

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOÃO VITOR MARÇOLA

**Estudo in situ da cinética de transformação de fase durante o envelhecimento
da liga Ti-6Al-4V**

São Carlos

2019

JOÃO VITOR MARÇOLA

**Estudo in situ da cinética de transformação de fase durante o envelhecimento
da liga Ti-6Al-4V**

Versão Corrigida

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M62e Marçola, João Vitor
Estudo in situ da cinética de transformação de fase durante o envelhecimento da liga Ti-6Al-4V / João Vitor Marçola; orientador Haroldo Cavalcanti Pinto; coorientadora Bruna Callegari. São Carlos, 2019.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Ligas de titânio. 2. Tratamento termomecânico. 3. Radiação sincrotron. 4. Transformação de fases. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: João Vitor Marçola
Título do TCC: Estudo in situ da cinética de transformação de fase durante o envelhecimento da liga Ti-6Al-4V
Data de defesa: 21/11/2019

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto (orientador)	APROVADO
Instituição: EESC - SMM	
Professor Associado Valmor Roberto Mastelaro	APROVADO
Instituição: IFSC -	
Professor Doutor Alisson Mendes Rodrigues	APROVADO
Instituição: EESC -	

Presidente da Banca: **Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto**



(assinatura)

“A História está repleta de pessoas que, como resultado do medo, ou por ignorância, ou por cobiça de poder, destruíram conhecimentos de imensurável valor que, em verdade, pertenciam a todos nós. Nós não devemos deixar isso acontecer de novo!”

(Carl Sagan)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, e acima de tudo, à **Deus**, por toda benção que me foi enviada, não somente durante os 5 anos de universidade, mas durante toda a minha vida.

Ao **Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto** e a doutoranda e coorientadora **Bruna Callegari** pela orientação e paciência ao longo da execução deste trabalho.

À minha família, **Josadak Astorino Marçola, Rosângela Marçola e Rafaela Marçola**, por todo apoio e confiança que depositaram em mim.

Ao meu melhor amigo desde minha infância, **Caio Churuake Martins Chinen**, por sempre estar presente em minha vida.

À **República Santa Casa**, que participou ativamente da minha formação e crescimento pessoal durante esses cinco anos, criando laços de amizade muito fortes e que levarei para toda minha vida.

À turma **EMM 015** pelos melhores cinco anos da minha vida até então, em especial aos meus amigos **Luiz Augusto Reis Akutsu** e **Renato Ferreira de Paula Filho**, por toda a parceria e trabalho em equipe que desenvolvemos ao longo do curso.

Por fim, agradeço à Universidade de São Paulo pelo ensino público, gratuito e de qualidade. A universidade pública deve ser para todos!

RESUMO

Marçola, J. V. **Estudo in situ da cinética de transformação de fase durante o envelhecimento da liga Ti-6Al-4V**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

A presente monografia tem como objetivo analisar a influência de aspectos microestruturais, tais como a morfologia da fase alfa, presença da fase beta e presença de textura induzida por deformação no comportamento sob tratamentos térmicos de ligas de titânio pertencentes à classe $\alpha+\beta$, exemplificada pela liga Ti-6Al-4V (Ti-64). A princípio, a liga foi submetida a tratamentos térmicos e/ou termomecânicos em diferentes condições. Posteriormente, tratamentos de envelhecimento a 400°C durante 8 horas utilizando difração de raios-x in situ com radiação síncrotron foram realizados para avaliação das transformações ocorridas a partir das diferentes microestruturas obtidas pelos tratamentos mencionados acima. A caracterização complementar ocorre por meio de microscopia óptica, eletrônica de varredura, difração de elétrons retroespalhados e medidas de microdureza. Ao final do trabalho foi possível relacionar o aumento de dureza com as transformações de fase e modificações microestruturais observadas e calculadas analiticamente, verificando a influência das fases alfa e beta nesse contexto.

Palavras-chave: Liga de titânio. Tratamentos termomecânicos. Transformações de fases. Difração de raios-x com radiação síncrotron. Caracterização microestrutural.

ABSTRACT

Marçola, J. V. **In situ study of phase transformation kinetics during ageing of Ti-6Al-4V alloy.** Monography (Final Paper) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

The present work has the aim to analyze microstructural features, such as the morphology of the alpha phase and the presence of the beta phase and of texture induced by deformation on the behavior under heat treatments of titanium alloys that belong to the $\alpha+\beta$ group, exemplified by Ti-6Al-4V alloy (Ti-64). Originally, the alloy was submitted to thermal and/or thermomechanical treatments under different conditions. In sequence, aging treatment at 400°C during 8 hours using in situ synchrotron x-ray diffraction was carried out to evaluate phase evolution from the different microstructures obtained by the aforementioned treatments. Complementary characterization takes place through optical microscopy, scanning electron microscopy, electron backscatter diffraction and micro-hardness measurements. At the end of the work, it was possible to relate the hardness increase with the phase transformations and microstructural modifications observed and analytically calculated, verifying alpha and beta influence in this context.

Keywords: Titanium alloys. Thermomechanical treatments. Phase transformations. Synchrotron X-Ray diffraction. Microstructural characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária a) fase α (HC) em 25°C b) fase β (CCC) em 900°C	24
Figura 2: Esquemática do diagrama de fases da liga Ti-Al-V. Eixo y corresponde a temperatura, e eixo x corresponde ao percentual de vanádio em peso na liga.....	25
Figura 3: Esquemática da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ a partir da relação de Burgers .	26
Figura 4: Esquemática cristalográfica entre a matriz e a fase α	26
Figura 5: Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-4V	27
Figura 6: a) martensita α'' grosseira da liga Ti-1.8Cu temperada a partir de 900°C, b) martensita α' acicular da liga Ti-12V temperada a partir de 900°C	29
Figura 7: Estrutura ortorrômbica da martensita α'' na liga Ti-8.5Mo-0.5Si temperada a partir de 950°C	29
Figura 8: Ti_3Al	30
Figura 9: MET da liga IMI 834, com precipitados de α_2	30
Figura 10: Ilustração do fenômeno da maclação.....	33
Figura 11: Resultado do tratamento de envelhecimento em uma liga de alumínio, ilustrando o pico de dureza obtido.....	34
Figura 12: Representação da difração dos anéis de Debye-Scherrer quando a luz síncrotron transpassa a amostra	35
Figura 13: Transformação dos picos de difração ao longo do envelhecimento da liga	37
Figura 14: Representação do procedimento adotado para confecção das condições iniciais	39
Figura 15: a) microscopia ótica da condição 1; b) microscopia ótica da condição 2 .	40
Figura 16: Imagens da análise por MEV. a) condição 1 pela técnica SE; b) condição 2 pela técnica SE; c) condição 3 pela técnica SE; d) condição 4 pela técnica EBSD ..	41
Figura 17: Ilustração dos anéis de Debye-Scherrer à temperatura ambiente. a) condição 1; b) condição 2; c) condição 3; d) condição 4	44
Figura 18: Sobreposição dos difratogramas experimental e calculado por refinamento para a condição 4. Nota-se uma oscilação do residual na região destacada.....	50
Figura 19: Figura de polo inverso da condição 4 antes do envelhecimento.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e mecânicas do titânio puro em temperatura ambiente	23
Tabela 2: Composição da liga Ti64	38
Tabela 3: Resumo das condições iniciais confeccionadas.....	39
Tabela 4: Ficha cristalográfica para a fase α	47
Tabela 5: Ficha cristalográfica para a fase β	47
Tabela 6: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 1.....	48
Tabela 7: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 2.....	48
Tabela 8: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 3.....	49
Tabela 9: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 4.....	50
Tabela 10: Tabela de microdureza média das amostras antes e depois do envelhecimento	52

LISTA DE SIGLAS

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

EBSD: *Electron backscatter diffraction* (Difração de elétrons retroespalhados)

SE: Elétron secundário

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)

BSE: *Backscattered electron* (Elétron retroespelhado)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO.....	22
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1. Metalurgia física das ligas de titânio	22
3.1.1. Fases alotrópicas: α e β	23
3.1.2. Fases martensíticas: α' e α''	27
3.1.3. A fase intermetálica ordenada Ti_3Al (α_2).....	29
3.2. Classificação das ligas de titânio	31
3.3. Deformação de ligas de titânio	32
3.4. Tratamento térmico de envelhecimento.....	34
3.5. Difração de raio-x in situ	35
3.5.1. Refinamento Rietveld	36
3.5.2. Análise de Difrátogramas	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1. Material.....	38
4.2. Fabricação das condições iniciais	38
4.3. Microscopia ótica.....	39
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
4.5. Difração de elétrons retroespehados (EBSD).....	41
4.6. Caracterização por raios-x in situ utilizando radiação sincrotron.....	42
4.7. Medidas de microdureza	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Pré envelhecimento	43
5.1.1. Anéis de Debye-Scherrer	43
5.2. Envelhecimento in situ	44
5.2.1. Evolução dos difratogramas.....	45
5.2.2. Gráficos de largura e área dos picos.....	45
5.2.3. Refinamento Rietveld	46
5.2.3.1. Condição 1.....	47
5.2.3.2. Condição 2.....	48
5.2.3.3. Condição 3.....	49
5.2.3.4. Condição 4.....	49
5.3. Medidas de microdureza	51
6. CONCLUSÕES	53

REFERÊNCIAS	55
APÊNDICE A – Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 1	57
APÊNDICE B – Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 2.....	58
APÊNDICE C - Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 3.....	59
APÊNDICE D – Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 4.....	60
APÊNDICE E – Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 1	61
APÊNDICE F - Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 2	62
APÊNDICE G - Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 3	63
APÊNDICE H - Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 4	64

1. INTRODUÇÃO

As ligas de titânio são bastante estudadas no presente devido à ampla utilização das mesmas em indústrias que necessitam de materiais com a excelente combinação de propriedades que elas apresentam. Como principal exemplo, temos a indústria aeroespacial, que possui grande interesse na associação entre propriedades como elevada resistência mecânica e a corrosão, e baixa densidade.

A classe $\alpha+\beta$ (alfa + beta) é a classe com maior representatividade de ligas, as quais apresentam as fases $\alpha+\beta$ em temperatura ambiente e se transformam martensiticamente sob um resfriamento brusco a partir do campo β (Lutjering, Williams, 2007; Froes, 2015). A liga Ti-6Al-4V (Ti64) é a principal representante desta classe, sendo responsável por mais da metade das aplicações envolvendo todas as ligas de titânio. Suas propriedades de destaque envolvem resistência mecânica, resistência à corrosão, resistência à fadiga e ductilidade. Grande parte do avanço das indústrias aeronáutica, aeroespacial e naval deve-se a estudos desenvolvidos nessa liga. Por isso, as mesmas apresentam constante interesse em seu desenvolvimento (Lutjering, Williams, 2007; Peter, Leyens, 2003).

De modo geral, sabe-se que tratamentos térmicos e termomecânicos causam mudanças na composição e na morfologia das fases presentes, alterando suas propriedades. A taxa de resfriamento, a temperatura inicial de resfriamento e a composição da liga são os fatores mais preponderantes, que direcionam o tipo e a morfologia da fase α precipitada, a formação de martensita α' ou α'' e a possibilidade de endurecimento via envelhecimento da liga (Lutjering, Williams, 2007; Froes, 2015; Pederson, 2002). Para a liga Ti-6Al-4V, o envelhecimento em temperaturas entre 500°C e 600°C ocasiona a precipitação do intermetálico Ti_3Al (α_2), enquanto a aplicação do tratamento em temperaturas entre 200°C e 350°C pode levar à formação da fase ômega (ω) (Boyer, Elsch, Collins, 1994). Se submetida a deformação, fatores como a temperatura, o grau e o modo de deformação podem afetar a microestrutura final, a morfologia dos constituintes e a ocorrência de textura (Lutjering, Williams, 2007).

Apesar de a liga Ti64 ser largamente utilizada e estudada, raros são os estudos com foco no acompanhamento das suas transformações de fase e precipitações durante tratamentos térmicos e termomecânicos em tempo real (Elmer, 2005; Warchomicka, 2016). A formação da fase ω na liga Ti64 é pouco observada devido à

concentração relativamente elevada de elementos α -estabilizadores e, conseqüentemente, pouco estudada (Fan, 1994). Raros também são estudos com enfoque nos efeitos obtidos pela deformação prévia da liga, e seu comportamento durante o envelhecimento, pois a maioria das análises de tratamentos pós deformação são executados com o intuito de observar as propriedades finais da liga (Abbasi, Momeni, 2011). Somado a isso, tratamentos de solubilização e envelhecimento podem trazer benefícios significativos à liga com relação as suas propriedades mecânicas (Ahmed, Rack, 1998).

O presente trabalho pretende, portanto, estudar as transformações de fase da liga Ti64 durante o seu envelhecimento, quando sujeita a tratamentos térmicos e termomecânicos pré-estabelecidos.

2. OBJETIVO

O foco consistiu no estudo do comportamento da liga Ti-6Al-4V quando sujeita ao tratamento de envelhecimento à 400°C durante 8 horas, a partir de 4 condições iniciais distintas, por intermédio de ensaios de difração de raios-x in situ com radiação síncrotron. Pretende-se avaliar se o aumento de dureza, que é esperado no processo, deve-se à precipitação do intermetálico Ti_3Al . Visando melhorar a caracterização do material, utilizou-se outras técnicas para complementar a avaliação em conjunto com a difração de raios-x in situ, sendo elas a microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de elétrons retroespalhados e ensaios de microdureza.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Para início do trabalho, foi realizada uma revisão literária sobre o titânio e suas ligas, bem como nos métodos de análise que foram utilizados para o tratamento e entendimento dos dados obtidos das técnicas de avaliação executadas.

3.1. Metalurgia física das ligas de titânio

Define-se como metalurgia física o ramo da ciência que tem por objetivo o estudo das características físicas dos materiais metálicos.

3.1.1. Fases alotrópicas: α e β

A alotropia foi uma denominação atribuída por Jöns Jacob Berzelius ao fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar duas ou mais substâncias simples diferentes (Jensen, 2006). O titânio possui essa habilidade, sendo capaz de cristalizar em mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura em que se encontra. Nesse contexto, definimos como temperatura de transição (*transus*) a temperatura na qual ocorre a transformação completa de uma fase alotrópica para outra. Em baixas temperaturas, o titânio puro e a maioria de suas ligas cristalizam em uma estrutura hexagonal compacta denominada de fase alfa (α). Em elevadas temperaturas, cristalizam sob a forma de estrutura cúbica de corpo centrado denominada de fase beta (β). A temperatura de transição β do titânio puro é de aproximadamente 882°C (Peter, Leyens, 2003). Essa temperatura é fortemente influenciada por elementos de liga (Lutjering, Williams, 2007). A Tabela 1 mostra propriedades físicas e mecânicas do titânio puro.

