5553), Ti-6Mo-5Ta-4Fe, Ti-18Nb-7Ta-0,6Fe (TNTF) e Ti-16Nb-10Zr-6Ta-0,6Fe (TNZTF); Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (Ti15333), entre outras (GEPREEL; HENDI; ALORAINY, 2016; GLORIAN et al., 2008; IVASISHIN et al., 2005; PRIMA et al., 2000a; SETTEFRATI et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2007).

Em suas conclusões, os autores sugerem que a dissolução de  $\omega_{at}$  pode reduzir a resistividade devido à liberação dos campos de deformação presentes na estrutura atômica do material quando

resfriados em água permitindo que os elétrons se movimentem na matriz, aumentando o espalhamento de elétrons e, conseqüentemente, diminuindo a resistividade (ZHÁŇAL et al., 2015). É bem definido na literatura que a precipitação de fase  $\omega_{iso}$  aumenta a resistividade elétrica, já sua dissolução causa a diminuição dos valores (PRIMA et al., 2000b; VÁCLAVOVÁ et al., 2017). Além do desaparecimento da fase  $\omega_{iso}$ , autores atribuíram a redução gradativa na resistividade à ação da fase  $\omega_{iso}$  atuando como sítio de nucleação para os precipitados de fase  $\alpha$  finamente dispersos na matriz (GLORANT et al., 2008; PRIMA; VERMAUT; & GLORANT, 2002; ZHÁŇAL et al., 2015). Essa diminuição foi atrelada ao crescimento de  $\omega_{iso}$  seguido da precipitação do  $\alpha$  nanométrico (HARCUBA et al., 2016; NAG; BANERJEE; FRASER, 2009). Em relação à precipitação de fase  $\alpha$ , a literatura apresenta diferentes comportamentos em relação a sua nucleação, bem como nas curvas de resistividade. A precipitação da fase  $\alpha$  no contorno de grão e intragranular eleva os valores de resistividade (GLORANT et al., 2008; SUN; PRIMA; GLORANT, 2010). Para algumas ligas, foi identificado que é possível detectar a temperatura  $\beta$  transus quando ocorre uma variação na curva de resistividade (HARCUBA et al., 2016; SUN; PRIMA; GLORANT, 2010).

Como apresentado por Jones e colaboradores (2008), a rejeição de O na interface de  $\omega_{at}$  auxilia o colapso dos planos para formação de  $\omega_{iso}$  e a energia de deformação presente ao redor dessa fase durante a precipitação diminui na presença de O (JONES et al., 2008). Dessa forma, pode-se considerar que a presença de O no material pode alterar a resistividade dado o mecanismo de interação do O na matriz durante a formação de fases, mas essa influência deve ser estudada mais a fundo.

O estudo do efeito da taxa de aquecimento na resistividade foi explorado por alguns autores. A liga Ti-5553 solubilizada seguida do resfriamento em água foi submetida à análise da variação de resistividade sob condições de aquecimento em diversas taxas de aquecimento. Em seu trabalho, Zheng submeteu a liga as taxas de 5, 20, 50 e 100 °C min<sup>-1</sup> e efetuou medidas de resistividade elétrica ao longo desses ciclos cujos resultados são mostrados na Figura 2.7. A 5 °C min<sup>-1</sup>, a curva apresentou pontos de inflexão em 380 °C e 450 °C. Após análises feitas por microscopia eletrônica de transmissão, as imagens obtidas em 380 °C indicaram a presença de precipitados de fase  $\alpha$  muito refinados (de ordem nanométrica), podendo ser associado à precipitação dessa fase com a

primeira variação na curva de resistividade. Nas demais taxas, também há a presença de dois pontos de inflexão ao longo das temperaturas de precipitação de fase  $\alpha$  porém, conforme aumenta a taxa de aquecimento, mais deslocada está a temperatura de início de precipitação dessa fase (ZHENG, 2013). Ou seja, conforme se aumenta a taxa de aquecimento, maior a temperatura de início da inflexão referente à precipitação de fase  $\alpha$ . Quando a taxa de aquecimento é muito alta ( $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), não há tempo suficiente para a fase  $\omega_{\text{iso}}$  crescer e a precipitação de fase  $\alpha$  acontece diretamente da fase  $\beta$  em torno de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , possivelmente devido à decomposição pseudo-spinodal (ZHENG et al., 2016b).

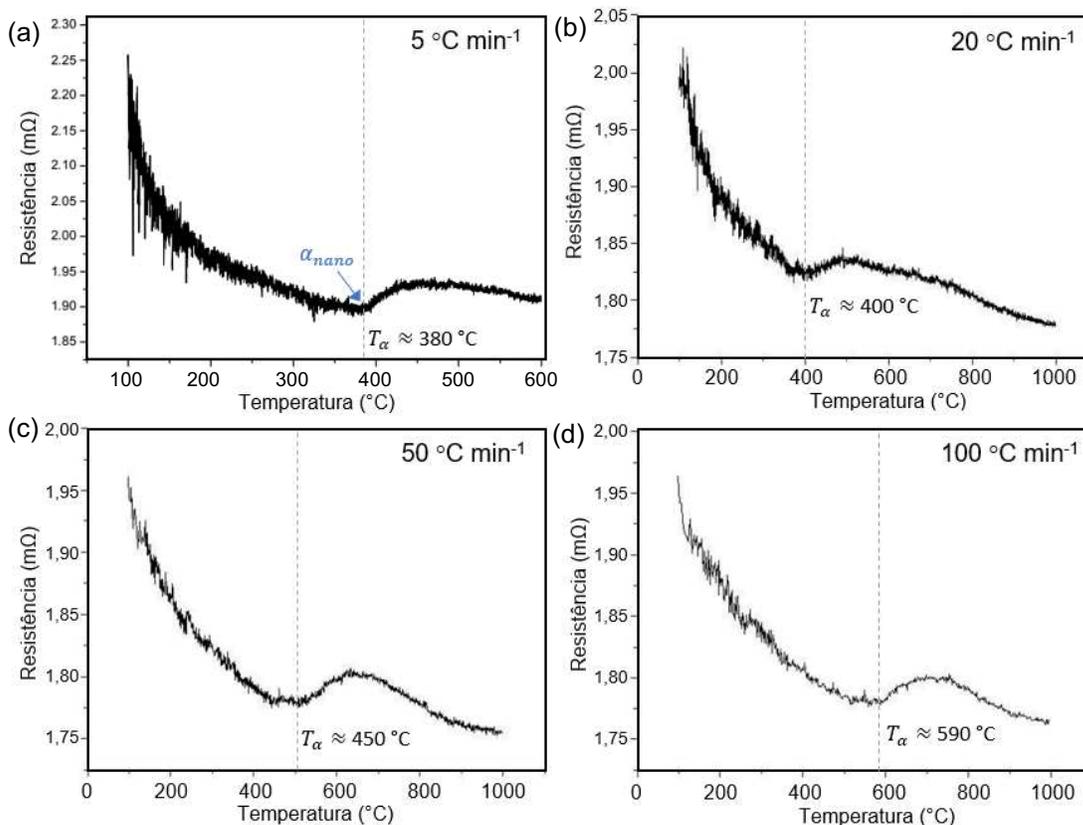


Figura 2.7. Evolução da resistência pela temperatura na liga Ti-5553 durante o aquecimento a (a)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (b)  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (c)  $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (d)  $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Adaptado de (ZHENG, 2013).

Settefrati e colaboradores (2011) investigaram a liga Ti-5553 solubilizada, seguida do resfriamento em água e envelhecida sob três taxas de aquecimento diferentes, a 6, 60 e 600 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C e mantida nesse patamar de temperatura, o que permite extrair informações sobre a resistividade da liga até essa temperatura. Nas taxas mais baixas, a curva de resistividade apresenta uma mudança de inflexão entre 100 e 250 °C (SETTEFRATI et al., 2011). À taxa de 6 °C min<sup>-1</sup>, a resistividade aumenta entre 350 e 500 °C, após essa temperatura, esta diminui e então permanece constante durante o tratamento isotérmico. Resultados de DRX apresentaram, nessa mesma taxa, a presença da fase  $\omega$  entre 325 e 420 °C e, em 650, a fase  $\alpha$ . Com os aquecimentos a 60 e 600 °C min<sup>-1</sup>, o aumento inicia-se em 500 °C e continua aumentando durante a isoterma em 650 °C (SETTEFRATI et al., 2011).

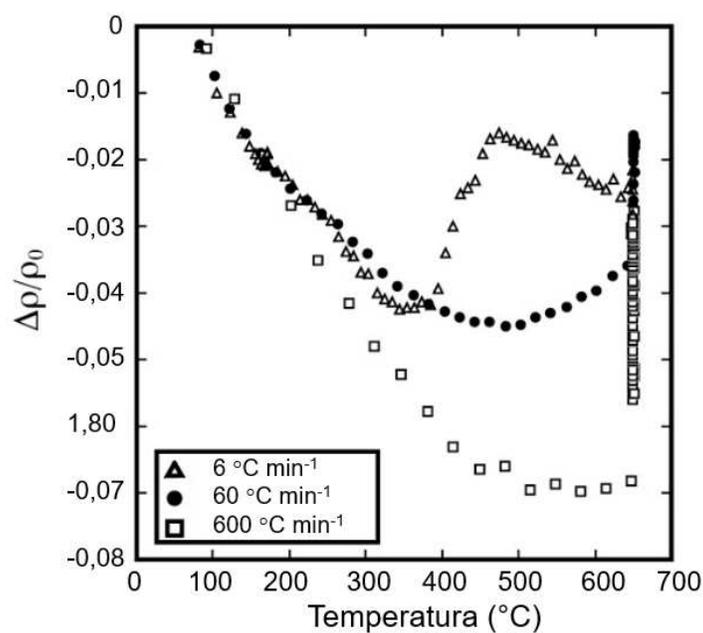


Figura 2.8. Resistividade elétrica na liga Ti-5553 durante o tratamento o aquecimento em taxas diferentes até a isoterma em 650 °C (SETTEFRATI et al., 2013).

### 2.3.5 Sistema Ti-Nb-Fe-Sn

O sistema Ti-Nb é considerado uma ótima opção como biomaterial devido a excelente biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas, principalmente baixo módulo de elasticidade. Han e colaboradores concluíram que em ligas de Ti, o aumento do teor de Nb leva ao aumento da resistência à corrosão, bem como da dureza devido à formação da fase  $\omega$  (HAN et al., 2015). Além destes, outros estudos comprovaram que a adição de até 15 % em peso de Nb gera um aumento na dureza pela presença da fase martensítica  $\alpha'$  (acicular) e por formação de solução sólida. A adição de até 25 % em peso de Nb provoca a formação de  $\alpha''$  resultando em ligas com relativa baixa dureza e a adição de 30 até 50 % mostrou resultados com valores de dureza mais altos devido à formação da fase  $\omega$  (LEE; JU; CHERN LIN, 2002; THOEMMES et al., 2017).

Considerando o alto potencial desse sistema como biomaterial, a adição de elementos de liga foi realizada de forma bem sucedida como nos sistemas Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT), Ti-Nb-Zr-Fe (TNZF), Ti-Nb-Fe (TNF) (CUI; GUO, 2009; EHEMAM-HAGHIGHI et al., 2016). Buscando um biomaterial com bom custo benefício, Dal Bó e colaboradores estudaram a adição de Sn e Zr em ligas do sistema Ti-Nb-Fe e obtiveram maior tensão de escoamento e precipitados de fase  $\alpha$  mais refinados com a adição de Sn e menor valor no módulo de elasticidade com a adição de Zr (DAL BÓ et al., 2018). A Figura 2.9 ilustra as propriedades mecânicas otimizadas obtidas nesses sistemas *versus* custo quando comparadas às ligas da literatura. Nesse caso, as ligas Ti-Nb-Fe (Zr, Sn apresentaram baixo custo e alta resistência específica comparativamente.

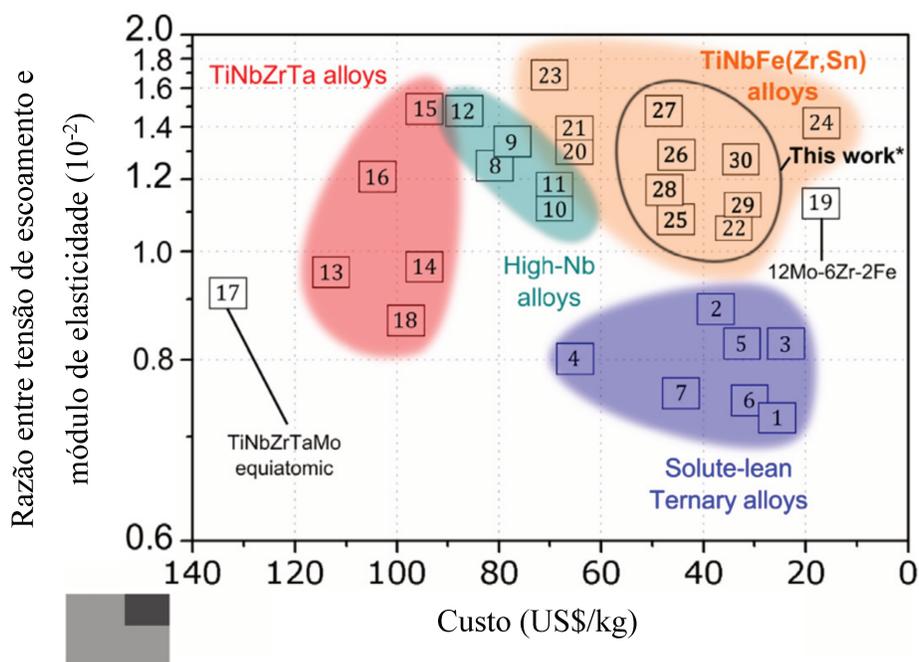


Figura 2.9. Mapa de Ashby comparando ligas biomédicas com as ligas em estudo (DAL BÓ et al., 2018).

Diante dos estudos previamente realizados (DAL BÓ, 2017), o sistema Ti-Nb-Fe-Sn foi escolhido para se proceder com os testes de resistividade elétrica. Mais especificamente, foram escolhidas ligas com baixa porcentagem de Sn. Resultados de DSC previamente encontrados na literatura mostraram que, quanto maior a porcentagem de Sn, as transformações de fase apresentaram menor fluxo de energia (MORAES et al., 2014; ZHANG et al., 2012), atribuído a baixa taxa de difusão do Sn nos átomos de Ti (GALE; TOTEMEIER, 2004).

### 2.3.1 A liga Ti-5553

A liga comercialmente conhecida como Ti-5553 (Ti-5Mo-5Al-5V-3Cr-0,5Fe) surgiu em 1997 e é uma modificação da liga russa VT-22 (Ti-5Al-5V-5Mo-1Cr-1Fe) pela indústria VSMPO,

também encontrada nominalmente como TIMETAL 555 por causa da indústria que a produz (TIMET) (COTTON et al., 2015a). Essa liga classificada como  $\beta$  metaestável ou *near*  $\beta$  apresenta excelentes propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão, o que confere a ela o uso em diversos componentes do trem de pouso do Boeing 787 (Figura 2.10). Além das excelentes propriedades mecânicas, ela tornou-se popular devido as favoráveis condições de processamento em relação às ligas de titânio usadas anteriormente no setor aeronáutico. A temperatura  $\beta$  transus varia entre 845 e 880 °C (COTTON et al., 2015b, 2015a; JONES et al., 2008).

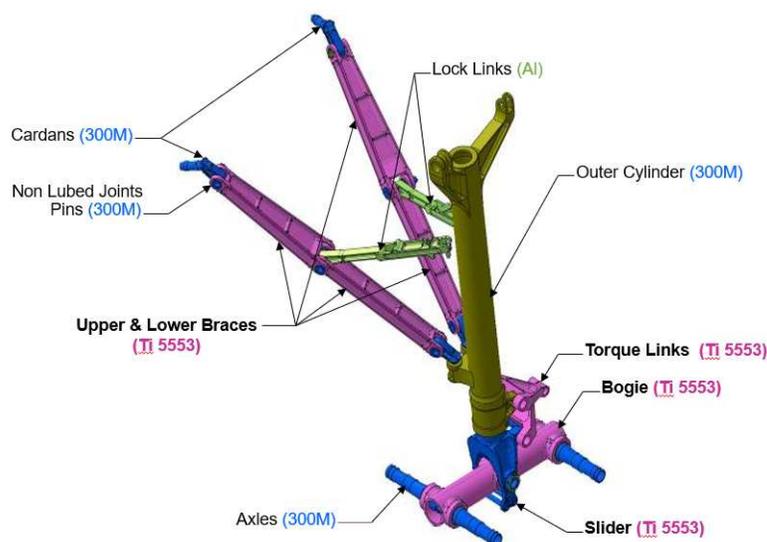


Figura 2.10. Trem de pouso - Boeing 787 (COTTON et al., 2015b).

Inicialmente, as melhores propriedades mecânicas comerciais foram obtidas a partir de estudos dos tratamentos térmicos denominados STA (*solution treatment and aging*) e BASCA (*Beta Annealed, Slow Cooled and Aged*). O STA consiste na solubilização um pouco abaixo da temperatura  $\beta$  transus (entre 740 e 860 °C) por uma hora e resfriamento ao ar e posterior envelhecimento entre 560 e 677 °C durante oito horas (COTTON et al., 2015a). Este tratamento térmico gerou a microestrutura composta por cerca de 10-20% de fase  $\alpha$  globular e tensão limite de resistência de 1240 MPa, além de boa resistência à fadiga (COTTON et al., 2015b; FANNING, 2005). O tratamento térmico BASCA por sua vez, consiste em aquecer a liga em temperatura 20 e

60 °C acima da temperatura  $\beta$  transus por uma hora e em seguida, resfriamento controlado até temperaturas intermediárias (entre 650 e 800 °C). A amostra é mantida nessa temperatura por 1 hora e então resfriada ao ar. O resultado é uma microestrutura composta por diversos precipitados de fase  $\alpha$  lamelar. Apesar deste tratamento aferir ao material uma tensão limite de resistência menor (1080 MPa), a resistência à fratura é maior (COTTON et al., 2015a).

Em termos gerais, essa liga pode apresentar estruturas compostas pelas fases  $\alpha + \beta$  além de reter a fase  $\beta$  de forma metaestável quando aquecida a temperaturas acima da  $\beta$  transus e resfriada rapidamente. A microestrutura resultante está atrelada às condições dos tratamentos térmicos. Sabe-se também que durante o resfriamento rápido dessa liga, há a precipitação da fase atômica  $\omega$ , que quando submetida ao aquecimento se transforma na fase isotérmica  $\omega$ . Considerando a importância dessa liga no setor aeronáutico e as diversas possibilidades de aplicação, estudos foram desenvolvidos em relação às transformações de fases envolvidas e aos tratamentos térmicos mais adequados que geram essas propriedades.

Com enfoque no estudos das transformações de fases da liga Ti-5553, posteriormente foram estudados e elucidados fenômenos acerca da nucleação da fase  $\alpha$ . São estes: nucleação por meio de defeitos na estrutura, que atuam como sítios de nucleação sob altas temperaturas; nucleação assistida pela fase  $\omega_{iso}$  durante o aquecimento contínuo; e diretamente da fase  $\beta$ , por decomposição pseudospinodal observada no tratamento de *step quenching* à temperatura de 600 °C (NAG et al., 2012; ZHENG et al., 2016b, 2016c). Com a finalidade de correlacionar os resultados obtidos neste trabalho, serão explanados mais detalhadamente os resultados obtidos em amostras submetidas a ciclos térmicos semelhantes.

