



RODRIGO JOSÉ CONTIERI

Transformação Eutetóide e Decomposição de Fases Metaestáveis em Ligas Ti-Cu

08/2013

**CAMPINAS
2013**



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

RODRIGO JOSÉ CONTIERI

**Transformação Eutetóide e Decomposição
de Fases Metaestáveis em Ligas Ti-Cu**

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO

Rodrigo José Contieri
..... E ORIENTADA PELO
PROF. DR. *Rubens Caram*

Rubens Caram
.....
ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C767t Contieri, Rodrigo José
 Transformação eutetóide e decomposição de fases
 metaestáveis em ligas Ti-Cu / Rodrigo José Contieri. --
 Campinas, SP: [s.n.], 2013.

 Orientador: Rubens Caram Junior.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Ligas de titânio. 2. Martensita. 3. Metais -
 Tratamento térmico. 4. Transformações martensíticas. I.
 Caram Junior, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual
 de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
 Título.

Título em Inglês: Eutectoid transformation and decomposition of
metastable phases in Ti-Cu alloys

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloy, Martensite, Metals - Thermal
treatment, Martensitic transformations

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Rezende Gomes dos Santos, João Batista Fogagnolo,
Vicente Amigó Borrás, Conrado Ramos Moreira
Afonso

Data da defesa: 28-02-2013

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

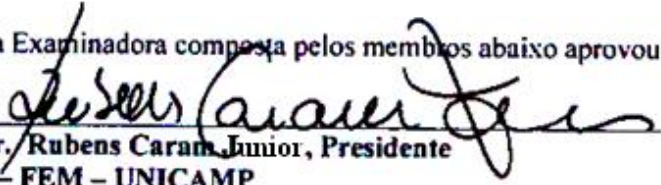
TESE DE DOUTORADO

**Transformação Eutetóide e Decomposição
de Fases Metaestáveis em Ligas Ti-Cu**

Autor: Rodrigo José Contieri

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:


Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
DEMA – FEM – UNICAMP


Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos
DEMA – FEM – UNICAMP


Prof. Dr. João Batista Fogagnolo
DEF – FEM – UNICAMP


Prof. Dr. Vicente Amigó Borrás
Universitat Politècnica De Valencia – UPV


Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
DEMA – UFSCar

Campinas, 28 de fevereiro de 2013.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Wilma e Jair pela dedicação, conselhos, incentivos e por terem me apoiado em todos os caminhos que escolhi percorrer, desde os meus primeiros passos.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Rubens Caram Jr. pela oportunidade, confiança, dedicação, orientação e pelo exemplo de profissionalismo e conduta.

A minha irmã Mariana, avó Benedita, tio Valmir e aos demais familiares pelo incentivo de sempre.

A Rafaela, pelo carinho, apoio, compreensão e paciência nos momentos necessários e mais difíceis.

A meus grandes amigos: Deive, Ibsen, Marcos, Nelson, Pedro, Régis e Rogério pela amizade e justificativas aceitas à minhas ausências.

Aos técnicos e funcionários do DEMA: Rita Jacon, Claudinete Leal, João Polis, Emilcio Cardoso, Eduardo, José Luis Lisboa e Fabio Gatamorta.

Aos antigos e novos colegas de grupo pela convivência diária e em especial aos meus amigos Alex Mattos, Éder Lopez e Paulo Eduardo pelas aventuras e trocas de idéias constantes sobre ciência.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) e a University of the North Texas (UNT), em especial aos professores Dr. Banerjee e Dr. Nag.

A todos os professores da FEM, em especial aos do DEMA pelo conhecimento transmitido e pelo convívio.

A CAPES, FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro e a todos que, de uma forma geral, contribuíram para a realização de mais esta etapa da minha trajetória acadêmica.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos um oceano”

Isaac Newton

Resumo

Ligas do sistema Ti-Cu com composições próximas à eutetóide exibem potencial para aplicações estruturais pois apresentam interessantes propriedades mecânicas, baixa densidade e alta resistência à corrosão. O comportamento mecânico dessas ligas depende diretamente das condições de processamento e tratamentos térmicos aplicados. Em condições de equilíbrio, a microestrutura dessas ligas é formada pela fase α e pelo composto intermetálico Ti_2Cu . Dependendo das condições de processamento, estruturas metaestáveis podem ser formadas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes tratamentos térmicos na microestrutura e nas propriedades mecânicas de ligas Ti-Cu. Inicialmente, amostras com composições hipoeutetóide, eutetóide e hipereutetóide foram resfriadas a partir de altas temperaturas em um dispositivo de ensaio Jominy modificado e por ensaios de “splat colling”. Na sequência, ensaios de envelhecimento aplicados a amostras com microestruturas metaestáveis também foram realizados. A caracterização das amostras envolveu microscopia óptica, eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios-X, tomografia atômica tridimensional e ensaios mecânicos. Os resultados obtidos indicam que altas taxas de resfriamento resultam na formação de microestruturas formadas por martensita α' e pelo composto Ti_2Cu com composições diferentes das de equilíbrio. O módulo de elasticidade não apresentou variação com a taxa de resfriamento. Resultados de envelhecimento sugerem que o máximo valor de dureza Vickers e de resistência mecânica correspondem à perda de coerência entre os precipitados do composto intermetálico Ti_2Cu e a matriz de fase α .

Palavras Chave: Liga de titânio, decomposição eutetóide, martensita, tratamento térmico.

Abstract

Alloys in the Ti-Cu system with compositions close to the eutectoid exhibit potential for structural applications because they present interesting mechanical properties, low density and high corrosion resistance. The mechanical behavior of these alloys depends directly on the processing conditions and heat treatments applied. Under equilibrium conditions, the microstructure of these alloys is formed by the α phase and the Ti_2Cu intermetallic compound. Depending on the processing conditions imposed, metastable structures may be formed. The aim of this study was to evaluate the effect of different heat treatments on the microstructure and mechanical properties of Ti-Cu alloys. Initially, sample of hypoeutectoid, eutectoid and hypereutectoid compositions were cooled from high temperatures by in a modified Jominy test setup and by the "splat cooling technique". Following, aging heat treatments were applied to the samples with metastable microstructures. The sample's characterization included optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, 3-dimensional atomic tomography and mechanical testing. The results suggests that high cooling rates result in the formation of microstructures formed by martensite α' and the Ti_2Cu compound with compositions different from the equilibrium composition. The elastic modulus does not vary with the cooling rate. Aging results suggest that the maximum values of Vickers hardness and mechanical strength correspond to the loss of coherence between the Ti_2Cu intermetallic compound precipitates and the α phase matrix.

Key-words: Ti alloys, eutectoid decomposition, martensite, heat treatment.

Lista de Ilustrações

Figura 2-1. Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio [LEYENS, 2003].	7
Figura 2-2. Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores [LEYENS, 2003].	9
Figura 2-3. Representação esquemática de célula unitária hexagonal compacta da fase α onde, para o titânio puro, $a = 0,295$ nm, $c = 0,468$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/3, 2/3, 1/2)$ [LOPES, 2009].	10
Figura 2-4. Representação esquemática da célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β com $a = 0,328$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$ [LOPES, 2009].	14
Figura 2-5. Diagrama de fases de ligas de titânio com elementos β estabilizadores, mostrando fases estáveis e metaestáveis [NAG, 2008].	15
Figura 2-6. Diagrama de fase exibindo a decomposição eutetóide a partir do campo β . Extensões de fases apresentadas nos seguimentos de linhas (AA', BB' e EE') representam os limites das fases metaestáveis [BANERJJE, 2007].	17
Figura 2-7. Curva de energia livre versus concentração para as fases α , β e γ na temperatura T_1 correspondente ao diagrama apresentado na figura 2-6 [BANERJJE, 2007].	18
Figura 2-8. Diagrama esquemático mostrando a decomposição de fases para ligas de titânio [BANERJJE, 2007].	25
Figura 2-9. Ilustração esquemática da estrutura cristalina hexagonal compacta derivada da distorção da fase mãe cúbica de corpo centrado [BANERJJE, 2007].	27
Figura 2-10. Correspondência entre células unitárias das estruturas cúbica de corpo centrado e hexagonal na transformação: β (CCC) $\rightarrow$ α (HC) [BANERJJE, 2007].	28
Figura 2-11. (a-b) Micrografias obtidas por microscopia ótica mostrando a martensita do tipo massiva no Zr puro e (c) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando ripas de martensita com interface irregular em ligas Zr-0,5%Nb; (d) Micrografias (MET) mostrando ripas com interface reta bem definida. (e-f) imagens de campo claro e escuro mostrando maclas alternadas devido às ripas de martensita em ligas Zr-2,5% Nb [BANERJJE, 2007].	29
Figura 2-12. (a e b) Diagrama esquemático mostrando placas de martensita acicular formadas ao longo de diferentes variantes cristalográficas do plano de hábito [BANERJJE, 2007]; (c) Imagem em alta magnificação obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando estrutura acicular da martensita em uma liga de Ti-5%Cu resfriada em água.	30
Figura 2-13. Diagrama mostrando a evolução da temperatura M_s versus composição para vários sistemas binários Ti-X e Zr-X [BANERJJE, 2007].	31
Figura 2-14. Diagrama de Equilíbrio de Fases dos sistemas Ti-Cu [OKAMOTO, 1994].	33
Figura 3-1. Fluxograma das Etapas desenvolvidas no Procedimento Experimental.	39

Figura 3-2. Forno de fusão a arco: (a) vista frontal e (b) vista do interior do equipamento.	40
Figura 3-3. Rota de processamento para o envelhecimento das ligas de Ti-Cu.....	43
Figura 3-4. Esquema do aparato Experimental para o Tratamento Térmico com Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) posições dos termopares na peça; (b) visualização da montagem experimental e (c) curva típica de aquisição de dados.	44
Figura 3-5. (a) Foto do equipamento de solidificação rápida “Splat-Cooler” (b) Técnica “splat-cooling” (desenho esquemático); (c) câmara e um disco produzido por solidificação rápida.	46
Figura 3-6 Difratorômetro marca Panalytical, modelo X’pert PRO com detector PIXcel ultra rápido.	49
Figura 3-7. (a) Conjunto de medidas empregado na determinação de constantes elásticas em ligas de titânio e (b) sinal obtido durante ensaio. O período entre dois picos refere-se ao tempo de “viagem” através da amostra.	50
Figura 3-8. (a) Modelo de corpo de prova utilizado no ensaio de tração e (b) Corpos de prova após o procedimento de solubilização e resfriamento rápido.....	52
Figura 3-9. Representação gráfica do ciclo de medição considerando o comportamento força-profundidade de penetração e em detalhe, imagem de uma impressão típica do ensaio.	53
Figura 3-10. (a) Visão geral do equipamento de Tomografia Atômica, 3D Atom Probe (LEAP 3000X HR - CAMECA), (b) detalhe da câmara de tomografia e (c) esquema do processo de reconstrução em 3-D.....	55
Figura 4-1. Microestrutura da liga Ti-15% Cu no (a) estado bruto de solidificação obtida em forno a arco voltaico e (b) homogeneizada a 1000 °C por 24 horas em forno resistivo com atmosfera controlada (imagem de MO com luz polarizada).	58
Figura 4-2. Microestrutura da liga Ti-15% Cu (a) após o processo de forjamento rotativo a quente e (b) após tratamento térmico de alívio de tensões (imagem de MO com luz polarizada).	58
Figura 4-3. Difratogramas de raios-X das amostras após os tratamentos térmicos de homogeneização (TTH).....	60
Figura 4-4. Microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu na condição de resfriamento em forno: (a) refere-se à imagem de microscópio ótico e (b-d) de microscopia eletrônica de varredura.....	62
Figura 4-5. Imagens de mapeamento de elementos por raios-X - MEV de região lamelar (figura 4-4d) da liga eutetóide Ti-7% Cu: cor amarela representa o elemento Cu e a vermelha, o Ti.....	63
Figura 4-6. Microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu na condição de resfriamento em forno: (a) imagem de microscopia ótico e (b-f) imagens de microscopia eletrônica de varredura.....	65

Figura 4-7. Microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu na condição de resfriamento em forno: (a) imagem de microscopia ótica e (b-h) imagens de microscopia eletrônica de varredura.	68
Figura 4-8. Imagens de mapeamento de elementos por raios-X - MEV de região lamelar (figura 4-7e) da liga hipereutetóide Ti-15%Cu resfriada em forno: cor amarela representa o elemento Cu e a vermelha, o Ti.	69
Figura 4-9. Difrátogramas de raios-X obtidos para as amostras resfriadas lentamente em forno.	70
Figura 4-10. Microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu na condição de resfriamento em água: (a) imagem de microscopia ótica e (b-d) imagens de microscopia eletrônica de varredura.	72
Figura 4-11. Imagens de campo claro da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu na condição de resfriamento em água obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: (a) placas de martensita intercaladas com produto eutetóide, (b) martensita e (c) perlita. ..	74
Figura 4-12. Microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu na condição de resfriamento em água: (a) imagem de microscopia ótica e (b-d) imagens de microscopia eletrônica de varredura.	76
Figura 4-13. Microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu na condição de resfriamento em água: (a) imagem de microscopia ótica e (b-f) imagens de microscopia eletrônica de varredura.	79
Figura 4-14. Imagens de mapeamento de elementos por raios-X - MEV de região lamelar da liga hipereutetóide Ti-15%Cu resfriada em água: cor verde representa o Ti e a vermelha, o Cu.	79
Figura 4-15. (a) Imagem de campo claro da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu na condição de resfriamento em água obtida por microscopia eletrônica de transmissão e (b) imagem de alta resolução detalhando os produtos de decomposição encontrados Ti_2Cu e $\square$	80
Figura 4-16. Difrátogramas de raios-X obtidos para as amostras resfriadas rapidamente em água.	81
Figura 4-17. Imagens de microscopia ótica da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu obtidas no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado)	84
Figura 4-18. Efeito da taxa de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado) no módulo de elasticidade e na dureza da liga eutetóide Ti-7% Cu: (a) microdureza Vickers e ensaio acústico e (b) nanodureza Berkovich (1 - 6 referem-se às posições J1 - J6 dos termopares, capítulo 3)..	85
Figura 4-19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada à taxa de 160 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	86
Figura 4-20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 160 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	88