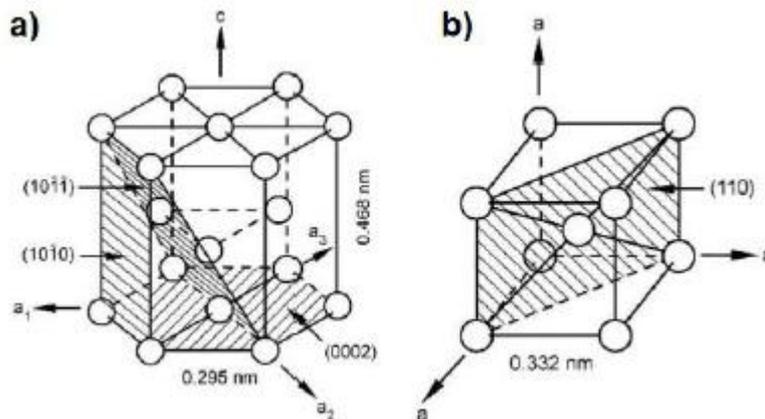
Tabela 1: Propriedades físicas e mecânicas do titânio puro em temperatura ambiente

Temperatura de transição β	882°C
Parâmetros de rede	a = 0,295 nm c = 0,468 nm c/a = 1,587
Coeficiente de expansão térmica [10^{-6} K^{-1}]	8,36
Condutividade térmica [W/mK]	14,99
Capacidade térmica [J/kgK]	523
Resistência elétrica [$10^{-9} \Omega\text{m}$]	564,9
Módulo elástico [GPa]	115
Módulo de cisalhamento [GPa]	44
Coeficiente de Poisson	0,33

Fonte: Peter, Leyens, 2003, Adaptado

As células unitárias das fases α e β do titânio estão ilustradas na Figura 1 com seus parâmetros de rede e planos de maior densidade atômica destacados.

Figura 1: Célula unitária a) fase α (HC) em 25°C b) fase β (CCC) em 900°C



Fonte: Lutjering, Williams, 2007. Adaptado

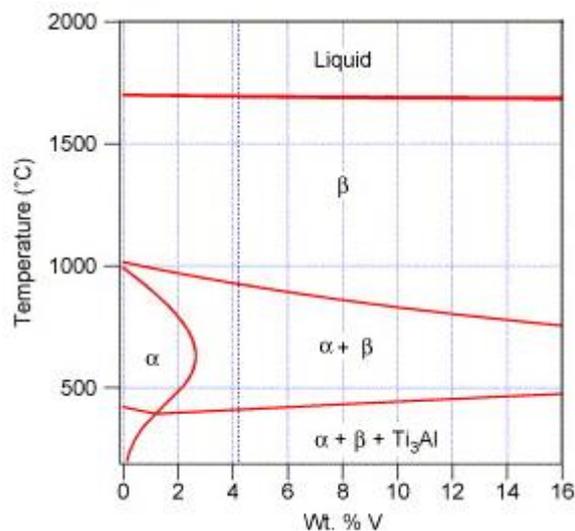
Sabe-se que a taxa de autodifusão da fase β em alta temperatura é três vezes mais rápida que a fase α em baixa temperatura, e que ela depende de dois ou mais mecanismos que influenciam seu módulo (Polmear et al, 2017). Outro fator importante diz respeito à taxa de difusão de metais de transição, como o ferro e o cromo, que apresentam uma taxa de difusão na fase α de três a cinco vezes maior do que a taxa de autodifusão do titânio. Esses mesmos metais difundem até três vezes mais rápido do que elementos intersticiais, como o oxigênio, carbono e o nitrogênio. Com relação a interação desses metais na fase β , pode-se dizer o mesmo, porém com menos magnitude (Polmear et al, 2017).

Metais como o alumínio, vanádio, molibdênio, nióbio, tungstênio, são difusores lentos em ambas as fases do titânio. O hidrogênio, em contraste aos metais mencionados anteriormente, apresenta elevada taxa de difusão em ambas as fases, o que pode levar à fragilização por hidrogênio, entre outros problemas, quando o titânio é exposto à ambientes muito úmidos (Polmear et al, 2017).

É importante conhecer esses conceitos, visto que a adição de elementos de difusão rápida ou lenta pode causar diferentes resultados que impactam na relação das fases α e β com outros elementos. Estudos demonstram que a adição de um soluto de alta difusão implica em melhora da taxa de difusão de outros elementos com o titânio; solutos de baixa difusão, portanto, tendem a atrasar a difusão dos outros elementos na matriz. Essas relações tem impacto direto quando uma liga de titânio é exposta a um tratamento térmico ou solicitação mecânica em elevadas temperaturas (Polmear et al, 2017).

Voltando ao conceito de alotropia, sua correlação com ligas de titânio é a base da ampla combinação de propriedades dessas ligas, tendo como origem as diferentes estruturas cristalinas que foram apresentadas na Figura 1. A relação cristalográfica entre essas estruturas é dada pela Relação de Burgers, correspondendo à combinação que apresenta o mínimo de distorção e rotação possível dos vetores de Burgers. Estudos com ênfase matemática nessa relação mostram que a célula unitária da fase β podem se transformar em até doze variações de orientação da fase α . (Leyens; Peters, 2003; Lütjering; Williams, 2007). A Figura 2 ilustra o diagrama de fases da liga Ti-Al-V, de acordo com os percentuais de vanádio, temperatura de fusão em torno de 1700°C e as relações das fases α e β com a temperatura em que se encontram.

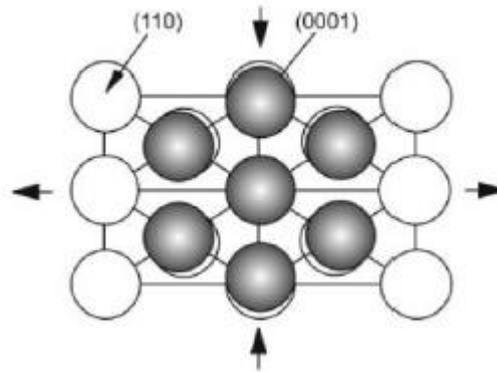
Figura 2: Esquemática do diagrama de fases da liga Ti-Al-V. Eixo y corresponde a temperatura, e eixo x corresponde ao percentual de vanádio em peso na liga



Fonte: Elmer, 2005

Ainda no âmbito da relação de Burgers, a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ causa uma distorção atômica, levando a uma contração do eixo c em relação ao eixo a, reduzindo a relação c/a ideal para a estrutura HC, resultando em um aumento de volume durante o resfriamento abaixo da temperatura de transição (Leyens; Peters, 2003). A Figura 3 ilustra tal fenômeno.

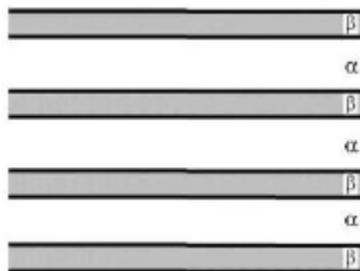
Figura 3: Esquemática da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ a partir da relação de Burgers



Fonte: Leyens, Peters, 2003

Quando ligas de titânio são resfriadas lentamente a partir do campo β , a nucleação da fase α ocorre nos contornos de grãos β , e seu crescimento leva a placas α nesses contornos de grão. Com a continuação do resfriamento, essas placas crescem na direção do grão β , paralelamente, formando o que é denominado de colônia α . A Figura 4 ilustra a presença das colônias α na matriz β (Lütjering; Williams, 2007).

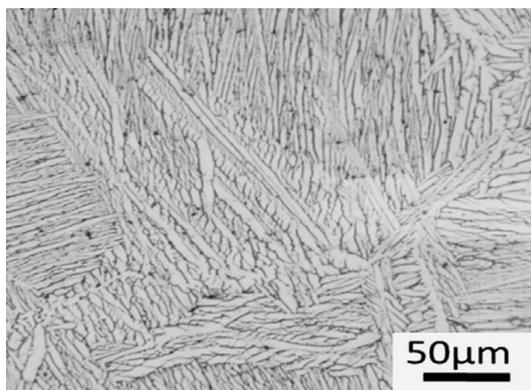
Figura 4: Esquemática cristalográfica entre a matriz e a fase α



Fonte: Lütjering; Williams, 2007. Adaptado

O contínuo crescimento da fase α na matriz β segue um processo de nucleação e crescimento simpatético, visto que cada colônia originada em grãos diferentes apresentam uma orientação de Burgers diferente. A microestrutura resultante desse processo é lamelar, análogo ao que foi esquematizado na Figura 4. A Figura 5 mostra a microestrutura de uma liga de Ti64.

Figura 5: Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-4V



Fonte: Polmear et al, 2017

O aumento da taxa de resfriamento diminui o tamanho das colônias α , visto que elas apresentam baixa taxa de difusão. Entretanto, pode-se obter uma estrutura altamente refinada com esse processo (Leyens, Peters, 2003, Lütjering; Williams, 2007). Além disso, a adição de oxigênio, um elemento intersticial, leva a um grande aumento da dureza e resistência mecânica da fase α de até três vezes. Esse mesmo efeito pode ser encontrado com a adição de outros elementos, como o Al ou o Sn, de elevada solubilidade na fase α , levando a endurecimento por precipitação. O alumínio será de grande importância nesse estudo, visto que em teores acima de 5%, o endurecimento da fase α ocorre pela precipitação do intermetálico Ti_3Al (Lütjering; Williams, 2007), que possui uma seção reservada para sua descrição neste trabalho.

3.1.2. Fases martensíticas: α' e α''

A transformação martensítica em ligas de titânio é caracterizada pela transformação completa da fase β por um processo de transformação sem difusão. A martensita pode ser identificada pela microestrutura acicular muito fina, devido a rápida transformação da fase β sem nucleação em função do rápido resfriamento. Nesse contexto, o titânio pode originar dois tipos distintos de martensita: a martensita hexagonal α' e a martensita ortorrômbica α'' (Leyens, Peters, 2003).

A martensita α' é o tipo mais comum, semelhante as suas fases correspondentes encontradas em outras ligas metálicas como aços e ligas não ferrosas. Ela consiste em uma solução sólida supersaturada de elementos na fase α , formada durante o resfriamento rápido da liga a partir do campo β , por um mecanismo

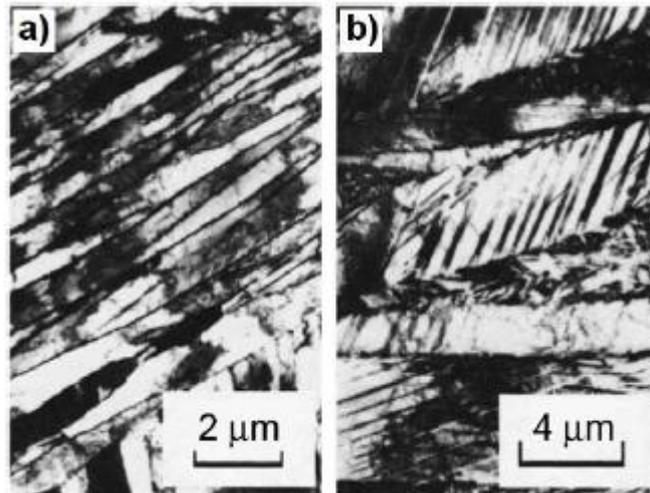
de deformação plástica na estrutura cristalina ou no envelhecimento da liga em zonas da fase β pobres em elementos estabilizantes da mesma. Entretanto, quando comparada com a martensita de ligas Fe-C, a α' dos titânios é muito mais mole, pois trata-se de uma solução substitucional que gera apenas uma pequena deformação elástica, em comparação com uma solução intersticial que gera uma grande deformação plástica na estrutura cristalina em aços. Como resumo de alterações mecânicas, ela causa um leve aumento da resistência mecânica, e não afeta a plasticidade da liga (Leyens, Peters, 2003, Lütjering; Williams, 2007).

Como a transformação martensítica ocorre do campo β para o campo α , ela envolve um movimento de átomos por cisalhamento, culminando na mudança da estrutura CCC para HC. Dentro da fase α' , ainda podemos ter dois tipos de microestrutura: a martensita grosseira, em formato de ripas irregulares e paralelas; e a martensita acicular ou refinada. A Figura 6 ilustra a diferença de morfologia entre elas, de uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A martensita ilustrada na Figura 6a) pode ser obtida somente em titânio puro ou de baixíssimos teores de soluto, ou em ligas onde a temperatura da transformação martensítica é bastante elevada. Sua característica é de ripas paralelas, ou seja, de mesma ordenação por vetores de Burgers. Por sua vez, a martensita da Figura 6b) ocorre exatamente nas ligas contrárias as mencionadas anteriormente: alto teor de soluto ou baixa temperatura de transformação, em uma mistura de placas individuais de diferentes variantes de Burgers. Uma curiosidade importante a se destacar é que as duas fases podem coexistir em uma mesma liga (Hashmi, 2014; Lütjering; Williams, 2007, Polmear et al, 2017).

Normalmente, ligas de titânio contendo a martensita α' são submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento. Durante esse tratamento, pode ocorrer a precipitação de fase β que estava retida na fase α supersaturada. Para a liga Ti64 temperada em água, o tratamento normalmente ocorre durante 4 a 8 horas de duração, de 480 a 595°C, seguido de resfriamento por ar (Polmear et al, 2017). O aumento da concentração de soluto pode distorcer a martensita α' em uma estrutura ortorrômbica (Lütjering; Williams, 2007). A Figura 7 ilustra a morfologia dessa fase.

Figura 6: a) martensita α'' grosseira da liga Ti-1.8Cu temperada a partir de 900°C, b) martensita α' acicular da liga Ti-12V temperada a partir de 900°C



Fonte: Polmear et al, 2017. Adaptado

Figura 7: Estrutura ortorrômbica da martensita α'' na liga Ti-8.5Mo-0.5Si temperada a partir de 950°C



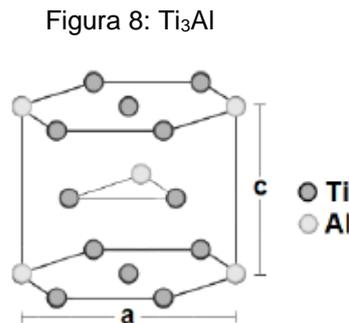
Fonte: Polmear et at, 2017. Adaptado

Ao contrário da fase α' , a martensita α'' só pode ocorrer em ligas de titânio com alto teor elementos de liga, e específicos (por exemplo, como ilustrado na Figura 7, teores de 8.5% de molibidênio). Ela também consiste em uma solução sólida supersaturada de elementos na estrutura HC (Polmear et al, 2017).

3.1.3. A fase intermetálica ordenada Ti_3Al (α_2)

A fase Ti_3Al compreende uma solução sólida de estrutura hexagonal ordenada, em contraste com a fase α , desordenada. Em ligas Ti-Al, α_2 forma as três fases

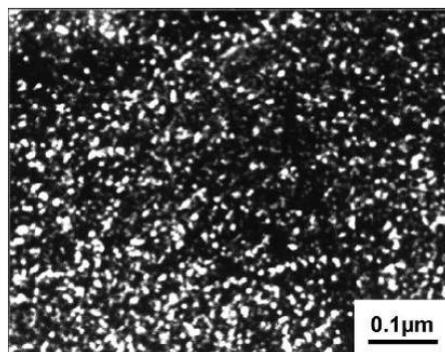
intermetálicas estáveis possíveis, juntamente com TiAl e TiAl₃ (Banerjee; Mukhopadhyay, 2007). Ela pode ser observada em ligas com teores de Al igual ou superior à 6% (Froes, 2015, NAG, 2008), e por isso terá papel importante neste trabalho. A Figura 8 ilustra sua estrutura cristalina unitária, onde $a = 0.577\text{nm}$ e $c = 0.465\text{nm}$.



Fonte: Zambaldi, 2010

A fase α_2 é estabilizada por elementos como oxigênio e estanho. Após o recozimento de ligas $\alpha+\beta$ no campo $\alpha+\beta$, a fase alfa é estabilizada por elementos como o Al, Sn e O, e o intermetálico Ti₃Al pode precipitar durante o subsequente envelhecimento da liga, dependendo da temperatura. A Figura 9 ilustra uma microscopia eletrônica de transmissão da liga IMI 834, envelhecida por 24 horas a 700°C. Podemos observar os precipitados intermetálicos ordenados e homogêneos distribuídos na fase α .