O efeito da taxa de aquecimento na liga Ti-5553 na resistividade já foi previamente discutido no tópico 2.3.4. Além da resistividade, a variação da taxa de aquecimento (2, 5, 10 e 15 °C min<sup>-1</sup>) também foi estudada por meio de análise térmica por DSC, por Clément, cujo resultado é mostrado na Figura 2.11. Nos ensaios de análise térmica, todos os picos identificados se repetiram para as três taxas com as características de intensidade e deslocamento pertinentes a essa variação. Em geral, a posição dos picos se desloca para temperaturas mais altas conforme há o aumento da taxa de aquecimento e isso pode ser atribuído à reações termicamente ativadas. Além disso, quanto

menor a taxa, menor a intensidade dos picos, característica intrínseca do DSC visto que essa análise é medida por unidade de tempo, então o sinal é diluído (CLÉMENT, 2010).

O autor submeteu a liga ao aquecimento contínuo, ao envelhecimento a 200 e 300 °C e à deformação prévia, efetuou ensaio de DSC e realizou a correlação dos resultados para identificar os picos. Os resultados de DSC das amostras solubilizadas e aquecidas a 10 °C min<sup>-1</sup> apresentaram um pico endotérmico entre 250 e 375 °C, atribuído à dissolução de  $\omega_{iso}$  seguido de três picos exotérmicos sucessivos em 400, 475 e 550 °C. O primeiro é atribuído ao início da precipitação da fase  $\alpha$ , que nucleia-se associada à fase  $\omega_{iso}$ . O segundo pico também relaciona-se à fase  $\alpha$  que têm como sítio de nucleação as deformações presentes no material e o terceiro relaciona-se à fase  $\alpha$  que precipita-se no contorno de grão. Por fim, há outro pico endotérmico entre 575 e 875 °C que acontece devido à dissolução de  $\alpha$  e formação da fase  $\beta$ . Nas outras taxas estudadas, porém há o deslocamento e maior intensidade dos picos conforme a taxa de aquecimento aumenta (CLÉMENT, 2010).

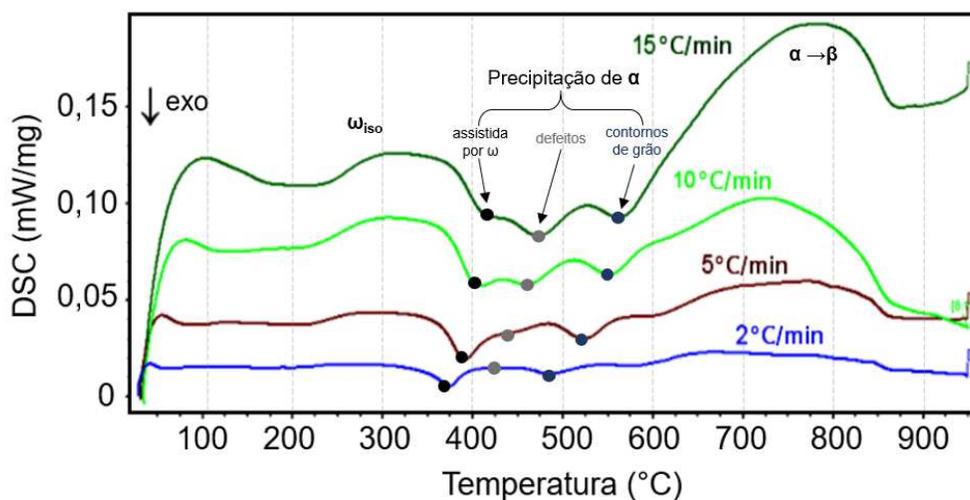


Figura 2.11 DSC da liga Ti-5553 solubilizadas em diferentes taxas de aquecimento (CLÉMENT, 2010).

Zheng (2013) em seu trabalho, submeteu amostras desse material ao aquecimento até 600 °C seguido do resfriamento em água em diferentes taxas de aquecimento. À taxa de 2 °C min<sup>-1</sup>, há

uma maior quantidade de precipitados de fase  $\alpha$  e o tamanho dos precipitados é menor que 100 nm. À taxa de 5 °C/min, a quantidade relativa de precipitados é menor em relação à taxa anterior. Aquecendo-se à taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, o tamanho dos precipitados é ~ 120 nm e análises indicaram que nessa taxa, a precipitação não provém da fase  $\omega$ . Sob taxa maior, a 100 °C min<sup>-1</sup>, a quantidade de precipitados é menor com tamanho de ~500 nm e há a presença da fase  $\omega$ . Como o aquecimento é muito rápido e a quantidade de fase  $\alpha$  é relativamente baixa, a composição da matriz de  $\beta$  pode propiciar a formação de  $\omega_{at}$  durante o resfriamento (ZHENG, 2013) .

No estudo mais aprofundado realizado no aquecimento a taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>, as amostras inicialmente compostas apenas pela fase  $\beta$ , que foram resfriadas rapidamente em 350 °C, apresentaram apenas a fase  $\omega_{iso}$  observada como partículas de ~10 nm. Em 375 °C, há a presença de partículas juntas das fases  $\omega_{iso}$  e  $\alpha$ , com formato de ripa/lenticular super refinado (~20 nm), indicando que a fase  $\alpha$  nucleou-se a partir da fase  $\omega$ . A fase  $\omega_{iso}$  rejeita todos os elementos e esses elementos impedem o crescimento dessa fase. Além da rejeição de elementos, a fase  $\omega$  influencia os campos de deformação da rede que, em conjunto, propiciam a nucleação da fase  $\omega$ . Em 400°C, só há a presença da fase  $\alpha$  (de 20 a 50 nm) uniformemente distribuída e conforme a temperatura aumenta, em 600 °C, essa fase cresce até cerca de ~100 nm (ZHENG et al., 2016c).

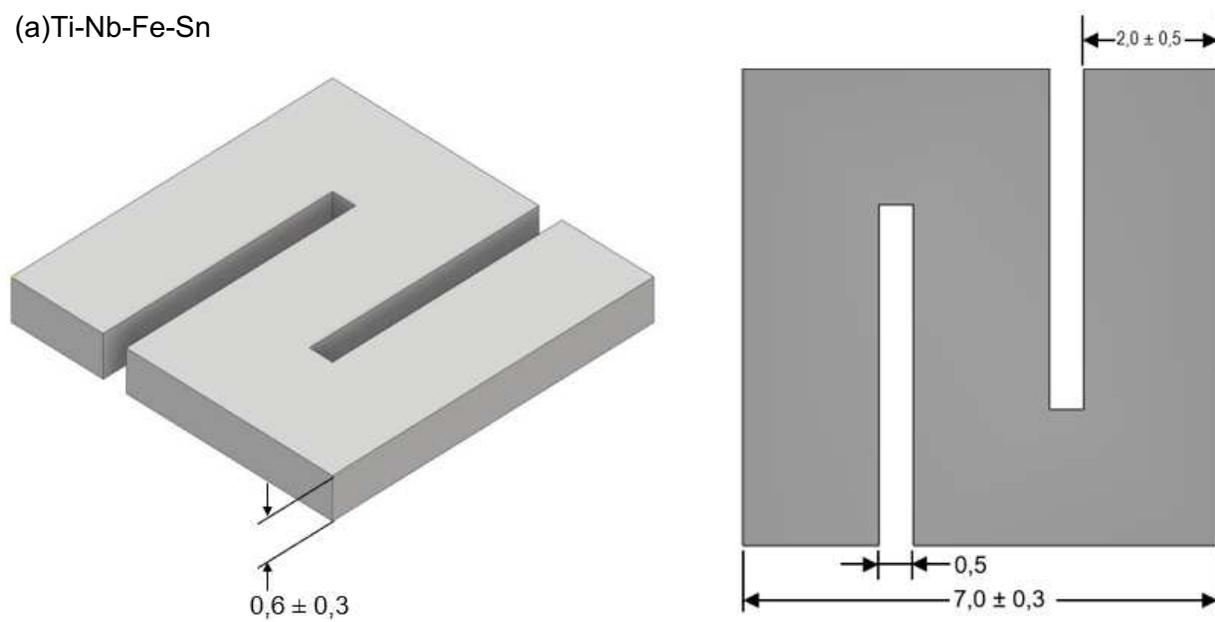
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Obtenção das ligas

Objetivando avaliar a evolução da resistividade elétrica em ligas de titânio, 3 composições foram selecionadas: as ligas de composição Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn, Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn e a liga Ti-5553 (% em peso). Os elementos titânio (Ti C.P.), estanho (Sn), nióbio (Nb), ferro (Fe), molibdênio (Mo), cromo (Cr), vanádio (V) e alumínio (Al) com pureza acima de 99,99% foram usados para preparar as ligas. As amostras das ligas foram preparadas em forno de fusão a arco voltaico com eletrodo de tungstênio e cadinho de cobre sob atmosfera controlada de Argônio (Ar). Após a obtenção dos lingotes, estes foram encapsulados em tubo de quartzo com atmosfera de Ar e homogeneizados por 12 horas em 1000 °C. Posteriormente, os lingotes das ligas Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn, Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn foram cortados e submetidos à laminação a frio obtendo-se uma redução de 60% na espessura do material. Já a liga Ti-5553, após a homogeneização, os lingotes foram submetidos ao forjamento a quente.

Para o ensaio de resistividade, as amostras foram então cortadas na máquina de corte Struers Accutom-10 com disco diamantado no formato de “N” e “M”, geometria essa que aumenta a precisão dos ensaios (HÁJEK; VESELÝ; CIESLAR, 2007). As amostras do Ti C.P. grau 1 foram retiradas de uma placa homogênea de espessura 0,1 mm e recortadas em formato de “M”. As amostras das ligas foram submetidas ao lixamento e suas dimensões finais são apresentadas na Figura 3.1.

(a) Ti-Nb-Fe-Sn



(b) Ti-5553

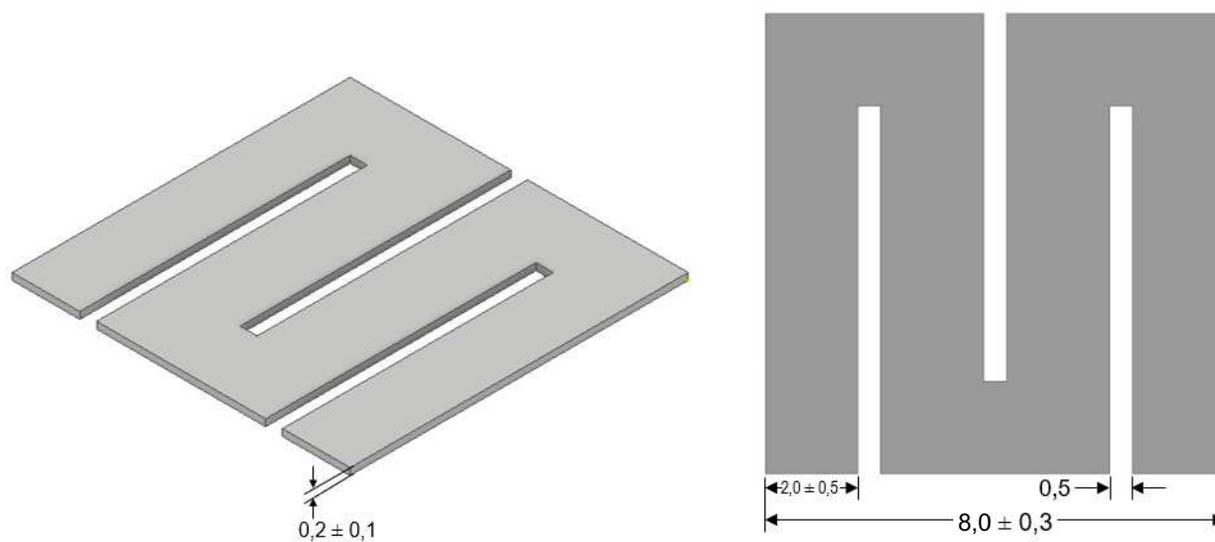


Figura 3.1. Formato e dimensões das amostras para ensaio de resistividade (a) Ti-Nb-Fe-Sn (b) Ti-5553.

## **3.2 Caracterização das amostras**

### **3.2.1 Avaliação da composição química**

A composição química das amostras foi avaliada por meio de fluorescência de raios-X (FRX) utilizando equipamento Shimadzu modelo EDX7000 e a análise de oxigênio e nitrogênio foi feita usando o equipamento LECO modelo TC400.

### **3.2.2 Preparação Metalográfica**

Para as análises subseqüentes neste trabalho, foi feita a preparação metalográfica padrão seguindo as etapas:

- Embutimento com baquelite na embutidora metalográfica PRE-30Mi da Arotec.
- Lixamento com lixas d'água de granulometrias 100, 220, 400, 600, 1200.
- Polimento na politriz automática modelo Phoenix Beta da Buheler utilizando uma suspensão de sílica coloidal (granulometria: 0,04  $\mu\text{m}$ )
- Polimento na politriz vibratória modelo Vibromet 2 da Buehler também em solução de sílica coloidal.

As amostras que necessitaram ataque químico para revelar a microestrutura foram submetidas à solução de Kroll (10 ml de  $\text{HNO}_3$ , 5 ml de HF e 85 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é capaz de captar imagens que permitem identificar aspectos referentes à morfologia, topografia e composição química de um material. Para isso, o MEV emite um feixe de elétrons concentrados que exibe pequeno diâmetro varrendo a amostra repetidamente e cujos sinais são captados por detectores.

As imagens feitas por MEV foram adquiridas no microscópio FEI Inspect F50, localizado nas instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e também, no microscópio Zeiss EVO MA15 pertencente ao LabMEV, situado na FEM/Unicamp. Para aquisição, foram utilizados detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, ambos operados em alto vácuo.

### 3.2.4 Difração de raios X

Quando um feixe de raios X incide no material, há uma interação com os átomos presentes e ocorre o efeito de difração conforme a Lei de Bragg (Figura 3.2). Essa técnica possibilita detectar as fases cristalinas do material. O difratômetro X'Pert PRO da PANalytical foi utilizado para essas análises, com tubo de cobre ( $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ ). Para identificação das fases presentes, utilizou-se o software X'Pert Pro HighScore. As análises foram realizadas com faixa de ângulo  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $90^\circ$ , com corrente de 45 mA e tensão 35 kV.

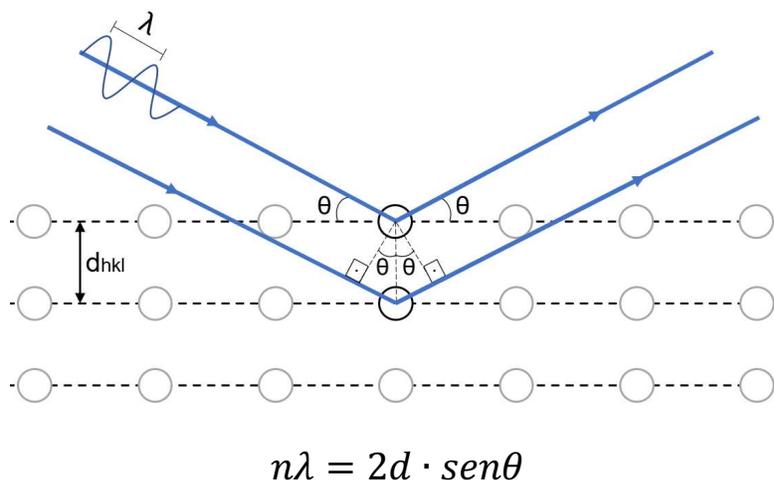


Figura 3.2. Representação da seqüência de difração na estrutura cristalina dos materiais através da esquematização da Lei de Bragg. Adaptado de (CALLISTER, 2008).

### 3.2.5 Análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a realização da análise térmica por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ou calorimetria exploratória diferencial, utilizou-se o equipamento NETZSCH modelo STA 409 C com atmosfera de Ar. Foram realizados 2 ciclos de aquecimento e resfriamento para cada amostra a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , partindo-se da temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) até  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.6 Ensaio de resistividade elétrica

O princípio utilizado para montagem do ensaio foi o “método das quatro pontas” (Figura 3.3), que consiste em quatro terminais ligados à amostra metálica, dois para imposição de corrente elétrica e outros dois para medidas de tensões elétricas. Dessa forma, tem-se a fonte de corrente

conectada às pontas mais externas aplicando uma corrente constante ao material e, internamente, o nanovoltímetro, aferindo a tensão e as variações durante o ciclo térmico.

O aparato projetado para medição de resistência elétrica é dividido em 2 partes: unidade de tratamentos térmicos e unidade de aquisição de dados, como mostra a Figura 3.4. Seus principais componentes são um forno de dois estágios de aquecimento projetado especialmente para esse fim, com atmosfera inerte de Ar, uma fonte de corrente KEITHLEY modelo 2410 SourceMeter e um nanovoltímetro 2182A. O software para aquisição de dados foi desenvolvido como parte de um projeto de iniciação científica e a comunicação com os equipamentos foi feita por meio da Porta Serial RS-232.

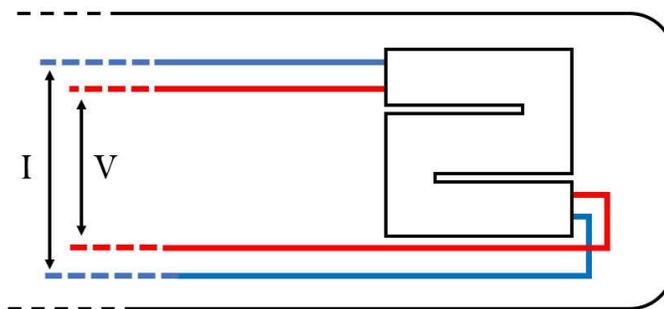


Figura 3.3. Esquematização do método das quatro pontas para medições de resistividade.

Para montagem, foram utilizados fios para termopar feitos com a liga Constantan (liga 60%Cu e 40%Ni) devido a boa condutividade elétrica e baixo coeficiente de variação de resistividade elétrica com a temperatura ( $\sim 0,00023^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), não interferindo assim nos valores pertinentes ao material analisado. Nas demais conexões, foram utilizados fios de cobre devido a sua excelente condutividade térmica.

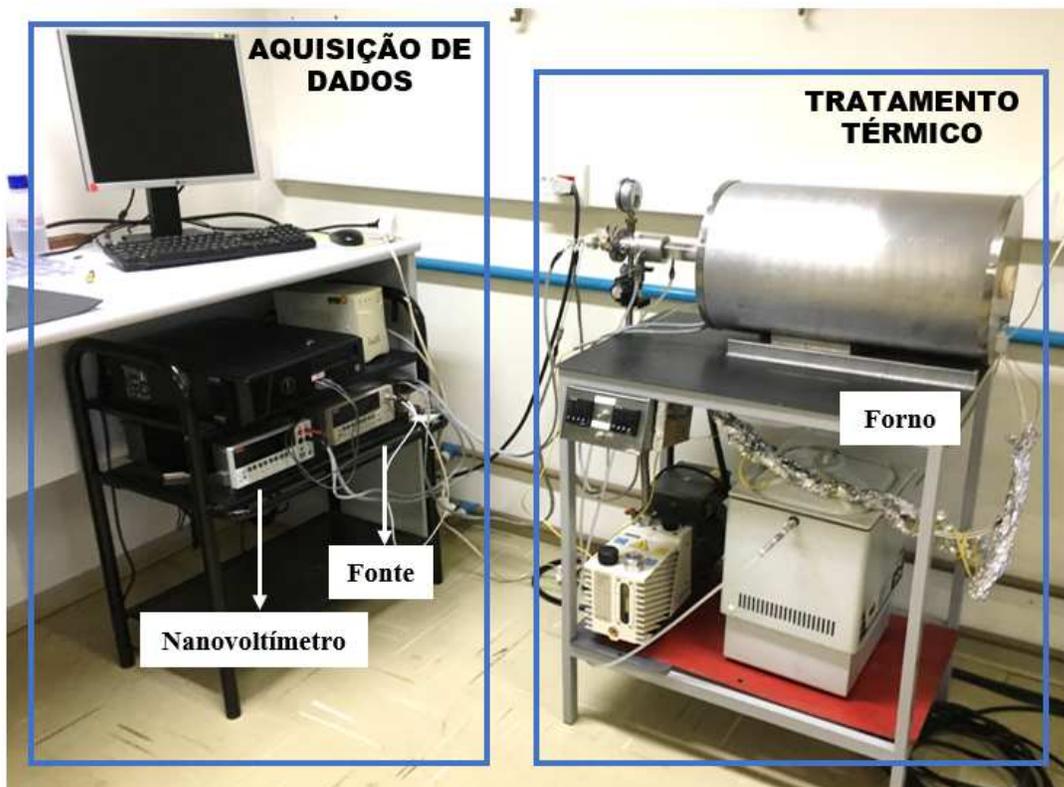


Figura 3.4. Aparato experimental para medições de resistência elétrica das ligas de Ti.