Figura 4-21. Resultados de distribuição de elementos obtidos por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 160 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) reconstrução tomográfica e (b) variação de composição entre as regiões rica e pobre em Ti.	90
Figura 4-22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 9 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).....	91
Figura 4-23. Resultados de distribuição de elementos obtidos por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada a uma taxa de 9 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) reconstrução tomográfica e (b) variação de composição entre as regiões rica e pobre em Ti.	93
Figura 4-24. Imagens obtidas por (a-c) microscopia eletrônica de varredura e (d-f) microscopia eletrônica de transmissão da microestrutura liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	94
Figura 4-25. Resultados de distribuição de elementos obtidos por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) reconstrução tomográfica e (b) variação de composição entre as regiões rica e pobre em titânio.	96
Figura 4-26. Difratogramas de raios-X da liga eutetóide Ti-7% Cu obtidos de amostras processadas por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	97
Figura 4-27. Imagens de microscopia óptica da microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu obtida por experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).....	99
Figura 4-28. Módulo de elasticidade e dureza de amostra da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu processada por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) microdureza Vickers e módulo de elasticidade (ensaio acústico) e (b) nanoindentação Berkovich. (1 - 6 refere-se às posições J1 - J6 dos termopares).	101
Figura 4-29. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu resfriada sob taxa de 120 °C/s por meio de experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	102
Figura 4-30. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu resfriada sob taxa de 8 °C/s por meio de experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).....	103
Figura 4-31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s por meio de experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).....	104
Figura 4-32. Difratogramas de raios-X da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu obtidos de amostras processadas por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	105

Figura 4-33. Imagens de microscopia óptica da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu obtida por experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	107
Figura 4-34. Módulo de elasticidade e dureza de amostra da liga hipereutetóide Ti-15% Cu processada por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) microdureza Vickers e módulo de elasticidade (ensaio acústico) e (b) nanoindentação Berkovich. (1 - 6 refere-se às posições J1 - J6 dos termopares).	109
Figura 4-35. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu resfriada sob taxa de 115 °C/s obtida no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	110
Figura 4-36. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu resfriada sob taxa de 8 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	112
Figura 4-37. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	114
Figura 4-38. Difratogramas de raios-X da liga hipereutetóide Ti-15% Cu obtidos no resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).	115
Figura 4-39. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura de ligas Ti- Cu solidificadas rapidamente (splat-cooling): (a e d) - Ti-5%Cu, (b e e) - Ti-7%Cu e (c e f) - Ti-15%Cu.	117
Figura 4-40. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da microestrutura da liga Ti-15%Cu solidificada rapidamente (splat-cooling).	118
Figura 4-41. Difratogramas de raios-X de amostras das ligas Ti-Cu solidificadas rapidamente (splat-cooling).	119
Figura 4-42. Distribuição de elementos obtida por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) da liga hipereutetóide Ti-15% Cu solidificada rapidamente: (a) reconstrução tomográfica e (b e c) variação de composição entre as regiões rica e pobre em Ti.	121
Figura 4-43. Valores de dureza das ligas Ti-Cu solidificadas rapidamente (splat-cooling): azul - microdureza Vickers e vermelho - nanodureza Berkovich.	122
Figura 4-44. (a) Imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga eutetóide Ti-7%Cu na condição de têmpera, mostrando estrutura lamelar resultante de decomposição eutetóide. Imagens da distribuição química dos elementos (b) Ti em azul e (c) Cu em vermelho obtidas no modo varredura do TEM.	123
Figura 4-45. Termograma completo de DSC de amostras da liga Ti-7%Cu resfriadas rapidamente e obtidos pelo aquecimento contínuo com taxas de 10 °C/minuto.	124
Figura 4-46. Difratogramas de raios-X da amostra solubilizada em altas temperaturas, resfriada em água e submetida ao aquecimento sob taxa constante de 10 °C/minuto..	126
Figura 4-47. Evolução da dureza Vickers em função do aumento da temperatura de envelhecimento.	128

Figura 4-48. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga Ti-7,1%Cu após tratamento térmico a (a) 600°C e (b) 700°C, sob taxa aquecimento de 10°C/s.	129
Figura 4-49. Curva tensão versus deformação obtida via ensaio de tração das amostras envelhecidas.....	130
Figura 4-50. Limite de escoamento em função da temperatura final de tratamento térmico.	131
Figura 4-51. Limite de resistência à tração em função da temperatura final de tratamento térmico.	132
Figura 4-52. Alongamento até a fratura em função da temperatura de tratamento térmico.	133
Figura 4-53. Módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico.	134
Figura 4-54. Superfícies de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b-e) micrografia da superfície de fratura.	139
Figura 4-55. Superfície de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e envelhecida até 400 °C a uma taxa de 10°C/s e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-e) micrografia da superfície de fratura.	137
Figura 4-56. Superfície de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e envelhecida até 500 °C a uma taxa de 10°C/s e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-e) micrografia da superfície de fratura.	138
Figura 4-57. Superfície de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e envelhecida até 600 °C a uma taxa de 10°C/s e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-e) micrografia da superfície de fratura.	139

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Custo relativo de produção do titânio comparado com os custos do aço e do alumínio [HURLESS, 2002].....	2
Tabela 2-1. Teores de elementos intersticiais e do Fe no Ti-CP [ASTM F67, 2006]. ...	10
Tabela 3-1. Elementos utilizados na preparação das ligas.	38
Tabela 3-2. Composições nominais das ligas produzidas (% em peso).	42
Tabela 3-3. Taxas de resfriamento obtidas para as ligas Ti-Cu em Ensaio Jominy Modificado e demais Tratamentos Térmicos. A nomenclatura JX refere-se ao ensaio Jominy e X varia de 1 a 6, da região extrema até a mais próxima da água.....	45
Tabela 4-1. Propriedades mecânicas obtidas de amostras das ligas Ti-Cu estudadas nas condições de envelhecimento	130

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Gregas

α – fase do tipo hexagonal compacta

β – fase do tipo cúbica de corpo centrado

ω – fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal

α' – estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

α'' – estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico

.....

Abreviações

3DAP - Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography)

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DRX - difração de raios-X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M_f – Temperatura de final de formação da martensita

M_s – Temperatura de início de formação da martensita

MO – Microscopia óptica

Mo_{eq} – Molibdênio equivalente

SADP – Padrão de difração de área selecionada

ω_{ate} – fase ômega atérmica

ω_{iso} – fase ômega isotérmica

ω_s – temperatura de início de formação da fase ômega atérmica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aspectos Fundamentais da Metalurgia Física do Titânio.....	5
2.2 Classificação das ligas de Titânio.....	8
Ligas α e Near- α	9
Ligas $\alpha+\beta$	12
Ligas β , near β e β metaestáveis	13
2.3 Decomposição Eutetóide e Sistemas Ativos	16
2.4 Transformações Martensíticas	23
2.5 Sistema Ti-Cu	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Obtenção das Amostras	38
3.1.1 Fusão a Arco Voltaico	38
3.1.2 Tratamentos Térmicos e Termomecânicos.....	41
3.1.3 Tratamento Térmico com Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo (Ensaio Jominy modificado).....	43
3.1.4 Solidificação Rápida – Spalt Cooling.....	46
3.2 Técnicas de Caracterização	47
3.2.1 Microscopia Óptica e Eletrônica	47
3.2.2 Difração de Raios-X	48
3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	49
3.2.4 Determinação do Módulo de Elasticidade (Ensaio Acústico).....	50
3.2.5 Ensaio de Tração	51
3.2.6 Ensaio de Dureza	52
3.2.7 Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) ...	54
4 Resultados e Discussões	57
4.1 Caracterização Inicial das Amostras.....	57
4.2 Efeito da Taxa de Resfriamento	61

4.2.1 Resfriamento em Forno	61
Ti-7%Cu	61
Ti-5%Cu	63
Ti-15%Cu	66
4.2.2 Resfriamento em Água	70
Ti-7%Cu	70
Ti-5%Cu	73
Ti-15%Cu	75
4.2.3 Ensaio Jominy Modificado.....	80
Liga 7%Cu.....	80
Liga 5%Cu.....	95
Liga 15%Cu.....	103
4.2.4 Solidificação Rápida.....	113
4.3 Decomposição da Fase Martensita Hexagonal - α'	119
4.4 Propriedades Mecânicas Após Envelhecimento	126
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	137
5.1 Conclusões.....	137
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	138
Referências	140

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O estudo e o desenvolvimento de materiais metálicos estruturais, particularmente de ligas de titânio, têm recebido considerável atenção nos últimos anos. O titânio e suas ligas, que tiveram seu uso industrial iniciado no final da década de 40 quando esse metal tornou-se comercialmente disponível [LÜTJERING, 2003], apresentam grande relevância tecnológica e são utilizados em diversos setores, incluindo nas indústrias química, aeronáutica e médica.

O titânio exibe alta biocompatibilidade e assim, é largamente empregado na indústria médica em implantes cirúrgicos e ortopédicos. Além disso, por possuir elevada resistência à corrosão é também utilizado na fabricação de reatores, válvulas e revestimentos anticorrosivos [DONACHIE, 1985]. Finalmente, sua favorável razão entre resistência mecânica e peso leva o titânio a ser material fundamental na indústria aeronáutica e aeroespacial.

Graças a sua transformação alotrópica, as ligas de titânio exibem ampla diversidade de microestruturas e consequentemente, de propriedades mecânicas. A manipulação de tais características alotrópicas permite que o titânio tenha seu comportamento mecânico positivamente alterado e de forma significativa quando esse elemento é combinado com outros metais e submetido a tratamentos termomecânicos apropriados [LEYENS, 2003]. No aquecimento, a transformação alotrópica da fase hexagonal compacta (fase α) para a cúbica de corpo centrado (fase β) ocorre à temperatura de 882,5°C. A adição de elementos de liga específicos provoca o aumento ou a redução de tais temperaturas, enquanto que a imposição de condições de processamento específicas leva a microestruturas formadas por fases metaestáveis, como as estruturas martensíticas ou β metaestável. Tratamentos

térmicos subsequentes permitem a decomposição dessas fases metaestáveis e consequentemente, tal procedimento pode ser empregado no controle da microestrutura e de propriedades em ligas de titânio. [BOYER, 1994; LÜTJERING, 2003].

Apesar do conjunto de propriedades notáveis que o titânio exhibe, seu elevado custo limita seu uso em grandes quantidades. O uso mais intenso desse metal, caso seu custo fosse comparável ao do aço ou do alumínio, poderia revolucionar diversos setores, em especial o de transportes. O uso maciço do titânio permitiria elevar a eficiência no consumo de combustíveis de automóveis e aeronaves, bem como permitiria a produção de estruturas de engenharia mais seguras. A tabela 1.1 exhibe o custo de produção do titânio comparado ao do alumínio e de aços carbono.

Tabela 1.1. Custo relativo de produção do titânio comparado com os custos do aço e do alumínio [HURLESS, 2002].

Etapas da Produção	Aço	Alumínio	Titânio
Refino	0,4	1,0	5,0
Conformação	0,6	1,0	10,7
Laminação	0,4	1,0	18,0

Em algumas aplicações industriais, apenas determinados materiais apresentam os requisitos técnicos necessários e nesses casos, quase sempre tais materiais são relativamente custosos. Ao se considerar a elevada resistência mecânica específica e a alta resistência à corrosão constata-se que nenhum outro material metálico pode substituir o titânio a contento. Tal fato sugere que apesar do custo ser um parâmetro importante na especificação de um material, as características técnicas podem definir a escolha. Exemplos de uso intenso do titânio podem ser encontrados em aeronaves de última geração. Enquanto que nas aeronaves Boeing 777 e 787 a aplicação das ligas de titânio ultrapassa 60 toneladas em cada unidade, na aeronave Airbus 380, o emprego dessas ligas alcança 150 toneladas [PETERS, 2003; BOYER, 2005].

Apesar do aspecto técnico ser determinante, a escolha de um material em relação a outros é principalmente baseada em fatores econômicos, à medida que as ligas de titânio, apesar de exibirem diversas vantagens técnicas, têm custo bastante superior [KATTI, 2004; HE, 2006]. No mercado nacional, o elevado custo de produtos baseados em ligas de titânio também está relacionado à falta de tecnologia na preparação, processamento e caracterização de ligas de titânio. Esse fato indica a necessidade de realizar estudos relativos às ligas de titânio, particularmente aqueles associados à metalurgia física desse elemento.

Um sistema ainda pouco explorado na literatura e com elevado potencial de produzir ligas de alta resistência mecânica é o formado pelos elementos Ti e Cu. Nesse sistema é possível obter ligas com temperatura de fusão bem abaixo da temperatura de fusão do titânio puro, o que pode facilitar processos de fabricação envolvendo a técnica de fundição. A literatura registra um número reduzido de estudos ligados à fundição de ligas no sistema Ti-Cu [KIKUCHI, 2006; ZHAO, 2006; WEISS, 1998; OSORIO, 2010; ZHAO, 2006; CHEN, 2009; LEE, 2010]. Em adição, ligas de Ti contendo teores de cobre entre 0 e 15 % em peso podem exibir transformação eutetóide, formando estruturas combinadas de Ti- α e do composto intermetálico Ti_2Cu .

Dependendo da taxa de resfriamento imposta a tais ligas a partir do campo β , estruturas martensíticas podem ainda ser formadas [LÜTJERING, 2003; LEYENS, 2003]. A aplicação de tratamentos térmicos apropriados que resultem na decomposição dessas estruturas metaestáveis pode ser uma importante ferramenta no controle do comportamento mecânico.

Um dos primeiros trabalhos a tratar tal sistema foi conduzido por Holden e co-autores [HOLDEN, 1955]. Nessa investigação foi estudado o efeito de diferentes tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutetóides. Infelizmente, tal estudo não foi executado com o auxílio de analíticas modernas, o que impossibilitou a obtenção de resultados mais consistentes. Outro estudo realizado mais recentemente sobre ligas Ti-Cu foi elaborado por Kikuchi e co-autores [KIKUCHI, 2003]. Nesse trabalho, objetivou-se o desenvolvimento de ligas de titânio próprias para serem

processadas por fundição e aplicadas na confecção de dispositivos odontológicos. De acordo com os resultados obtidos, as amostras preparadas por fundição demonstraram resistência mecânica significativamente superior a do Ti comercialmente puro.