Figura 9: MET da liga IMI 834, com precipitados de α_2



Fonte: Lütjering; Williams, 2007

3.2. Classificação das ligas de titânio

Assim como já foi ilustrado na Figura 2, no diagrama de fases da liga Ti-Al-V, as ligas de titânio também podem ser classificadas em três grupos: ligas α , ligas $\alpha+\beta$ e as ligas β . Existe ainda uma outra classe, a das ligas “quase α ”, mas que não é geralmente discutida e classificada como uma outra classe de ligas de titânio. Contudo, como a liga Ti-6Al-4V pertence ao grupo $\alpha+\beta$, trataremos apenas dele nesse trabalho. As outras classes ficarão apenas para conhecimento de sua existência e classificação.

As seções anteriores deste trabalho já explicitaram que a fase α das ligas de titânio é fruto da transformação a partir de um resfriamento acima da temperatura de transição a partir do campo β . Outra característica importante dos componentes dessa classe diz respeito aos elementos de liga. Ligas $\alpha + \beta$ possuem um ou mais estabilizadores da fase α ou elementos solúveis nessa fase, com estabilizadores da fase β . Utilizando como exemplo a liga desta tese, temos o alumínio como um estabilizador da fase α e o vanádio como estabilizador β .

Aumentando a concentração de elementos estabilizadores β , obteremos mais fase beta na liga em questão. Elementos estabilizadores β aumentam a retenção de fase beta no resfriamento a partir do campo β , que pode ser utilizada para posterior endurecimento da liga por tratamentos de solubilização ou envelhecimento. São inúmeros os tipos de microestruturas que podemos obter ao variar esses processos, aliados ainda a um tratamento mecânico simultaneamente (Donachie Jr, 2000). Qual variação pode ocorrer mediante a um ajuste termomecânico ou não na liga previamente tratada é o foco deste trabalho. De acordo com Lütjering; Williams, 2007, as possíveis microestruturas são: lamelar, equiaxial, duplex e recozida.

Segundo Polmear et al, 2017, os tratamentos de recozimento mais utilizados para essas ligas são: recozimento β , recozimento, recozimento de recristalização, recozimento duplex e recozimento de estabilização. Vamos descrever brevemente o funcionamento dos dois primeiros, que possuem relação com o método experimental deste trabalho, e também foram explicados pelo autor.

- Recozimento β : consiste em aquecer e manter a liga aquecida acima do campo β , e depois resfriar rapidamente em água, forno ou ar, dependendo da espessura do componente tratado. Esse tratamento visa aumentar a resistência à fratura. Entretanto, deve-se ter cuidado para

não deixar o componente muito tempo exposto ao aquecimento, ou em temperaturas muito elevadas, visto que isso levará a formação de grãos β cada vez mais grosseiros. Mantendo esse raciocínio, quanto maior a taxa de resfriamento, mais refinada será a fase α formada, principalmente por ripas de fase α , podendo ainda resultar em uma microestrutura da fase α denominada “basketweave”. As características mecânicas de ligas que acabaram de ser expostas a esse tratamento são baixa ductilidade e resistência à tração e elevada tenacidade à fratura;

- Recozimento: tratamento que visa reter a microestrutura do forjamento da liga, com fase α alongada e fase β irregular. O objetivo é manter a resistência mecânica elevada. No caso da liga Ti64, esse tratamento ocorre por volta de 700 a 800°C até um tempo máximo de 4 horas. Esse tratamento é o mais utilizado nesse tipo de liga;

Na introdução deste trabalho, mencionamos a grandeza da liga Ti64: ela compõe mais de 50% das aplicações das ligas de titânio $\alpha + \beta$ devido ao equilíbrio benéfico entre suas propriedades mecânicas. Em sua composição, o vanádio foi uma opção que proporcionou, no desenvolvimento da liga, baixa interferência na ductilidade do material, mas agregando bastante resistência mecânica (Polmear et al, 2017). Hoje, sabe-se que o interesse da indústria na liga tem relação com o entendimento da fase α , e que tratamentos termomecânicos podem otimizar o controle e a microestrutura desejada desta fase. Por exemplo, deformações a quente (acima da linha β) geram uma fase β grosseira, enquanto que trabalhar no campo $\alpha + \beta$ fornece uma estrutura mais refinada (Sha, Malinov, 2009).

3.3. Deformação de ligas de titânio

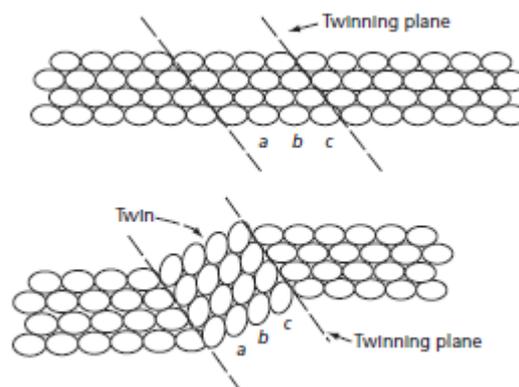
O objetivo da revisão literária de deformação de ligas de titânio está relacionado com os tratamentos termomecânicos, visto que as amostras sofrerão deformações enquanto aquecidas.

Teoricamente, quanto maior a densidade atômica de um plano de deslizamento, maior sua probabilidade de deslizar quando comparado a outro plano de densidade menor. Contudo, a energia para tal movimento também depende do

tamanho deste deslizamento. Assim, comparando-se um plano de deslizamento da estrutura HC com 91% de densidade versus um plano da estrutura CCC com 83%, espera-se que a primeira sofra deslizamento. Do outro lado, o tamanho mínimo de deslizamento da estrutura BCC é de 0.87 vezes o tamanho de seu parâmetro de rede, contra 1 vez o tamanho do parâmetro de rede da estrutura HC. Ou seja, como a distância de BCC a ser percorrida é menor, ele tem mais tendência ao deslizamento (Leyens, Peters, 2003).

Segundo Leyens, Peters, 2003, e Lütjering; Williams, 2007, o titânio α policristalino de estrutura hexagonal é muito difícil de se deformar, apresentando ductilidade limitada em função de deformações adicionais em sistemas de escorregamento secundário ou devido à maclação mecânica, especialmente em baixas temperaturas. A maclação consiste em uma leve deformação plástica na estrutura cristalina do material, que é ativada quando o mesmo possui número insuficiente de sistemas independentes de deslizamento, de acordo com o critério de von Mises. A macla marca uma divisória entre a parte deformada e a parte não deformada da estrutura, como ilustra a Figura 10.

Figura 10: Ilustração do fenômeno da maclação



Fonte: Reed Hill

No caso de ligas $\alpha + \beta$, mesmo sendo esse fenômeno de deformação reprimido pelo tamanho das fases e pela concentração de elementos de liga, esses materiais ainda conseguem ser razoavelmente dúcteis a temperatura ambiente (Lütjering; Williams, 2007). A deformação por maclação é importante para deformação plástica e ductilidade em baixas temperaturas se o eixo de tensão for paralelo ao eixo c, e os

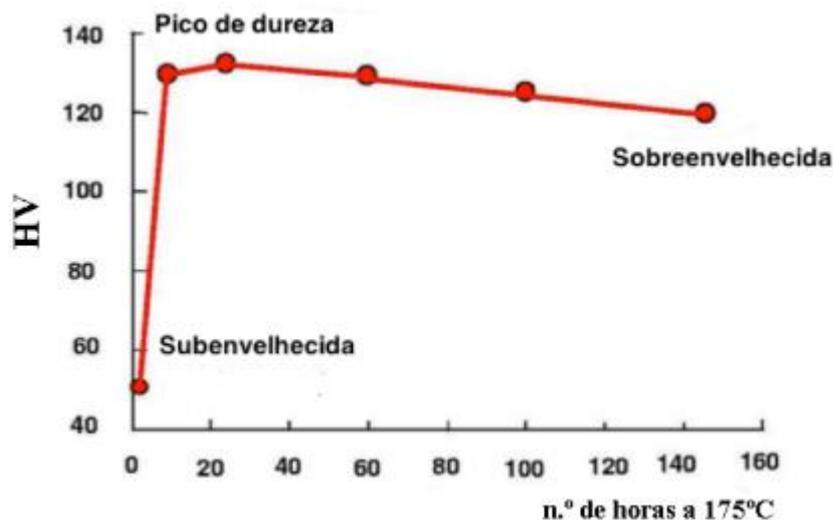
vetores basais não possuem a possibilidade de movimentação, ativando o mecanismo.

Outro ponto importante na deformação de ligas de titânio diz respeito a formação de textura no material. Sabe-se que o titânio pode apresentar anisotropia de propriedades mecânicas relacionadas ao cristal HC da fase α . Sob deformação, o material desenvolve textura (Leyens, Peters, 2003).

3.4. Tratamento térmico de envelhecimento

O envelhecimento define-se como um tratamento térmico que visa o endurecimento da liga em questão através da precipitação de fases e componentes, podendo ser natural, em temperatura ambiente, ou artificial, em temperaturas mais elevadas (ASM, 1991). No nosso caso, o envelhecimento resultará na precipitação de fase α , aumentando consideravelmente a dureza da liga. A Figura 11 mostra um exemplo do resultado deste tratamento em uma liga de alumínio da série 6xxx.

Figura 11: Resultado do tratamento de envelhecimento em uma liga de alumínio, ilustrando o pico de dureza obtido



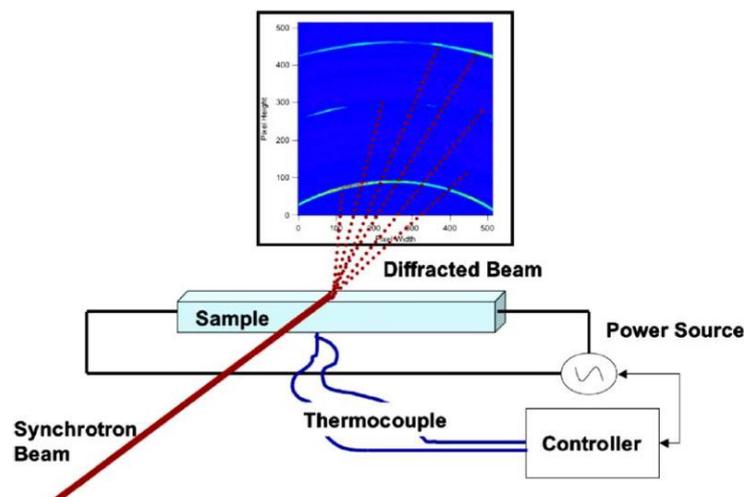
Fonte: Maia, 2012. Adaptado de Jacobs, 1999

3.5. Difração de raio-x in situ

A difração de raio-x é amplamente utilizada no estudo de materiais cristalinos, visto que ela pode fornecer informações importantes a respeito da microestrutura desses materiais. Nesse contexto, a luz síncrotron é uma técnica refinada, quando comparada ao raio-x convencional, visto que ela pode proporcionar imagens muito melhores para serem analisadas (Reimers, 2008). Quando utilizado in situ, a técnica ainda proporciona a análise em tempo real em testes dinâmicos. Dentre outros benefícios, estão: coleta de dados efetiva, focalização do feixe de 1 a 100 μm (da mesma ordem de grandeza de um grão metálico) e picos de difratogramas com excelente resolução. (Reimers, 2008; Liss, 2010; Liss, 2003).

A caracterização consiste em um feixe de energia que reflete a amostra estudada em um coletor 2D. As imagens obtidas são na forma de arcos, denominados de anéis de Debye-Scherrer. A Figura 12 ilustra o procedimento. Na imagem os anéis são gravados em um coletor 2D, γ é o ângulo azimutal de difração e 2θ é o ângulo de difração.

Figura 12: Representação da difração dos anéis de Debye-Scherrer quando a luz síncrotron refrata na amostra



Fonte: Elmer et al, 2005.

Os anéis de Debye-Scherrer correspondem a difração dos inúmeros grãos no material. Cada grão reflete em direções diferentes, pois eles possuem diferentes orientações. Mas, dentro de um ângulo definido pela Lei de Bragg, dada pela Equação

1, as reflexões formarão cones concêntricos, de raios distintos, e, portanto, cada família de planos cristalinos formará um anel diferente (Reed Hill, 2008).

$$\lambda = 2d.\text{sen}(\Theta) \quad (1)$$

A partir da imagem formada, pode-se analisar o raio dos anéis. Quanto menor o raio, maior o espaçamento interatômico entre os planos, ou seja, são menos densos; quanto maior o raio, menor o espaçamento interatômico, tratando-se de planos mais densos (Reed Hill, 2008). Esse método pode trazer informações como tamanho de grão, orientação cristalográfica preferencial e transformação de fases (Liss et al, 2006; Liss et al, 2008).

3.5.1. Refinamento Rietveld

O método de análise denominado Refinamento Rietveld consiste quantitativa e qualitativa para a caracterização de materiais cristalinos em que a estrutura da amostra é conhecida a partir de difratogramas gerados pelos raios-x. (Chateigner, 2010). O método considera a proporcionalidade entre os picos de difração e suas posições angulares (ângulo 2θ) ao fator estrutural de cada fase para caracterização da mesma. Assim, compara-se os difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas padrão previamente calculados a partir das informações da estrutura como parâmetros da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristal, textura, entre outros (McCusker, 1999). A técnica é modelada por uma função matemática que leva em consideração a intensidade das reflexões dos planos cristalinos, ou seja, dos picos de difração e suas respectivas posições. A intensidade e a posição é associada as posições e a natureza dos átomos constituintes. No método, a distribuição da intensidade de pico ao longo de 2θ é determinada pela família de planos. (Hammond, 2001).

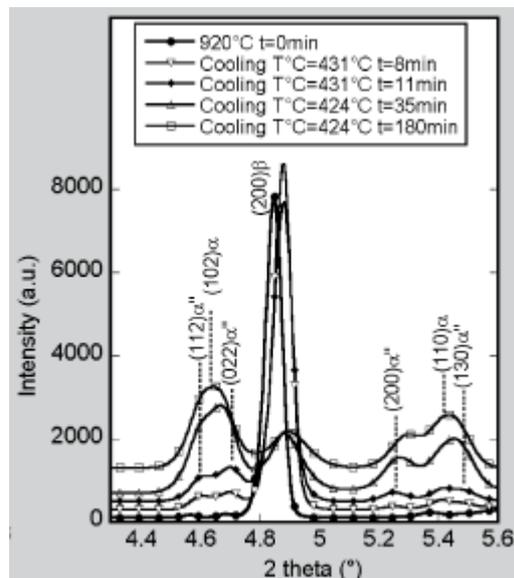
O refinamento é feito através do software MAUD, acrônimo de *Material Analysis Using Diffraction*. O software ainda leva em consideração para a análise a anisotropia de tamanho e deformação de grãos, que estão relacionadas com os deslocamentos de planos na estrutura cristalina do material. O modelo matemático utilizado é o modelo de Popa (Popa, 1998). O refinamento realizado pelo software faz ajustes do pico obtido no ensaio, até que este se aproxime cada vez mais do pico teórico de difração do material, expondo as características do material através dos picos obtidos.

3.5.2. Análise de Difratogramas

Outro método de análise quantitativa neste trabalho foi por meio da análise dos difratogramas através do software PeakFit. Os métodos de refinamento Rietveld e análise de difratogramas são de excelente aplicação e podem complementar um ao outro.