Para eliminar ou reduzir possíveis fontes de erros no experimento, as seguintes medidas foram realizadas: escolha do formato da amostra obtendo-se maior comprimento efetivo para passagem de corrente, obtendo resultados mais precisos; aterramento elétrico dos sistemas de aquisição e tratamento térmico por meio de estruturas metálicas, pois quando o nível de tensões é baixo (da ordem de  $\mu\text{V}$ ), os ruídos induzem a erros. A blindagem das conexões (Figura 3.5) tem a função de impedir interferências de campos magnético e elétrico no experimento por meio do princípio da gaiola de Faraday. As amostras ensaiadas foram submetidas ao aquecimento a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera inerte de Ar controlada por sistema de vácuo.

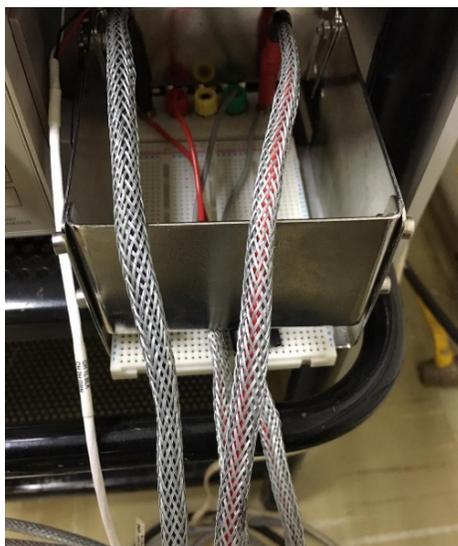


Figura 3.5. Blindagem dos fios utilizados nas conexões entre o sistema de tratamento térmico e de aquisição de dados.

O valor absoluto da resistividade do material não pode ser determinado com precisão suficiente devido à complexidade no formato da amostra. No método desenvolvido, o comprimento ( $L$ ) e a seção transversal ( $A$ ) da amostra não podem ser estimados com precisão. Com intuito de relacionar estas duas grandezas físicas e para se obter a comparação de medidas da evolução da resistividade, foi realizada a normalização dos valores de resistência elétrica em relação à resistência elétrica inicial do material à temperatura ambiente. A saber:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

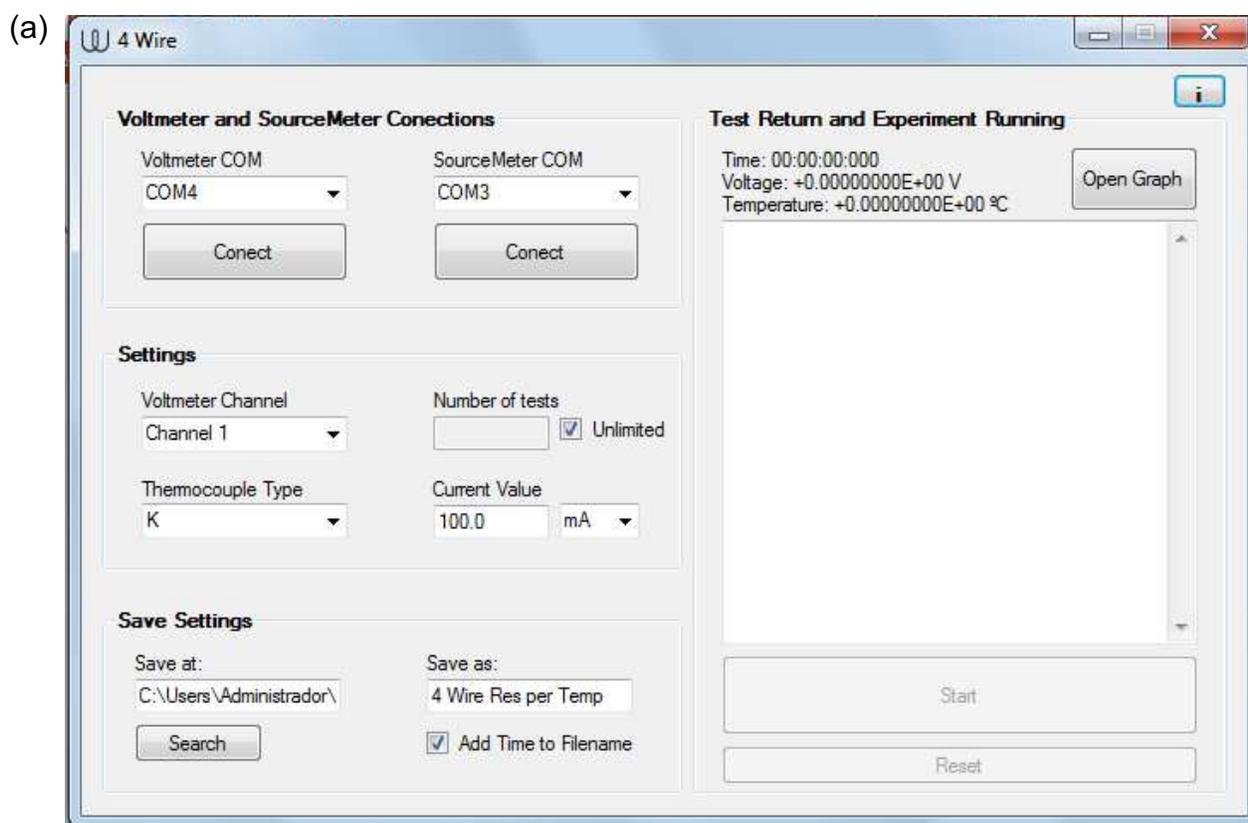
$$\frac{R}{R_0} = \frac{\rho \frac{L}{A}}{\rho_0 \frac{L}{A}}$$

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Dessa forma, mudanças relativas de resistência durante o aquecimento fornecem informações significativas sobre transformações que estão ocorrendo no material. Como as

dimensões efetivas não serão utilizadas, nem valores absolutos, neste trabalho será atribuído o termo resistividade para caracterizar as transformações.

O programa computacional para aquisição de dados foi escrito na linguagem C# com auxílio do aplicativo *Windows Forms Application*. Para realizar o teste de resistividade, os dados de entrada são o tipo do termopar, a corrente elétrica aplicada, local e nome do arquivo. Em conjunto com o código para realizar as medidas, um outro foi associado para plotar o gráfico da tensão pela temperatura (Figura 3.6) concomitantemente à realização do ensaio, facilitando assim a identificação de possíveis interferências/erros durante o tratamento térmico.



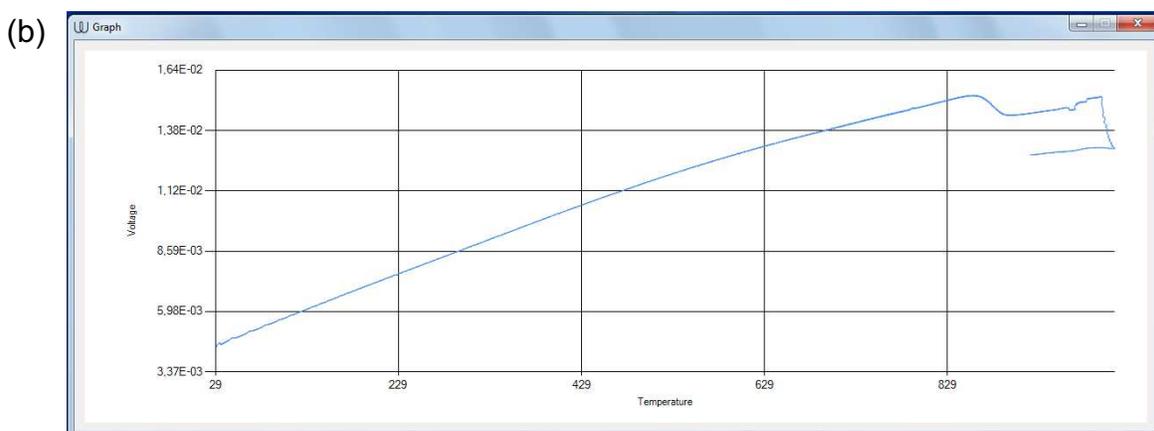


Figura 3.6. (a) Interface do software e (b) gráfico de V x T durante as medições de resistência elétrica em função da temperatura.

### 3.2.7 Ensaio de Dureza

As medidas de dureza Vickers foram feitas seguindo a norma ISO 6507-1:2018 e foram realizadas em durômetro BUEHLER, modelo 2100 utilizando penetrador de diamante de formato piramidal com ângulo de  $136^\circ$  (Figura 3.7 (a)). Foram feitas 15 medidas com a carga de 300 gf, durante 15 s e os valores de dureza para cada indentação foram obtidos medindo-se as diagonais  $d_1$  e  $d_2$  marcadas nas amostras como mostra a Figura 3.7(b).

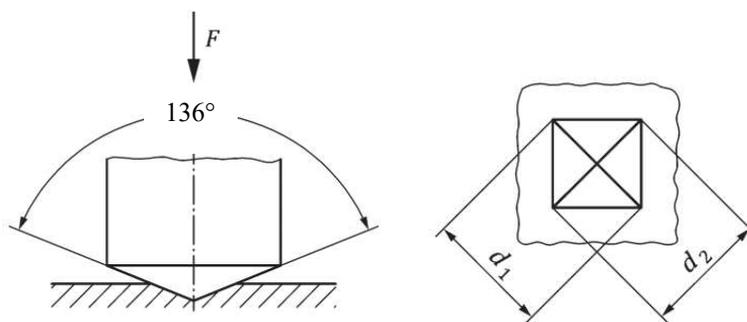


Figura 3.7. Indentador (a) Geometria (b) Diagonais medidas para cálculo de dureza Vickers (INTERNATIONAL STANDARD ISO, 2018).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Avaliação da composição química

As ligas Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn, Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn e Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe descritas na Tabela 4.1 como 1, 2 e 3, respectivamente, foram produzidas em forno a arco voltaico, submetidas ao tratamento térmico de homogeneização e, em seguida, foram medidas suas composições químicas por meio de fluorescência por raios-X (FRX).

Os resultados permitem concluir que as composições medidas são próximas às composições nominais. Além disso, o teor de oxigênio está abaixo de 0,13% (ligas de Ti para uso biomédico),  $0,3 \pm 0,03$  (ligas de Ti para aplicações estruturais) e o de nitrogênio abaixo de  $0,05 \pm 0,02$  conforme as normas ASTM F136-13 (2013) e B977-13 (2019).

Tabela 4.1. Análise das composições químicas medidas por FRX (% em peso).

	<b>Ti</b>	<b>Nb</b>	<b>Fe</b>	<b>Sn</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>Al</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>
1	Bal.	18,4 $\pm 0,4$	2,5 $\pm 0,1$	2,6 $\pm 0,1$	0,125 $\pm 0,003$	0,023 $\pm 0,006$	–	–	–	–
2	Bal.	25,5 $\pm 0,7$	1,6 $\pm 0,1$	2,9 $\pm 0,1$	0,110 $\pm 0,008$	0,013 $\pm 0,005$	–	–	–	–
3	Bal.	–	0,5 $\pm 0,1$	–	0,2 $\pm 0,005$	0,008 $\pm 0,002$	4,1 $\pm 0,3$	5,2 $\pm 0,1$	5,3 $\pm 0,2$	2,9 $\pm 0,2$

## 4.2 Análise térmica combinada com medidas de resistência elétrica

A análise térmica realizada por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite a determinação de temperaturas das transformações de fases de uma amostra. Quando a amostra passa por uma reação exotérmica ou endotérmica, o equipamento é capaz de medir esse fluxo de calor que ocorre entre a amostra e a referência, mapeando assim as suas transformações de fases. De forma similar, a resistividade elétrica da amostra passa por variações durante a transformação de fase, o que também pode ser detectado. Assim, ambas as técnicas se aliam para a determinação dos resultados.

As análises de resistividade elétrica e DSC foram realizadas aplicando a taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  iniciando-se à temperatura ambiente até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Amostras de Ti C.P. e das ligas Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn, Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn e Ti-5553 foram submetidas às análises na condição inicial: solubilizadas em forno com atmosfera controlada de Ar por 1 h em  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e resfriadas em água (RA) logo em seguida.

### 4.2.1 Titânio C.P.

Como forma de validar os resultados obtidos com o aparato experimental montado durante este trabalho, escolheu-se o Ti C.P. para se realizar a análise de resistência elétrica combinada com DSC.

No Ti C.P., sabe-se que a temperatura de transição da fase  $\alpha$  para fase  $\beta$  é de aproximadamente  $882\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dessa forma, uma amostra de Ti C.P., grau 1, (pureza 99,85 %) foi submetida ao ensaio de resistividade elétrica em altas temperaturas e à análise térmica por DSC. A Figura 4.1(a) e (b) apresenta a evolução dos sinais medidos com a temperatura.

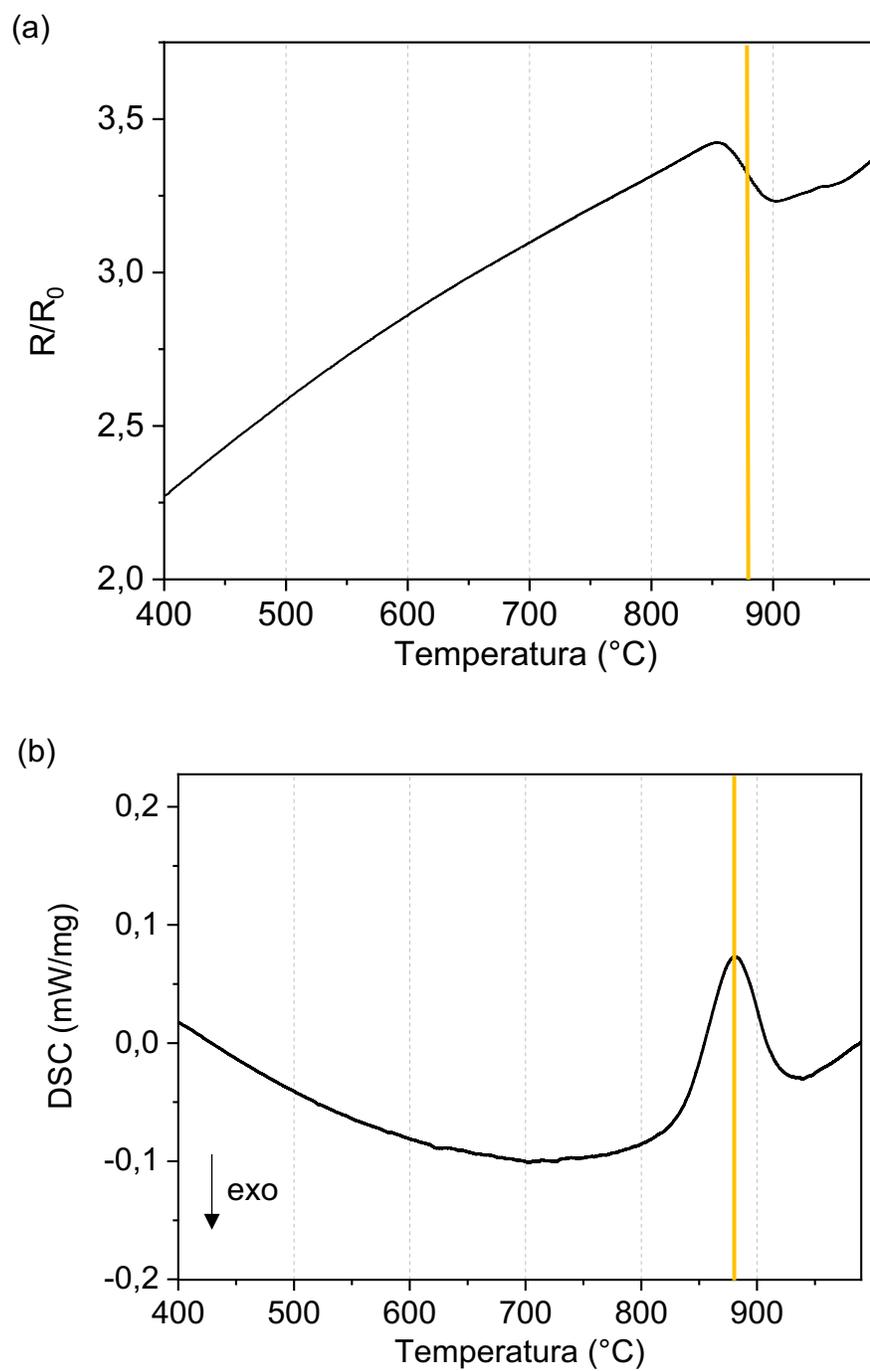


Figura 4.1. Ti C.P. submetido ao aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (a) resistividade elétrica e (b) sinal de DSC.

O aumento da resistividade elétrica que ocorre entre 400 e 850 °C é proveniente do aumento de temperatura, que aumenta a vibração dos átomos e, por consequência, seu espalhamento. Por volta de 850 °C, inicia-se a queda na resistência, ou seja, a fase  $\alpha$  começa a se dissolver e, por volta de 900 °C a resistência volta a aumentar pelo efeito da temperatura. Para fins comparativos, o método da tangente das curvas foi utilizado e a queda nos valores de resistividade se inicia em 857 °C e termina em 894 °C sugerindo que a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  finaliza-se em 894 °C. Destaca-se a diferença de 12 °C acima da temperatura esperada (882 °C) inferindo credibilidade ao método aplicado. Como o método empregado realiza 60 leituras por minuto, a queda não é abrupta, como observado por Bel'skaya e Kulyamina nos trabalhos com o mesmo procedimento (BEL'SKAYA; KULYAMINA, 2007).

O resultado obtido por DSC apresenta uma região endotérmica que se estende, aproximadamente, entre 823 e 926 °C e que caracteriza a região de transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . É interessante destacar que o ponto de máximo ocorre em 880 °C, logo, a análise térmica por calorimetria diferencial de varredura apresentou-se eficiente para caracterizar o Ti. Sabe-se que a taxa de aquecimento no DSC é um parâmetro que interfere tanto nas temperaturas obtidas quanto nas áreas dos picos, sendo que maiores taxas de aquecimento levam a maiores temperaturas detectadas nas transformações de fases (CARTON et al., 2007), o que pode justificar a pequena diferença entre os valores esperados e os valores obtidos. A taxa de aquecimento também influencia as transformações de fases e, conseqüentemente, os valores de resistência elétrica, tópico discutido neste trabalho em uma liga de titânio  $\beta$  metaestável. Com intuito de aferir a repetibilidade do ensaio neste trabalho, foram efetuados mais tratamentos térmicos em cinco amostras do Ti C.P. dispostos na Figura 4.2.

Desse modo, espera-se que as transformações das fases estáveis e metaestáveis das ligas de Ti estudadas sejam representadas pelo aumento ou redução dos valores de resistividade, indicando início e fim de uma dada transformação.