1.2. Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar o efeito da adição de Cu na estabilidade de fases metaestáveis e em propriedades mecânicas de ligas de titânio dentro do sistema Ti-Cu. Tal objetivo foi alcançado mediante a realização dos seguintes estudos:

- (a) Obtenção de ligas Ti-Cu em forno de fusão a arco-voltaico;
- (b) Aplicação de tratamentos térmicos de resfriamento rápido que permitam avaliar a formação de fases metaestáveis em ligas Ti-Cu de composições: 5%, 7% e 15% de cobre;
- (c) Aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento que permitam avaliar a formação e evolução de precipitados durante a decomposição da martensita hexagonal em amostras de composição eutetóide resfriadas em água;
- (d) Avaliação de relações entre microestrutura e comportamento mecânico de ligas de Ti-Cu resfriadas rapidamente e envelhecidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dividido em cinco partes seguindo uma ordem crescente de especificidade, partindo de aspectos gerais referentes ao titânio e suas ligas até o mais específico, que trata sobre o sistema Ti-Cu, que é tema do presente trabalho.

2.1 Aspectos Fundamentais da Metalurgia Física do Titânio

Os primeiros indícios da existência do titânio remontam ao ano de 1791 quando esse elemento foi descoberto pelo mineralogista e químico William Gregor, na Inglaterra a partir do minério ilmenita (FeTiO_3). Pouco mais tarde, em 1795, o óxido desse metal foi identificado pelo químico alemão Martin Klaproth, que o denominou de titânio (“Titans” da mitologia grega). A obtenção do titânio puro ocorreu apenas em 1910, a partir da redução do TiO_2 pela ação de cloro e carvão em alta temperatura, obtendo o TiCl_4 , que podia ser reduzido com a adição de sódio [LÜTJERING, 2003; ATKINS, 2001].

O titânio é o quarto elemento mais abundante dentre os metais, sendo superado em quantidade apenas pelo alumínio, ferro e magnésio. As principais fontes de obtenção do titânio são os minerais ilmenita (FeTiO_3) e o rutilo (TiO_2). Em sua forma natural, o titânio é encontrado em pequenas quantidades na maioria das rochas eruptivas, sedimentares e metamórficas. Foi a partir do final da Segunda Guerra Mundial, devido à corrida armamentista, que o titânio e suas ligas ganharam importância, principalmente em aplicações aeronáuticas. Entretanto, sua produção comercial teve início apenas no final da década de 40, nos Estados Unidos. Em 1954, produziu-se a liga $\alpha+\beta$ de maior destaque, Ti-6Al-4V, que no final do século XX, devido a excelente combinação entre propriedades

mecânicas, produtividade e custo, ocupava 56% do mercado de titânio metálico dos EUA [LEYENS, 2003].

O titânio é utilizado em diversos setores industriais, incluindo o aeroespacial, automobilístico, químico, de geração de energia, petroquímico, ortopédico e odontológico. Essa vasta variedade de aplicações é decorrente de suas propriedades físicas e mecânicas, como alta resistência mecânica combinada com baixo peso e resistência à corrosão elevada. Em aplicações médicas e odontológicas, o titânio é considerado altamente biocompatível. Na área ortopédica, sua utilização teve início também nos anos 50, quando foi usado na fabricação de dispositivos de fixação de ossos [CARDOSO, 2007].

O titânio, em seu estado puro, apresenta entre suas características físicas, temperatura de fusão de 1670 °C, baixa densidade (4,5 g/cm³), boa resistência mecânica e excelente resistência à corrosão. Contudo, a utilização ampla desse metal pela indústria é limitada pelo seu alto custo e, dessa forma, seu uso é viável apenas em alguns setores. Dentre eles encontram-se aplicações voltadas à indústria aeronáutica, espacial, química e petroquímica e, na medicina, em implantes cirúrgicos dentais e ortopédicos [CALLISTER, 2007].

O titânio é um metal branco e brilhante, possui baixa densidade e boa ductilidade, não é magnético e possui boas propriedades térmicas. É resistente ao ataque da maioria dos ácidos e cloretos, não é tóxico e possui alta biocompatibilidade. É considerado um importante elemento de liga em aços. O titânio puro exibe transformação alotrópica, passando da estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) para a estrutura cúbica de face centrada (CCC) à temperatura de transformação (β -transus) de 882,5 °C. A fase de baixa temperatura é denominada de fase α , a de alta temperatura é a fase β . A manipulação dessa transformação alotrópica é de fundamental importância na concepção das ligas de titânio. Dependendo da forma que os elementos de liga influenciam a temperatura de transformação alotrópica, tais elementos são classificados como α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros (figura 2-1). O elemento substitucional Al e os intersticiais O, N e C são conhecidos por aumentarem a temperatura β -transus. Tem destaque neste grupo o Al por ter elevada solubilidade, tanto na fase α , como na fase β , e o O, que pode aumentar a resistência mecânica do titânio, porém, com redução de sua ductilidade. Os elementos β -

estabilizadores permitem diminuir a temperatura β -transus e podem ser subdivididos, dependendo do diagrama de fase binário, em β -isomorfos, englobando os elementos Mo, Nb, Ta e V ou β -eutetóide, como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, os quais propiciam a formação de compostos intermetálicos com o titânio. Elementos como o Zr e o Sn são designados como neutros por apresentarem pouca ou nenhuma influência na temperatura β -transus [LEYENS, 2003] e possuem alta solubilidade em ambas as fases.

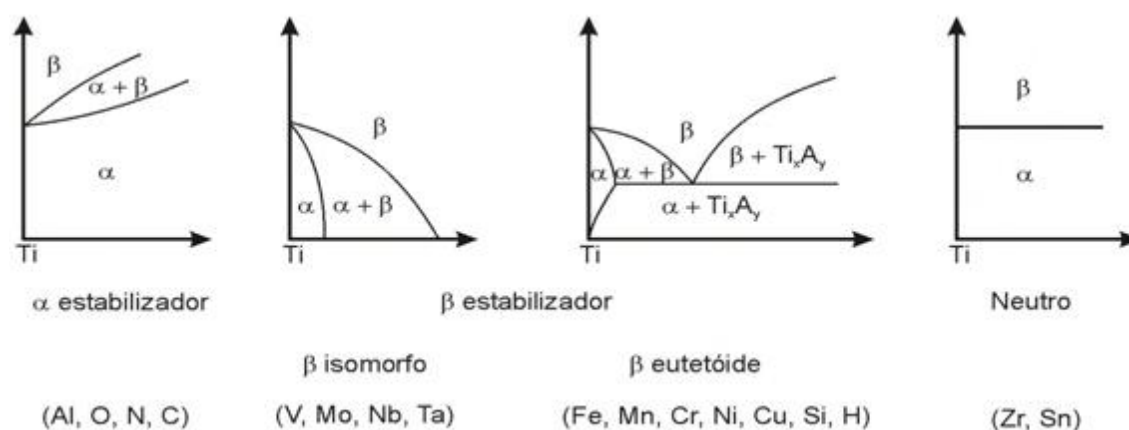


Figura 2-1. Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio [LEYENS, 2003].

Transformações do tipo martensítica ocorrem não somente em aços e ligas com efeito de memória de forma, mas também em elementos puros como o titânio e o zircônio [CHRISTIAN, 2002; AOKI, 2004]. Reações martensíticas são possíveis apenas no estado sólido. Elas não envolvem difusão e a composição da fase produto é necessariamente a mesma da fase original. Essas reações ocorrem em velocidades muito elevadas [CHRISTIAN, 2002]. A causa dessas transformações pode ser atribuída à diferença de energia livre entre as estruturas constituintes envolvidas no processo, tornando as transformações de fase de caráter essencialmente cristalográfico. Essas transformações

apresentam como principais características a não dependência do tempo e a forte dependência da temperatura [CHRISTIAN, 2002; REED-HILL, 1982].

O estudo das transformações de fase em ligas de titânio requer, na maioria das vezes, técnicas avançadas como microscopia eletrônica de transmissão e análises in situ, pois além da dificuldade de caracterização devido à intrincada e dúbia morfologia, algumas vezes não é possível obter a fase β à temperatura ambiente, pois em alguns casos ela não pode ser retida por resfriamento brusco [SEWARD, 2004].

Geralmente, dois tipos de fase α , α primária e α secundária ou β transformada, estão presentes na transformação $\beta \rightarrow \alpha$. A fase α primária forma-se quando a liga é mantida em alta temperatura, mas abaixo de β transus. A fase α secundária ou β transformada é formada diretamente da fase β [DONACHIE, 1989], pode ocorrer no resfriamento a partir de temperaturas acima da temperatura de transição de β (882,5°C), ou dentro do campo de fase $\alpha+\beta$ ou ainda por envelhecimento de β . Os termos massiva, serrilhado, acicular, plaquetas e Widmanstätten podem ser usados para descrever a estrutura da fase β transformada [BOYER, 1994]. Ainda em ligas eutetóides, é possível obter estruturas lamelares que resultam da decomposição da fase β .

2.2. Classificação das ligas de Titânio

Em geral, a maioria das ligas de titânio é multicomponente, pois possuem elementos α e β estabilizadores. De acordo com as fases presentes à temperatura ambiente [LIU, 2004] e da fração volumétrica das fases α e β [MALINOV, 2004], as ligas de titânio podem ser classificadas em três tipos: α , $\alpha+\beta$ e β . Dentro da segunda categoria ainda existem duas subclasses near- α , near- β , que referem-se às ligas cujas composições estão respectivamente entre os limites $\alpha/\alpha+\beta$ e $\beta/\alpha+\beta$ [BANERJEE, 2007]. Ainda, mas não menos importante, tem-se uma outra subclasse compostas por ligas β metaestável, que atualmente possuem importante papel na indústria médica e aeroespacial.

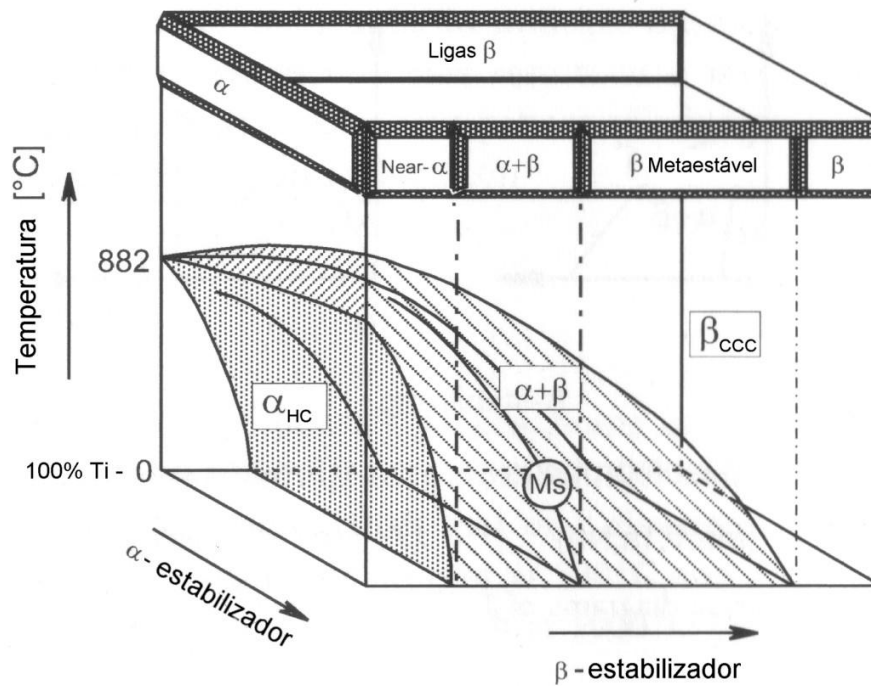


Figura 2-2. Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores [LEYENS, 2003].

Ligas α e Near- α

As ligas classificadas como α envolvem o titânio comercialmente puro (Ti-CP), em seus diversos graus, que são estabelecidos de acordo com a quantidade de solutos (intersticiais e substitucionais) e as próprias ligas α contendo maiores quantidades de elementos α estabilizadores, substitucionais e intersticiais e ainda os chamados elementos neutros [WILLIAMS, 2003]. A estrutura dessas ligas em baixas temperaturas é do tipo hexagonal compacta (HC).

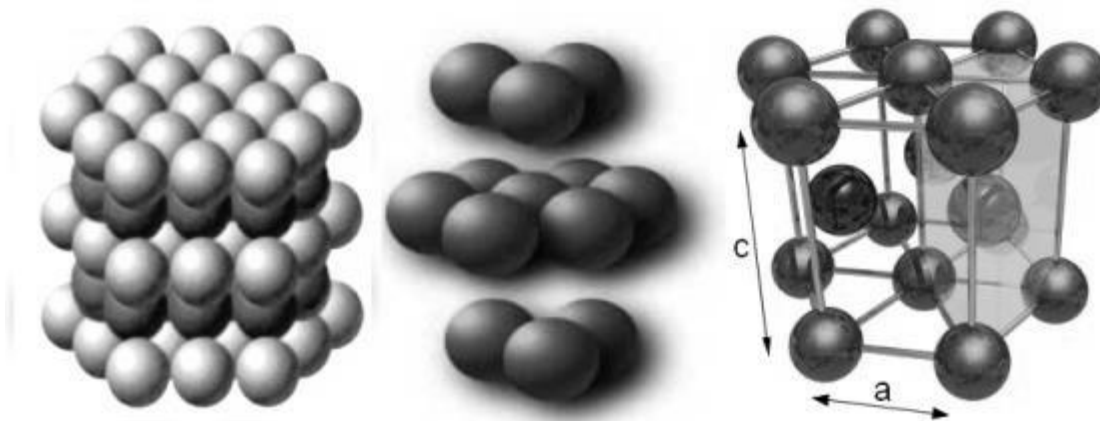


Figura 2-3. Representação esquemática de célula unitária hexagonal compacta da fase α onde, para o titânio puro, $a = 0,295$ nm, $c = 0,468$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/3, 2/3, 1/2)$ [LOPES, 2009].

De acordo com a *American Society for Materials and Testing - ASTM* [ASTM F67, 2006], as ligas de titânio comercialmente puro (Ti-CP), são classificadas em função do teor de oxigênio e de outros elementos em solução. A tabela 2-1 apresenta a composição química dos diversos tipos de Ti-CP.

Tabela 2-1. Teores de elementos intersticiais e do Fe no Ti-CP [ASTM F67, 2006].

Elemento	Composição (% peso)			
	Grau 1 UNS R50250	Grau 2 UNS R50400	Grau 3 UNS R50550	Grau 4 UNS R50700
N máx.	0,03	0,03	0,05	0,05
C máx.	0,08	0,08	0,08	0,08
H máx.	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe máx.	0,20	0,30	0,30	0,50
O máx.	0,18	0,25	0,35	0,40
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

O titânio comercialmente puro, dependendo de sua composição química, pode ser obtido com resistência mecânica variando entre 170 a 480 MPa, sendo que a maior resistência refere-se ao grau com maior teor de oxigênio e ferro. Seu principal atributo refere-se a elevada resistência à corrosão [CONTIERI, 2010]. Em geral, as ligas tipo α possuem excelente comportamento à corrosão, porém exibem limitada resistência mecânica em baixa temperatura [CREMASCO, 2007]. Sua resistência é comparável a de aços inoxidáveis recozidos da série 300, mas com densidade aproximadamente 40% menor [BOYER, 1994]. As ligas α não são tratáveis termicamente e exibem boa soldabilidade.