A Figura 13 ilustra um exemplo do método na aplicação do estudo da cinética de transformação de fase, também em ligas de titânio, publicado pela *Ecole des Mines Parc de Saurupt*, na França, em 2007. Utilizando o programa PeakFit, é possível extrair dados como largura, área e intensidade dos picos, a analisar a transformação desses picos ao decorrer do tempo durante o ensaio in situ, e relacionar cada pico com as fases presentes na estrutura do material. Um aumento de intensidade dos picos de fase alpha, podem, por exemplo, indicar o aumento da fase presente.

Figura 13: Transformação dos picos de difração ao longo do envelhecimento da liga



Fonte: Gautier, Bruneseaux, Teixeira, Appolaire, Geandier, Denis; 2007

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção compreende o material utilizado no trabalho, ou seja, a composição química da liga Ti64 utilizada, bem como o passo a passo da metodologia utilizada, desde a concepção das amostras até a análise dos resultados.

4.1. Material

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas amostras da liga Ti64 cuja composição está representada na Tabela 2. Além disso, conhecia-se a temperatura de transição β da liga, que foi obtida via DSC (acrônimo de *Differential Scanning Calorimetry*, ou Calorimetria Exploratória Diferencial), de aproximadamente 995°C.

Tabela 2: Composição da liga Ti64

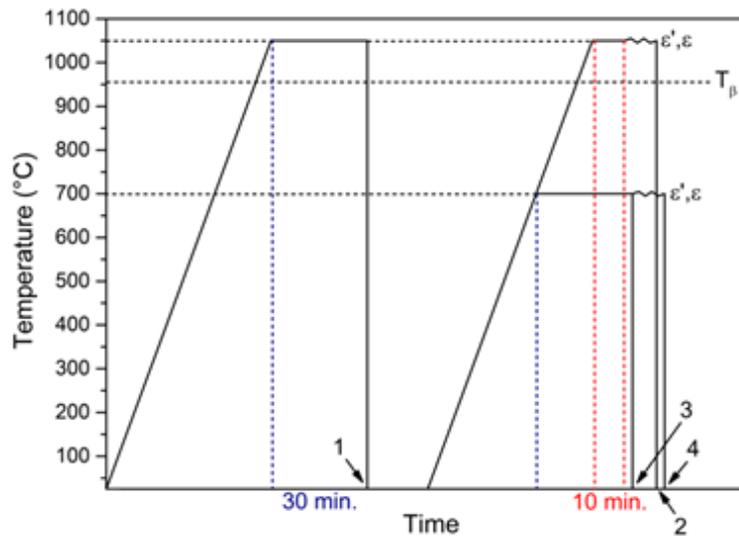
Element	Ti	Al	V	Fe	O	C	N	H
wt%	Bal.	6.03	4.18	0.24	0.14	0.013	0.011	0.006
[Al]eq		7.4		[Mo]eq			3.4	

Fonte: do próprio autor

4.2. Fabricação das condições iniciais

Para início do projeto, foi utilizado um forno EDG 10P-S com argônio, à 4.8 atm, presente no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa – UFSCAR) para realizar tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1050°C e 700°C durante 30 minutos, e resfriamento com têmpera em água. Paralelo à isso, também utilizou-se um simulador termomecânico Gleeble® 3800 presente no Laboratório de Caracterização e Processamento de Metais do Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNano – CNPEM) para realizar tratamentos termomecânicos com ensaios de compressão nas mesmas temperaturas de 1050° e 700°C, com taxa de deformação igual a 10^{-1} s^{-1} até uma deformação de 0,5. Assim, foram construídas amostras com 4 condições iniciais distintas. A primeira consistiu apenas no tratamento de homogeneização em 1050°C por 30 minutos; a segunda foi submetida ao tratamento termomecânico em 1050°C após o tratamento de homogeneização; a terceira recebeu um tratamento térmico de solubilização à 700°C após sua homogeneização em 1050°C; e por último, a quarta amostra recebeu um tratamento termomecânico à 700°C após homogeneização em 1050°C. A Figura 14 ilustra o procedimento adotado e a Tabela 3 resume as 4 condições obtidas.

Figura 14: Representação do procedimento adotado para confecção das condições iniciais



Fonte: do próprio autor

Tabela 3: Resumo das condições iniciais confeccionadas

Condição	Homogeneização	Taxa de Deformação	Deformação	Tratamento Térmico/ Termomecânico
1	1050°C	-	-	-
2	1050°C	10^{-1} s^{-1}	0,5	1050°C
3	1050°C	-	-	700°C
4	1050°C	10^{-1} s^{-1}	0,5	700°C

Fonte: do próprio autor

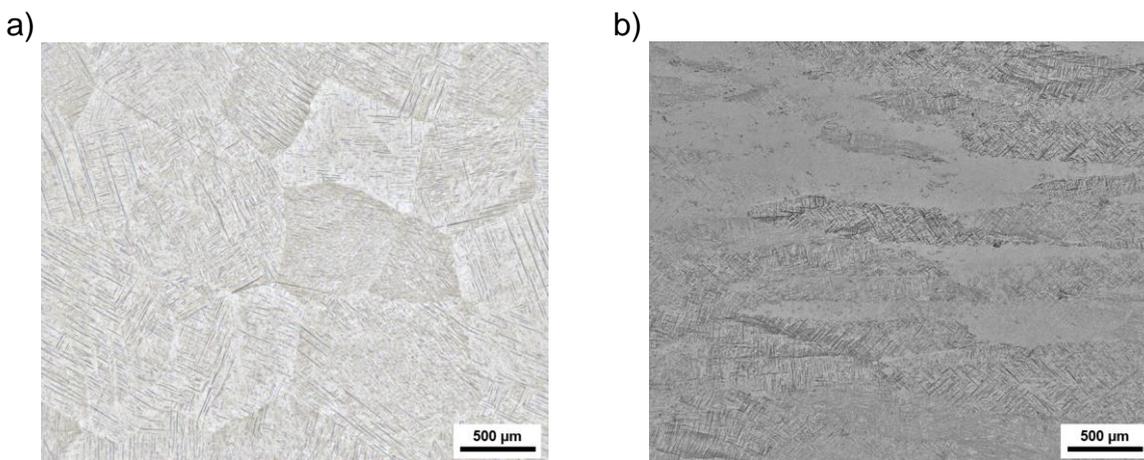
Amostras de 3×4×6 mm foram usinadas das peças previamente tratadas ou deformadas via eletroerosão. Nas condições deformadas, as amostras foram usinadas com seu comprimento paralelo à direção de compressão.

4.3. Microscopia ótica

As análises por microscopia foram realizadas nas amostras iniciais com o intuito de se observar o impacto dos tratamentos e deformações na microestrutura da liga. Para isso, foram observadas em um microscópio ótico Zeiss Axio Scope.A1. A

Figura 15 ilustra as imagens obtidas. Apenas ressaltando, a condição 1 corresponde a amostra apenas homogeneizada à 1050°C; a condição 2 recebeu posterior tratamento termomecânico à 1050°C; as condições 3 e 4 não tiveram suas microscopias ilustradas pois, nesse nível de resolução, elas se apresentaram praticamente iguais as microscopias das condições 1 e 2, respectivamente. As amostras foram inicialmente preparadas por lixamento manual em lixas de graduação #320, e #600 e #1200; em seguida foram polidas em um equipamento de polir EcoMet 250, primeiramente por uma suspensão de 3- μm feita de diamante, e por último uma solução de 90 vol% 0.04- μm OP-U e 10 vol% de H_2O_2 . Para revelação da microestrutura, o material foi atacado com o reagente Kroll (100 mL água + 3 mL HF + 6 mL HNO_3).

Figura 15: a) microscopia ótica da condição 1; b) microscopia ótica da condição 2



Fonte: do próprio autor

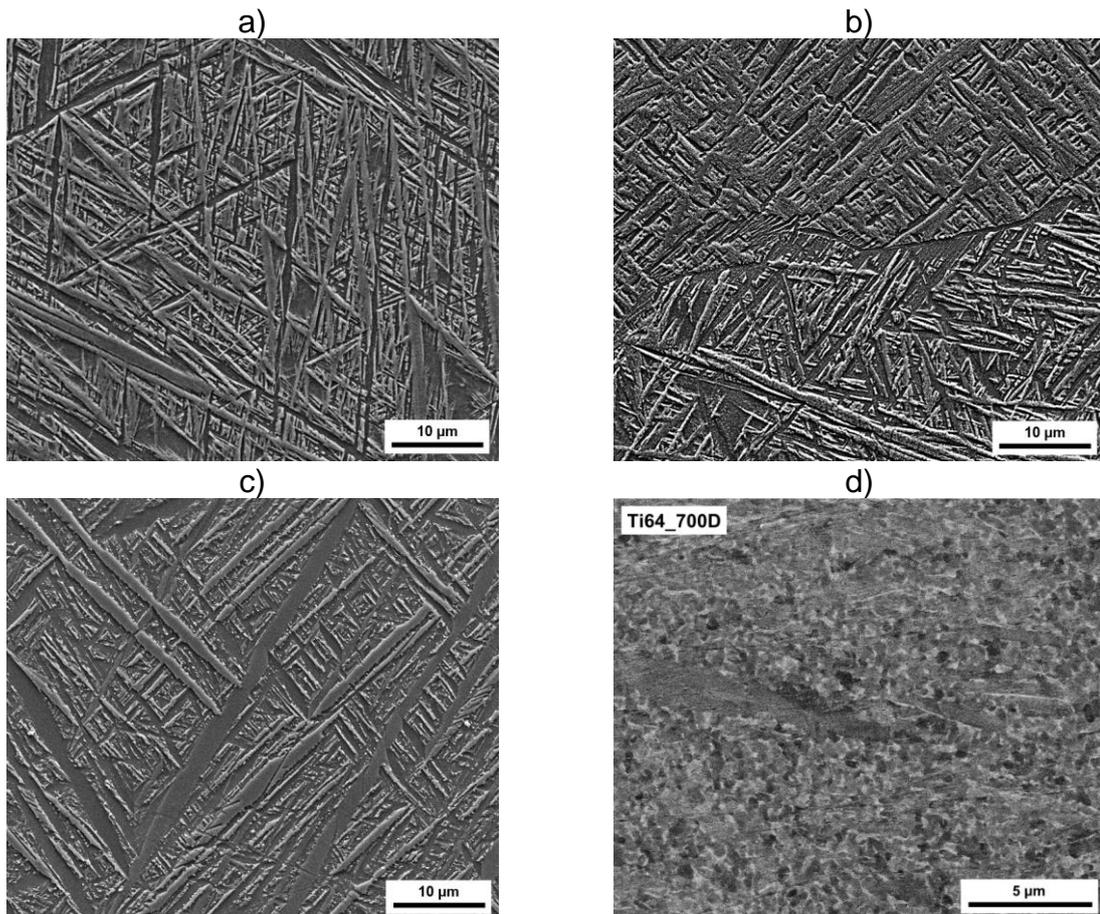
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas produzidas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Inspect F50 equipado com canhão de emissão de campo em modo de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE). A preparação das amostras para microscopia foi a mesma utilizada para as análises por microscopia óptica. A Figura 16 ilustra e resume as imagens obtidas para cada amostra, utilizando SE para as figuras 16 a), b) e c), e BSE para a figura 14 d), visando melhorar a visualização da fase β .

4.5. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

As diferentes condições iniciais (ou seja, antes do envelhecimento) foram analisadas pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (Electron Backscatter Diffraction, EBSD), para avaliar tamanho, morfologia, orientação cristalográfica dos grãos e a microtextura induzida pela deformação. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Quanta 650 equipado com um canhão de emissão de campo, presente no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. As varreduras foram realizadas com passos variando de 80 nm a 250 nm, dependendo da resolução necessária. Os dados foram processados utilizando-se o software Channel 5 da Oxford.

Figura 16: Imagens da análise por MEV. a) condição 1 pela técnica SE; b) condição 2 pela técnica SE; c) condição 3 pela técnica SE; d) condição 4 pela técnica EBSD



Fonte: do próprio autor

4.6. Caracterização por raios-x in situ utilizando radiação sincrotron

A caracterização in situ ocorreu durante o envelhecimento via radiação sincrotron das 4 diferentes condições iniciais em 400°C durante 8h. Os ensaios foram feitos na estação experimental XTMS (acrônimo de *X-Ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation*, ou Simulação Termo-Mecânica e Espelhamento de Raios-X) da linha XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNLS – CNPEM). O feixe de energia utilizado foi de 12keV, com comprimento de onda 1.0332Å e detector localizado à 325mm de distância da amostra. Um detector de alta resolução Rayonix SX165 com 39x39 µm² pixels de resolução foi utilizado para registrar secções dos anéis de Debye-Scherrer durante 60 segundos de exposição. O tratamento *in situ* foi realizado em um simulador termomecânico adaptado Gleeble® 3S50, sob nível de vácuo de 10⁻³torr. Durante o experimento, o detector foi mantido fixado em 2Θ = 30°, permitindo o registro de um raio de 2Θ de 15° a 45°. A área da amostra de 4x6 mm foi irradiada com a radiação.

Assim foi possível a análise da formação dos precipitados na liga. Os dados foram tratados com o software Dracon, desenvolvido pela própria equipe da estação experimental, e analisados por meio dos softwares MAUD (MAUD, disponível em <http://maud.radiographema.eu>) e PeakFit para a obtenção de informações quantitativas sobre largura e área de picos (McCusker et al, 1999; Wenk et al, 2014).

4.7. Medidas de microdureza

Por fim, os ensaios de microdureza Vickers foram feitos em um equipamento de medição de microdureza Leica VMHT-MOT com 200g de carga. Dez medidas aleatórias de microdureza foram coletadas de cada amostra, antes e após o tratamento de envelhecimento, com o objetivo de avaliar de forma simplificada a influência do tratamento nas propriedades mecânicas do material.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para efeito de melhor entendimento, a seção 5 do trabalho, referente aos resultados e discussão, será dividida em pré envelhecimento, envelhecimento (in situ) e pós envelhecimento (microdureza).

5.1. Pré envelhecimento

Como visto na seção 4, as amostras das condições 1, 2, 3 e 4 foram avaliadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura antes de serem levadas ao tratamento de envelhecimento. As condições de deformação das amostras 2 e 4 foram de compressão correspondendo ao eixo vertical das imagens.

No que diz respeito a microscopia das condições 1 e 3 (sem deformação), a microestrutura observada é formada por grãos de fase β grosseiros e equiaxiais, com tamanhos da ordem de 500um, vistos no microscópio ótico; e fase α de morfologia refinada para a condição 1, representada pela precipitação de martensita, e morfologia de martensita lamelar para a condição 3, observáveis pelo MEV. A morfologia refinada para a condição 1 deve-se principalmente à taxa de resfriamento mais acentuada.

Para a condição 2, observa-se pela microscopia ótica grãos grosseiros de fase β que agora estão alongados na direção perpendicular a tensão de compressão, com fase α precipitada em forma de martensita refinada muito semelhante a condição 1.