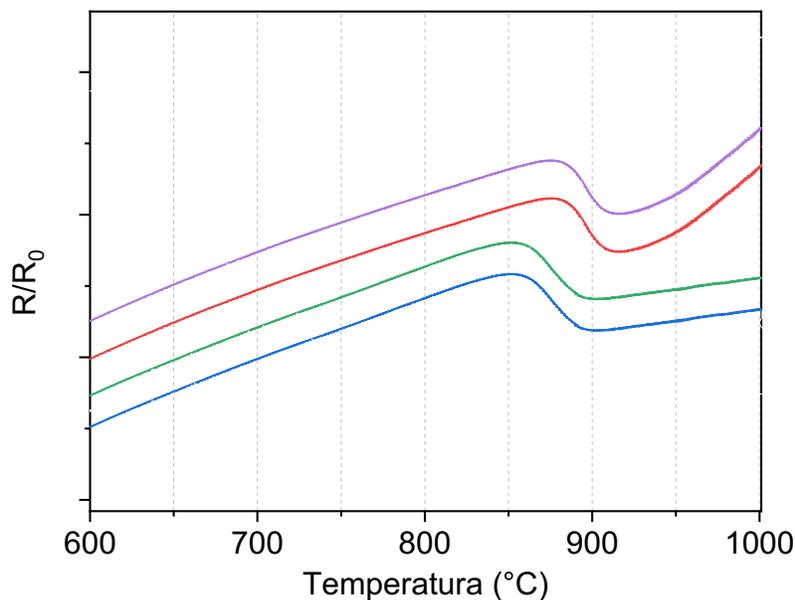


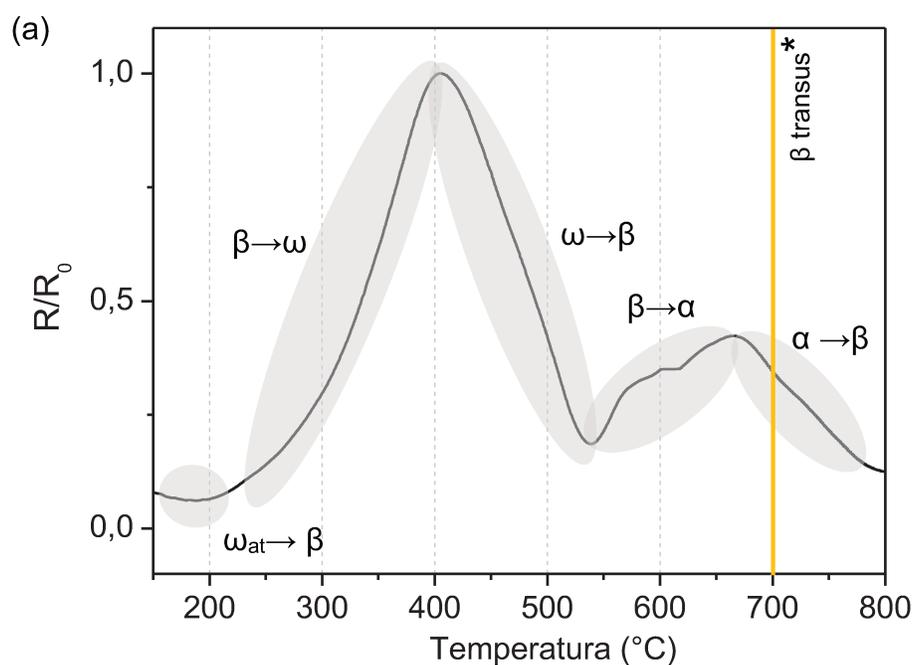
Figura 4.2. Curvas de resistividade em função da temperatura para diferentes amostras de Ti C.P. submetidas ao aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn

A liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn foi solubilizada e resfriada em água previamente e então, uma amostra foi submetida às medidas de resistência elétrica em função da temperatura, e outra amostra submetida às medições de fluxo de calor em função da temperatura (DSC) (Figura 4.3). Com intuito de correlacionar os dois métodos, foi plotada a curva subtraindo-se a linha base entre 150 e 800 °C.

No início do ciclo de aquecimento (até 200 °C), a liga apresenta uma pequena redução na resistividade relativa que pode ser atribuída a dissolução da fase  $\omega_{\text{ath}}$ , como observado por outros autores (GLORIAN et al., 2008; ZHÁŇAL et al., 2015). Essa fase provém do resfriamento rápido em água e atua como agente de nucleação da fase  $\omega_{\text{iso}}$ . Durante o resfriamento em água, campos

de deformação que atuam como área de espalhamento de elétrons são formados na interface entre as fases  $\beta$  e  $\omega_{ath}$ . Quando há o aquecimento do material, esses campos são liberados devido à redução da área de contato entre  $\beta$  e  $\omega_{ath}$ , permitindo que os elétrons se movimentem na matriz sem barreiras, diminuindo o espalhamento de elétrons e consequentemente, a resistividade (ZHÁŇAL et al., 2015).



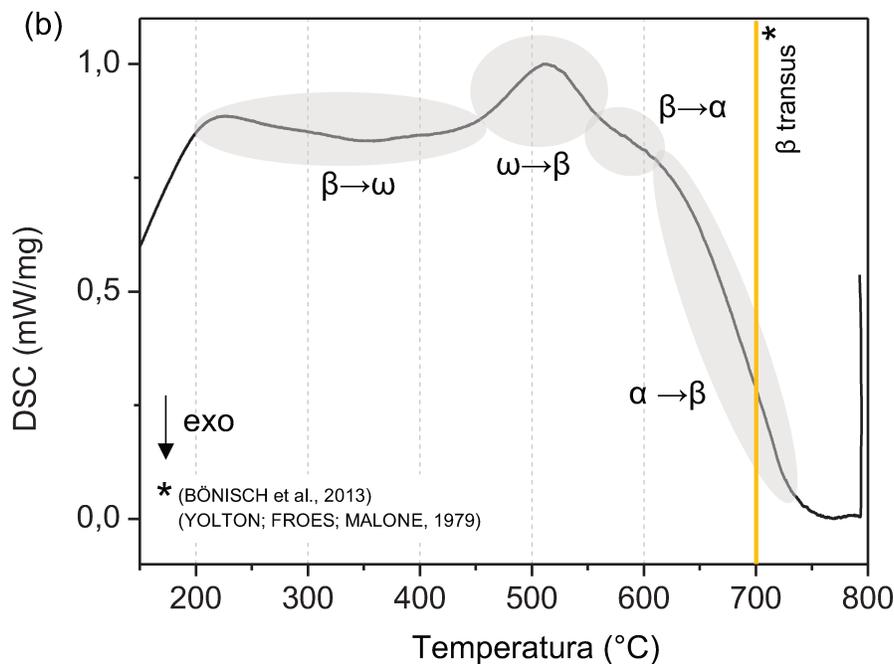


Figura 4.3. Liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn solubilizada e submetida ao aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (a) resistividade elétrica e (b) sinal de DSC.

As temperaturas de interesse foram extraídas dos gráficos a partir do método das tangentes. Assim, entre 225 e 406  $^{\circ}\text{C}$ , há aumento na resistividade que pode ser atribuído ao crescimento por difusão da fase  $\omega_{\text{iso}}$  a partir da fase  $\beta$  e os resultados do DSC mostram suave pico exotérmico que pode ser atribuído a mesma transformação entre 235 e 421 $^{\circ}\text{C}$ . Durante a precipitação e o crescimento dessa fase, há a rejeição dos elementos Nb, Fe e Sn, resultando em maior área de interface  $\omega/\beta$ , o que gera maior espalhamento de elétrons, aumentando assim a resistividade elétrica.

Entre 406 e 537  $^{\circ}\text{C}$ , ocorre a diminuição da resistividade; já entre 421 e 558  $^{\circ}\text{C}$  ocorre um pico endotérmico no DSC que caracteriza a dissolução da fase  $\omega_{\text{iso}}$ , como também relatado por (SETTEFRATI et al., 2011; ZHÁÑAL et al., 2015).

Em seguida, os valores de resistividade aumentam entre 537 a 670  $^{\circ}\text{C}$  devido à precipitação de fase  $\alpha$ . Durante o aumento da resistividade elétrica, nota-se pequena mudança de inflexão em

620 °C, seguida do crescimento nos valores. Para eliminar possíveis erros pertinentes ao processo, como interferência magnética, o ensaio foi repetido e essa mudança de inflexão em  $620 \pm 15^\circ\text{C}$  foi replicada. Esse comportamento pode ser associado aos estágios de formação da fase  $\alpha$  que nucleia primeiramente nos contornos de grãos e posteriormente dentro dos mesmos.

Foi reportado na literatura que o início da queda de resistividade corresponde não apenas ao desaparecimento da fase  $\omega_{\text{iso}}$ , mas também à precipitação de  $\alpha_{\text{nano}}$ . A curva não apresenta nenhuma distinção detectável para separar essas transformações, o que é normal, já que os fenômenos podem ocorrer ao mesmo tempo durante o aquecimento. Essa precipitação de fase  $\alpha$  se inicia na interface da fase  $\omega$  e o aumento da resistividade ocorre devido ao crescimento de fase  $\alpha$  intragranular e de contorno de grão (GLORANT et al., 2008). Para confirmar a presença de partículas nanométricas de fase  $\alpha$  nessa liga, técnicas adicionais são necessárias. Os resultados obtidos no DSC não demonstram um pico com intensidade definido, nota-se apenas um intervalo no qual a curva muda de inflexão entre 558 e 631 °C que pode estar relacionado ao intervalo de mudança na resistividade.

Para obter o valor aproximado da temperatura  $\beta$  transus, inicialmente, o diagrama do sistema binário Ti-Nb foi utilizado (BÖNISCH et al., 2013). Em seguida, a influência da adição de Fe na temperatura  $\beta$  transus foi obtida através do estudo de Yolton e colaboradores (YOLTON; FROES; MALONE, 1979). A cada 1% (em peso) de Fe adicionado a liga, a temperatura decresce 8,4 °C. Foi considerado que a adição do Sn não alterou a temperatura. Dessa forma, a temperatura  $\beta$  transus estimada para as ligas Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn e Ti-19Nb-1,5Fe-3Sn foi de 706 e 662 °C, respectivamente.

Os valores de resistividade começam a decrescer entre 670 e 794 °C. Na análise por DSC, por sua vez, o gráfico apresenta região endotérmica entre 634 e 741°C, associada à dissolução da fase  $\alpha$  em  $\beta$ . Para a liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn, a temperatura  $\beta$  transus calculada é de aproximadamente 706 °C (BÖNISCH et al., 2013; YOLTON; FROES; MALONE, 1979). A transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  pode não ocorrer em uma temperatura definida, como descrito por (CAMPO et al., 2020) e, além disso, diferentes morfologias (em lamelas e placas) da fase  $\alpha$  apresentam diferentes temperaturas de transição para  $\beta$  como foi visto por (CHEN et al., 2017).

As temperaturas de transformações obtidas para a liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Temperaturas de início das transformações de fase da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn medidas pelo método da tangente.

	Resistividade (°C)	DSC (°C)
$\beta \rightarrow \omega$	225 - 406	~235 - 421
$\omega \rightarrow \beta$	406 - 537	~421 - 558
$\beta \rightarrow \alpha$	537 - 670	~558 - 631
$\alpha \rightarrow \beta$	670 - 794	~634 - 741

A análise microestrutural por meio de imagens de MEV e DRX foi também realizada com o objetivo de confrontar os resultados de medidas de resistividade elétrica, auxiliando na identificação das fases. Além disso, o ensaio de dureza também é uma ferramenta utilizada para discutir as fases presentes em cada microestrutura obtida.

Para obtenção das imagens no microscópio eletrônico de varredura (MEV), as amostras foram submetidas ao aquecimento com taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até as temperaturas previamente selecionadas, com subsequente resfriamento em água. As temperaturas foram escolhidas com intuito de observar as microestruturas presentes, bem como corroborar a identificação das transformações de fases pelo ensaio de resistividade. Portanto, o tratamento térmico até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  deveria levar à formação de fase  $\omega$  isotérmica; em  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  essa fase já teria se dissolvido e a formação de fase  $\alpha$  estaria ocorrendo e em  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  existiria a formação completa de fase  $\alpha$ . Adicionalmente, escolheu-se a temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  para se observar o início da dissolução da fase  $\alpha$ , bem como a temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  levaria à formação da microestrutura de fase  $\beta$ .

Resultados de resistividade indicam a presença da fase  $\omega$  em 400 °C, entretanto, para observá-la, a microscopia eletrônica de varredura não é adequada devido à escala nanométrica, restringindo a identificação visual a métodos mais avançados como a microscopia eletrônica de transmissão (SUN; PRIMA; GLORIAN, 2010). Logo, foram observados apenas grãos de fase  $\beta$ . Em contrapartida, o ensaio de dureza permite identificação indireta dessa fase. Conforme mostra a Figura 4.4, à temperatura de 400 °C, a dureza é  $373 \pm 9$  HV, indicando a presença da fase  $\omega_{iso}$ , o que se contrapõe com o valor de  $276 \pm 6$  HV encontrado para a mesma liga após a solubilização seguida do resfriamento em água (DAL BÓ, 2017).

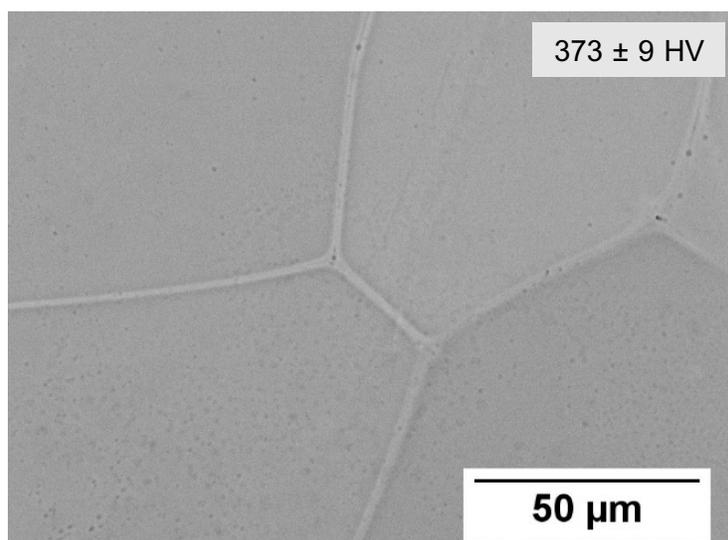


Figura 4.4: Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 400 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers.

Imagens obtidas por MEV mostram que em 550 °C, a fase  $\alpha$  começa a precipitar nos contornos de grãos e também intragranularmente (Figura 4.5). Nota-se que a presença da fase  $\alpha$  não é homogênea em toda a microestrutura pois, como confirmado nos resultados de resistividade, nesta temperatura, a fase  $\alpha$  está no início de sua precipitação. Além disso, trata-se de uma liga com grande quantidade de elementos  $\beta$  estabilizadores (Nb e Fe, além do Sn, que, apesar de neutro, possui lenta difusividade no Ti), o que pode levar à precipitação heterogênea. A dureza medida

para a amostra resfriada nesta temperatura,  $297 \pm 10$  HV, sugere a ausência de  $\omega_{iso}$  e presença de fase  $\alpha$ .

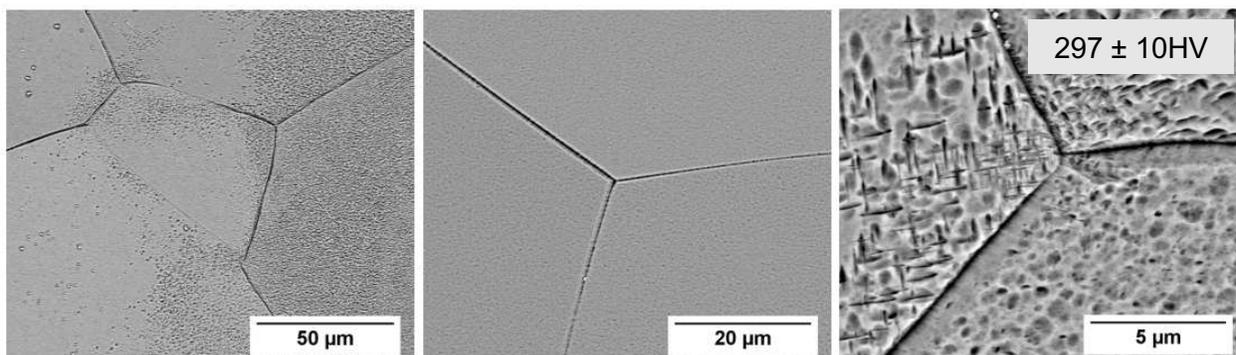


Figura 4.5. Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 550 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers.

As imagens de MEV da Figura 4.6 que em 600 °C, há a presença da fase  $\alpha$  heterogeneamente distribuída. Contudo, com precipitação mais intensa ao longo dos contornos de grãos, o que se deve aos defeitos armazenados nos grãos não recristalizados que favorecem a nucleação. Os contornos de grãos são áreas propícias à nucleação de novas fases devido a menor energia de ativação necessária para que ocorra a difusão nessa área. O valor de dureza médio para as amostras a 600 °C é de  $302 \pm 9$  HV, o que, considerando o desvio, é um valor similar ao da amostra resfriada em 550 °C, confirmando a presença da mesma fase neste intervalo de temperatura.

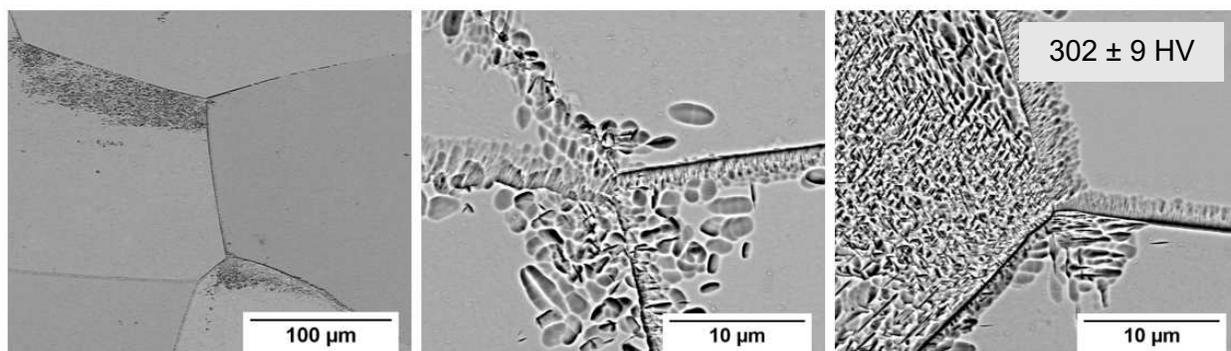


Figura 4.6. Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 600 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers.

O intervalo em que a resistividade diminui indica a dissolução de fase  $\alpha$  em matriz  $\beta$ , conforme mostrado na Figura 4.3. Para a liga Ti-19Nb-2.5Fe-3Sn, a temperatura  $\beta$ -transus calculada é de aproximadamente 706 °C (BÖNISCH et al., 2013; YOLTON; FROES; MALONE, 1979) e, em 700 °C, apesar da proximidade da possível temperatura  $\beta$ transus, a fase  $\alpha$  está presente em diversas regiões do grão, o que indica que se a dissolução dessa fase estiver ocorrendo, ela ainda está em seu estágio inicial (Figura 4.7). A dureza média permanece constante ( $308 \pm 6$  HV) caracterizando a presença de fase  $\alpha$ .