O comportamento mecânico das ligas α exibe maior dependência da composição quando comparadas às ligas do tipo $\alpha+\beta$ e β , [LÜTJERING, 2003]. O sistema Ti-Al possui módulo de elasticidade bastante sensível à quantidade de Al, provavelmente devido ao fato de ser um elemento substitucional que acaba reduzindo as dimensões da célula unitária da fase hexagonal compacta [CARDOSO, 2007]. A adição de Al em até 5% (em peso) aumenta a resistência mecânica em aproximadamente duas vezes. Em ligas Ti-Al, embora seja fato conhecido que o teor de alumínio equivalente não ultrapassasse 6% (em peso), o que evita a formação de intermetálico (Ti_3Al), atualmente existe interesse em explorar e potencializar o uso dessa fase como agente de reforço em ligas de titânio [LOPES, 2009].

Ligas contendo pequena quantidade de fase β (2-5% em volume), resultante da adição de elementos β -estabilizadores, são denominadas de *near- α* . A adição de tal tipo de elemento promove a ampliação do campo $\alpha+\beta$, o que possibilita que pequeno volume de fase β possa permanecer retido à temperatura ambiente. Da mesma forma, essa adição torna possível a transformação martensítica da fase β em α' dentro de uma faixa muito limitada de teores. Tal transformação martensítica torna-se possível quando altas taxas de extração de calor são impostas a partir de temperaturas no campo $\alpha+\beta$ [MELLO, 2004]. A adição de elementos intersticiais está associada à diminuição da tenacidade e ductilidade do titânio. Porém, a adição de oxigênio não altera o valor do módulo de elasticidade [CARDOSO, 2007]. A liga Ti-8Al-1Mo-1V foi a primeira liga tipo α desenvolvida para ser utilizada em altas temperaturas. Adições de silício em quantidades variando entre 0,1% e 0,25% em peso permitem o aumento da resistência à fluência [BOYER, 1994]. Essa classe de ligas possui características superiores, tais como estabilidade da microestrutura, elevada resistência à

fluência e resistência mecânica e por esse motivo são ideais para aplicações em alta temperatura (500°C a 550°C) [CARDOSO, 2007].

Ligas $\alpha+\beta$

Ligas $\alpha+\beta$ contêm um ou mais elementos α estabilizadores e β estabilizadores e são formuladas para que a fase α e a fase β coexistam à temperatura ambiente com até 50% em volume de fase β [LEYENS, 2003]. Essas ligas, nas quais podem ser incluídas as ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn e Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, possuem resistência mecânica superior às ligas near- α . A liga $\alpha+\beta$ mais conhecida é a Ti-6Al-4V, com consumo de aproximadamente 50% de todo o titânio metálico produzido mundialmente, sendo muito utilizada na indústria aeroespacial devido à combinação favorável de propriedades mecânicas [ZENG, 2005].

Essa classe de ligas apresenta boa combinação de propriedades mecânicas. Em adição, essas ligas possuem ampla janela de processamento, o que acaba viabilizando o controle de processos menos rigoroso quando comparado a outras ligas. Excelente resistência mecânica e à corrosão, baixa densidade, boa ductilidade, aceitáveis níveis de tenacidade à fratura e de resistência à fluência e ótima soldabilidade são características importantes das ligas $\alpha + \beta$ como material estrutural sob condições extremas [BOYER, 1994]. Dependendo dos elementos de ligas envolvidos, tais ligas podem ser utilizadas em aplicações em temperaturas entre 315 a 400 °C. Esse tipo de liga caracteriza-se por exibir propriedades mecânicas sensíveis às variações das frações volumétricas das fases α e β . Quanto à microestrutura, em função do tratamento térmico empregado, é possível dividi-las na forma lamelar ou Widmanstatten, equiaxial e bimodal [LEE, 2002]. Essas ligas podem ter sua resistência aumentada por meio de tratamento térmico de solubilização abaixo da temperatura β -transus, seguido de tratamento térmico de envelhecimento. Tratamentos térmicos de solubilização, seguidos de envelhecimento entre 480 °C e 650 °C propiciam a nucleação da fase α na matriz da fase β [CREMASCO, 2007]. A quantidade de resistência que uma liga pode alcançar é função dos elementos de liga e da espessura da mesma. Ligas

com baixos teores de elementos β estabilizadores, como Ti-6Al-4V, são altamente soldáveis. Com o aumento dos elementos betagênicos, a dureza da liga aumenta, no entanto sua soldabilidade diminui [BOYER, 1994].

Ligas β , near β e β metaestáveis

São produzidas a partir da adição de elementos β -estabilizadores em volume suficiente para permitir que a linha β transus posicione-se logo abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro [FROES, 1985]. As ligas de titânio do tipo β que possuem elementos β -estabilizadores em quantidade suficiente para impedir a transformação martensítica durante o resfriamento até a temperatura ambiente permitem reter 100% de fase β [CARDOSO, 2007]. Essa classe de ligas são altamente tratáveis termicamente e por meio da aplicação de tratamentos térmicos, podem apresentar ampla variação de resistência mecânica, podendo exceder e alguns casos, valores de resistência mecânica próximos a 1400 MPa [BOYER, 1996].

Na condição recozida, as ligas β apresentam alta ductilidade devido à estrutura cúbica de corpo centrado. Quando solubilizadas (100% de fase β retida), essas ligas apresentam boa ductilidade e tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade [MELLO, 2004]. Após solubilização, as ligas β metaestáveis são envelhecidas em temperaturas em torno de 450 a 650°C para que haja a transformação parcial da fase β em fase α . A principal vantagem dessa classe de ligas é sua ótima capacidade de conformação plástica a frio quando solubilizada, podendo atingir por envelhecimento, níveis razoavelmente altos de resistência mecânica. Contudo, sua alta densidade e a baixa resistência à fluência são suas principais desvantagens, principalmente quando comparadas às ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ [MELLO, 2004]. Estudos recentes envolvendo as ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn provam tal característica [LOPES, 2009; ALEIXO, 2009].

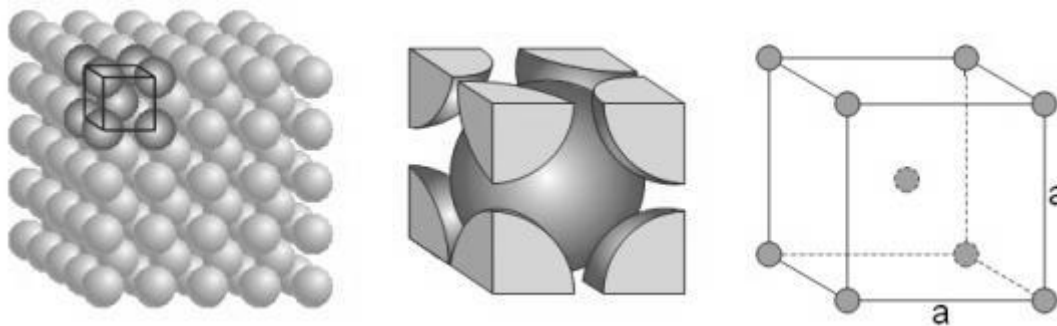


Figura 2-4. Representação esquemática da célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β com $a = 0,328$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$ [LOPES, 2009].

De acordo com o diagrama apresentado na figura 2-5, quando a fase β é resfriada rapidamente a partir de altas temperaturas, para baixo teores de elementos β estabilizadores, tem-se como resultado a formação da fase martensita hexagonal (α'). Já para altos teores, a martensita ortorrômbica (α'') é a fase resultante [TANG, 2000]. Aumentando-se ainda mais o teor de β estabilizadores, após a linha de transformação martensítica é possível produzir ligas β metaestáveis, fazendo com que o início da transformação martensítica ocorra abaixo de β transus. Eventualmente, a transformação martensítica pode ocorrer abaixo da temperatura ambiente. Nesse caso, como em baixas temperaturas a cinética de nucleação e crescimento da fase α é reduzida, é possível reter a fase β à temperatura ambiente, ou seja, na condição metaestável. Logo, por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento apropriados torna-se possível alterar a microestrutura pela precipitação da fase α e em alguns casos, de outras fases metaestáveis de transição como as fases ω e β' .

Essas fases de transição citadas podem também ocorrer por meio do resfriamento a partir do campo β . Nesse contexto, a fase ω surge por meio do resfriamento rápido a partir da fase β por colapsos de planos da estrutura CCC. Nesse caso, essa fase é denominada de fase ω atérmica [HICKMAN, 1969].

Em condições de envelhecimento, onde a fase ω é formada durante tratamentos térmicos entre 100 e 500 °C [PRIMA, 2006], tem-se a formação da fase ω isotérmica [COOK, 1973]. Seu surgimento é de grande importância nas transformações de fases em ligas de titânio, pois essa fase pode atuar como sítios de nucleação da fase α . As duas variações da fase ω podem ser diferenciadas por seu tamanho, morfologia, padrão de difração e pelo gradiente de composição ao longo da interface ω/β , o que denota a extrema dificuldade de interpretação e necessidade de técnicas avançadas de caracterização, como por exemplo microscopia eletrônica de transmissão (MET) e tomografia em escala atômica (3DAP).

A fase β' , pobre em soluto e com estrutura cubica de corpo centrado, é formada em temperaturas médias ou quando a concentração de soluto na liga é muito alta, o que acaba restringindo a formação de fase ω isotérmica. Logo, as diferenças de soluto e solvente ocasionadas por essa restrição geram precipitados que resultam da separação de fase β em fases β e β' [COLLINGS, 1986].

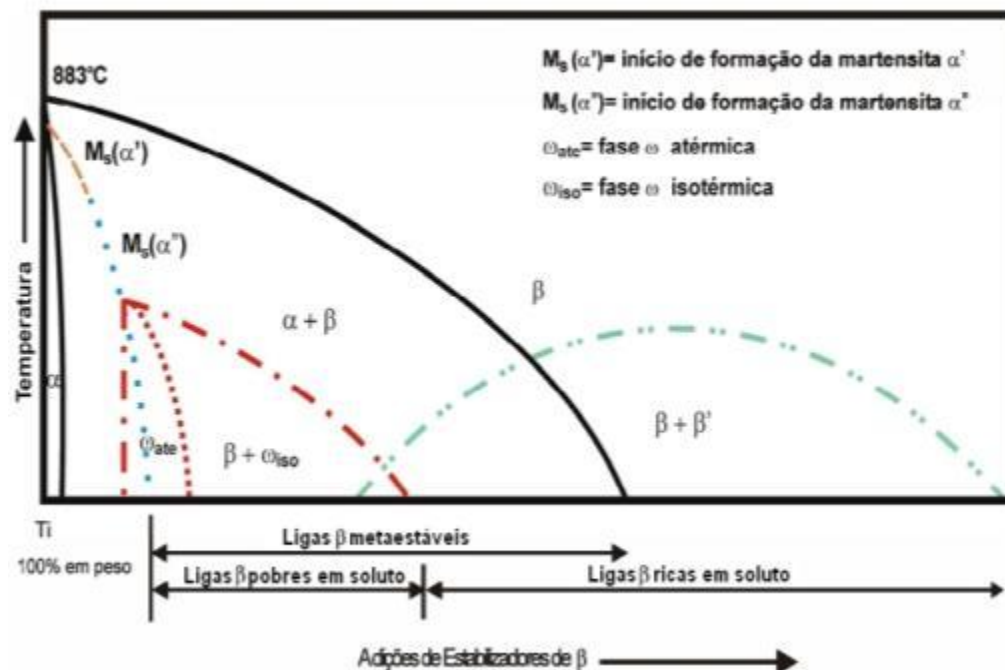


Figura 2-5. Diagrama de fases de ligas de titânio com elementos β estabilizadores, mostrando fases estáveis e metaestáveis [NAG, 2008].

2.3. Decomposição Eutetóide e Sistemas Ativos

A decomposição eutetóide é uma reação do estado sólido que envolve difusão, nucleação e crescimento. Essa reação envolve a decomposição, durante o resfriamento, de uma fase de alta temperatura, em duas ou mais novas fases [CALLISTER, 2002]. Os mecanismos de transformação e a morfologia das fases formadas durante tal decomposição variam de sistema para sistema e dependem fundamentalmente da temperatura de reação. Para um dado sistema, o caminho apropriado da reação é determinado por processos de nucleação e crescimento termicamente ativados que são cineticamente favorecidos pelo tipo de sistema. Reações eutetóides podem ocorrer também em sistemas ternários [RHINES, 1956]. Em um sistema ternário, por exemplo, a decomposição de uma única fase pode levar à formação simultânea de três fases. Os sistemas eutetóides podem ser divididos em duas classes: aqueles nos quais transformação eutetóide origina-se de transformações alotrópicas do metal base e aqueles nos quais ocorre a decomposição de uma fase intermediária [SPENCER, 1962].

As principais, ou mais importantes reações no contexto de sistema eutetóides são as perlíticas, as bainíticas e as massivas. Em ligas de composição próxima da eutetóide, as transformações perlíticas e bainíticas são os modos de decomposição mais comumente observados e dão origem a microestruturas características: a perlita exibe arranjo lamelar dos produtos da decomposição enquanto que a bainita exibe arranjo essencialmente não lamelar [FRANTI, 1978; AARONSON, 1978]. De acordo com Hillert [HILLERT, 1962] a formação da perlita se deve ao crescimento cooperativo entre a fase rica em soluto e a pobre em soluto que crescem lado a lado, de forma sincronizada. Na bainita, por outro lado, ocorre o crescimento não cooperativo e os produtos das duas fases crescem alternativamente de forma pouco sincronizada.

Além dos aços (sistema Fe-C), a reação eutetóide ocorre em um grande número de sistemas binários do tipo Ti-X e Zr-X, onde X representa os elementos β estabilizadores citados anteriormente [BANERJEE, 2007]. A decomposição nesses casos pode ser representada pela transformação reversível $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$, onde γ é uma fase intermetálica do

tipo Ti_mX_n ou Zr_mX_n . Em muitos desses sistemas, a composição eutetóide corresponde a baixas concentrações de soluto, de modo que é possível obter estruturas com alta fração volumétrica de produtos eutetóides mesmo em baixas concentrações.