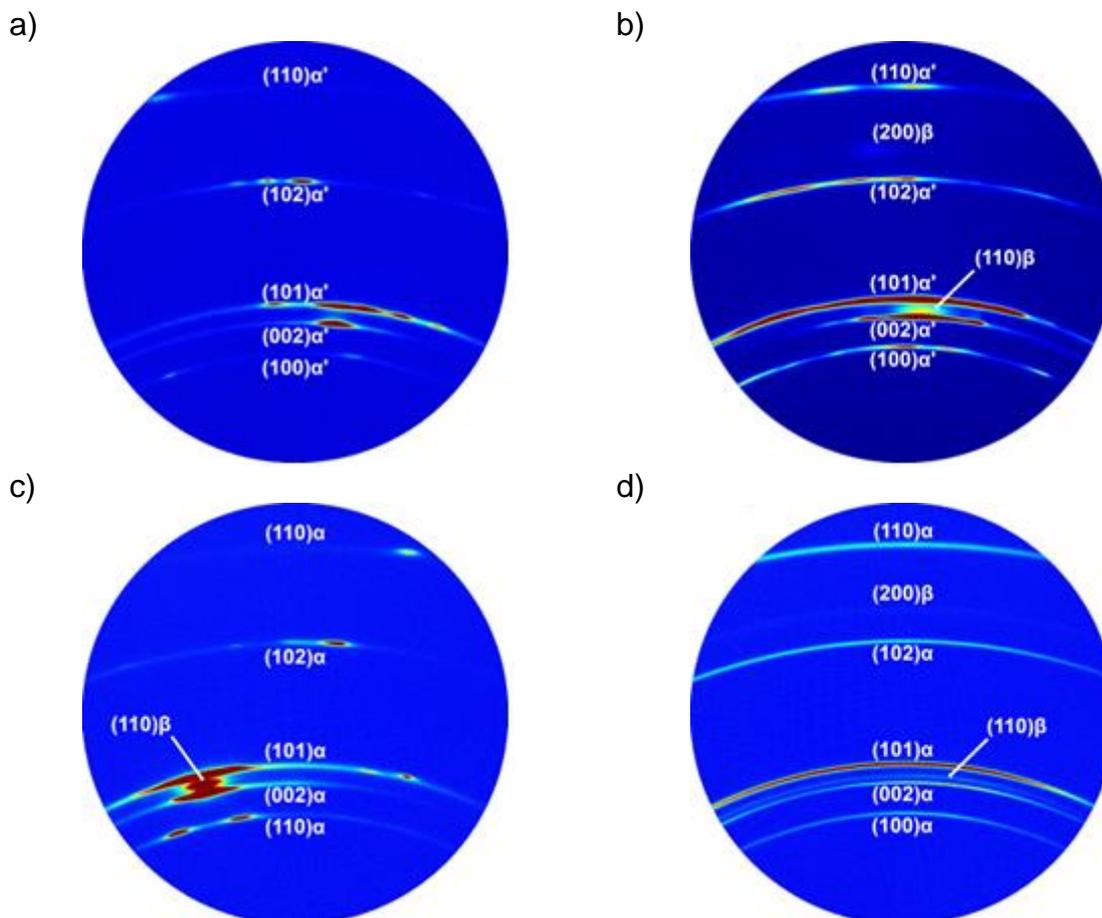
Por último, a condição 4 também apresenta grãos grosseiros de fase β alongados na direção perpendicular a tensão de compressão, porém, pela técnica BSE, observa-se a fase α precipitada em uma morfologia quase completamente globular, com leves traços de morfologia lamelar (que foi observada na condição 3), o que nos leva a concluir que a deformação à 700°C sofrida pela amostra 4 altera a morfologia tanto da fase β quanto da fase α , que agora não se encontra mais refinada.

5.1.1. Anéis de Debye-Scherrer

Ainda antes do aquecimento de 400°C para o tratamento de envelhecimento, foram coletadas as imagens dos anéis de Debye-Scherrer para cada amostra, em temperatura ambiente. Através dessas imagens é possível analisar a indicação das fases e analisar qualitativamente se está ou não havendo um refinamento da granulometria presente. A Figura 17 ilustra os dados obtidos para cada condição.

Quando comparamos as imagens 17 a) e d), por exemplo, vemos que os anéis da fase α encontram-se mais definidos para d), indicando refinamento dos grãos da fase α .

Figura 17: Ilustração dos anéis de Debye-Scherrer à temperatura ambiente. a) condição 1; b) condição 2; c) condição 3; d) condição 4



Fonte: do próprio autor

5.2. Envelhecimento in situ

Os dados tratados pelo software Dracon durante as 8 horas de envelhecimento das 4 amostras em 400°C foram fornecidos. Com o auxílio do software Origin, foram plotados os difratogramas correspondentes ao ensaio ao longo do tempo, para cada amostra. O foco no tratamento dos dados foi dado no intervalo de ângulo 2θ de 22.5° à 28.0°, pois corresponde ao range de difrações onde a fase α apresenta maior intensidade. Posteriormente, esses dados foram analisados com relação aos seus parâmetros de área e largura pelo PeakFit, e a fração das fases presentes e os parâmetros de rede foram analisados por meio do refinamento Rietveld através do MAUD.

5.2.1. Evolução dos difratogramas

Para melhor visibilidade dos difratogramas gerados, as imagens desses gráficos plotadas no Origin encontra-se ao final deste trabalho, nos Apêndices A a D, sendo o Apêndice A para a condição 1, e assim sucessivamente.

Visualmente é difícil de identificar mudanças drásticas no desenvolvimento dos picos ao longo do tempo. Com a ajuda do software foi possível identificar alguns pequenos picos referentes a fase do intermetálico α_2 , como as direções de reflexões $(002)\alpha_2$, $(202)\alpha_2$, $(201)\alpha_2$ e $(200)\alpha_2$.

No Apêndice A pode ser observado um leve desenvolvimento de $(002)\alpha_2$ no decorrer do envelhecimento, porém ele se encontra sobreposto pelo pico (101) de difração da martensita α' . No Apêndice B, as difrações da fase α_2 nas direções (002) , (201) e (202) se confundem com os picos de difração $(002)\alpha'$, $(101)\alpha'$, $(110)\beta$ principalmente. Para o Apêndice C, também podemos identificar uma leve tendência de precipitação, mas os picos dessa fase se confundem e continuam sobrepostos pelas fases α e β . Apenas o Apêndice D apresenta uma maior tendência de precipitação do Ti_3Al nas direções (002) e (202) .

Assim, não ficou evidenciado uma precipitação clara da fase nesses difratogramas, sendo necessária uma análise mais aprofundada por microscopia eletrônica de transmissão para confirmar a teoria. Além disso, essas pequenas oscilações dos picos de baixa intensidade podem ser provenientes da formação de óxido sobre a superfície da amostra durante o tratamento (Fonte: Gautier, Bruneseaux, Teixeira, Appolaire, Geandier, Denis; 2007). Para a subsequente análise, portanto, optou-se por realizar o refinamento Rietveld sem considerar a precipitação do intermetálico.

5.2.2. Gráficos de largura e área dos picos

Os gráficos plotados a partir dos difratogramas encontram-se em anexo ao final desta monografia. O Apêndice E corresponde aos gráficos da condição 1, o Apêndice F aos gráficos da condição 2, e assim sucessivamente.

Para os Apêndices E e F, referentes as 2 condições que foram tratadas termicamente e termomecanicamente à $1050^\circ C$, respectivamente, vemos que as curvas de largura dos picos referentes à difração da fase martensítica α' nas direções

(100), (002) e (101), sofrem uma leve decaída ao longo do ensaio. Estudos já realizados nesse ramo explicam que a diminuição da largura está relacionada com a busca de equilíbrio e homogeneização da martensita α' , que é uma solução sólida supersaturada (Geandier, Gautier, Settefrati, Dehmas, Appolaire, 2012). Durante o envelhecimento, as estruturas martensíticas homogeneízam e acomodam cada vez mais dentro da própria fase, buscando estados de menor energia mais estáveis e, portanto, diminuindo a largura dos picos. A área dos picos, por sua vez, praticamente não sofre alteração, mas são um parâmetro importante para o refinamento Rietveld.

Para o Apêndice G, referente a condição 3, vemos bastante alteração da largura do pico referente a difração β na direção (110). Tal fato deve-se a interferência e sobreposição com a difração $(201)\alpha_2$ ou, como já foi mencionado, formação de óxido na superfície durante o envelhecimento. Assim, por conta dessa variação que possui causa desconhecida, preferimos não inferir justificativas para tal ocorrência. O mesmo pode ser dito para o Anexo H, referente a condição 4.

5.2.3. Refinamento Rietveld

Para melhor visualização dos dados em tabelas, a exposição do refinamento Rietveld será dividida em quatro seções, uma para cada amostra. Porém, para todas elas, seguiu-se o mesmo procedimento de cálculo e usou-se os mesmos dados sobre as informações cristalográficas utilizadas.

O refinamento foi realizado seguindo os seguintes passos: primeiramente, refinamento da intensidade incidente, frações de fase e elaboração do polinômio de acordo com a base de dados utilizada; como segundo passo foram refinados os parâmetros de rede das fases presentes; posteriormente, refinou-se o tamanho de cristalito e microdeformação utilizando o modelo de Popa para a fase alfa e isotrópico para fase beta; por último, introduziu-se textura arbitrária para melhorar ajuste da intensidade (nenhum modelo específico de textura foi utilizado devido à baixa estatística de intensidade dos picos, ou seja, à pequena seção dos anéis de Debye-Scherrer utilizada e à aquisição de dados sem rotação da amostra). Vale ressaltar que, devido à não visualização e confirmação da presença do intermetálico Ti_3Al , as fases consideradas no refinamento foram apenas as fases α e β . Caso deseje entender a fundo o procedimento utilizado, o leitor deve buscar maiores informações nas referências bibliográficas utilizadas na seção 3.5.1. desta monografia.

A ficha catalográfica utilizada foi retirada da base de dados ICSD (acrônimo de Inorganic Crystall Structure Database, ou Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica), fornecida pela Leibniz Institute. As Tabelas 4 e 5 apresentam os dados extraídos para as fases α e β , respectivamente.

Tabela 4: Ficha cristalográfica para a fase α

Fase Alfa	
Ficha ICSD	44872
Grupo espacial (número)	P63/mmc (194)
Posições de Wyckoff	2c
Coordenadas atômicas (x,y,z)	(0,3333, 0,6667, 0,25)

Fonte: Adaptado de ICSD

Tabela 5: Ficha cristalográfica para a fase β

Fase Beta	
Ficha ICSD	653278
Grupo espacial (número)	Im-3m (229)
Posições de Wyckoff	2a
Coordenadas atômicas (x,y,z)	(0, 0, 0)

Fonte: Adaptado de ICSD

5.2.3.1. Condição 1

Para a condição 1, que foi submetida apenas ao tratamento térmico de homogeneização a 1050°C foi observada apenas a composição de fase α durante todo o envelhecimento. Ou seja, não houve precipitação de fase β durante as 8 horas de tratamento isotérmico. Tal fato pode ser explicado devido à baixa temperatura de ensaio, insuficiente para a precipitação e estabilização da fase β . Além disso, a taxa de resfriamento dessa condição é a mais elevada, e espera-se que sua dureza final também o seja. A Tabela 6 ilustra os valores obtidos, onde $f_v \alpha$ refere-se à fração de alfa presente, $f_v \beta$ a fase beta, e R_{wp} corresponde ao resíduo calculado, representando a diferença entre as curvas experimentais e calculadas. Um resíduo inferior à 10% é considerado aceitável.

Tabela 6: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 1

Tempo (h)	$f_v \alpha$	$f_v \beta$	Rwp
0	1.00	-	8.60
1	1.00	-	8.55
2	1.00	-	8.72
3	1.00	-	8.67
4	1.00	-	8.67
5	1.00	-	8.18
6	1.00	-	7.46
7	1.00	-	6.97
8	1.00	-	6.58

Fonte: do próprio autor

5.2.3.2. Condição 2

Para a condição 2, que foi submetida ao tratamento térmico e em sequência ao termomecânico de 1050°C foi observada um pouco de fase β apenas no início do envelhecimento. Ou seja, também não houve precipitação de fase β durante as 8 horas de tratamento isotérmico, bem como ela foi decomposta em fase α durante o envelhecimento. Tal fato pode ser explicado também devido à baixa temperatura de ensaio, insuficiente para a precipitação e estabilização da fase β . A Tabela 7 ilustra os valores obtidos, onde $f_v \alpha$ refere-se à fração de alfa presente, e $f_v \beta$ à fase beta, e Rwp corresponde ao resíduo calculado.

Tabela 7: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 2

Tempo (h)	$f_v \alpha$	$f_v \beta$	Rwp
0	0.98	0.02	8.14
1	1.00	-	8.97
2	1.00	-	8.85
3	1.00	-	8.79
4	1.00	-	8.75
5	1.00	-	8.76
6	1.00	-	8.62
7	1.00	-	8.62
8	1.00	-	8.54

Fonte: do próprio autor

5.2.3.3. Condição 3

A condição 3, após a homogeneização em 1050°C e tratamento térmico em 700°C, mostra maiores frações da fase β ao início do envelhecimento. Entretanto, a lógica durante o ensaio se mantém a mesma das condições anteriores, refletindo decomposição da fase β e precipitação de fase α . A Tabela 8 ilustra os valores obtidos, onde $f_v \alpha$ refere-se à fração de alfa presente, e $f_v \beta$ à fase beta, e Rwp corresponde ao resíduo calculado.

Tabela 8: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 3

Tempo (h)	$f_v \alpha$	$f_v \beta$	Rwp
0	0.975	0.025	7.899
1	0.975	0.025	6.586
2	0.976	0.024	6.130
3	0.976	0.024	5.581
4	0.977	0.023	5.376
5	0.977	0.023	5.256
6	0.978	0.022	5.039
7	0.978	0.022	5.043
8	0.978	0.022	5.075

Fonte: do próprio autor

5.2.3.4. Condição 4

A condição 4, após a homogeneização em 1050°C e tratamento termomecânico em 700°C é exceção as outras três amostras. Apresenta maiores frações da fase β ao início do envelhecimento, e a fase é precipitada durante o tratamento, o que não era esperado. A Tabela 9 ilustra os valores obtidos, onde $f_v \alpha$ refere-se à fração de alfa presente, e $f_v \beta$ à fase beta, e Rwp corresponde ao resíduo calculado.