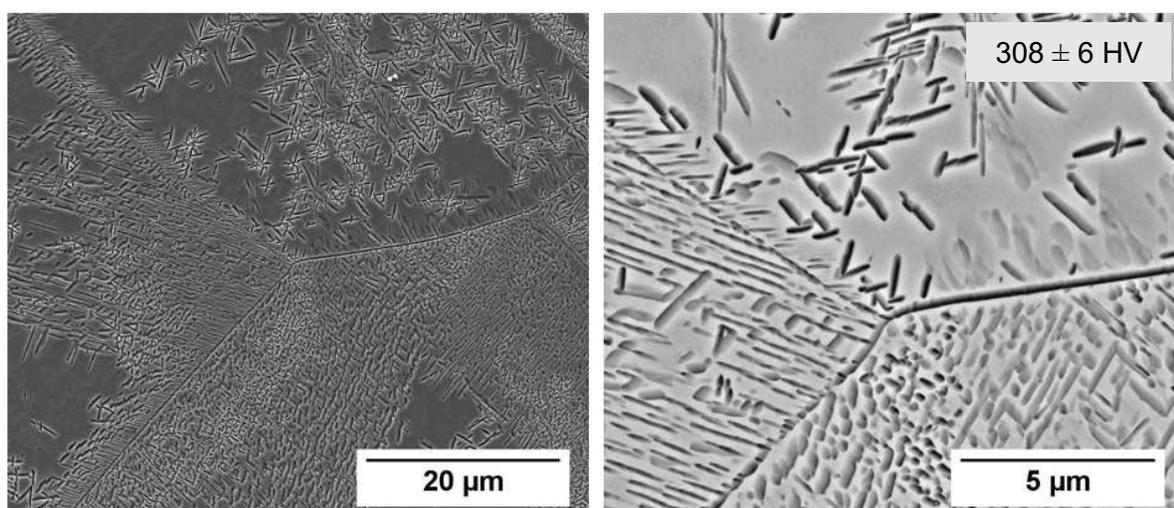


Figura 4.7. Micrografias (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 700 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers.

Após o aquecimento realizado até a temperatura de 800 °C, com posterior resfriamento em água, a microestrutura é composta apenas pela fase  $\beta$  com dureza correspondente (Figura 4.8) a  $296 \pm 3$  HV. Sabe-se que a fase  $\beta$  apresenta baixa dureza, entretanto, observa-se uma queda discreta em relação aos valores das amostras com presença de fase  $\alpha$ . O resfriamento rápido, certamente provocou a precipitação de fase  $\omega$  atérmica.

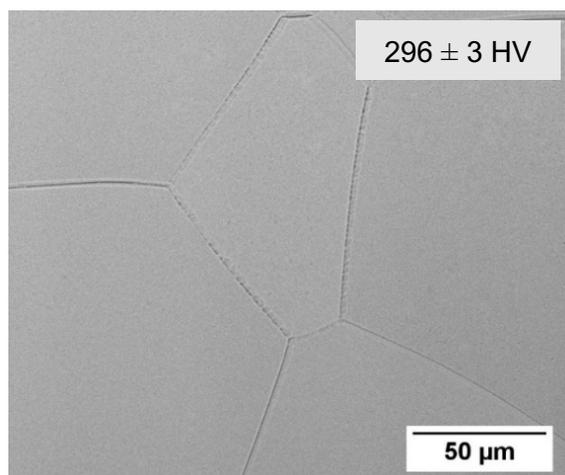


Figura 4.8. Micrografia (MEV) da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 800 °C seguida de resfriamento em água e a respectiva dureza Vickers.

As amostras submetidas nos tratamentos térmicos foram analisadas por meio de DRX e os resultados estão mostrados na Figura 4.9. A amostra tratada em 400 °C apresenta a fase  $\omega$  (em destaque) em seu difratograma, mas a fase  $\alpha$  não foi detectada nas respectivas amostras devido a sua baixa fração volumétrica.

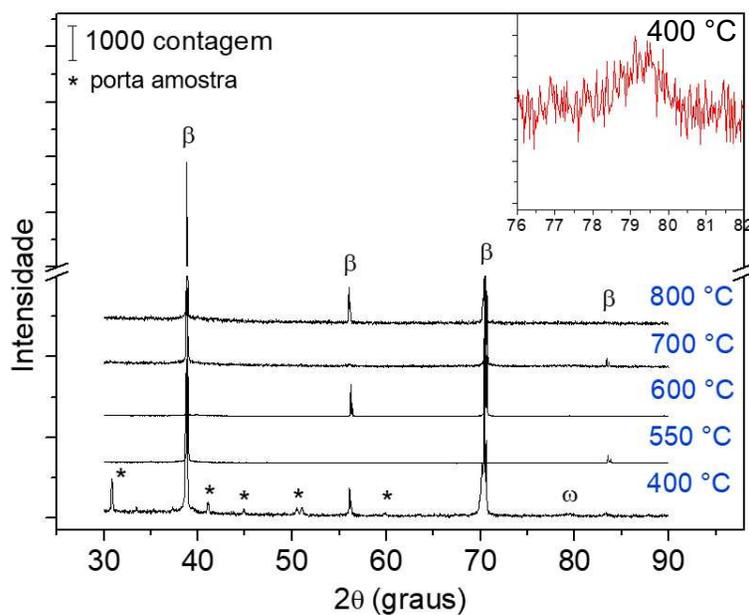


Figura 4.9. Padrão de difração de raios-X da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 400, 550, 600, 700 e 800 °C, com posterior resfriamento em água.

#### 4.2.3 Liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn

Para a liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn, as curvas obtidas nas análises por meio de medidas de resistividade elétrica e análise térmica por DSC estão dispostas na Figura 4.10. Analogamente a outra liga estudada, a curva foi gerada com a linha base entre 150 e 850 °C.

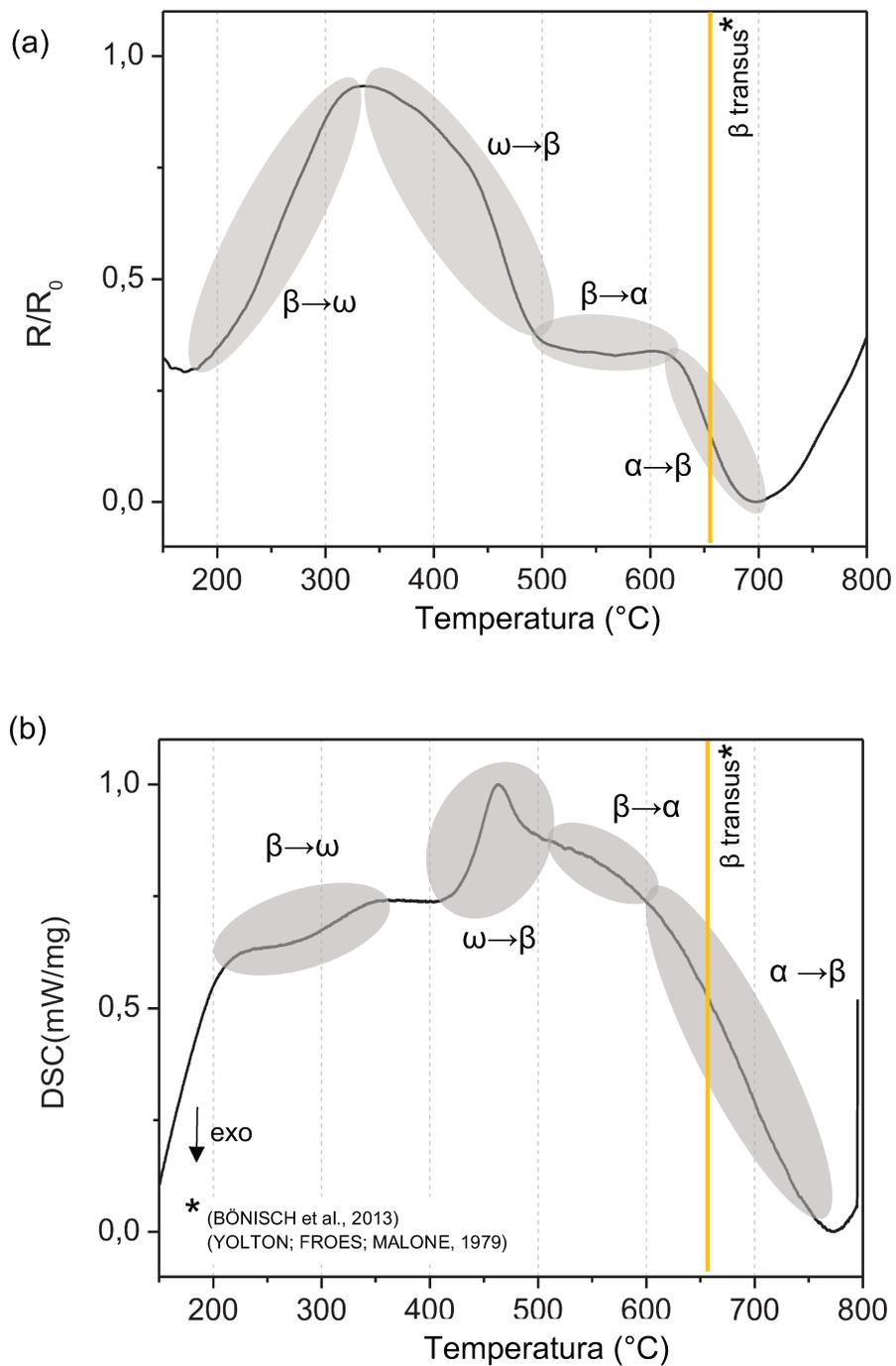


Figura 4.10. Liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn solubilizada e submetida ao aquecimento a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (a) Resistividade (b) DSC.

A resistividade decresce até 167 °C quando sua inflexão muda e os valores crescem até 326 °C. Esse aumento é atribuído à precipitação e crescimento de fase  $\omega_{iso}$ , enquanto os resultados de DSC mostram uma região que indica a mesma transformação entre 230 e 426 °C.

A resistividade decai entre 326 e 480 °C devido à dissolução da fase  $\omega$  e os resultados de DSC mostram um pico endotérmico entre 427 e 488 °C, que também pode ser associado à dissolução de  $\omega_{iso}$ . Percebe-se maior diferença na temperatura inicial de transformação comparando os dois métodos de caracterização. Como as variáveis medidas são diferentes (resistência elétrica e fluxo de energia), diferenças são esperadas devido ao que cada transformação de fase causa nessas variáveis.

A precipitação de fase  $\alpha$  iniciada em 480 °C, diferentemente da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn, não apresenta mudanças significativas nos valores de resistividade, o que pode ser atribuído a grande quantidade do elemento Nb ( $\beta$  estabilizador), que suprime parcialmente a formação dessa fase. Os resultados de DSC não indicam pico de transformação definido, mas uma região compreendida entre 488 e 612 °C que pode ser relacionada à região da curva de resistividade que se estende até 625 °C.

Por outro lado, a dissolução da fase  $\alpha$  é refletida no decréscimo dos valores de resistividade a partir de 625 °C. Os valores começam a aumentar em 696 °C, próximo à temperatura  $\beta$  transus calculada para essa liga (662 °C) (BÖNISCH et al., 2013; YOLTON; FROES; MALONE, 1979). O mesmo pode ser identificado na curva de DSC a partir de 612 °C, mas sem indicação da  $\beta$  transus. As temperaturas de transformações obtidas para a liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn estão descritas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Temperaturas de início das transformações de fase da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn.

	Resistividade (°C)	DSC (°C)
$\beta \rightarrow \omega$	167 - 326	~ 230 – 426

$\omega \rightarrow \beta$	326 - 480	$\sim 427 - 488$
$\beta \rightarrow \alpha$	480 - 625	$\sim 488 - 612$
$\alpha \rightarrow \beta$	625 - 696	$\sim 612 - 769$

Nota-se, para as duas ligas, que a sequência de formação das fases segue a mesma ordem. Entretanto, na liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn, a formação da fase  $\alpha$  não apresentou aumento nos valores de resistividade, possivelmente pela sua baixa fração volumétrica. Para melhor discutir os resultados de resistividade, também foram escolhidas temperaturas para se proceder com os tratamentos térmicos e verificar a microestrutura obtida.

De acordo com a curva de resistividade elétrica em função da temperatura, a microestrutura resultante do tratamento térmico em 400 °C possuiria fase  $\omega_{iso}$ , enquanto que em 550 °C essa fase teria se dissolvido. Escolheu-se também a temperatura de 550 °C, que levaria à formação de fase  $\alpha$  e a temperatura de 750 °C, na qual haveria apenas a fase  $\beta$  na microestrutura resultante do tratamento térmico.

Comportamento análogo ao apresentado nas micrografias da liga Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn pode ser verificado na Figura 4.11 (a). À temperatura de 400 °C, apenas a fase  $\beta$  pode ser identificada pelo MEV devido à escala nanométrica dos precipitados de fase  $\omega$ . Porém, em comparação com o valor de dureza da liga solubilizada e resfriada em água,  $231 \pm 3$  HV (DAL BÓ, 2017), o aumento no valor da dureza ( $378 \pm 6$  HV) atesta a presença de fase  $\omega$ , que é uma fase caracterizada pela alta dureza (NUNES et al., 2017).

Em 500 °C, a micrografia da Figura 4.11 (b) confirma os resultados apresentados na Figura 4.10. Essa temperatura propicia a dissolução da fase  $\omega_{iso}$  e assim, a dureza reduziu para  $280 \pm 9$  HV, o que indica que a quantidade de fase  $\omega$  presente na liga é menor.

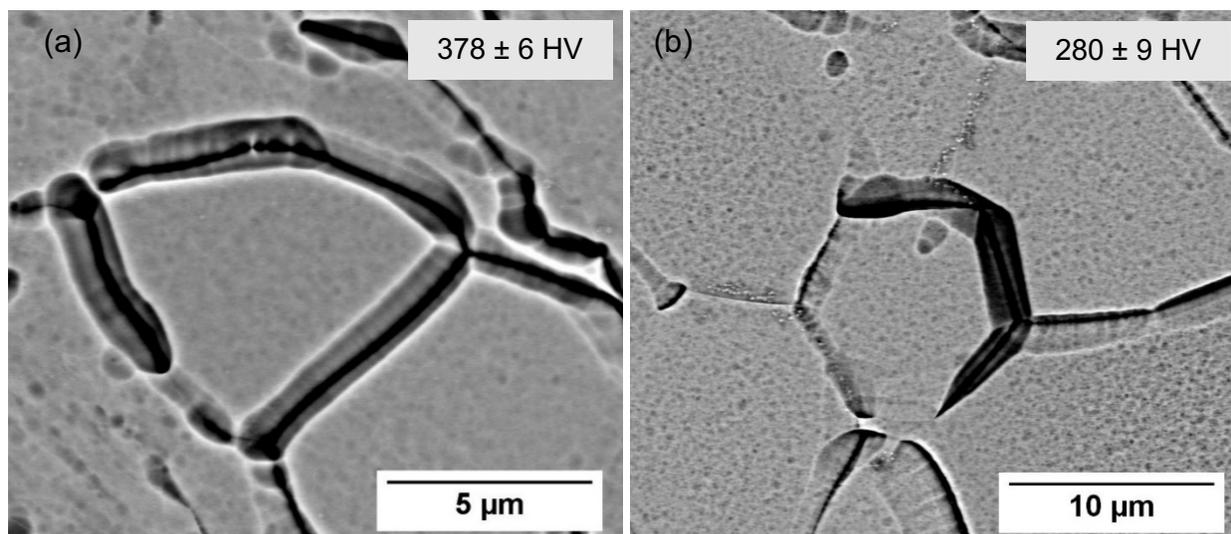


Figura 4.11. Micrografia da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn solubilizada seguida do aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até (a)  $400^{\circ}\text{C} + \text{RA}$  (b)  $500^{\circ}\text{C} + \text{RA}$ .

Após o aquecimento até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a micrografia da Figura 4.12 (a) mostra a precipitação heterogênea da fase  $\alpha$  na matriz da fase  $\beta$ , indicando que a precipitação não é completa e está acontecendo como representado na curva de resistividade e no valor de dureza ( $269 \pm 7\text{ HV}$ ). Acima desta temperatura, em  $750^{\circ}\text{C}$ , a microestrutura presente é composta apenas pela fase  $\beta$ . Esse resultado é corroborado pela Figura 4.12 (b) e pela dureza de  $228 \pm 8\text{ HV}$ , o que é esperado visto que para esta liga, a temperatura  $\beta$ -transus é de aproximadamente  $662,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (BÖNISCH et al., 2013; YOLTON; FROES; MALONE, 1979).

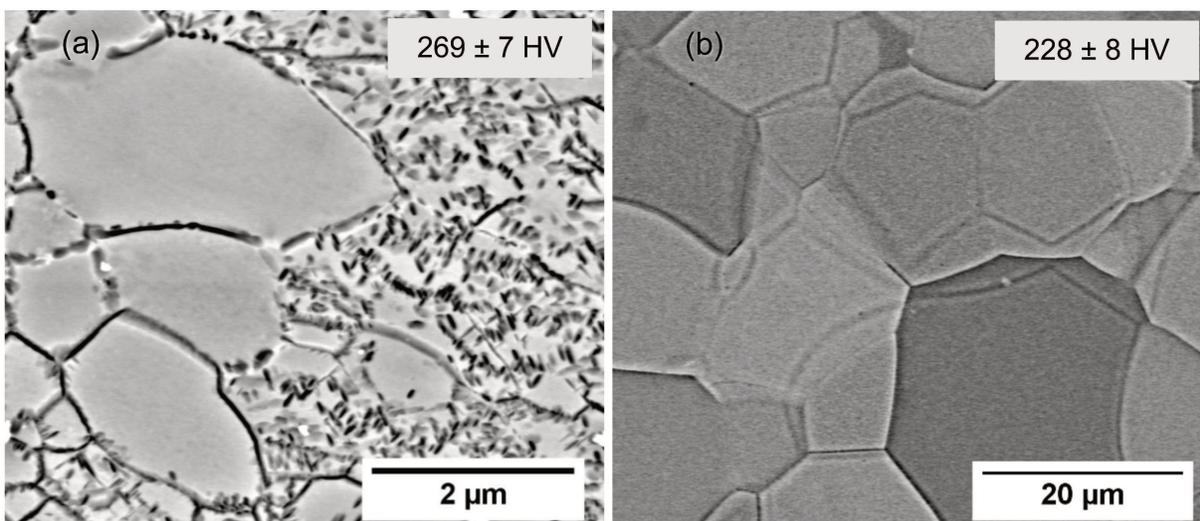


Figura 4.12. Micrografia da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn solubilizada seguida do aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até (a)  $550^{\circ}\text{C} + \text{RA}$  (b)  $750^{\circ}\text{C} + \text{RA}$ .

Os resultados das análises por meio de DRX das amostras tratadas estão mostrados na Figura 4.13. A amostra tratada até  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  não apresenta a fase  $\omega$  em seu difratograma, por outro lado, a fase  $\alpha$  foi detectada na amostra após o aquecimento até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

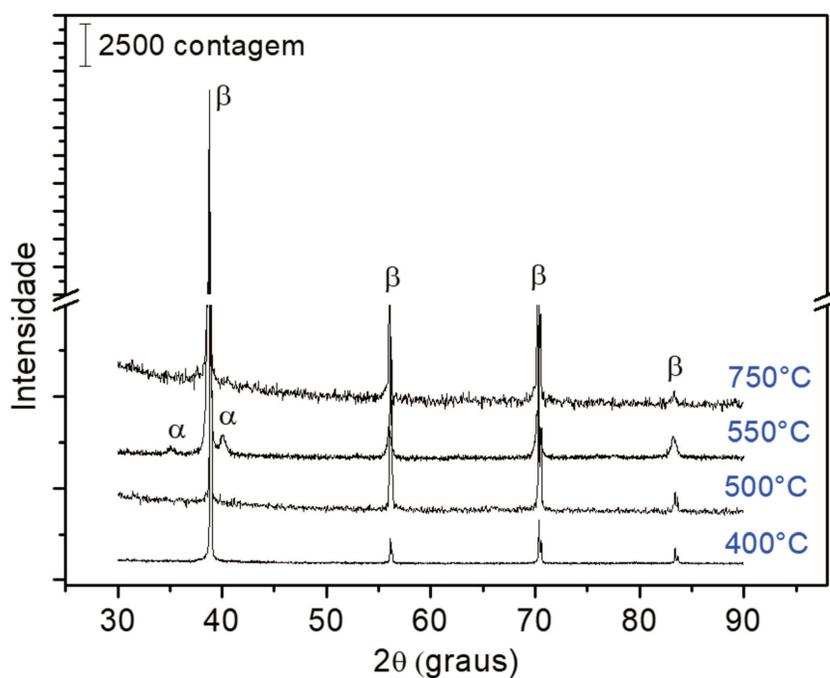


Figura 4.13. Difratogramas da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn submetida ao aquecimento até 400, 500, 550 e 750°C com posterior resfriamento em água.