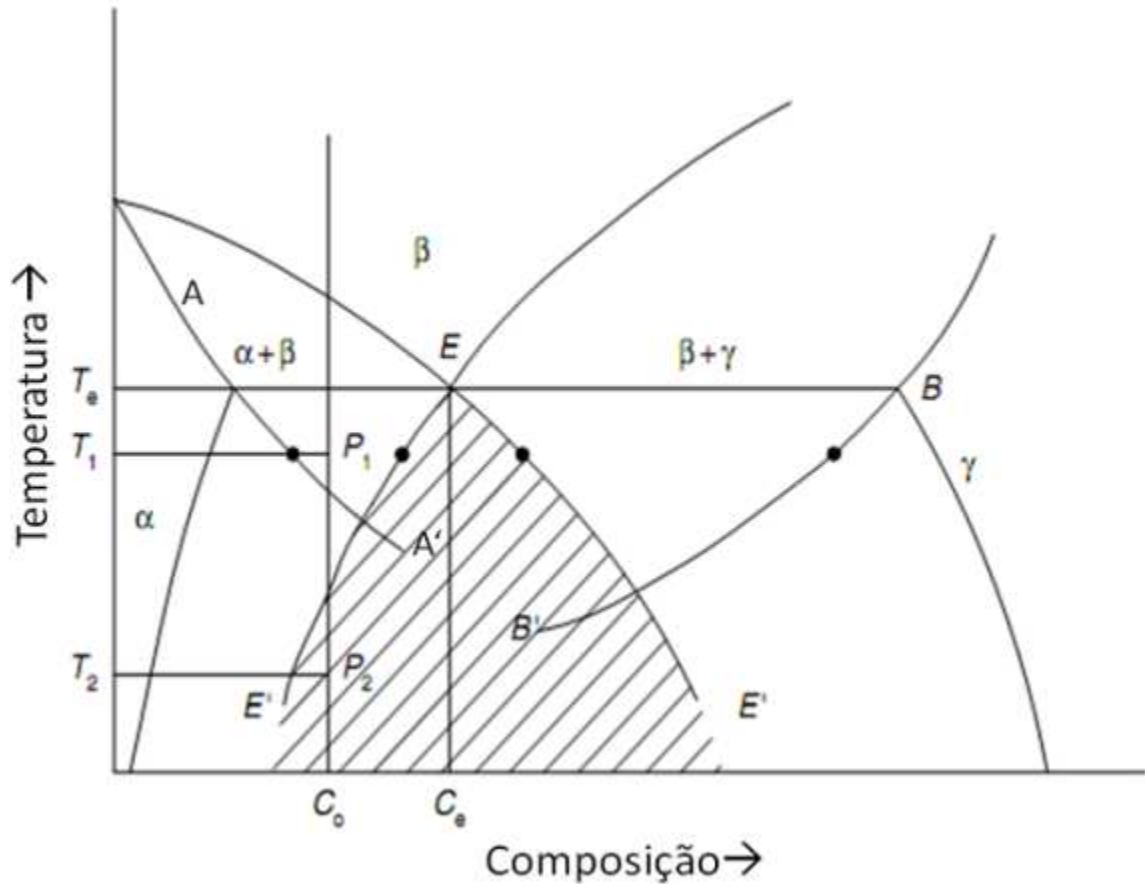


Figura 2-6. Diagrama de fase exibindo a decomposição eutetóide a partir do campo β . Extensões de fases apresentadas nos seguimentos de linhas (AA' , BB' e EE') representam os limites das fases metaestáveis [BANERJJE, 2007].

A figura 2-6 mostra um diagrama de fase eutetóide binário em que os contornos entre as fases são estendidos. Por exemplo, a extensão dos contornos entre as fases $\alpha/\alpha+\beta$, denotados pela linha tracejada AA' , representam essencialmente a composição da fase α que permanece em equilíbrio metaestável com a fase β na temperatura abaixo da eutetóide,

T_E . Este ponto é ilustrado no diagrama esquemático de energia livre apresentado na figura 2-7, onde α , β e γ estão abaixo da temperatura T_E .

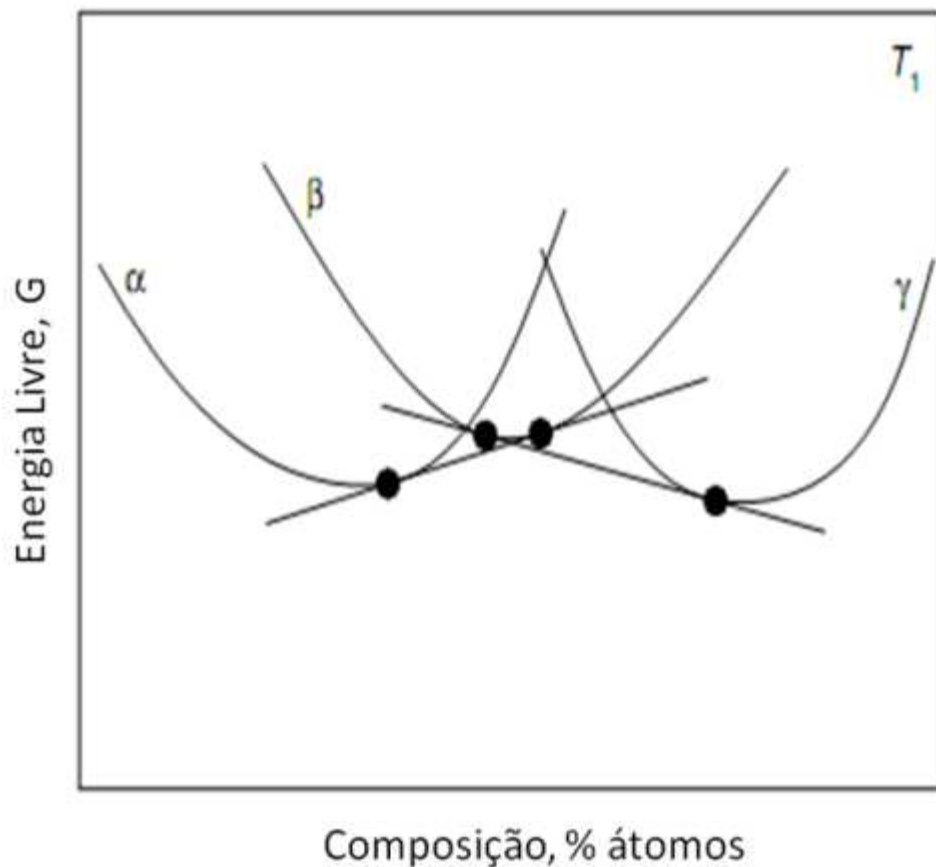


Figura 2-7. Curva de energia livre versus concentração para as fases α , β e γ na temperatura T_1 correspondente ao diagrama apresentado na figura 2-6 [BANERJJE, 2007].

A região onde a fase β se decompõem nas fases α ou γ ou simultaneamente em ambas, pode ser identificada no diagrama de fases com os contornos metaestáveis extrapolados.

Se uma amostra de tal liga com composição hipoeutetóide c_0 é resfriada rapidamente a partir do campo β até a temperatura T_1 , a fase β tende a formar a fase α . A formação da fase α força a redistribuição de soluto, o que permite alcançar o equilíbrio entre a fase α e β . Na temperatura T_1 , nota-se que não existe força motriz para a nucleação

das fase γ e β . Se uma amostra dessa liga é rapidamente resfriada até a temperatura T_2 , que está abaixo das linhas extrapoladas entre as fases $\beta/\alpha+\beta$ e $\beta/\gamma+\beta$, a fase β pode dar origem simultaneamente às fases α e γ . Esta é a condição essencial para a decomposição eutetóide. Como cada uma das fases resultantes da decomposição exibe composição própria, a nucleação de uma dessas fases facilita a formação da outra fase. Logo, finas lamelas das duas fases são nucleadas uma após a outra, resultando na formação de uma colônia eutetóide. Tais colônias continuam a crescer por meio do avanço da frente de transformação (contorno da colônia) até que ocorra o encontro com as demais colônias e a total transformação da matriz de fase β . Nota-se que enquanto ocorre o equilíbrio durante a decomposição eutetóide para uma dada composição, dada pelo ponto E no diagrama da figura 2-6, a reação para baixas temperaturas pode ocorrer dentro de uma faixa de composições e de temperaturas representada na porção demarcada no diagrama.

As ligas com composição eutetóide do tipo Ti-X, como mencionadas anteriormente, já são investigadas desde o final da década de 50 e a maioria dos estudos realizados refere-se a estudos microestruturais, principalmente envolvendo apenas microscopia ótica. Aaronson e co-autores [AARONSON, 1958, 1959] estudaram em detalhes o sistema Ti-Cr e notaram que para composições hipoeutetóides, a decomposição eutetóide ocorre de maneira não lamelar, ou bainítica. Já para ligas com teores mais elevados de soluto e correspondentes a ligas com composição hipereutetóide, a estrutura resultante é lamelar e o crescimento ocorre sob significativo super-resfriamento. Franti e co-autores [FRANTI, 1978] complementaram os estudos microestruturais com o levantamento de curvas T-T-T, gerando grande quantidade de informações importantes. Foi constatado que ligas hipoeutetóides dos sistemas Ti-Bi, Ti-Co, Ti-Fe, Ti-Mn, Ti-Ni, Ti-Pb e Ti-Pd apresentam a reação bainítica. Isso se deve à formação de um arranjo não lamelar de partículas de fase intermetálicas γ (Ti_mX_n) combinadas com a fase proeutetóide α . No sistema Ti-Cu, considerando ligas com composição hipoeutetóide, foram observadas além da bainita, regiões de morfologia perlítica, ou seja, lamelares. A ocorrência desse último modo de decomposição é notada com maior frequência em composições próximas à eutetóide em sistemas Ti-X. Para os elementos de liga Co, Cr, Cu e Fe a perlita foi o único modo de decomposição observado. Ao contrário de ligas dos sistemas Ti-Ni, Ti-Pd e Ti-Pt, os

mesmos autores observaram somente a formação da estrutura bainítica. Verificou-se também que o início da transformação perlítica na curva T-T-T, em geral, desloca-se para tempos maiores quando se decresce a temperatura eutetóide. Por outro lado, observou-se que a correspondente curva para a transformação bainítica não apresenta tal dependência.

No sistema Fe-C, ligas com composições hipoeutetóides e próximas da eutetóide, a perlita é o produto de decomposição eutetóide da austenita quando a reação ocorre em temperaturas logo abaixo da temperatura eutetóide (condições muito próximas do equilíbrio). Já para temperaturas muito abaixo da T_E , a reação predominante é a bainítica. Nota-se que existe sobreposição da transformação perlítica e da transformação bainítica em uma ampla faixa de temperaturas intermediárias.

De acordo com Franti e co-autores [FRANTI, 1978], em ligas do tipo Ti-X de composição hipoeutetóide, o único modo de decomposição encontrado foi o bainítico. A explicação dada para tal fenômeno é atribuída a diferenças na morfologia e na distribuição da fase primária nos dois casos. Como apontado, a perlita evolui por meio de crescimento cooperativo e a principal barreira para sua formação deve-se ao “processo de nucleação”, ou seja, a formação de um núcleo viável das duas fases constituintes α e γ atrelado ao crescimento de forma padronizada dentro de um modo cooperativo, que é requisito para o desenvolvimento da colônia perlítica. Diante desse contexto, um importante fator é a interface entre a fase β e a fase pro-eutetóide que sitia a nucleação. De acordo com Banerjee [BANERJEE, 2007] a interface formada entre as duas fases (β e pró-eutetóide) é desordenada, e sendo assim, possibilita uma flexibilidade de forma suficiente para o início do crescimento cooperativo, que quando iniciado, devido ao curto caminho de difusão envolvido, faz com que o crescimento ocorra muito rapidamente.

Em aços hipoeutetóides, em uma extensa faixa de teores de carbono e de temperaturas de transformação, a morfologia predominante da fase pro-eutetóide (ferrita- α) é do tipo alotriomórfica [SANTOS, 2006]. O termo alotriomórfico refere-se a fases cristalinas com ordenamento apenas em seu interior, não em sua interface (exterior), que é de forma irregular ou desordenada [HANZAKI, 1994]. Na maioria das vezes a nucleação de tal fase acontece nos contornos de grão, mas nada impede de nuclear em outras regiões

de alta energia, como maclas e bandas de cisalhamento. Uma vez nucleada, a fase alotriomórfica cresce ao longo do contorno de grão em uma taxa de crescimento muito mais rápida do que na direção normal do mesmo. Logo, sua morfologia é fortemente influenciada pelo contorno de grão. Devido a uma fração apreciável dessas estruturas em aços hipoeutetóides, a perlita é o produto dominante na decomposição eutetóide.

A reação perlítica ocorre tão rapidamente devido a difusão de curto alcance que a evolução das placas de ferrita nos contornos e no interior dos grãos é suprimida, logo, a morfologia preponderante é a perlítica. Apenas em condições de grande super-resfriamento tem-se a formação da ferrita no interior dos grãos com estrutura parcialmente desordenada. Sendo assim, a formação da perlita torna-se difícil e o produto dominante da decomposição da austenita é a bainita.

Em ligas hipoeutetóides do sistema Ti-X, a situação é muito diferente quando comparada ao aço. Mesmo para temperaturas pouco abaixo da eutetóide, a fase proeutetóide α possui interface parcialmente coerente, o que a torna inadequada para a formação da perlita. No entanto, por possuir ainda relativa energia interfacial, devido a sua semi-coerência, esta fase primária atua como sítio nucleador de precipitados da fase intermetálica γ , o que acaba propiciando um caminho para a reação bainítica [BANERJJE, 2007].

No caso particular do sistema Ti-Cu, a bainita não é o único modo de decomposição em ligas hipoeutetóides, pois a perlita também é formada. De acordo com Franti [FRANTI, 1978], a formação da perlita em ligas hipoeutetóides Ti-Cu é explicada pela rápida cinética de nucleação da perlita. Em tal fenômeno, a transformação eutetóide pode iniciar-se em contornos de grão alotriomórficos em um tempo muito curto, antes que a possibilidade de formação da perlita seja encerrada pela evolução das placas de fase primária α nos contornos e no interior dos grãos.