Entretanto, ao plotar o difratograma da condição 4, sobrepondo o gráfico calculado e o experimental, e analisando o erro na região de 2θ entre 26° e 27° (compreendendo o pico de fase beta), vemos que o valor de Rwp oscila muito, apesar de o valor máximo de 8,72 ser considerado suficiente. Além disso, outro fator de interferência pode ser devido a precipitação de α_2 ou a formação de óxidos na superfície. As medidas de microdureza que virão a seguir indicam aumento na dureza, o que é incompatível com o aumento de fase β . A Figura 18 ilustra o gráfico que mostra

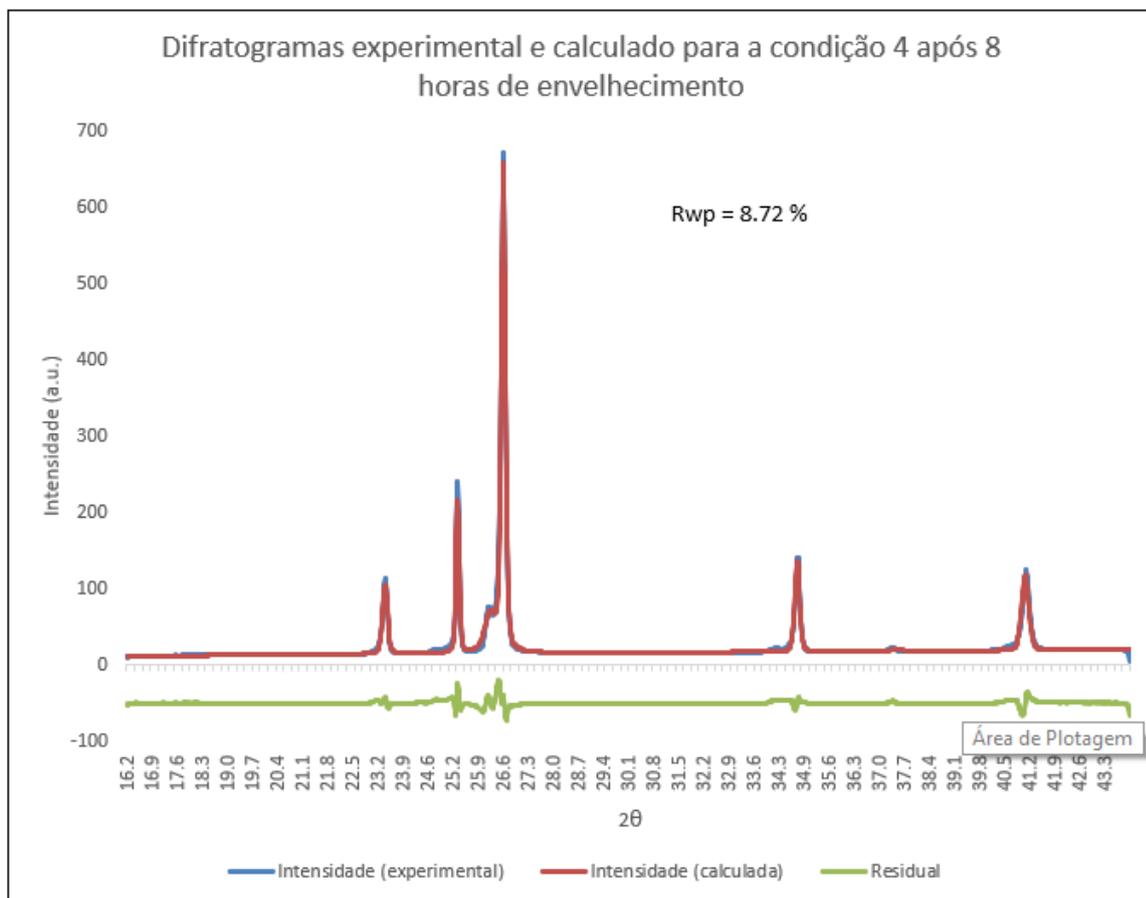
a sobreposição dos difratogramas e o resíduo para a amostra 4 após 8 horas de envelhecimento. Note a variação da curva residual no intervalo mencionado.

Tabela 9: Fração das fases durante o envelhecimento da condição 4

Tempo (h)	$f_v \alpha$	$f_v \beta$	Rwp
0	0.972	0.028	7.121
1	0.970	0.030	7.275
2	0.968	0.032	7.779
3	0.968	0.032	8.382
4	0.967	0.033	8.743
5	0.966	0.034	8.353
6	0.965	0.035	8.808
7	0.965	0.035	8.568
8	0.965	0.035	8.725

Fonte: do próprio autor

Figura 18: Sobreposição dos difratogramas experimental e calculado por refinamento para a condição 4. Nota-se uma oscilação do residual na região destacada



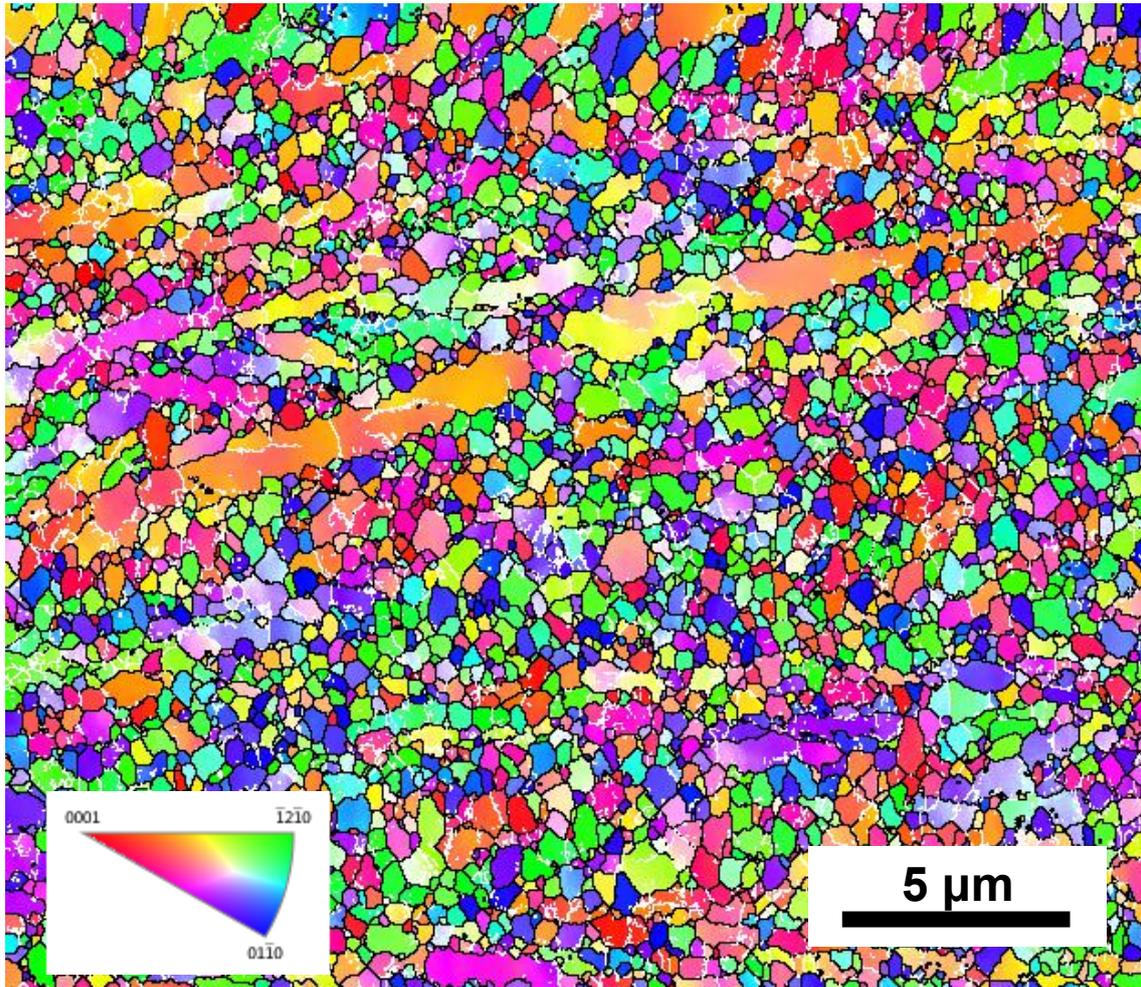
Fonte: do próprio autor

5.3. Medidas de microdureza

Os dados de microdureza Vickers servem para complementar a análise quantitativa realizada anteriormente. Nota-se que, quanto maior o percentual de fase α , maior a dureza, e quanto mais essa fase precipitar durante o envelhecimento, conseqüentemente maior será o endurecimento da liga. Como dito anteriormente, esperava-se que a condição 1 apresentasse a maior dureza devido a sua fração de fase α . Com isso, fica evidente que o tratamento térmico de envelhecimento na liga Ti64 em 400°C favorece a precipitação da fase α e leva ao endurecimento da liga. O pequeno aumento de dureza deve-se ao baixo tempo de exposição das amostras ao tratamento.

Entretanto, é importante observar que a condição que apresentou o aumento de dureza mais expressivo foi também a condição onde a fração da fase beta se elevou, o que é contraditório. Uma possível e plausível explicação para o comportamento da liga nesta condição seria a precipitação da fase Ti_3Al . De acordo com a literatura, a precipitação da fase é facilitada a partir da fase alfa com morfologia globular, se comparada com a mesma apresentando-se na forma acicular ou lamelar (Pederson, 2002). Porém, a formação desta fase precisaria ser confirmada por meio de microscopia eletrônica de transmissão. Outra explicação, porém, mais complexa e que também precisa ser avaliada, poderia ser a conversão fase alfa lamelar residual em uma fase alfa extremamente refinada ao longo do tratamento. Na figura de polo inversa obtida por EBSD da condição 4 pré-envelhecimento, mostrada na Figura 19, é possível observar uma grande lamela da fase alfa, a qual possui desorientações internas de baixo ângulo, indicadas pelas linhas brancas, que denotam contornos de baixo ângulo (inferior a 12°). Esta hipótese pode ser reforçada pelo aumento da fase beta, uma vez que esta se apresenta na forma intergranular, e a quebra das lamelas grosseiras em uma fase refinada poderia ocasionar a precipitação da fase beta entre os novos grãos. Porém, esta hipótese também precisa ser avaliada por meio de microscopia eletrônica de transmissão da amostra envelhecida.

Figura 19: Figura de polo inverso da condição 4 antes do envelhecimento



Fonte: do próprio autor

Tabela 10: Tabela de microdureza média das amostras antes e depois do envelhecimento

Amostra	1	2	3	4
Dureza antes do envelhecimento (HV)	387	384	384	378
Dureza após o envelhecimento (HV)	398	392	396	392
Percentual de aumento (%)	2.8	2.1	3.1	3.7

Fonte: do próprio autor

6. CONCLUSÕES

A cinética de transformações de fase da liga de titânio Ti-6Al-4V foi avaliada e, com relação as fases α e β , confirmou-se o que foi exposto na revisão bibliográfica. O resfriamento da liga a partir do campo β favorece a precipitação da fase α em decomposição da fase β , e o tratamento de envelhecimento leva ao aumento de dureza da liga. A respeito do intermetálico Ti_3Al , não foi possível confirmar sua precipitação por intermédio desses ensaios. Como trata-se de uma fase nanométrica, sugere-se que para complementar esta análise seja realizado um ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), eliminando assim o empasse entre sua precipitação ou a oxidação da superfície durante o ensaio, como foi mencionado nas seções 5.2.2. e 5.2.3.4.

Com exceção da condição 4, verificamos pelo método do refinamento Rietveld que não houve precipitação de fase β durante o envelhecimento. Isso deve-se a baixa temperatura do tratamento, muito distante do campo β . Esperava-se o mesmo resultado para a condição 4, mas isso não foi verificado. Pelo contrário, houve precipitação de β em detrimento de α , o que é incompatível com os dados obtidos no ensaio de microdureza. Além disso, a amostra 4 apresenta o maior aumento de dureza, tanto em módulo quanto em percentual. Caso seja confirmada a precipitação do intermetálico, entende-se, portanto, que sua precipitação pode ser favorecida pela morfologia globular da fase α , exposta na Figura 16d).

Outro ponto importante a se destacar é a correlação que pode ser feita entre a análise por difratogramas via PeakFit e por refinamento Rietveld. São análises complementares, sendo que uma reflete o resultado da outra, e vice e versa. Entretanto, no desenvolvimento do trabalho, houveram dificuldades em encontrar estudos que fazem essa análise conjunta (a maior delas utiliza expõe apenas o método Rietveld). O PeakFit teve papel importante na elaboração do impasse a respeito da precipitação de α_2 , expondo o que talvez dificilmente fosse observado caso fosse realizada apenas um refinamento numérico dos dados.

Como também era esperado, taxas de resfriamento maiores produzem martensita mais refinada. Isso fica evidente ao comparar as condições 1 e 3, nas quais podemos identificar martensita α' refinada na primeira, e uma morfologia lamelar na segunda.

Além disso, a deformação no campo $\alpha + \beta$ resultou em uma morfologia globular da fase α (Figura 16d), o que não ocorreu na condição 2, onde apenas foi verificada deformação da fase β (Figura 16b), com existência de fase alfa lamelar e α' acicular.

REFERÊNCIAS

JENSEN, W.B. **The Origin of the Term Allotrope**. Journal of Chemical Education, 2006, 83, 838-9

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2003. 442 p.
FROES, F. H. (Ed.). **Titanium. Physical metallurgy, processing and applications**. [S.l.]: ASM International, 2015. 404 p.

LEYENS, C.; PETERS, M. (Eds.). **Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2003. 513 p.

PEDERSON, R. **Microstructure and phase transformation of Ti-6Al-4V**. 58 p. Licentiate thesis – Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå University of Technology, Luleå. 2002.

BOYER, R.; ELSCH, G.; COLLINS, E. W. **Materials properties handbook**. Titanium alloys. [S.l.]: ASM International, 1994. 1176 p.

ELMER, J. et al. **In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V**. Materials Science and Engineering A, v. 391, n. 1-2, p. 104-113, 2005.

WARCHOMICKA, F. et al. **Microstructure tracking of Ti-6Al-4V by in-situ synchrotron diffraction during thermomechanical processing in beta field**. Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, p. 783-788, 2016.

FAN, Z. **The $\beta \rightarrow \omega$ transformation during room temperature aging in rapidly solidified Ti-6Al-4V alloy**. Scripta Metallurgica et Materialia, v. 31, n. 11, p. 1519-1524, 1994.

ABBASI, S.M.; MOMENI, A. **Effect of hot working and post-deformation heat treatment on microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V alloy**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 21, p. 1728-1734, 2011.

AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, 243, 1998, p. 206-211.

GUIMARÃES, R. P. M. **Estudo in-situ da solubilização e do envelhecimento da liga b-metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr usando difração de raio-x com luz síncrotron de alta energia**. 2017. 115f. Dissertação (Mestrado) - Escola de engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

K.-D. LISS, A. BARTELS, A. SCHEREYER, AND H. CLEMENS. **High-Energy X-Rays: A tool for Advanced Bul Investigations in Materials Science and Physics**. vol 35, no 3-4, pp 219-252, 2003.

W. REIMERS, A. R. PYZALLA, A. K. SCHREYER, AND H. CLEMENS, EDS. **Front Matter in Neutrons and Synchrotron Radiation in Engineering Materials Science**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. I-XXIV.

K.-D. LISS. **Thermo-mechanical processing in a synchrotron beam – from simple metals to multiphase alloys and intermetallics**. World J. Eng. vol. 7

K.-D LISS et al. **Directional Atomic Rearrangements During Transformations Between the α and γ phases in Titanium Aluminides**. Ad. Eng. Mater, vol 10, no. 4., pp. 389-392, 2008.

K.-D LISS et al. **Recrystallization and phase transitions in a γ -Ti-Al based alloy as observed by ex situ and in situ high-energy X-ray diffraction**. Acta Mater. vol. 54, no. 14, pp. 3721-3735, 2006.

MAUD: Materials Analysis Using Diffraction, available on <http://maud.radiographema.eu/>.

JACOBS, M H- **Precipitation Hardening. Training in Aluminium Application Technologies (TALAT)**: EAA- European Aluminium Association, 1999.

MAIA, André M. P., **Efeito dos ciclos de solubilização e envelhecimento no comportamento da liga de alumínio 6101**. Porto, 2012.

ASM- Metals Handbook Volume 4: **Heat treating**. In ASM Handbook Committee, 1991. Vol. 4, p. 1861-1960.

MCCUSKER et al. **Rietveld refinement guidelines**. Journal of applied crystallography, vol 32, pp. 36 -50, 1999.

H.-R. WENK et al. **Powder Diffr.** 29 (2014) 220-232.

HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. Oxford University Press, 2001.

Popa, N. C. **The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Cause by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement**. J. Appl Crystallogr., vol.31, no.2, pp.176-180, 1998.