#### 4.2.4 Comparativo entre as ligas

A título de comparação, os resultados de resistividade obtidos para ambas as ligas foram plotados em um único gráfico (Figura 4.14) com escalas diferentes.

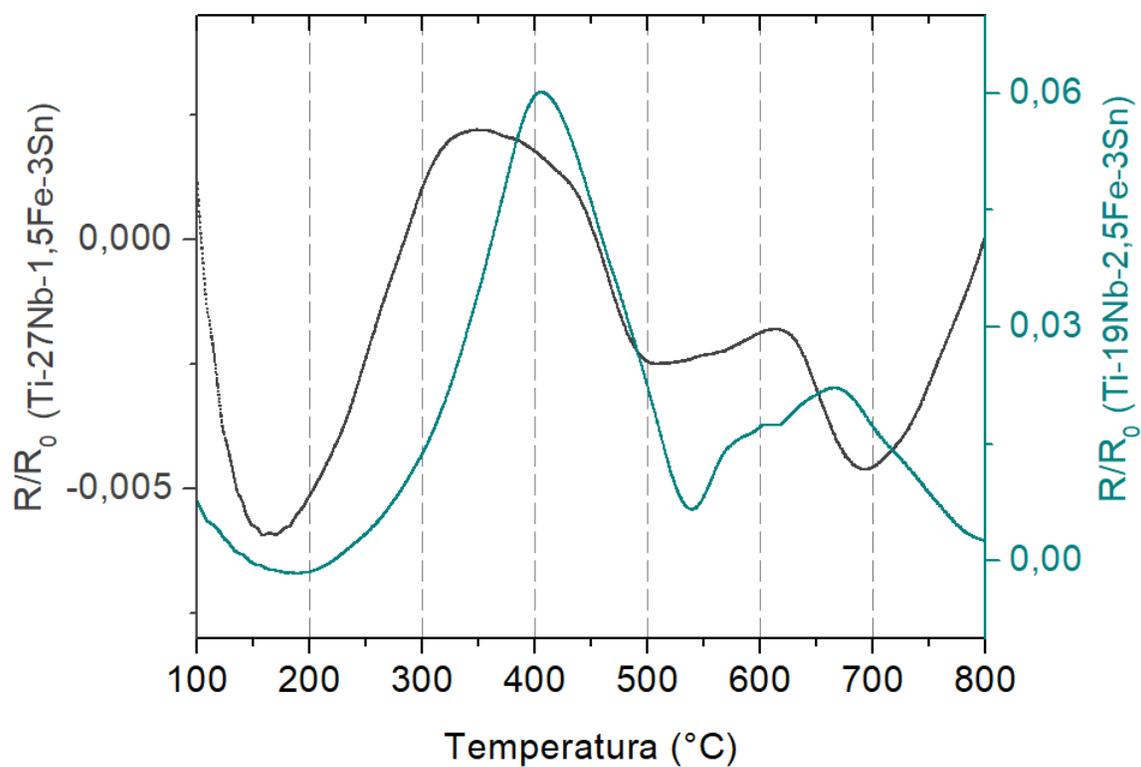


Figura 4.14. Gráfico da resistividade pela temperatura das ligas Ti-19Nb-2,5Fe-3Sn e Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn.

Na liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn, de acordo com as curvas de resistividade em função da temperatura, a precipitação e o crescimento da fase  $\omega$  isotérmica ocorre em faixa de temperaturas mais baixa. Comparando-se a região de dissolução de fase  $\omega$  no gráfico de resistividade, nota-se que a liga com 27% de Nb apresenta menor redução de resistência elétrica associada à dissolução da fase  $\omega$ . Isso pode ocorrer provavelmente por ser esta uma liga mais estável e, portanto, forma-se menos fase  $\omega$  durante o aquecimento.

A precipitação de fase  $\alpha$  aumentou os valores de resistividade elétrica no aquecimento da liga com 19% de Nb, o que quase não ocorreu com a liga com 27% de Nb, o que pode estar associado à estabilidade de fase  $\beta$  pela adição do Nb. Além disso, nota-se que a maior quantidade do elemento Nb na liga gera menor valor de dureza para uma mesma fase ( $\beta$ ) presente na liga conforme observado por (XU et al., 2013).

Comparando-se ambas as técnicas, análise térmica por DSC e curvas de resistividade, percebe-se que as transformações que envolvem a fase  $\omega$  podem ser melhor detectadas com o método de medição da resistividade elétrica, o que pode ser uma vantagem, já que se trata de uma fase nanométrica, que não é observada ou detectada por microscopia eletrônica de varredura e em alguns casos nem por DSC.

### 4.3. Liga Ti-5553

Amostras da liga Ti-5553 foram solubilizadas em 900°C por 1 h e em seguida, resfriadas em água. Foram então realizadas medidas de resistividade elétrica sob diferentes taxas de aquecimento, iniciando-se à temperatura ambiente e aquecendo-se até 1000 °C. Após a solubilização e resfriamento em água, a liga apresentou apenas a fase  $\beta$  em sua microestrutura, com dureza de  $301 \pm 3$  HV (Figura 4.15).

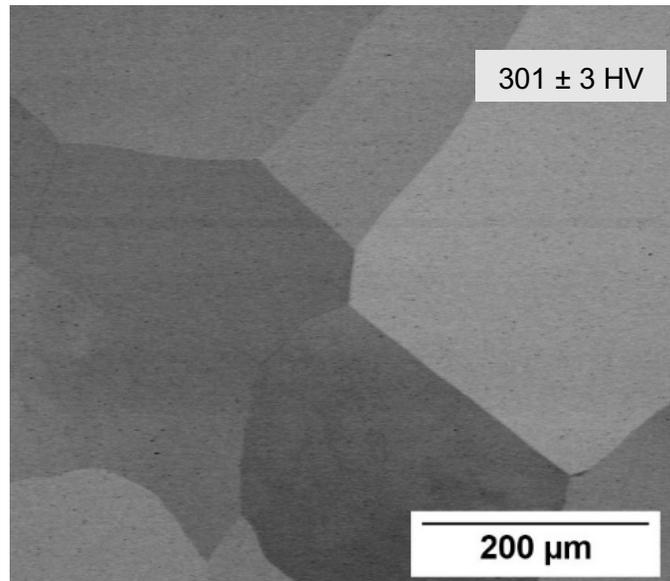


Figura 4.15. Microestrutura da liga Ti-5553 solubilizada + RA.

#### 4.3.1. Transformações de fases e medidas de resistividade

A Figura 4.16 mostra a evolução da resistividade elétrica com o aquecimento sob taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

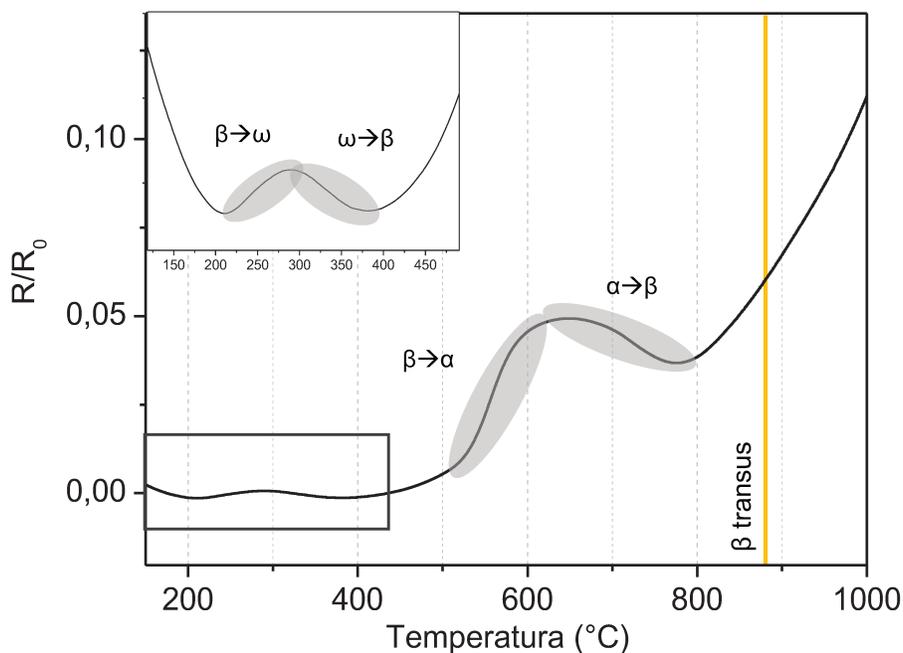


Figura 4.16. Resistividade em função da temperatura da liga Ti-5553 submetida ao aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

No início do aquecimento, a resistividade elétrica se reduz até, aproximadamente,  $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde ocorre um ponto de inflexão. Análogo às demais ligas estudadas neste trabalho, pode-se relacionar essa diminuição à dissolução da fase  $\omega_{\text{ath}}$ , visto que a presença dessa fase em amostras da liga Ti-5553 solubilizadas e resfriadas em água é bem consolidada na literatura (JONES et al., 2008; NAG et al., 2009; ZHENG et al., 2016d). Acima de  $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ , há o aumento no valor da resistividade até  $289\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de outra mudança de inflexão e consequente diminuição da resistividade. Esse pico atribui-se à precipitação seguida da dissolução de precipitados de fase  $\omega_{\text{iso}}$ .

A continuidade do aquecimento resulta em duas regiões diferentes de aumento na resistividade: a partir de  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  e em  $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde a taxa de aumento da resistividade é mais elevada. Vale a pena lembrar que, além da transformação de fase gerar mudanças na resistividade

elétrica, o aquecimento também aumenta a resistividade como consequência do aumento de colisões de elétrons com átomos, que têm sua vibração intensificada com o aumento da temperatura. Dessa forma, o primeiro aumento pode ser atribuído à formação de uma nova fase ou ao aumento da resistência à passagem de corrente elétrica esperada de materiais metálicos. Entretanto, em estudos realizados por Zheng e colaboradores, concluiu-se que sob taxas de aquecimento inferiores a  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , há a formação de fase  $\alpha$  super refinada em  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  assistida pela fase  $\omega$  e homogeneamente distribuída na matriz (ZHENG et al., 2016c). Portanto, baseando-se na literatura, a partir de  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  inicia-se a precipitação de fase  $\alpha$  nanométrica. O aumento persiste até  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provavelmente devido à precipitação de fase  $\alpha$  intragranular.

A partir de  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$ , os valores de resistividade diminuem até, aproximadamente,  $804\text{ }^{\circ}\text{C}$  – região de dissolução da fase  $\alpha$  – e em seguida, voltam a aumentar. Em temperaturas elevadas, o aumento da resistividade elétrica se deve ao aumento da temperatura e pode se confundir com os efeitos das transformações de fases, o que torna difícil a avaliação das variações de resistividade em altas temperaturas.

A nucleação da fase  $\alpha$  convencional (não refinada) na matriz de fase  $\beta$  é acompanhada por tensões mecânicas causadas por componentes volumétrico e de cisalhamento entre as interfaces dessas fases. Para que ocorra a nucleação, os fenômenos envolvidos entre esses componentes e que resultam em interface semi-coerente são o crescimento, heterogeneidades estruturais, incoerência e discordâncias na estrutura cristalina (FURUHARA; OGAWA; MAKI, 1995). Para um precipitado mais refinado e distribuído, é necessário que exista a redução dessa incoerência para diminuir a energia de ativação necessária para nucleação (ZHENG et al., 2016b).

Zheng e colaboradores (2016) observaram na liga Ti-5553 que há uma curvatura na interface entre o precipitado de fase  $\alpha$  e fase  $\beta$ , conferindo maior coerência nessa área de contato. Essa morfologia propicia nucleação menos intensa, tornando as tensões mecânicas envolvidas na nucleação da fase  $\alpha$  menos intensas. (ZHENG et al., 2016b). Assim sendo, conclui-se que para a liga Ti-5553, foram observados picos referentes à precipitação e dissolução da fase  $\alpha$ , porém como as tensões envolvidas nesses fenômenos na liga são menores, bem como a coerência na interface  $\alpha/\beta$  é maior, a precipitação assistida pela fase  $\omega$  e a temperatura  $\beta$  transus não ficaram tão evidentes,

pois o aumento da resistividade devido ao aumento de temperatura mascara as variações de resistividade elétrica.

Com o intuito de investigar com maior profundidade os resultados do ensaio de resistividade elétrica, foram também realizados análise microestrutural por meio de MEV e ensaios de dureza Vickers, submetendo-se as amostras a mesma taxa de aquecimento e resfriando-as rapidamente em água.

A amostra aquecida sob taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e resfriada ao atingir  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentou em sua microestrutura apenas a fase  $\beta$  e dureza correspondente a  $288 \pm 4\text{ HV}$ . Como mencionado anteriormente, seria esperado que a presença da fase  $\omega$  resultasse em aumento de dureza, porém o valor de dureza não aumentou em relação à amostra solubilizada e resfriada em água. Valores relativamente baixos também foram medidos em amostras da liga Ti-5553 (CARLTON; KLEIN; ELMER, 2019; CLÉMENT, 2010; JONES et al., 2009), independente da taxa de aquecimento aplicada (CONTREPOIS; CARTON; LECOMTE-BECKERS, 2011).

Para que variações de dureza sejam detectáveis em ligas do tipo  $\beta$  metaestáveis, a fração volumétrica da fase  $\omega$  deve ser acima de 25% e a quantidade de elementos  $\beta$  estabilizadores adicionados deve ser limitada (WILLIAMS; HICKMAN; MARCUS, 1971). Assim sendo, não houve aumento significativo na dureza Vickers provavelmente devido à baixa fração volumétrica da fase  $\omega$  presente na microestrutura da amostra. Provavelmente, o rearranjo atômico durante transformação de fase altera as interações atômicas antes de influenciar o comportamento mecânico (CLÉMENT, 2010). Dessa forma, durante o aquecimento contínuo, a presença da fase  $\omega$  alterou a resistividade elétrica, mas não foi suficiente para alterar significativamente a dureza. Essa informação leva a concluir que medidas de resistividade tem alta sensibilidade à precipitação e dissolução da fase  $\omega$ .

A liga foi aquecida sob mesma taxa até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e as microestruturas obtidas são apresentadas na Figura 4.17 (a). Na curva de resistividade elétrica, essa temperatura encontra-se na faixa de temperaturas de precipitação da fase  $\alpha$ , cujos precipitados são identificados na microestrutura, o valor de dureza correspondente é de  $302 \pm 2\text{ HV}$  e fração volumétrica  $f_{\alpha} = (9,4 \pm 1,7)\%$ . O valor de dureza aumenta em relação à medida de dureza realizada na condição anterior. Esse

comportamento já foi observado anteriormente em amostras aquecidas até temperaturas similares e resfriadas em água (DEHGHAN-MANSHADI; DIPPENAAR, 2011).

À temperatura de 650 °C (Figura 4.17 (b)) e ainda dentro do intervalo de temperatura de precipitação da fase  $\alpha$ , nota-se o aumento da fração volumétrica ( $f_\alpha=13,0\% \pm 1,6\%$ ) dessa fase, bem como sua presença intergranular e intragranular. O aumento da quantidade de precipitados é refletido no aumento do valor de dureza de  $373 \pm 4$  HV, característica do surgimento da fase  $\alpha$  finamente dispersa ao longo dos contornos de grãos.

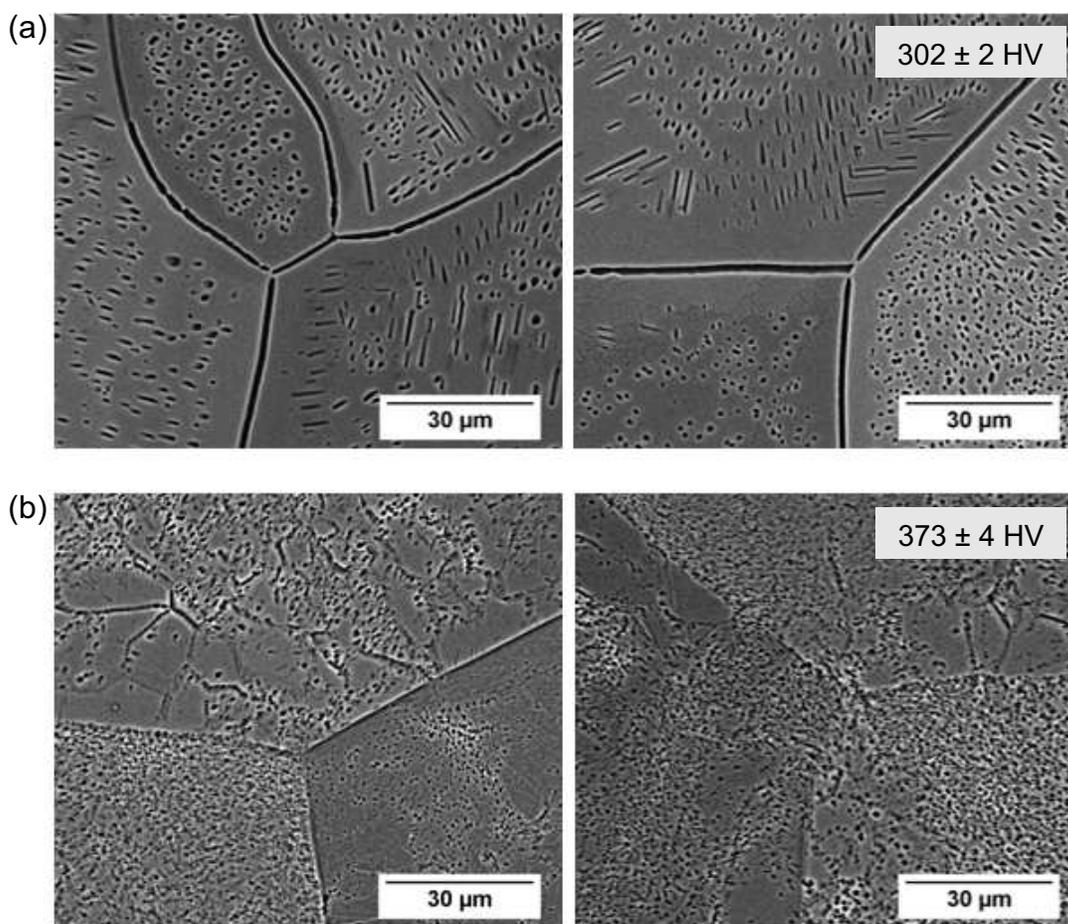


Figura 4.17. Liga Ti-5553 aquecida a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até (a) 500 °C + RA e (b) 650 °C + RA .

A microestrutura da amostra aquecida até a temperatura de 700 °C e resfriada rapidamente (Figura 4.18) apresenta a fase  $\alpha$  com morfologia típica, com suas três variantes cristalográficas e dureza correspondente a  $345 \pm 4$  HV. Essa morfologia foi observada no tratamento de *step*

*quenching* e aquecimento lento ( $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Porém, na amostra tratada à taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , os precipitados apresentam maior dimensão quando comparados aos super refinados observados por Zheng e colaboradores nas amostras aquecidas a  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (ZHENG et al., 2016b, 2016c). Sob taxas mais lentas, a formação da fase  $\omega_{\text{iso}}$  é favorecida, permitindo maior quantidade de sítios de nucleação. Além disso, sob baixa taxa de aquecimento, a nucleação de precipitados da fase  $\alpha$  ocorre em grande quantidade, impedindo que estes cresçam.