A observação que a ocorrência do modo perlítico é mais comum em ligas próximas da composição eutetóide do que em ligas homólogas hipoeutetóides foi realizada por Franti [FRANTI, 1978]. Em ligas eutetóides, a força motriz para a nucleação das fases α e γ são mais equivalentes do que em ligas de composição hipoeutetóides. Embora a fase pro-

eutetóide α precipite-se primeiro, existe uma razoável chance que em uma temperatura adequada abaixo da T_E , a precipitação da fase intermetálica γ possa competir com o crescimento das placas α . Assim, a precipitação da fase γ (Ti_mX_n) pode prover uma oportunidade para a inicialização do processo de formação da perlita. Pode-se concluir que os sistemas que apresentam a decomposição pelítica como predominante em composições próximas da eutetóide correspondem a aqueles em que a nucleação de precipitados intermetálicos na interface α/β pode ocorrer rapidamente. De fato, de acordo com Franti [FRANTI, 1978], isto é observado em ligas eutetóides nos sistemas Ti-Cu, Ti-Co e Ti-Fe uma vez que nos diagramas T-T-T nota-se que a curva para a inicialização da fase pro-eutetóide coincide com a da formação da perlita.

Em ligas eutetóides Ti-X, o processo de decomposição eutetóide ou em outras palavras, sua “atividade” varia significativamente de um sistema para outro, em consequência disto, os inúmeros sistemas podem ser categorizados em função de seu grau de atividade. De acordo com Jaffee [JAFEE, 1958], sistemas eutetóides ativos são aqueles nos quais a decomposição da fase β , conforme diagrama esquemático apresentado na figura 2-6, ocorre rapidamente para as fases α e γ . A fase γ não é necessariamente a fase intermetálica em condições de equilíbrio condizentes com o diagrama de fases. Em ligas de composição próximas à eutetóide, essa transformação ocorre tão rápido que a fase β não pode ser suprimida mesmo em condições de solidificação rápida. Nestas condições, o estado de agregação dos produtos de decomposição é caracterizado por uma estrutura lamelar, finamente distribuída, que pode-se classificar morfológicamente como perlita [BANERJEE, 2007]. Os microconstituintes formados podem ser tão finos que sua caracterização por técnicas convencionais de microscopia ótica não são suficientes e torna-se necessário o uso de outras mais avançadas, como por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão.

Quando essas ligas são solidificadas rapidamente e submetida a tratamento térmico de envelhecimento em temperatura abaixo da eutetóide, descontínuos crescimentos podem ocorrer e as finas lamelas formadas na decomposição da fase β são modificadas para formas mais grosseiras. Essa reação de engrossamento das lamelas é dirigida por mudanças da energia livre do sistema, associadas com a substituição de fases metaestáveis, resultantes

da incompleta partição de elementos devido à formação de fases de estrutura lamelar refinada. A redução da energia de superfície devido a significativa aniquilação das interfaces entre os produtos lamelares também deve ser considerada [BOLZE, 1972].

Em sistemas não ativos, temos os de cinética de transformação mais lenta, ou seja, a decomposição da fase β é tão lenta que acaba possibilitando sua retenção em condição metaestável em temperatura inferior a de transformação eutetóide - T_E , mesmo sob resfriamento mais lento.

Nos trabalhos de Jaffee e Mukhopadhyay [JAFFEE, 1958; MUKHOPADHAY, 1979] para sistemas do tipo Ti-X e Zr-X, uma observação realizada sugere de maneira qualitativa, que a decomposição eutetóide é dita ativa basicamente quando: (a) a temperatura de transformação eutetóide é alta; (b) a composição eutetóide é pobre em soluto e (c) a fase intermetálica resultante da reação de decomposição é rica em metal base. Evidências destas observações foram comprovadas em trabalhos envolvendo microscopia eletrônica de transmissão para os sistemas: Zr-Cu, Zr-Fe, Zr-Ni [MUKHOPADHAY, 1985] e Ti-Cu [WILLIAMS, 1970]. Estudos realizados por Massalski [MASSALSKI, 1992] das temperaturas e composições eutetóides de inúmeros sistemas do tipo Ti-X e Zr-X revelaram que em geral, o sistema eutetóide Zr-X está sempre associado a temperatura elevada de transformação T_E , baixo teor de soluto na composição eutetóide quando comparado diretamente com sistemas Ti-X. Logo, sistemas eutetóides ditos ativos são mais comuns em ligas do tipo Zr-X do que em ligas Ti-X. No entanto, como ressaltado anteriormente, mais estudos são necessários para se ter completo panorama sobre o assunto, uma vez que a maioria das técnicas empregadas em tais trabalhos não permitiam precisão dos resultados.

2.4. Transformações Martensíticas

Transformações martensíticas existem em inúmeros sistemas. Evidências de sua ocorrência são encontradas em diversos metais puros, ligas ferrosas e não ferrosas, óxidos e compostos intermetálicos. Há alguns anos, a palavra “martensita”, que teve origem devido

ao seu descobridor, o metalógrafo alemão A. Martens, era utilizada somente para descrever um microconstituente de caráter endurecedor originário da têmpera de aços [SANTOS, 2006]. Bain, em 1924 [BAIN, 1924] avançou nesse assunto e descobriu a existência de deformação homogênea intrínseca à transformação e propôs mecanismo pelo qual a martensita em aços (fase tetragonal de corpo centrado – TCC ou cúbica de corpo centrado - CCC) poderia ser formada com um mínimo de movimentação atômica sem difusão atômica, partindo da austenita (fase cúbica de face centrada - CFC). Esta deformação, onde movimentos coordenados de átomos convertem a malha cristalina CFC em TCC (ou CCC) é conhecida como “Distorção de Bain” e é parte integrante de modernas teorias cristalográficas a respeito da martensita. Pelo fato do mecanismo de transformação martensítica ser similar a um grande número de transformações no estado sólido, os termos “martensita” ou “martensítica” têm levado a sua proliferação a uma esfera muito mais ampla que a dos aços. Diante disto, transformações martensíticas são agrupadas na classe geral de transformações de cisalhamento e pertence a esse, o subconjunto de operações que envolvem a deformação da rede cristalina citado anteriormente.

Transformações martensíticas são caracterizadas por uma gama de características cristalográficas, morfológicas e termodinâmicas. Observações experimentais pertencentes a cada uma dessas características são necessárias para qualificar uma interpretação sem equívocos se a transformação é ou não de natureza martensítica. De acordo com Banerjee [BANERJEE, 2007], o titânio puro transforma-se martensiticamente a partir de altas temperaturas no campo β (estrutura cúbica de corpo centrado) quando submetido a condições de têmpera provenientes de uma taxa de resfriamento que exceda um certo valor crítico necessário, até uma temperatura inferior no campo de fase α (estrutura hexagonal compacta). Existem poucos experimentos que relatam esse valor crítico de resfriamento, mas no geral para suprimir a transformação massiva de β para α graças a mecanismos de difusão, é necessário que exista taxa de resfriamento superior a 100 °C/s.

A temperatura de início da transformação martensítica (M_s) para ligas de titânio é sempre estabelecida pelas tendências de estabilidade das fases α e β e consequentemente, pela quantidade de elementos presentes na liga. Como citado anteriormente, existem três possíveis produtos originários da têmpera a partir do campo β : martensita hexagonal - α' ,

martensita ortorrômbica - α'' e a fase ω atérmica, que tem estrutura hexagonal. A fase martensítica hexagonal é formada quando a quantidade de elementos β estabilizadores é limitada e claro, sob condições de resfriamento rápido. Já em ligas com altas concentrações de elementos β estabilizadores, forma-se a martensita do tipo α'' [HO, 1999, DOBROMYSLOV, 2001], que pode ser considerada como uma fase hexagonal distorcida, sendo que esta distorção ortorrômbica deve-se a um alto nível de saturação dos elementos de liga na rede, processo semelhante ao que ocorre na martensita do sistema Fe-C. Essa diferença no tipo de estrutura cristalina da martensita em ligas de titânio também pode ser atribuída à ruptura dos átomos. Grandes rupturas podem resultar na formação da fase α' . De forma inversa, a martensita α'' é formada para pequenas rupturas [LIN, 2011].

Como apresentado por Banerjee [BANERJJE, 2007], a faixa de composições sobre onde diferentes produtos são gerados por condições de têmpera em um sistema binário pode ser vista no diagrama esquemático da figura 2-8. As temperaturas M_s e ω_s , ou seja, respectivamente as temperaturas de início da transformação martensítica e de formação da fase ω , são apresentadas como função da composição x_O .

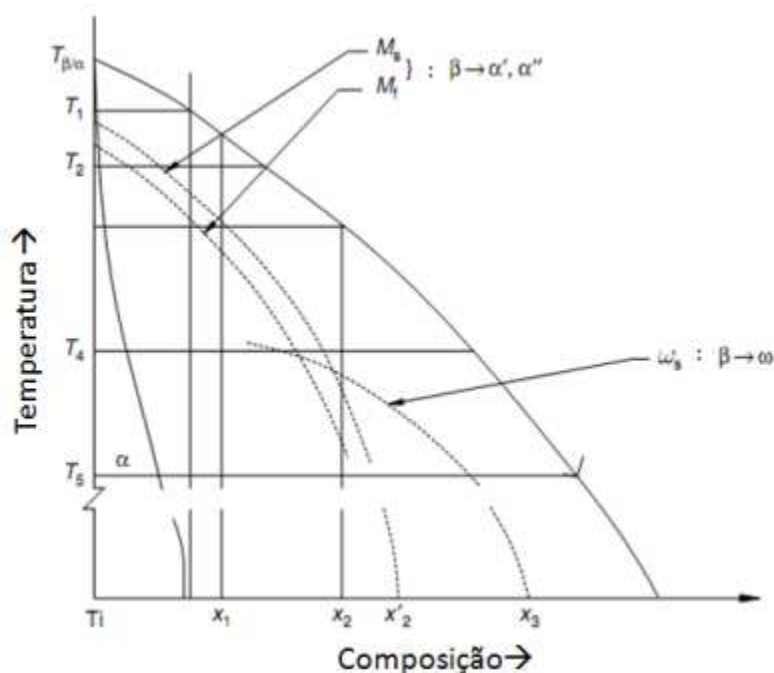


Figura 2-8. Diagrama esquemático mostrando a decomposição de fases para ligas de titânio [BANERJJE, 2007].

Sob resfriamento rápido a partir do campo β , ligas de diferentes composições exibem diferentes produtos de transformações atômicas. Ligas situadas na faixa entre $0 > x_O > x_1$ produzem a martensita α' (HCP), enquanto aquelas com quantidades entre $x_1 > x_O > x_2$ transformam-se na martensita α'' (ortorrômbica). Assim, x_1 define o nível de supersaturação necessário para que ocorra a distorção da rede cristalina. As curvas de M_s e ω_s em função de x_O se encontram em $x_O = x_2$, o que implica que ligas com composições onde $x_O < x_2$, a transformação martensítica ocorre no resfriamento rápido. Desta forma, o produto final gerado é completamente martensítico. Na maioria das ligas de titânio, o intervalo de temperatura entre M_s e M_F é muito pequeno, cerca de 25K nos poucos artigos reportados. Logo, por essa razão, uma transformação martensítica incompleta não é frequentemente observada [BANERJJE, 2007].

Não obstante, observando a figura 2-8 na faixa de composição entre $x_2 < x_O < x_2'$, a estrutura formada consiste de placas de fase martensita junto de alguma fração de fase β ainda não transformada, que possui de forma finamente distribuída precipitados de fase ω . Em um intervalo de composição mais extremo, $x_2' < x_O < x_3$, o produto do resfriamento rápido contém partículas de fase ω distribuídas na matriz de fase β .

A correspondência cristalográfica entre a fase β e a fase martensítica pode ser relatada de diferentes formas, mas geralmente a melhor forma é aquela onde tal correspondência envolve mínima de distorção e rotação do reticulado. A escolha feita por Burgers [BURGERS, 1934] e apresentada na figura 2-9 mostra que o plano basal da fase α origina-se do plano $\{0\ 0\ 1\}_\beta$ e que as direções $[0\ 0\ -1]_\beta$ e $[1\ 0\ 0]_\beta$ transformam-se nas direções $[01\ -10]_\alpha$ e $[2\ -1\ -10]_\alpha$, respectivamente.

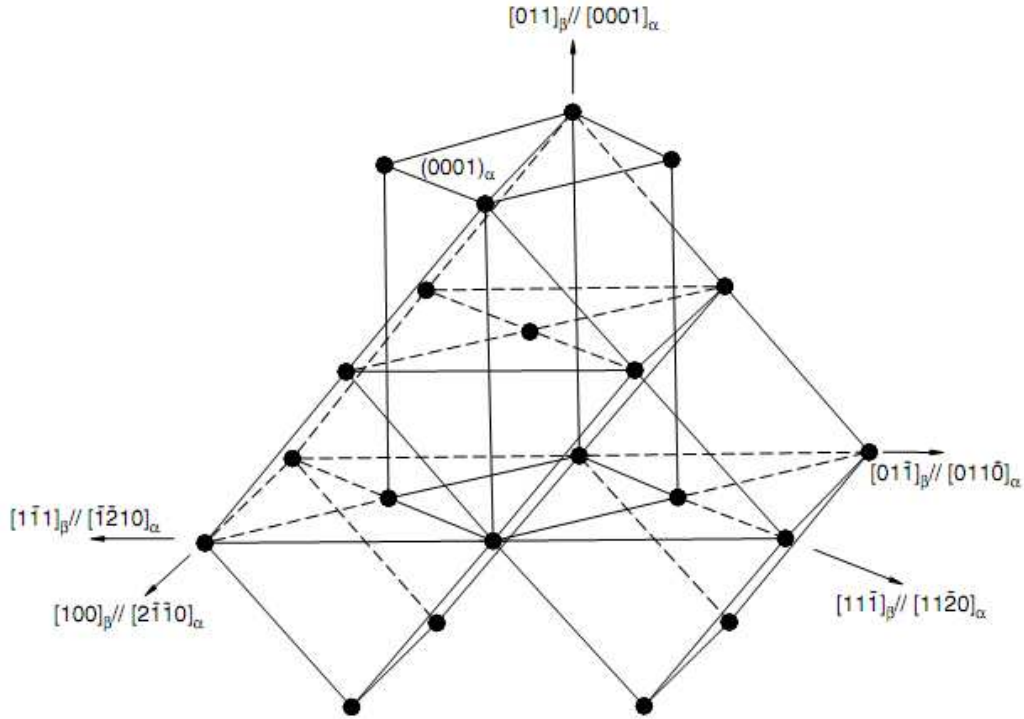


Figura 2-9. Ilustração esquemática da estrutura cristalina hexagonal compacta derivada da distorção da fase mãe cúbica de corpo centrado [BANERJJE, 2007].