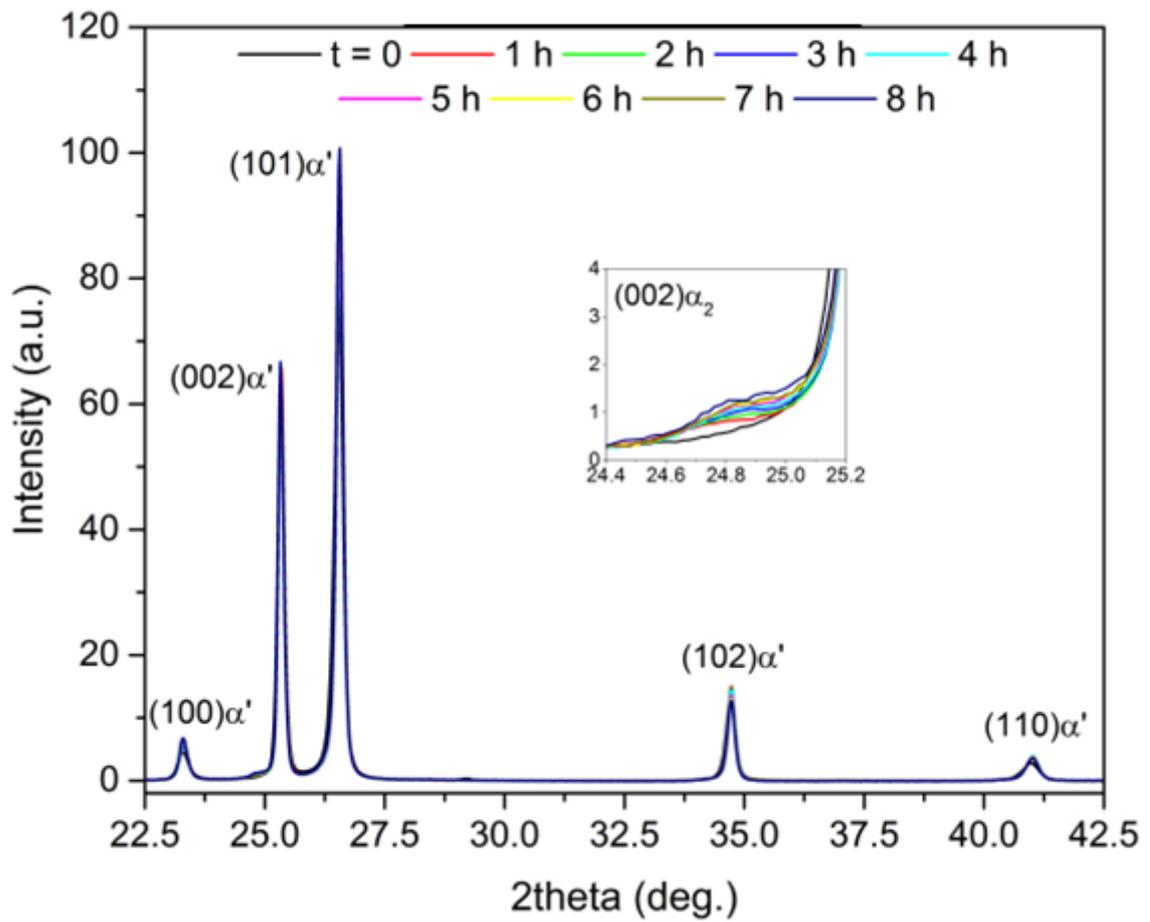
CALLEGARI, B.; MARÇOLA, J. V.; ARISTIZABAL, K.; SOLDERA, F. A.; MÜCKLICH, F.; PINTO, H. C. **Effect of microstructure on Ti₃Al precipitation during ageing of Ti-6Al-4V alloy**. TI2019-ABS-354. 2019.

REED HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. 3rd edition. New York London, Van Nostrand Reinhold. 1994.

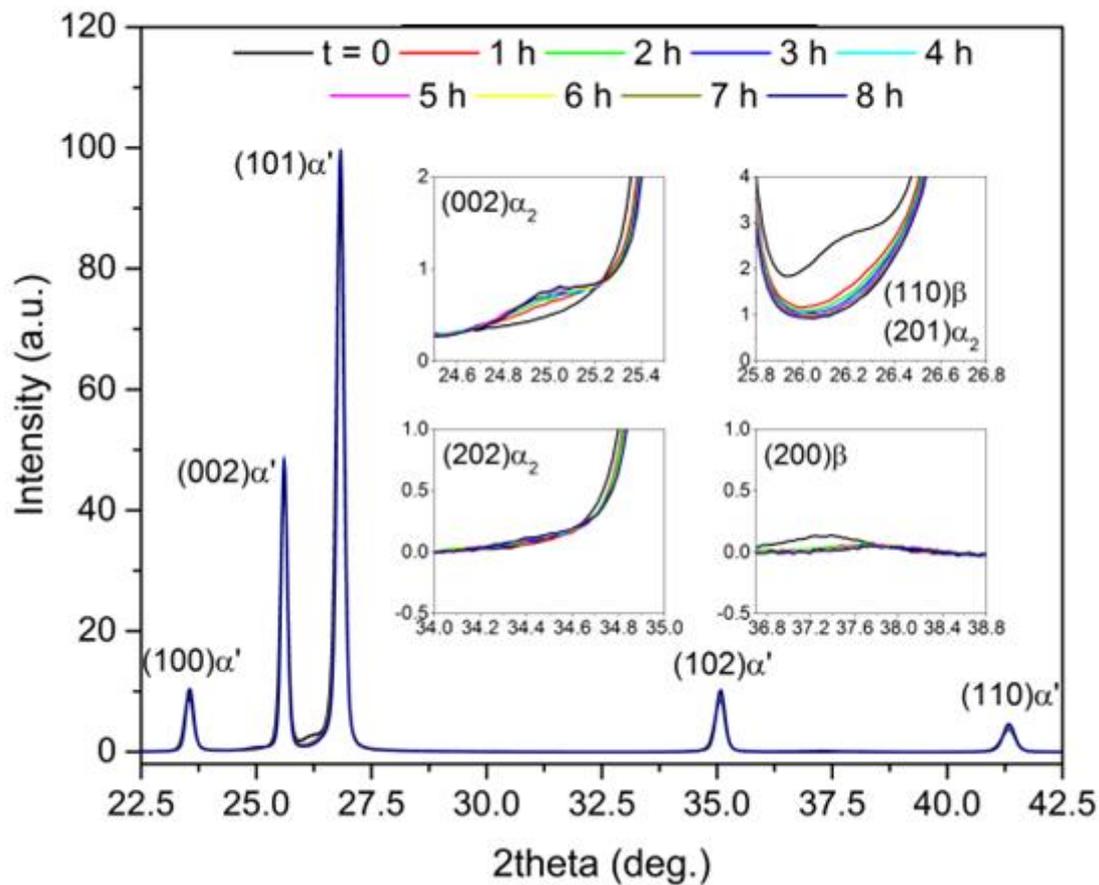
Zambaldi, C.; Raabe,D. **Plastic anisotropy of gamma-TiAl revealed by axisymmetric indentation**. Acta Mater. 58, 3516. 2010

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>

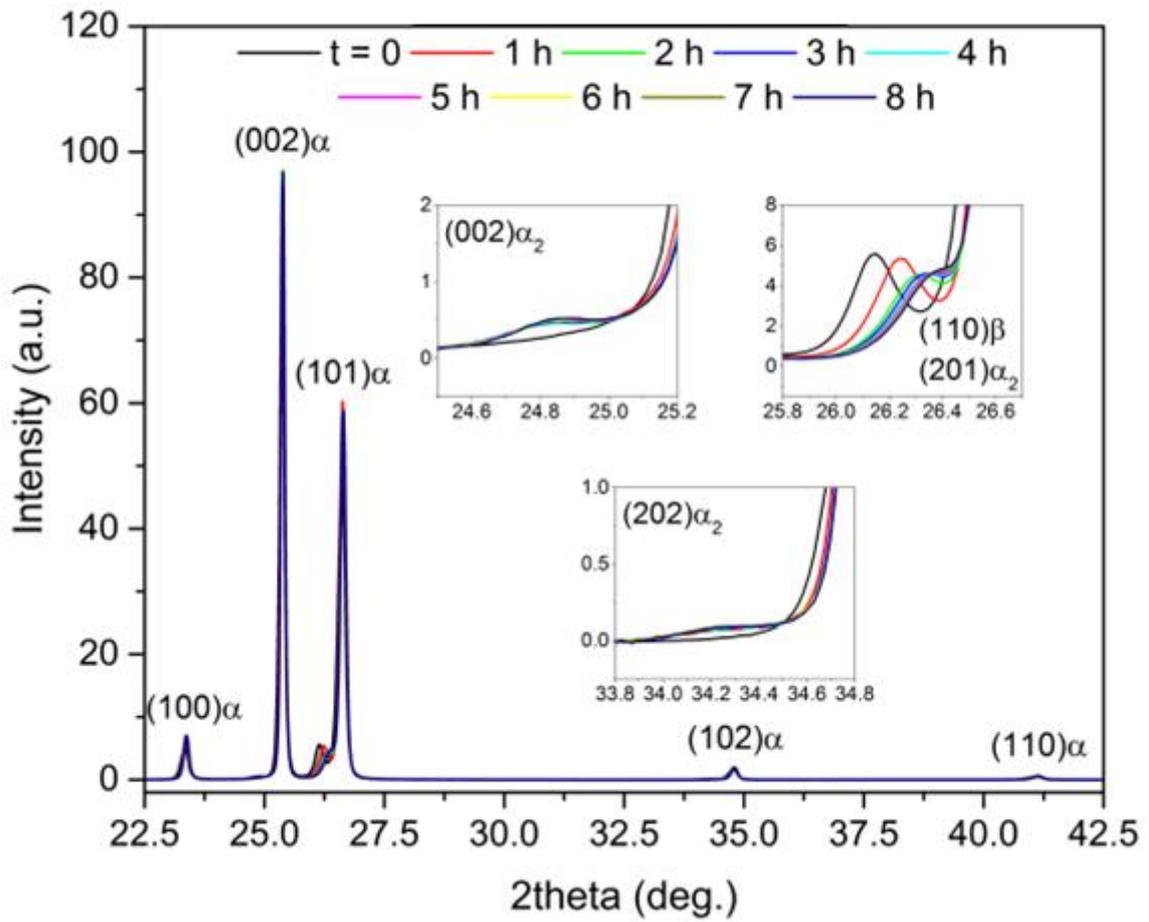
APÊNDICE A – Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 1



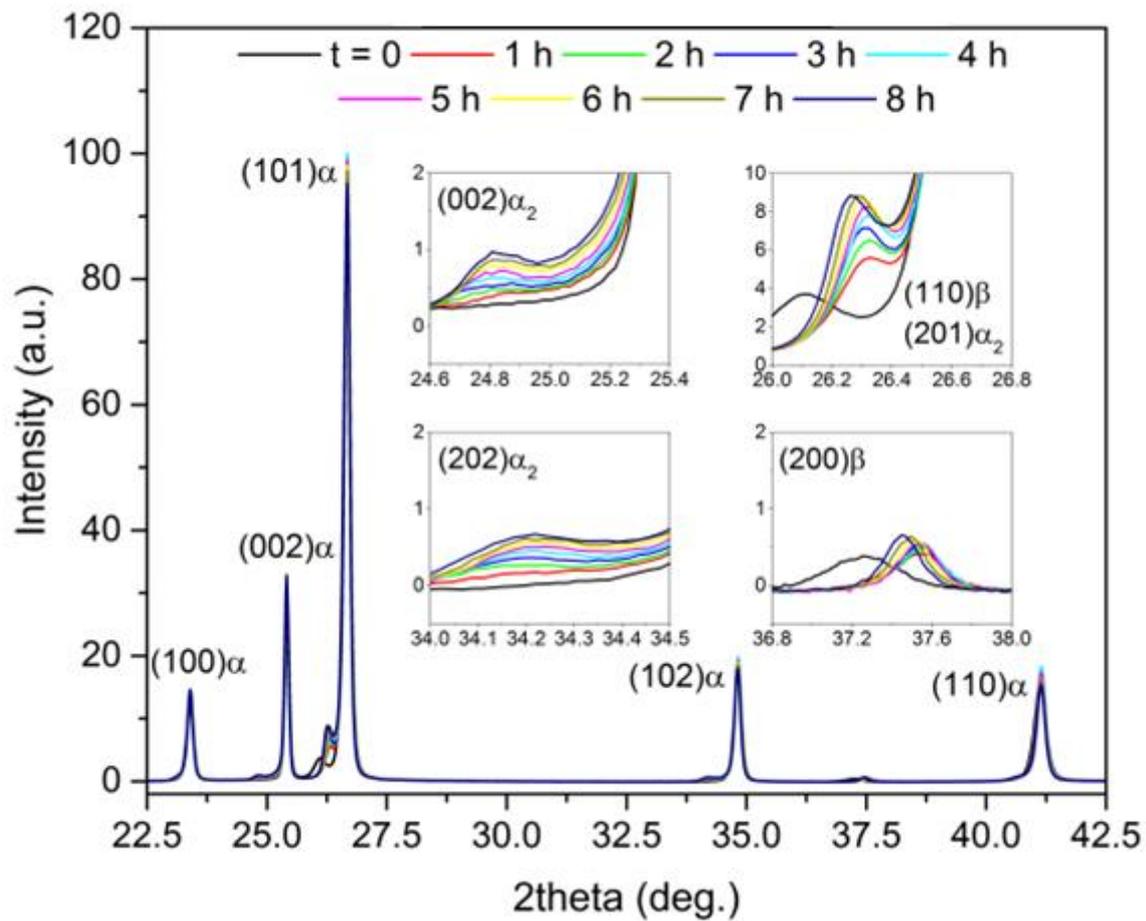
APÊNDICE B – Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 2