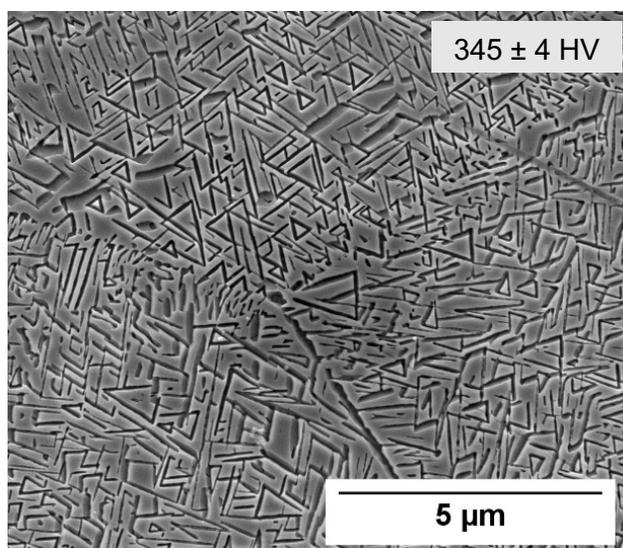


Figura 4.18. Micrografia da liga Ti-5553 aquecida até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  + RA a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

As frações volumétricas apresentadas previamente foram obtidas por meio do pacote ImageJ e a Figura 4.19 apresenta, em escuro, as partículas que foram quantificadas para o cálculo. É importante salientar, que a escala da Figura 4.19 (c) é diferente, isto porque sua obtenção foi realizada em microscópio (FEI Inspect F50) de maior resolução. Para essa amostra aquecida a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  + RA a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a fração volumétrica correspondente a fase  $\alpha$  é  $f_{\alpha} = (30,1 \pm 1,3)\%$ .

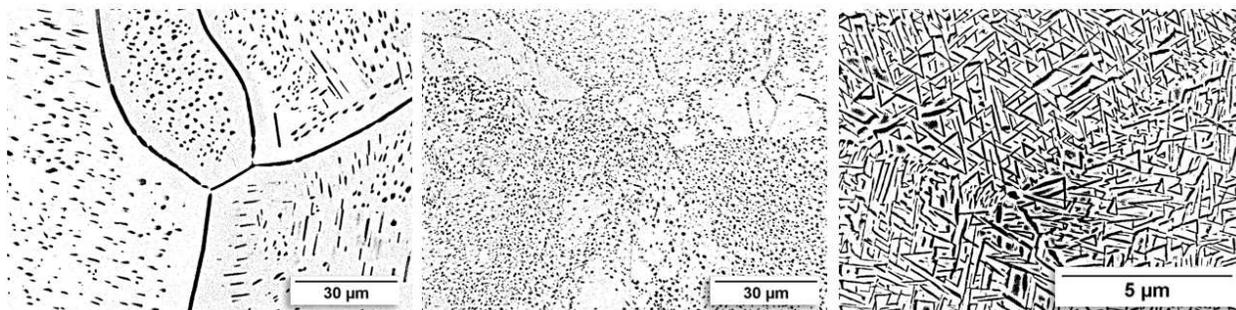


Figura 4.19. Análise da fração volumétrica da fase  $\alpha$  na liga Ti-5553 resfriadas em (a) 500 °C (b) 650°C e (c) 700 °C.

As amostras submetidas aos aquecimentos já descritos e resfriadas em água foram também analisadas por meio de DRX e os resultados são apresentados na Figura 4.20. Nas temperaturas 500, 650 e 700 °C, os padrões de difração de raios-X apresentam picos referentes à fase  $\alpha$ , a qual também foi observada na microestrutura.

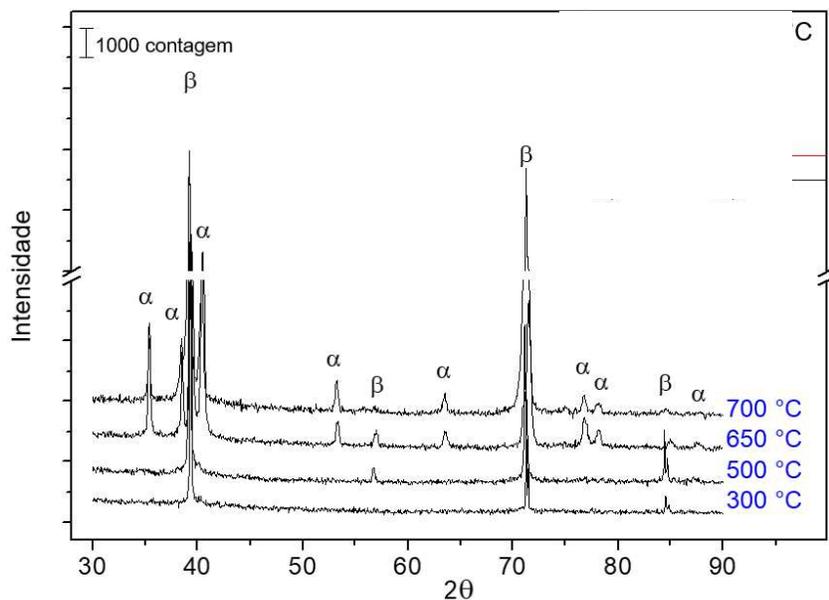


Figura 4.20. Difractogramas da liga Ti-5553 submetida ao aquecimento até 300, 500, 650 e 700°C com posterior resfriamento em água.

### 4.3.2. Correlação entre medidas de resistividade elétrica e de análise térmica

As mesmas condições de aquecimento foram impostas ao ensaio de análise térmica de DSC com intuito de realizar a correlação entre os métodos. Os resultados estão dispostos na Figura 4.21 e, para melhor análise, foi subtraída uma linha base na curva de resistividade.

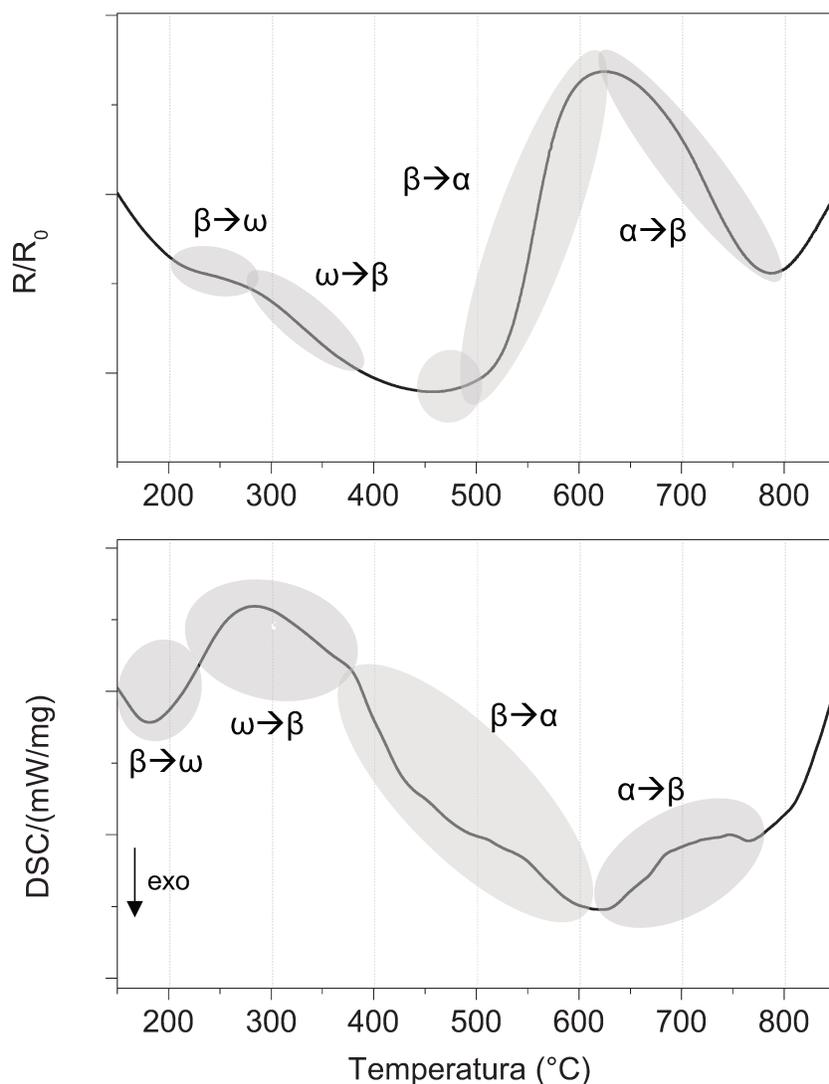


Figura 4.21. Comparação entre a (a) evolução da resistividade elétrica e do (b) fluxo de calor (DSC) com a temperatura de amostra da liga Ti-5553 solubilizada e aquecida sob taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

No resultado obtido por meio do DSC, é possível identificar um pico exotérmico inicial referente à precipitação da fase  $\omega$  entre 150 e 235 °C. Em seguida, há um pico endotérmico entre 235 e 380 °C, que corresponde à dissolução da fase  $\omega$ . Conforme a temperatura aumenta, é possível identificar uma região entre 380 e 630 °C referente à precipitação da fase  $\alpha$  em diferentes locais na microestrutura, seja esta assistida pela fase  $\omega_{iso}$ , no contorno de grão ou decorrentes de heterogeneidades da microestrutura.

Como a amostra foi submetida ao forjamento a quente, algumas regiões podem não ter sofrido recristalização dinâmica ou seja, a amostra retirada do lingote para a realização do ensaio de DSC pode apresentar picos que não estão apenas relacionados à precipitação da fase  $\alpha$ . Resultados de DSC encontrados na literatura (CLÉMENT, 2010) exibem comportamento similar com picos exotérmicos bem definidos e correspondentes à precipitação da fase  $\alpha$ . Seria necessário estudo mais aprofundado para constatar a causa específica que gerou alterações no DSC entre as temperaturas de 380 e 630 °C.

Comparando-se os dois métodos (Tabela 4.4), é possível correlacionar as temperaturas de transformação. Entretanto, como as variáveis medidas em ambos os métodos são diferentes (resistência elétrica e fluxo de energia), são esperadas diferenças nas temperaturas obtidas. Além das transformações de fases, outros fenômenos físicos e químicos geram fluxo endotérmico ou exotérmico e que não estão diretamente relacionados a transformações de fases (GORDON, 1963). Deve-se considerar também que os parâmetros envolvidos no DSC, como taxa de aquecimento, material do cadinho, dimensões e peso da amostra influenciam os resultados.

Tabela 4.4 Temperaturas de transformações de fases na liga Ti-5553

	Resistividade (°C)	DSC (°C)
$\beta \rightarrow \omega$	201 – 289	150 – 235
$\omega \rightarrow \beta$	289 – 380	235 – ~380

$\beta \rightarrow \alpha$	510 – 625	$\sim 380 - \sim 630$
$\alpha \rightarrow \beta$	625 – 804	$\sim 630 - \sim 770$

Nos ensaios de DSC, devido à dificuldade em identificar a linha base, o método da derivada foi aplicado apenas na faixa de temperaturas entre 150 e 350 °C (Figura 4.22) para estabelecer temperaturas de transformação.

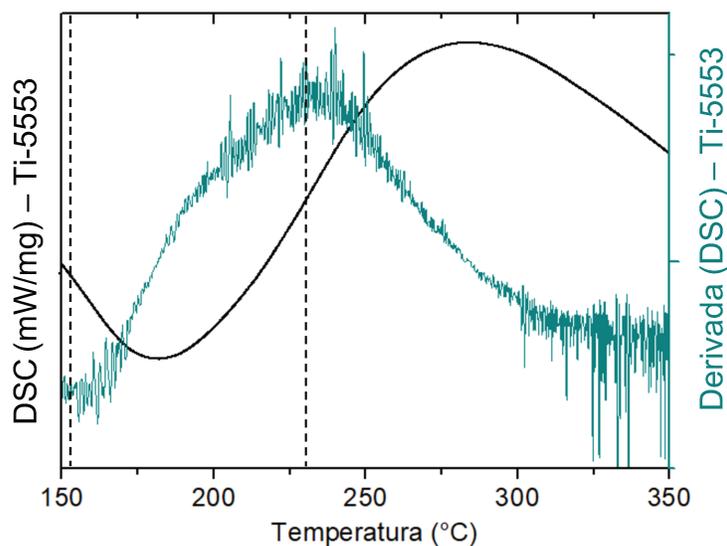


Figura 4.22. Temperaturas de transformação de fase obtidas pelo método da derivada a partir do DSC da liga Ti-5553 aquecida a 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3. Efeito da taxa de aquecimento evolução da resistividade elétrica

Ainda como material de estudo, a liga Ti-5553 solubilizada e resfriada rapidamente foi submetida ao aquecimento sob diferentes taxas visando avaliar seu efeito nas transformações de

fases. As taxas utilizadas foram 2, 4, 6, 8, 10, 30 e 60 °C min<sup>-1</sup> e estão representadas na Figura 4.23, respectivamente com exceção da taxa 10 °C min<sup>-1</sup> que já foi representada na Figura 4.16.

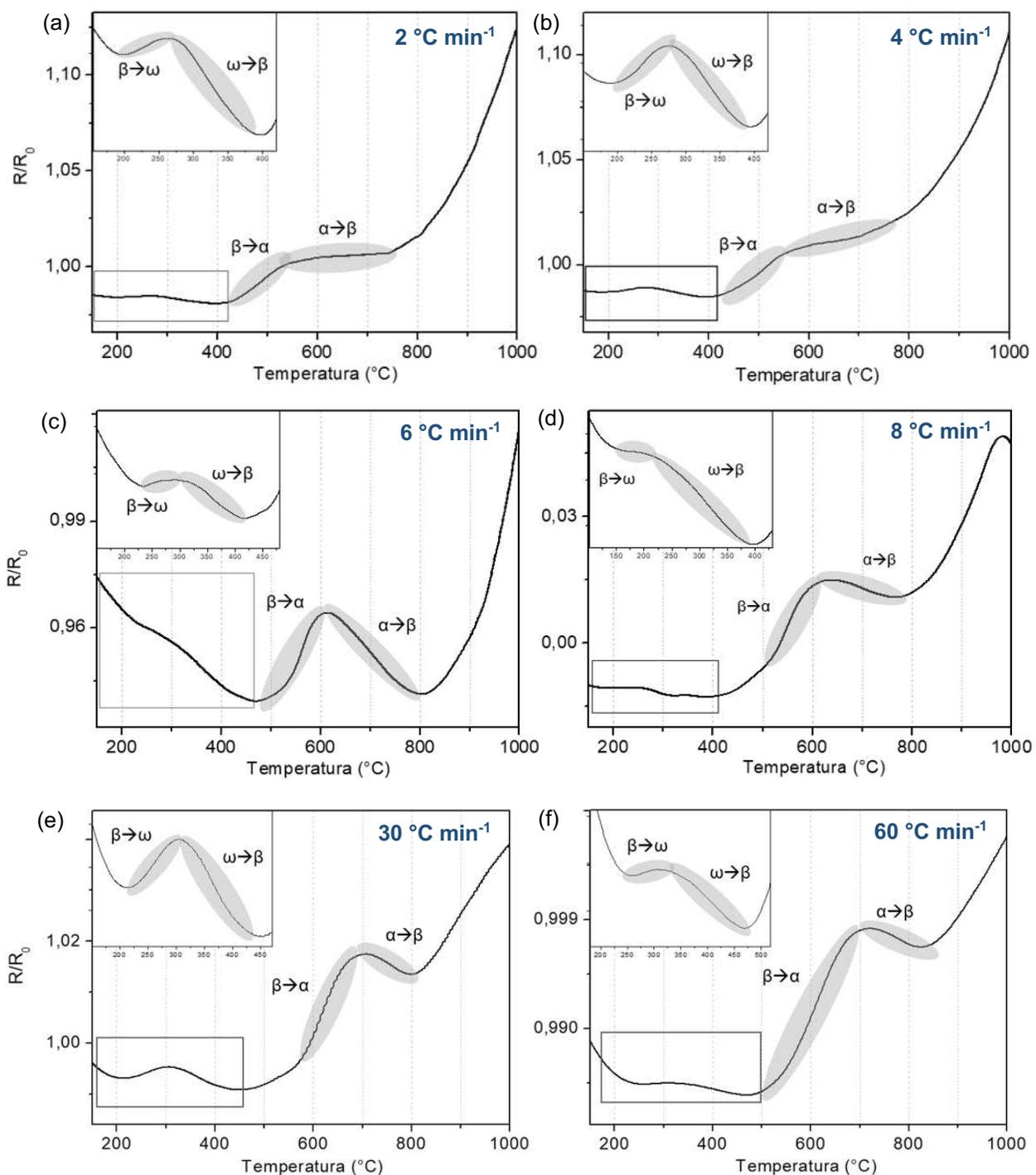


Figura 4.23. Resistividade da liga Ti-5553 solubilizada + RA e submetida ao aquecimento a (a)  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (b)  $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (c)  $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (d)  $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (e)  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e (f)  $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Para discutir a influência da taxa de aquecimento nos mecanismos de precipitação da fase  $\alpha$ , os resultados foram normalizados [0,1] e subtraiu-se a linha base na curva entre 400 e 850  $^{\circ}\text{C}$ . Esses resultados estão dispostos na Figura 4.24.

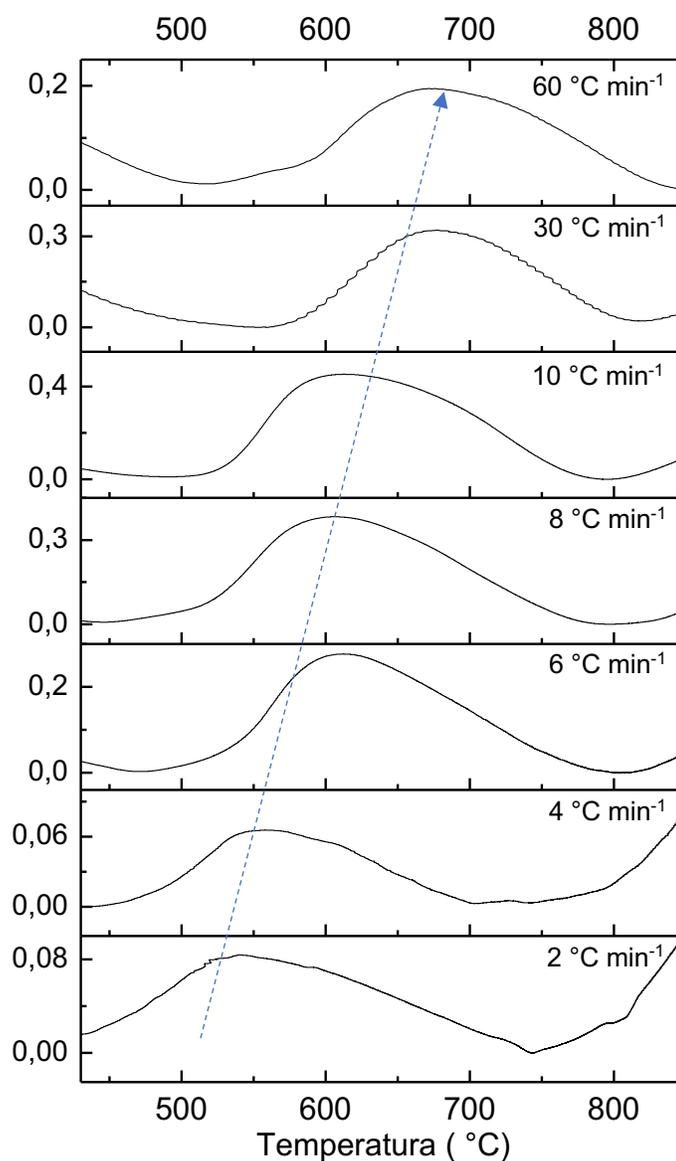


Figura 4.24. Evolução da resistividade elétrica com a temperatura durante a precipitação da fase  $\alpha$  na liga Ti-5553 aplicando-se diferentes taxas de aquecimento.