As direções compactas $[1-11]_{\beta}$ e $[-11-1]_{\beta}$ no plano $\{110\}_{\beta}$ transformam-se em direções da família $\langle 11-20 \rangle_{\alpha}$. A outra direção compacta $\langle 11-20 \rangle_{\alpha}$ origina-se da direção $\langle 100 \rangle_{\beta}$. Como mencionado anteriormente, transformações martensíticas do sistema Ti-X resultam na formação da estrutura hexagonal compacta - α' e/ou na ortorrômbica - α'' . A primeira é um caso especial da última estrutura com razão $b/a = (3)^{1/2}$. De forma geral, o sistema de eixos orto hexagonal pode ser usado para descrever a relação cristalográfica que abrange ambas as transformações: $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$. A relação entre as estruturas cristalinas CCC e HC e ortorrômbica é apresentada na figura 2-10. Tal relação apresenta seis variantes cristalográficas possíveis.

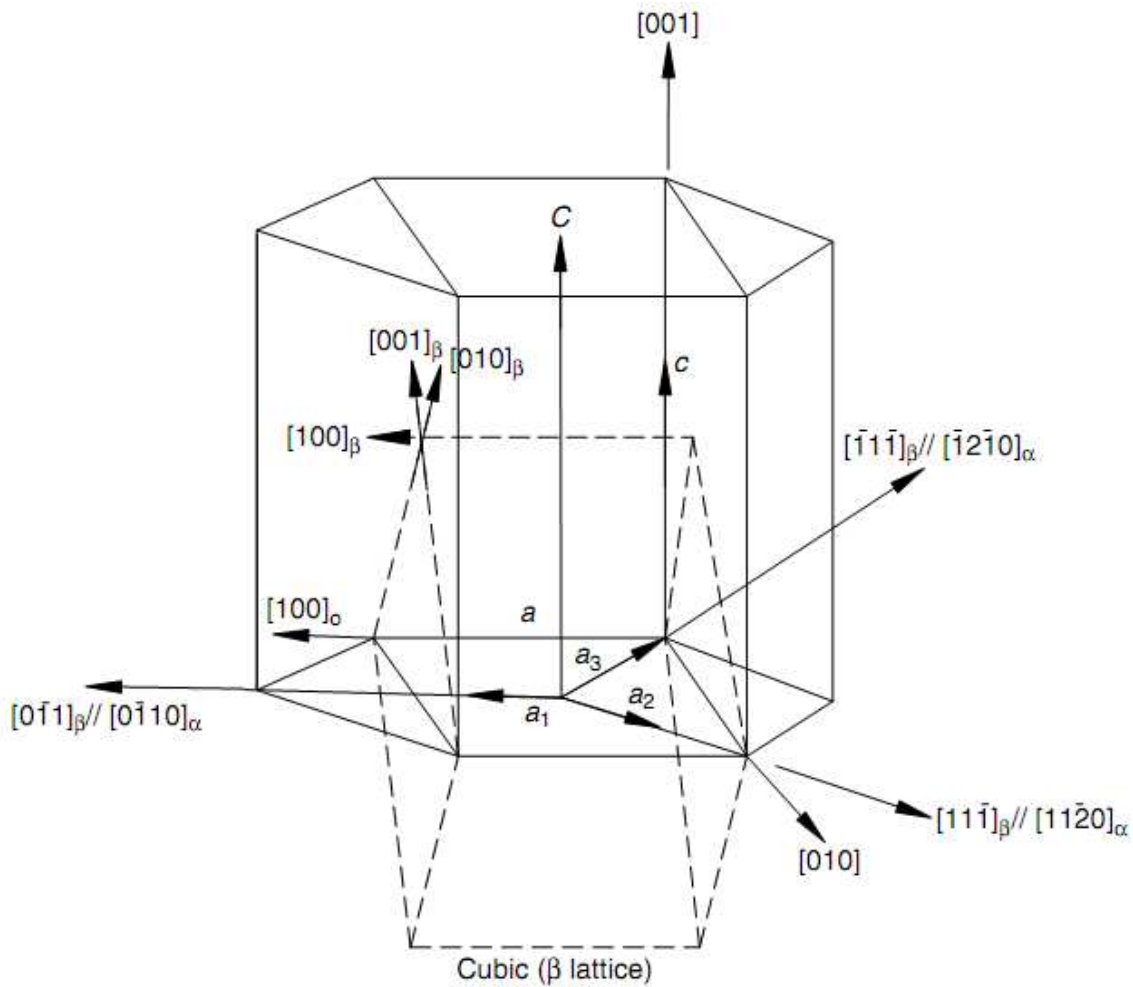


Figura 2-10. Correspondência entre células unitárias das estruturas cúbica de corpo centrado e hexagonal na transformação: β (CCC) $\rightarrow$ α (HC) [BANERJJE, 2007].

Quanto à morfologia das fases martensíticas, estas podem exibir várias formas que podem ser classificadas como ripas (massiva) ou placas (acicular). Na primeira, as ripas são agrupadas de modo paralelo, em forma de pacotes. Com morfologia bastante irregular, seu tamanho varia de 50 a 100 μm . Tal microestrutura pode ser observada sem problemas por meio de microscopia óptica que utilizando luz polarizada. Cada pacote de ripas exibe contraste distinto, sugerindo que a orientação dentro de um dado pacote é praticamente a mesma. A figura 2-11 mostra a morfologia típica destas ripas em diferentes condições de imagens para o zircônio e suas ligas.

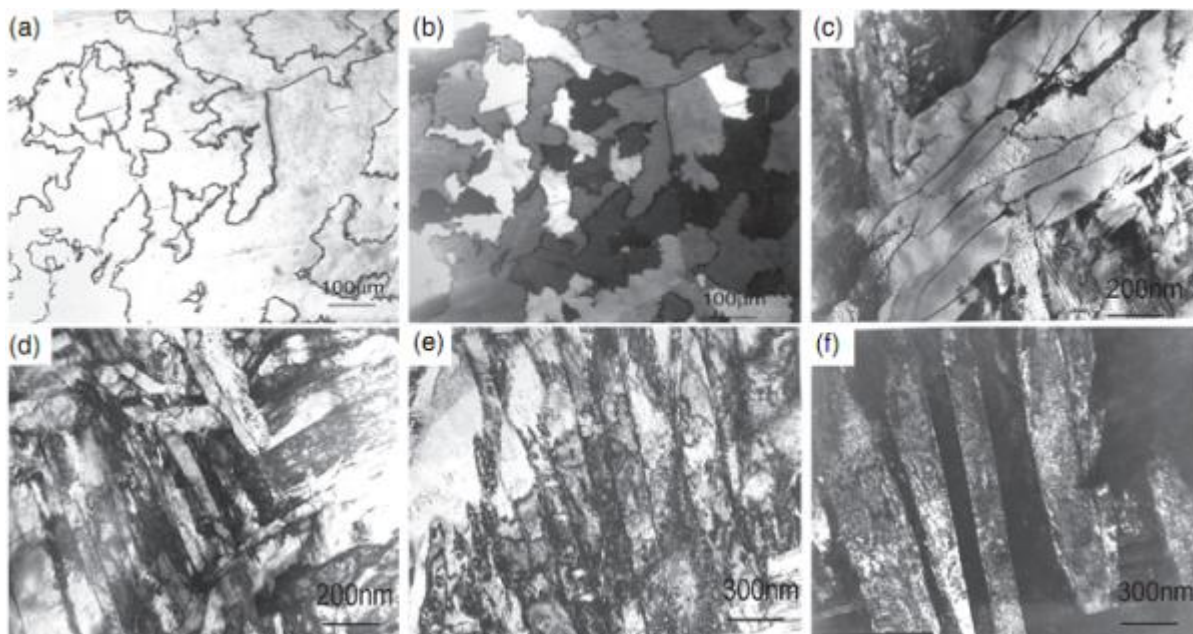


Figura 2-11. (a-b) Micrografias obtidas por microscopia ótica mostrando a martensita do tipo massiva no Zr puro e (c) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando ripas de martensita com interface irregular em ligas Zr-0,5%Nb; (d) Micrografias (MET) mostrando ripas com interface reta bem definida. (e-f) imagens de campo claro e escuro mostrando maclas alternadas devido às ripas de martensita em ligas Zr-2,5% Nb [BANERJJE, 2007].

A estrutura martensítica de ripas é encontrada no Ti CP [LEYENS, 2003], em ligas do sistema Ti-Cu [WILLIAMS, 1970; 1973] e nos sistemas Zr-Nb e Zr-Ti [KRISHNAN, 1973]. Estudos envolvendo microscopia eletrônica de transmissão dessas martensitas revelaram claramente que o grupo de ripas de um mesmo pacote pertencem a mesma variante cristalográfica, pois o ângulo entre as ripas adjacentes é pequeno. Essas ligas que possuem morfologia de ripas apresentam temperatura de início da transformação martensítica (M_s) muito alta, acima de 923 K e quando resfriadas rapidamente resultam em transformação completa e sem a retenção da fase β . De acordo com Leyens [LEYENS, 2003], o aumento da concentração de soluto faz com que ocorra mudança na característica da martensita hexagonal, que muda de massiva para lenticular.

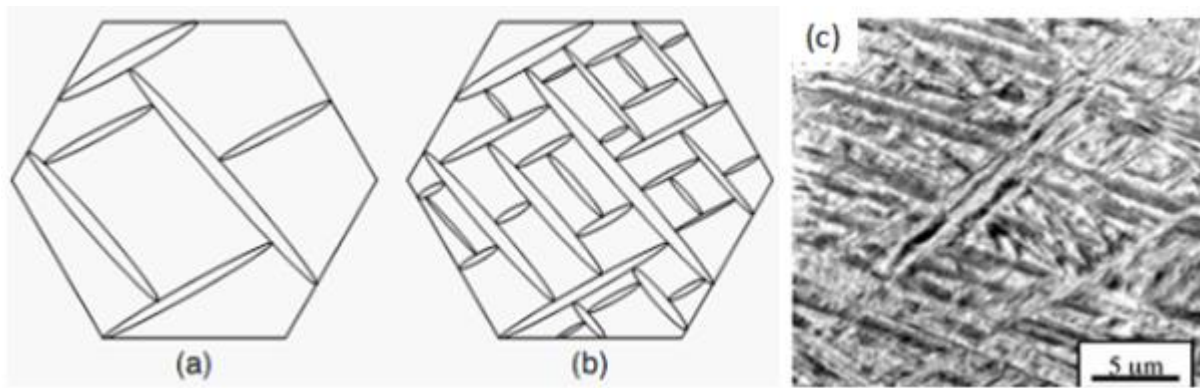


Figura 2-12. (a e b) Diagrama esquemático mostrando placas de martensita acicular formadas ao longo de diferentes variantes cristalográficas do plano de hábito [BANERJJE, 2007]; (c) Imagem em alta magnificação obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando estrutura acicular da martensita em uma liga de Ti-5%Cu resfriada em água.

Em contraste à morfologia de ripas, a de placas caracteriza-se por placas aciculares que se formam no grão da fase β em diferentes variantes do plano de hábito. A figura 2-12, ilustra esquematicamente esse comportamento. A natureza fractal desta morfologia é clara, pois o conjunto de placas martensíticas formam-se em sucessivas gerações. A primeira geração de placas (placas primárias) expande-se através do grão de fase β e em estágio seguinte, o grão dividido facilita a nova transformação. Como consequência, graças a um menor caminho livre, a segunda geração de placas (placas secundárias) é de menor comprimento e divide muito mais o grão de β . O processo prossegue até que o grão seja totalmente modificado, sendo que em alguns casos, porções de fase β podem permanecer sem transformar-se. A martensita acicular ocorre em ligas com teor de soluto mais elevado quando comparado à martensita massiva. Em consequência disso, existe um certo valor crítico de soluto que proporciona a transição de uma morfologia para outra. Pela figura 2-13, pode-se observar esse fenômeno por meio do gráfico da temperatura de início da transformação martensítica versus a concentração da liga, para vários sistemas binários.

Resumidamente, nota-se que a morfologia massiva se deve a temperaturas M_s mais altas para ligas com reduzido teor de elementos de liga do que a do tipo acicular. Isso se

deve a temperaturas mais baixas de transformação, atreladas a concentração maior de elementos. Para alguns sistemas binários, esses valores em peso são: 2,4% de Cr, 6% de Cu e 20% de Zr [KRISHNAN, 1973].

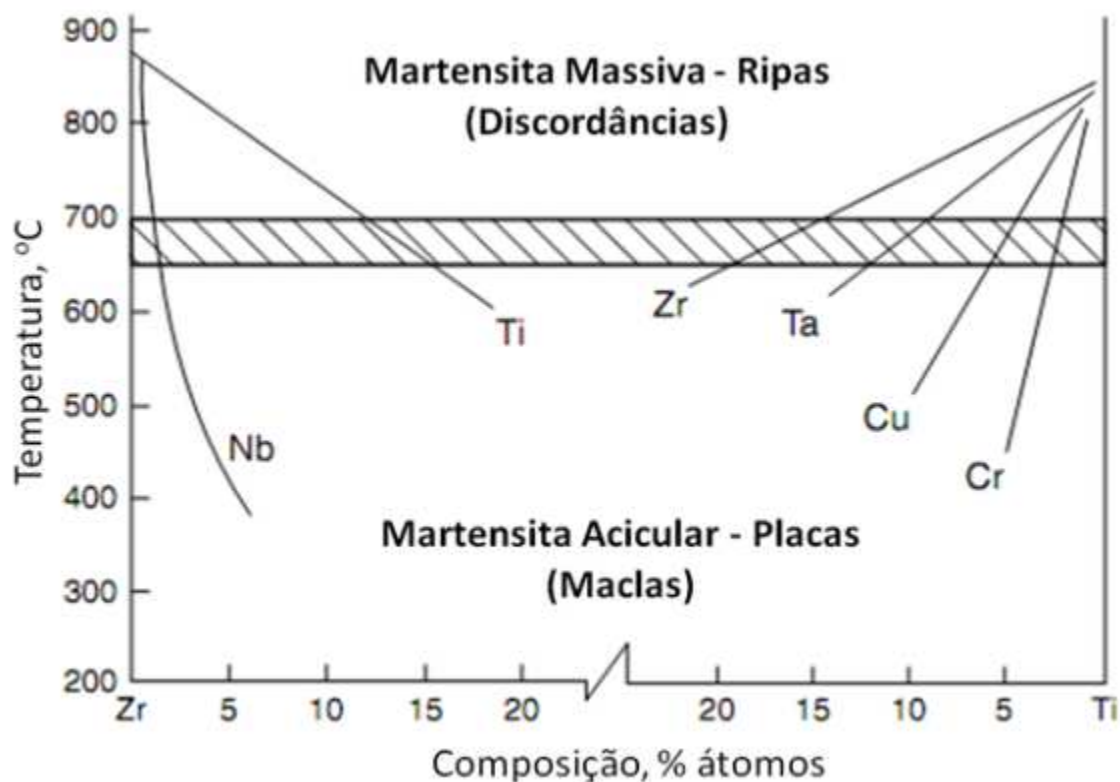


Figura 2-13. Diagrama mostrando a evolução da temperatura M_s versus composição para vários sistemas binários Ti-X e Zr-X [BANERJJE, 2007].