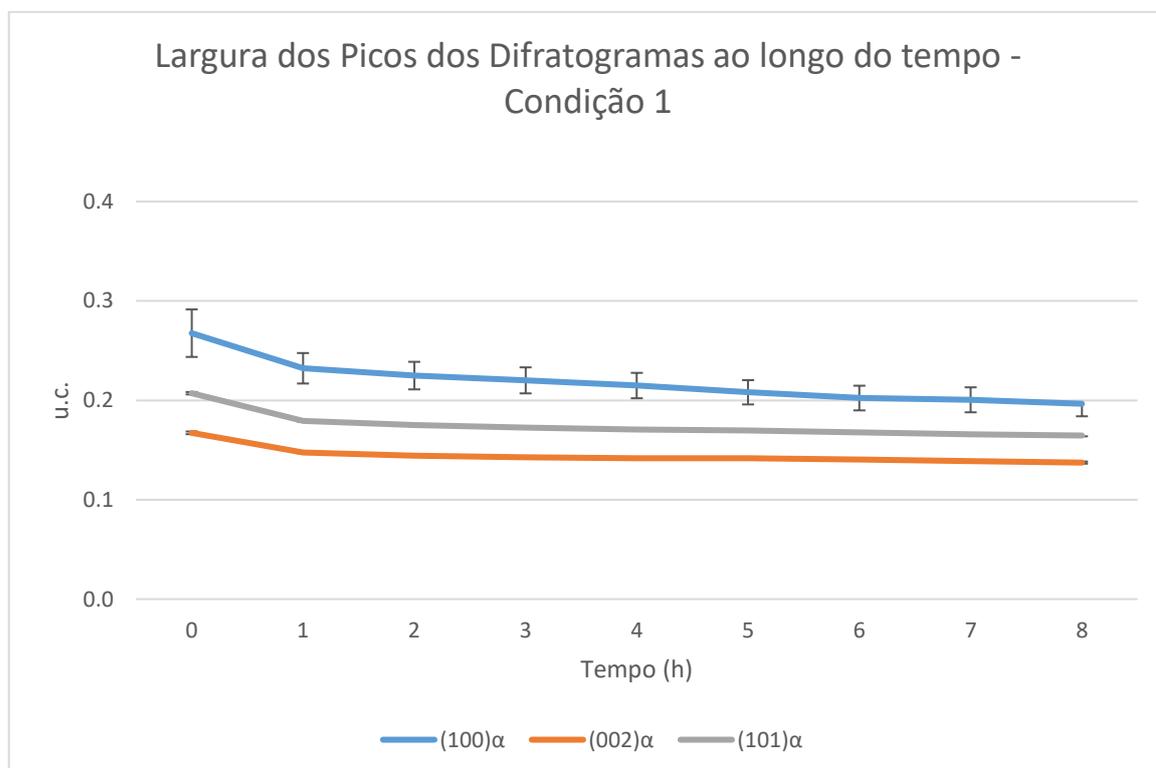
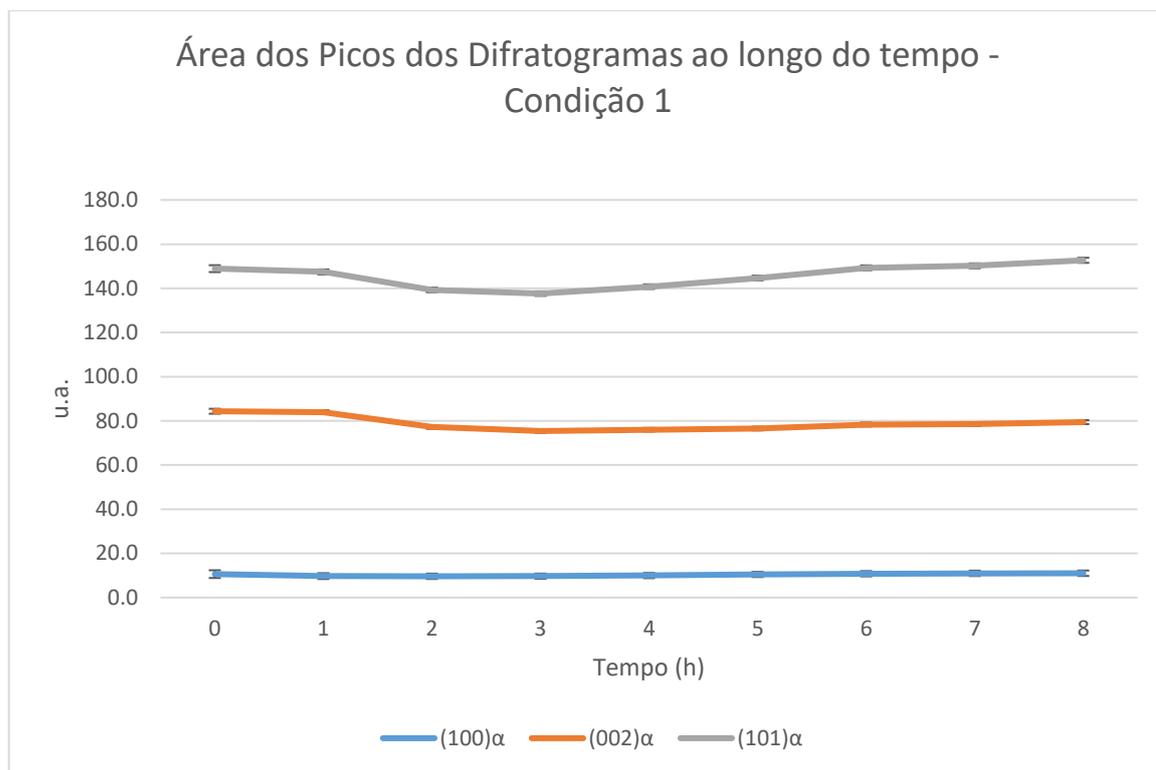
APÊNDICE C - Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 3



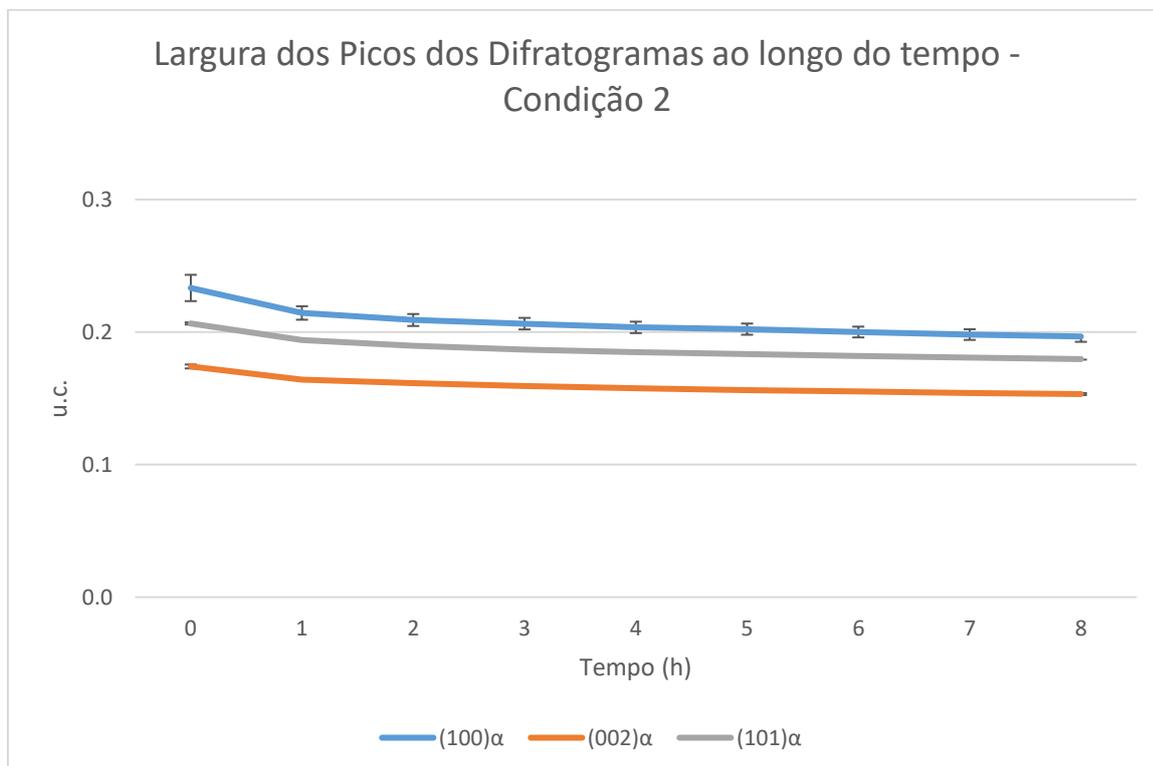
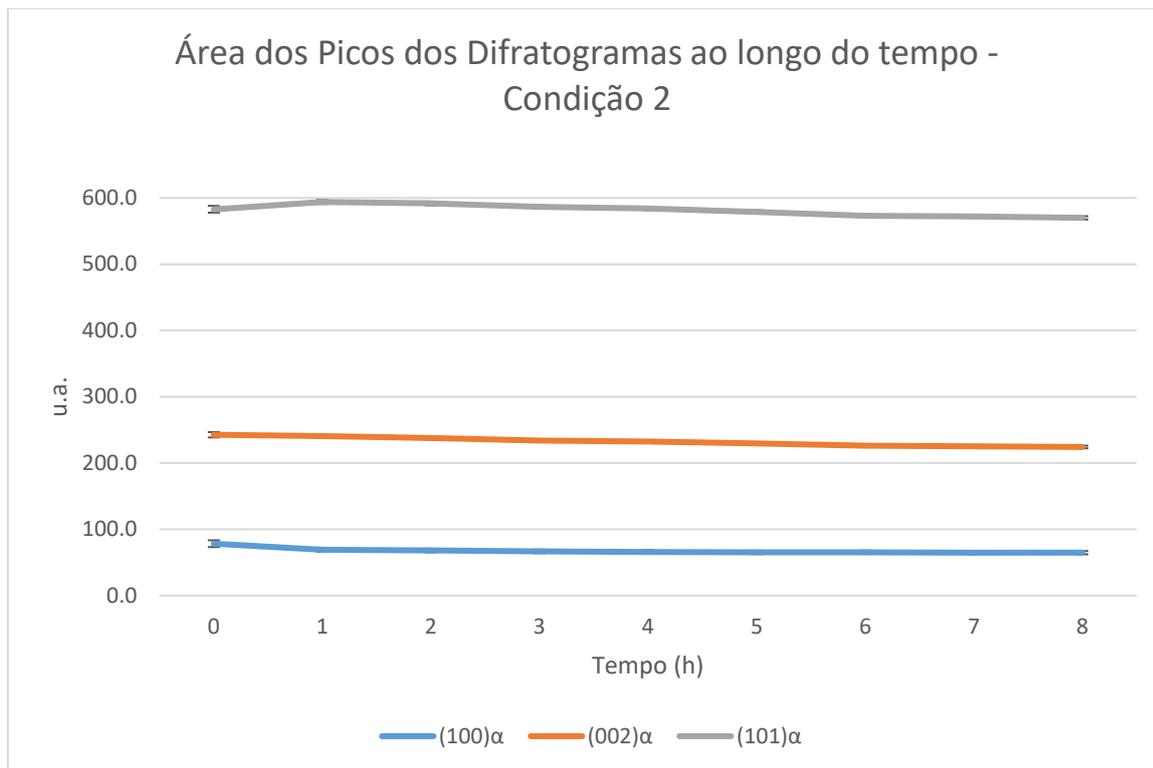
APÊNDICE D – Desenvolvimento dos difratogramas para a condição 4



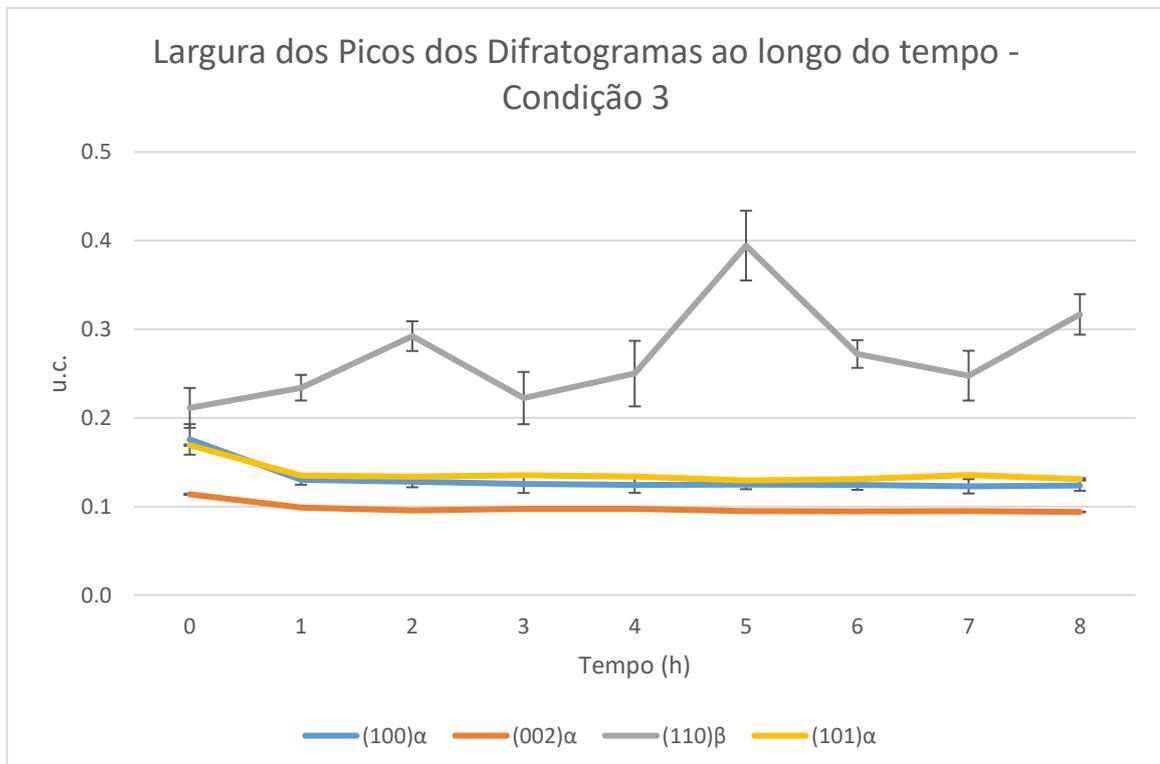
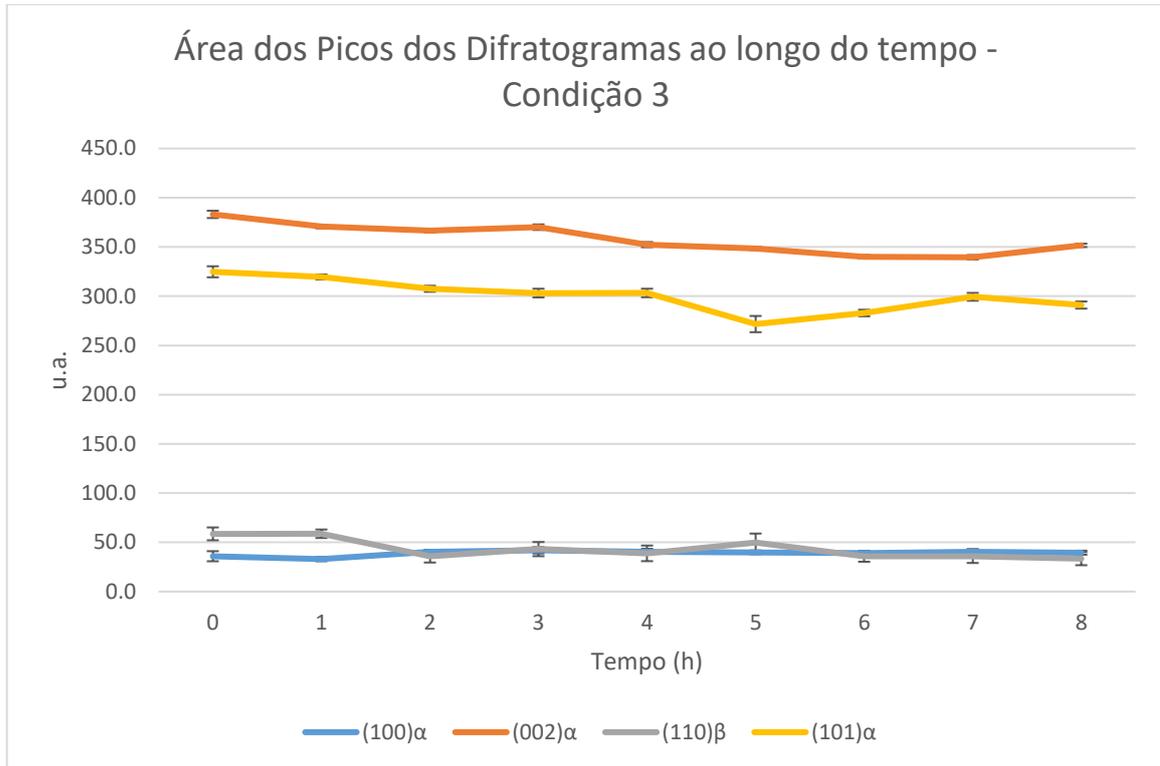
APÊNDICE E – Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 1



APÊNDICE F - Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 2



APÊNDICE G - Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 3



APÊNDICE H - Parâmetros de área e largura dos difratogramas da condição 4