Como é comum em ensaios de análise térmica, observa-se que quanto mais lenta é a taxa de aquecimento, menor é a temperatura de início das transformações. Em adição, menores taxas favorecem a cinética de precipitação de fase  $\omega$ , permitindo a rejeição de solutos por difusão atômica possibilitando a nucleação para a fase  $\alpha$ . Assim, existem mais sítios de nucleação que aumentam a densidade de precipitados de fase  $\alpha$  e tornando-os mais refinados na matriz de fase  $\beta$  (ZHENG et al., 2016c).

Conforme aumenta-se a taxa de aquecimento, torna-se maior a temperatura de início da inflexão referente à precipitação da fase  $\alpha$ . Sob as taxas 6, 8 e 10 °C min<sup>-1</sup>, a mudança de inflexão na curva ocorre praticamente nas mesmas temperaturas, visto que a variação entre essas taxas é discreta. Em relação às taxas mais baixas, houve deslocamento da temperatura de precipitação da fase  $\alpha$ . Porém, apesar da temperatura mais alta, estudos comprovaram que nessas taxas a precipitação também ocorre assistida por fase  $\omega_{iso}$ , com precipitados menos refinados em relação às taxas de aquecimento menores.

Sob as taxas mais altas, 30 e 60 °C min<sup>-1</sup>, é visível o deslocamento das temperaturas de precipitação da fase  $\alpha$ . Para taxas de aquecimento acima de 20 °C min<sup>-1</sup>, não há tempo suficiente para a precipitação e crescimento da fase  $\omega$  crescer e assim, a precipitação da fase  $\alpha$  ocorre na matriz de fase  $\beta$  com reduzida participação da fase  $\omega$ , conforme observado em (ZHENG, 2013). Nesse caso, pode ocorrer precipitação homogênea baseada no mecanismo definido como pseudo-espinodal (NAG et al., 2012; ZHENG et al., 2016b, 2016c) ou a partir de contornos de grãos e em defeitos microestruturais.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

Conforme descrito anteriormente, o objetivo deste trabalho foi investigar e compreender transformações de fases em ligas de Ti do tipo  $\beta$  metaestável Ti-Nb-Fe-Sn e Ti-555. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- i. O aparato experimental concebido permite investigar a evolução da resistividade elétrica com a temperatura em materiais metálicos. Essa técnica, associada a outras técnicas analíticas, possibilita acompanhar fenômenos associados a transformações de fases em materiais metálicos. Na análise do Ti C.P., as medidas de resistividade elétrica levaram à identificação da temperatura de transformação alotrópica  $\alpha \rightarrow \beta$  com boa repetibilidade ao submeter inúmeras amostras de Ti C.P. ao mesmo ciclo térmico. Os resultados obtidos foram confirmados por meio de análises térmica de DSC;
- ii. Medidas de resistividade elétrica de ligas do sistema Ti-Nb-Fe-Sn permitiram identificar temperaturas de precipitação e de dissolução de fase, incluindo a fase  $\omega$ . Por outro lado, na análise da liga Ti-5553, maior sensibilidade à precipitação da fase  $\alpha$  foi observada. Mesmo assim, foi possível identificar temperaturas de precipitação e de dissolução da fase  $\omega$ . Quando comparados a resultados obtidos pela técnica de análise térmica de DSC, observou-se que a medida de resistividade é mais sensível à precipitação da fase  $\omega$ ;
- iii. Na análise da liga Ti-27Nb-1,5Fe-3Sn, a reduzida fração volumétrica da fase  $\alpha$  após o aquecimento não gerou alterações significativas na evolução da resistividade com a

temperatura. As micrografias apresentaram precipitação heterogênea dessa fase para as duas ligas;

- iv. Para as ligas estudadas, a temperatura  $\beta$  transus não foi identificada com precisão, visto que as temperaturas não coincidiram com as da literatura, provavelmente devido ao aumento da resistividade como consequência do aumento da temperatura que pode ocultar os efeitos das transições entre as fases, dificultando a identificação da  $\beta$  transus em altas temperaturas;
- v. O efeito da taxa de aquecimento nas transformações de fases pôde ser identificado por meio do ensaio de resistividade elétrica. Observou-se que as temperaturas de início das transformações se deslocam para temperaturas mais altas à medida que a taxa de aquecimento aumenta.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- i. Avaliação do efeito da geometria da amostra nas medidas de resistividade e correlação com a fração volumétrica de fases presentes no material;
- ii. Correlação entre os resultados de resistividade elétrica e microscopia eletrônica de transmissão com intuito de compreender os mecanismos de precipitação de fase em conjunto com as alterações nas propriedades elétricas das ligas de titânio;
- iii. Avaliação da decomposição de fases martensíticas por meio de medidas de resistividade elétrica em ligas de Ti.

## Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Astm F136-13** Philadelphia Wrought Titanium-6Aluminium-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Applications, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Astm B977 - 13** Philadelphia Standard Specification for Titanium and Titanium Ingots, 2019.

ANGELIER, C.; BEIN, S.; BÉCHET, J. Building a continuous cooling transformation diagram of  $\beta$ -CEZ alloy by metallography and electrical resistivity measurements. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 28, n. 12, p. 2467–2475, 1997.

ANKEM, S.; GREENE, C. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 263, n. 2, p. 127–131, 1999.

ANTONUCCI, V. et al. Electrical resistivity study and characterization during NiTi phase transformations. **Thermochimica Acta**, v. 462, n. 1–2, p. 64–69, 2007.

ARAJS, S.; COLVIN, R. V. Electrical Resistivity of High Purity Iron from 300 to 1300 °K. **Physica Status Solidi (B)**, v. 6, n. 3, p. 797–802, 1964.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [s.l.] Harcourt Inc., 1976.

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

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys. **Pergamon Materials Series**, v. 12, p. 803, 2007.

BANIA, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 46, n. 7, p. 16–19, 1994.

BEL'SKAYA, E. A.; KULYAMINA, E. Y. Electrical resistivity of titanium in the temperature range from 290 to 1800 K. **High Temperature**, v. 45, n. 6, p. 785–796, 2007.

BERTOL, L. S. Contribuição Ao Estudo Da Prototipagem Rápida, Digitalização Tridimensional E Seleção De Materiais No Design De Implantes Personalizados. **Ufrgs**, p. 131, 2008.

BÖNISCH, M. et al. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, p. 1–9, 2013.

BÖNISCH, M. et al. Thermal stability and latent heat of Nb–rich martensitic Ti–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 697, p. 300–309, 2017.

BOYER, R. R. Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys. **Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 62, n. 5, p. 21–24, 2010.

BRUNESEAU, F. et al. In situ characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering A**, v. 476, n. 1–2, p. 60–68, 2008.

C. VEIGA A.J.R. LOUREIRO, J. P. D. Properties and applications of titanium alloys. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 32, p. s. 133-148, 2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**, 2008.

CAMPO, K. N. et al. Exploring the Ti-5553 phase transformations utilizing in-situ high-temperature laser-scanning confocal microscopy. **Materials Characterization**, v. 159, n. November 2019, p. 110013, 2020.

CARLTON, H. D.; KLEIN, K. D.; ELMER, J. W. Evolution of microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr after heat treatments. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 24, n. 5, p. 465–473, 2019.

CARTON, M. et al. Study of transformations and microstructural modifications in Ti-LCB and Ti-555 alloys using Differential Scanning Calorimetry. **Proceedings of Ti-2007 Science and technology - 11th World Conference on Titanium**, p. 3–6, 2007.

CHEN, F. W. et al. Effect of  $\alpha$  morphology on the diffusional  $\beta \leftrightarrow \alpha$  transformation in Ti-55531 during continuous heating: Dissection by dilatometer test, microstructure observation and calculation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 352–365, 2017.

CLÉMENT, N. Phase transformations and mechanical properties of the Ti-5553  $\beta$ -metastable titanium alloy. p. 314 p., 2010.

CONTREPOIS, Q.; CARTON, M.; LECOMTE-BECKERS, J. Characterization of the  $\beta$  Phase Decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at Slow Heating Rates. **Open Journal of Metal**, v. 01, n. 01, p. 1–11, 2011.

COTTON, J. D. et al. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications. v. 67, n. 6, p. 1281–1303, 2015a.

COTTON, J. D. et al. Phase Transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0 . 5Fe Phase Transformations in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0 . 5Fe. n. June 2007, p. 0–4, 2015b.

CUI, W. F.; GUO, A. H. Microstructures and properties of biomedical TiNbZrFe  $\beta$ -titanium alloy under aging conditions. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 1–2, p. 258–262, 2009.

DAL BÓ, M. R. **Avaliação Microestrutural de Novas Ligas de Titânio do Sistema Ti-Nb-Fe-Sn (TNFS) para Aplicações Biomédicas**. 2017. (97 p.). Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

DAL BÓ, M. R. et al. The effect of Zr and Sn additions on the microstructure of Ti-Nb-Fe gum metals with high elastic admissible strain. **Materials and Design**, v. 160, p. 1186–1195, 2018.

DEHGHAN-MANSHADI, A.; DIPPENAAR, R. J. Development of  $\alpha$ -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy. **Materials Science and**

**Engineering A**, v. 528, n. 3, p. 1833–1839, 2011.

DUERIG, T. W.; TERLINDE, G. T.; WILLIAMS, J. C. The w-Phase Reaction in Titanium Alloy. **Proceedings of the 4th International Conference on Titanium**, v. 2, p. 1299–1308, 1980.

EHTEMAM-HAGHIGHI, S. et al. Phase transition, microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Fe alloys induced by Fe addition. **Materials and Design**, v. 97, p. 279–286, 2016.

FANNING, J. C. Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe). **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 6, p. 788–791, 2005.

FROES, F. H.; BOMBERGER, H. B. The Beta Titanium Alloys. **Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 37, n. 7, p. 28–37, 1985.

FURUHARA, T.; OGAWA, T.; MAKI, T. Atomic structure of interphase boundary of an a precipitate plate in a 03B2 Ti-Cr alloy. **Philosophical Magazine Letters**, v. 72, n. 3, p. 175–183, 1995.

GALE, W. F.; TOTEMEIER, T. C. Diffusion in metals. In: **Smithells Metals Reference Book**. 8th. ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2004. p. 13.1-13.119.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GEPREEL, M. A.; HENDI, A. A.; ALORAINY, R. H. Electrical resistivity change with temperatura of new Ti-alloys. **Proceedings of the 13th World Conference on Titanium**, p. 753–756, 2016.

GIL, F. J. et al. Formation of  $\alpha$ -Widmanstatten structure: effects of grain size and cooling rate on the Widmanstatten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 142–152, 2001.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GLORANT, T. et al. Characterization of the nanophase precipitation in a metastable  $\beta$  titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 4, p. 271–274, 2008.

GONZALEZ, C. H. et al. Coupled stress-strain and electrical resistivity measurements on copper based shape memory single crystals. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 305–311, 2004.

GORDON, S. Differential thermal analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 40, n. 2, 1963.  
HÁJEK, M.; VESELÝ, J.; CIESLAR, M. Precision of electrical resistivity measurements. **Materials Science and Engineering A**, v. 462, n. 1–2, p. 339–342, 2007.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos da Física - Volume 3**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

HAN, M. K. et al. Effect of Nb on the microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytotoxicity of Ti-Nb alloys. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5986–6003, 2015.

HARCUBA, P. et al. Phase Transformations in Beta-Ti Alloys Studied by In-Situ Methods. **Proceedings of the 13th World Conference on Titanium**, p. 437–441, 2016.

HICKMAN, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. **Journal of Materials Science**, v. 4, n. 6, p. 554–563, 1969.

HOLZER, J. C. et al. A sensitive resistivity probe of high temperature phase transformations. **Review of Scientific Instruments**, v. 62, n. 2, p. 410–414, 1991.

HON, Y.-H.; WANG, J.-Y.; PAN, Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2005.

INTERNATIONAL STANDARD ISO. Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1 : Test

method ( ISO 6507-1 : 2018 ). **International Standard**, p. 1–49, 2018.

IVASISHIN, O. M. et al. Aging response of coarse- and fine-grained  $\beta$  titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 405, n. 1–2, p. 296–305, 2005.

JONES, N. G. et al. Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. **Materials Science and Engineering A**, v. 490, n. 1–2, p. 369–377, 2008.

JONES, N. G. et al.  $\beta$  Phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. **Acta Materialia**, v. 57, n. 13, p. 3830–3839, 2009.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: Wiley, 1976.

KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. **Metals**, v. 8, n. 7, p. 1–41, 2018.

KOUL, M. K.; BREEDIS, J. F. Phase transformations in Fe. **Acta Metallurgica**, v. 18, p. 579–588, 1970.

KUMAR, S. et al. Quantitative microstructural characterization of a near beta Ti alloy , Ti-5553 under different processing conditions. **Materials Characterization**, v. 81, p. 37–48, 2013.

LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314–322, 2002.

LI, C. et al. Effect of heat treatment variations on the microstructure evolution and mechanical properties in a  $\beta$  metastable Ti alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 684, p. 466–473, 2016.

LIN, C. et al. Simple models to account for the formation and decomposition of athermal  $\omega$  phase in titanium alloys. **Scripta Materialia**, v. 117, p. 28–31, 2016.

LOPES, E. S. N. et al. Femoral hip stem prosthesis made of graded elastic modulus metastable  $\beta$  Ti Alloy. **Materials and Design**, v. 69, p. 30–36, 2015.

LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha + \beta$ ) titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1–2, p. 32–45, 1998.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium Book**. [s.l.] Springer, 2007.

MELLO, M. G. et al. The effect of Sn addition on phase stability and phase evolution during aging heat treatment in Ti – Mo alloys employed as biomaterials. **Materials Characterization**, v. 110, p. 5–13, 2015.

MOHANTY, O. N.; BHAGAT, A. N. Electrical resistivity and phase transformation in steels. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 34, n. 1, p. 96–101, 2003.

MORAES, P. E. L. et al. Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti – Nb – Sn alloys. **Materials Characterization**, v. 96, p. 273–281, 2014.

NAG, S. **Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys**. [s.l.] The Ohio State University, 2008.

NAG, S. et al. x-Assisted nucleation and growth of a precipitates in the Ti – 5Al – 5Mo – 5V – 3Cr – 0.5Fe b titanium alloy. **Acta Materialia**, v. 57, n. 7, p. 2136–2147, 2009.

NAG, S. et al. 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.; FRASER, H. L. Intra-granular alpha precipitation in Ti-Nb-Zr-Ta biomedical alloys. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 3, p. 808–815, 2009.

NUNES, A. R. V. et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-12Mo-8Nb alloy hot swaged and treated for orthopedic applications. **Materials Research**, v. 20, p. 532–536, 2017.

OHMORI, Y. et al. Effects of  $\omega$ -phase precipitation on  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\alpha''$  transformations in a metastable

$\beta$  titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 312, n. 1–2, p. 182–188, 2001.

OLDANI, C.; DOMINGUEZ, A. Titanium as a Biomaterial for Implants. **Recent Advances in Arthroplasty**, 2012.

PETERS, M.; LEYENS, C. **Titanium and Titanium Alloys**. [s.l.] Wiley-Vch, 2006.

POLMEAR, I. et al. **Titanium Alloys**. [s.l.: s.n.].

PRIMA, F. et al. Control of omega phase volume fraction precipitated in a beta titanium alloy: Development of an experimental method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 24, p. 2219–2221, 2000a.

PRIMA, F. et al.  $\omega$  Precipitation in a Beta Metastable Titanium Alloy, Resistometric Study. **Materials Transactions**, v. 41, n. 8, p. 1092–1097, 2000b.

PRIMA, F. et al. Evidence of  $\alpha$ -nanophase heterogeneous nucleation from  $\omega$  particles in a  $\beta$ -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 4 SPEC. ISS., p. 645–648, 2006.

PRIMA, F.; VERMAUT, P.; & GLORANT, T. Nanostructured Metastable B-Titanium Based Alloy. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 13, p. 307–314, 2002.

RICHARDSON, M. D. **Microstructural and Mechanical Property Development in Metastable Beta Titanium Alloys**. The University of Sheffield, 2016.

ROSSITER, P. L. The electrical resistivity of metals and alloys. 1987.

SALVADOR, C. A. F. **Nucleação da fase alfa durante tratamentos isotérmicos em ligas de titânio biomédicas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

SEMIATIN, S. L.; SEETHARAMAN, V.; WEISS, I. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys. **Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 49, n. 6, p. 33–39, 1998.

SETTEFRATI, A. et al. Precipitation in a near Beta Titanium Alloy on Ageing: Influence of Heating Rate and Chemical Composition of the Beta-Metastable Phase. **Solid State Phenomena**, v. 172–174, p. 760–765, 2011.

SETTEFRATI, A. et al. Low temperature transformation in the b-metastable Ti-5553 alloy. v. 739, p. 97–102, 2013.

SINGH, Y. Electrical Resistivity Measurements: a Review. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, v. 22, n. January 2013, p. 745–756, 2013.

SUN, F.; PRIMA, F.; GLORANT, T. High-strength nanostructured Ti – 12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor. **Materials Science & Engineering A**, v. 527, n. 16–17, p. 4262–4269, 2010.

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, n. 7, p. 1805–1811, 2000.

TEIXEIRA, J. D. C. et al. Transformation kinetics and microstructures of Ti17 titanium alloy during continuous cooling. **Materials Science and Engineering A**, v. 448, n. 1–2, p. 135–145, 2007.

THOEMMES, A. et al. Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine. **Proceedings - 2016 11th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2016**, p. 26–29, 2017.

UCHIL, J. et al. Study of critical dependence of stable phases in Nitinol on heat treatment using electrical resistivity probe. **Materials Science and Engineering A**, v. 251, n. 1–2, p. 58–63, 1998.

VÁCLAVOVÁ, K. et al. Ultra-fine grained microstructure of metastable beta Ti-15Mo alloy and its effects on the phase transformations. **IOP Conference Series: Materials Science and**

**Engineering**, v. 194, n. 1, 2017.

WILLIAMS, J. C.; HICKMAN, B. S.; LESLIE, D. H. The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 2, p. 477–484, 1971.

WILLIAMS, J. C.; HICKMAN, B. S.; MARCUS, H. L. The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 7, p. 1913–1919, 1971.

XU, L. J. et al. Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of  $\beta$ -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, n. 3, p. 692–698, 2013.

YOLTON, C. F.; FROES, F. H.; MALONE, R. F. Alloying element effects in metastable beta titanium alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, n. 1, p. 132–134, 1979.

ZHÁŇAL, P. et al. Phase transformations in Ti-15Mo investigated by in situ electrical resistance. **Acta Physica Polonica A**, v. 128, n. 4, p. 779–782, 2015.

ZHANG, D. C. et al. Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn Alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 13, p. 156–165, 2012.

ZHANG, H. et al. Evolution of secondary  $\alpha$  phase during aging treatment in novel near  $\beta$  Ti-6Mo-5V-3Al-2Fe alloy. **Materials**, v. 11, n. 11, 2018.

ZHANG, X. et al. Correlated unique variation of electrical resistivity to crystallization behavior of the Zr<sub>52.5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> metallic glass. **Metals**, v. 9, n. 12, 2019.

ZHENG, Y. **Nucleation Mechanisms of Refined Alpha Microstructure in Beta Titanium Alloys**. The Ohio State University, 2013.

ZHENG, Y. et al. The role of cuboidal  $\omega$  precipitates on  $\alpha$  precipitation in a Ti-20V alloy. **Scripta Materialia**, v. 123, p. 81–85, 2016a.

ZHENG, Y. et al. The role of the  $\omega$  phase on the non-classical precipitation of the  $\alpha$  phase in metastable  $\beta$ -titanium alloys. **Scripta Materialia**, v. 111, p. 81–84, 2016b.

ZHENG, Y. et al. Role of  $\omega$  phase in the formation of extremely refined intragranular  $\alpha$  precipitates in metastable  $\beta$ -titanium alloys. **Acta Materialia**, 2016c.

ZHENG, Y. et al. 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, 2016d.