2.5. Sistema Ti-Cu

As ligas do sistema Ti-Cu são interessantes pelo potencial de aplicações que as mesmas exibem, que decorrem de suas propriedades físicas e mecânicas, como alta resistência mecânica combinada com baixo peso e boa resistência à corrosão [SOUZA, 2009]. Entretanto, outros fatores também tornam esse sistema especial. De acordo com trabalhos desenvolvidos por Andrade e co-autores [ANDRADE, 2006], a adição do

elemento Cu ao Ti permite obter ligas com aplicações em fundição. A adição de Cu ao Ti resulta em redução na temperatura de fusão, o que pode facilitar tal processo.

O Cu ao ser adicionado ao Ti forma a fase intermetálica (Ti_2Cu), que resulta em liga metálica com alta resistência mecânica e ainda uma excelente resistência à abrasão quando comparado a outros materiais. De acordo com Ohkubo [OHKUBO, 2003], a resistência ao desgaste das ligas de Ti-Cu é superior quando comparada às ligas convencionalmente utilizadas como Ti-CP, Ti-6Al-4V e outras ligas a base de ouro. A causa para esse bom desempenho deve-se ao composto intermetálico dispersamente distribuído em uma matriz dúctil de fase α . Os compostos intermetálicos formados no sistema Ti-Cu exibem, além das características apresentadas, alta dureza inerente a um composto intermetálico e ainda, boa condutividade elétrica [GELIUS, 2001].

O sistema Ti-Cu é formado por uma combinação de soluções sólidas, compostos intermetálicos e pela fase líquida. As soluções sólidas são constituídas pela fase hexagonal compacta do titânio estável em baixas temperaturas - fase α e pela fase cúbica de corpo centrado, estável em altas temperaturas - fase β . Além dessas fases, na região rica em Ti existe o composto intermetálico Ti_2Cu . Com o aumento do teor de Cu, tem-se a formação de outros compostos intermetálicos de menor importância do ponto de vista de aplicações. A fase Ti_2Cu é tetragonal e cristaliza-se com estrutura do tipo MoSi_2 (grupo D17/4h), com parâmetros de rede $a = 0,2943 \text{ nm}$ e $c = 1,0784 \text{ nm}$ [EREMENKO, 1966]. Sua célula contém dois átomos de cobre com coordenadas (0,0,0) e (0,5;0,5;0,5) e quatro átomos de titânio com coordenadas (0,0,z), (0,0,-z) e (0,5;0,5;0,5-z) onde z é igual a 0,34. Essa fase é estável ao longo de uma grande faixa de temperaturas e possui estreita faixa de homogeneidade [BRATANICH, 2010].

De acordo com o diagrama de fases da figura 2-14 [OKAMOTO, 1994], o sistema Ti-Cu exhibe, além da transformação alotrópica do titânio, a transformação peritética em 1005°C e composição de aproximadamente 43,5% em peso de Cu, envolvendo a reação $\text{Ti-}\beta + \text{Líquido} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}$. Possui ainda transformação eutetóide a 790°C , com composição próxima a 7,0 % em peso de Cu, que envolve a transformação $\text{Ti-}\beta \leftrightarrow \text{Ti-}\alpha + \text{Ti}_2\text{Cu}$. Tal transformação, conforme apresentada anteriormente, é de suma importância no controle de

propriedades mecânicas. Microestruturas de amostras processadas com baixas taxas de resfriamento são constituídas por uma mistura da fase α e da fase intermetálica Ti_2Cu . A fração volumétrica de cada uma dessas fases depende da composição da liga considerada. Já em condições severas de resfriamento, fases metaestáveis podem surgir.

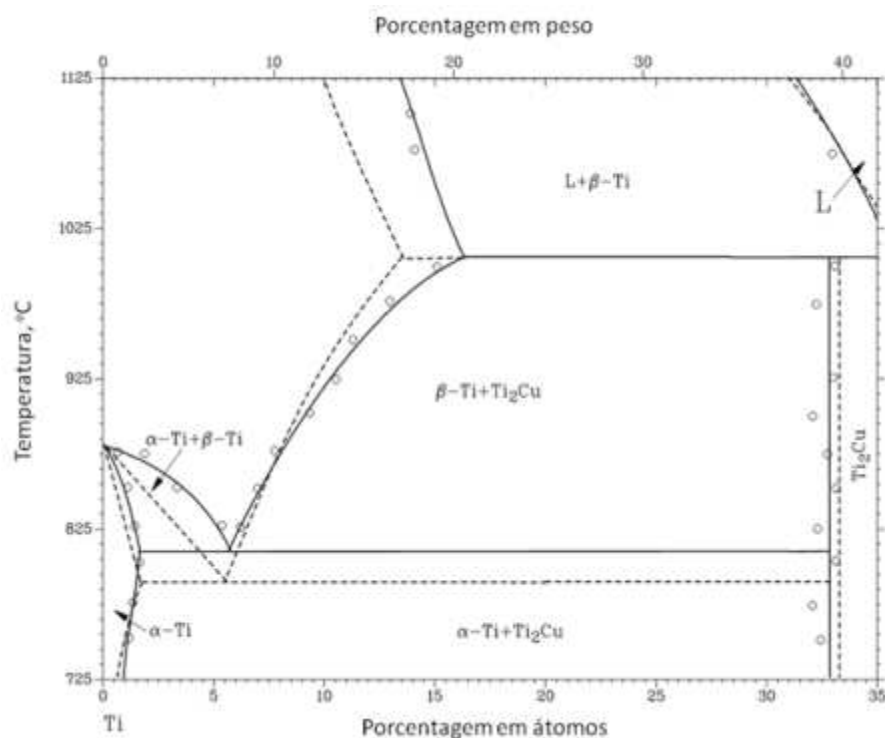


Figura 2-14. Diagrama de Equilíbrio de Fases dos sistemas Ti-Cu [OKAMOTO, 1994].

No sistema Ti-Cu não é possível reter a fase β por resfriamento rápido até a temperatura ambiente, mesmo com elevada adição do elemento β -estabilizador Cu [MURRAY, 1983]. A explicação mais consistente para esta característica relaciona-se a alta atividade desse sistema [AARONSON, 2002]. Entretanto, Dobromyslov [DOBROMYSLOV, 2000] afirma ser possível tal retenção em sua totalidade quando imposto resfriamento rápido a amostras com teores de Cu superiores a 11 % em átomos.

De acordo com Aaronson em seus trabalhos de 1978 e 1987 [AARONSON, 1978; 1987], ligas do sistema Ti-Cu podem apresentar estruturas lamelares e não lamelares dependendo da quantidade de soluto ou respectivamente, as morfologias perlíticas e bainíticas. Em ligas Ti-Cu com composição hipoeutetóide, evidências de ambas as

morfologias foram encontradas. Recentemente, Devaraj e co-autores [DEVARAJ, 2011] em estudo envolvendo amostras de tal composição e submetidas ao processo de resfriamento lento ao forno, ou seja, em uma condição muito próxima do equilíbrio, também observaram a ocorrência desses dois modos de decomposição eutetóide. Ainda, no mesmo trabalho, por meio de análises envolvendo a técnica de tomografia atômica (3DAP) verificaram-se que as fases existentes estão próximas das composições de equilíbrio, de acordo com o diagrama de fases. Como relatado para ligas Ti-X, ligas do sistema Ti-Cu com composição próximas da eutetóide apresentam apenas o modo de decomposição lamelar ou perlítico quando submetidas a um processo de resfriamento contínuo e sob baixas taxas [AARONSON, 1978].

De acordo com Andrade [ANDRADE, 2010], quando ligas de Ti-Cu são submetidas a processos de resfriamento rápido, tal taxa limita a transformação completa de β em α resultando em microestrutura martensítica. Ainda, o autor afirma no mesmo trabalho que a microestrutura de suas amostras de composição Ti-5%Cu (hipoeutetóide) apresentam apenas a fase martensita sem a formação de Ti_2Cu , enquanto que teores mais elevados, Ti-15%Cu (hipereutetóide), apresentam além da martensita, a fase intermetálica Ti_2Cu . Em nenhuma das composições estudadas foi notada a presença, mesmo em pequena quantidade, de retenção de fase β . Em outro estudo realizado por Williams [WILLIAMS, 1970] foi reportado que em amostras com composições até 5% de Cu em peso, a estrutura obtida é martensítica, mais especificamente a de morfologia massiva. Para composições mais elevadas até 8% em peso, a morfologia predominante ao longo de todo o grão foi a martensita acicular. Assim como no trabalho de Andrade, nenhuma evidencia da fase β foi encontrada. No entanto, de forma mais aprofundada, Devaraj [DEVARAJ, 2011] observou que para composições hipoeutetóides, amostras resfriadas rapidamente apresentaram estrutura bainítica bastante refinada e comprimidas entre placas de fase α intercaladas por precipitados nanométricos da fase intermetálica Ti_2Cu . Ainda, por meio de análises de 3DAP, verificou-se que as composições das regiões ricas em Cu e Ti, respectivamente, apresentavam composições longe das condições de equilíbrio, caracterizando segregação de solutos graças a alta atividade do sistema.

Por meio de estudos envolvendo técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, Souza e co-autores [SOUZA, 2009] observaram em amostras eutetóides resfriadas lentamente em forno, a existência de estrutura organizada e lamelar, muito semelhante à observada por Devaraj, denotando, mesmo não sendo citado como tal, estrutura perlítica. Já em condições de resfriamento rápido, as estruturas lamelares também foram formadas e a fase classificada como α apresentou precipitados nanométricos da fase intermetálica Ti_2Cu . Em ambos os casos, nenhuma evidência da fase β foi observada.

Estudos envolvendo tratamentos isotérmicos de ligas Ti-Cu eutetóide realizados por Franti [FRANTI, 1978] mostraram a presença de bainita quando a temperatura de tratamento era pouco abaixo da T_E . De acordo com o autor, para valores menores de temperatura, a razão bainita/perlita decresce. Na temperatura de 775 °C, a quantidade encontrada de bainita foi de 95% e para 700 °C apenas 5% de bainita. Investigações envolvendo MET mostraram que a 725 °C, os precipitados da estrutura bainítica eram equiaxiais e menores que 100 nm. Mais uma vez, a existência da bainita e perlita na composição hipoeutetóide foi atribuída a alta atividade do sistema.

De acordo com o diagrama de fases apresentado na figura 2-14, a solubilidade máxima da fase α em ligas Ti-Cu ocorre a 798°C, com teor de 2,1% e cerca de 0,7% em peso de Cu a 600°C. Logo, a partir de uma solução sólida supersaturada da fase α obtida nesse intervalo é possível realizar o envelhecimento e precipitação do composto Ti_2Cu . O tratamento térmico de envelhecimento pode ser realizado em ligas previamente solubilizadas e resfriadas rapidamente, obtendo-se assim, ligas cuja segunda fase esteja em solução sólida em altas temperaturas e dispersa na matriz na forma de precipitados após envelhecimento em baixas temperaturas [HATCH, 1984].

Willians e co-autores [WILLIANS, 1971], investigaram por meio de microscopia eletrônica e de difração de raios-X, a precipitação do composto Ti_2Cu em soluções supersaturadas de fase α em ligas com até 6% em peso de Cu, durante tratamento térmico de envelhecimento. Dois tipos de mecanismos de decomposição foram observados: (a) nucleação heterogênea e crescimento da fase intermetálica em interfaces e subestruturas de discordâncias; (2) nucleação homogênea ou uniforme de finos e coerentes precipitados na

forma de discos. Durante o envelhecimento, os discos perdem a coerência ao longo de seus contornos e posteriormente, na parte mais achatada.

Classicamente, a nucleação heterogênea ocorre quando a matriz supersaturada é envelhecida em uma temperatura que permita a difusão. Os átomos de soluto em excesso precipitam-se formando aglomerados de átomos coerentes com a fase matriz. Devido aos campos de tensões criados na rede, a movimentação das discordâncias é dificultada fazendo com que o limite de escoamento do material, assim como outras propriedades como resistência, aumente. Ligas contendo precipitados coerentes apresentam elevado limite de escoamento e baixa taxa de encruamento. Já a nucleação homogênea ocorre quando uma matriz contém precipitados incoerentes, ou seja, de parâmetros diferentes. A deformação plástica do conjunto tende a resultar em separação do precipitado em relação à matriz. Se a matriz for suficientemente plástica e a tensão aplicada for superior ao limite de escoamento localizado, fontes de discordâncias atuando junto à interface matriz/precipitado geram outras discordâncias que acomodam as diferentes deformações sofridas pela matriz e o precipitado. Desta forma, as ligas contendo dispersão de precipitados incoerentes apresentam baixo limite de escoamento e alto encruamento. A formação desse tipo de precipitados é característica de ligas super-envelhecidas [ASM, 1988].

Diante das possibilidades apresentadas, as propriedades mecânicas das ligas Ti-Cu podem ser modificadas conforme a variação no teor de cobre e por tratamentos térmicos [HOLDEN, 1955]. A influência da dureza graças aos precipitados de Ti_2Cu em ligas Ti-Cu vem sendo estudada por vários autores e os principais resultados mostram que a resistência mecânica está relacionada à morfologia. Essas diferenças na dureza e no limite de resistência à tração estão associadas com a distribuição dos precipitados de Ti_2Cu . A formação de uma extensa zona de precipitados nas bordas dos grãos resulta em significativa redução da ductilidade, causando fratura intergranular [CHEN, 2009]. Em estudos recentes realizados por Yao [YAO, 2009], foram investigados morfologia e consequentemente, os efeitos dos precipitados de Ti_2Cu nas propriedades mecânicas de ligas com concentrações de 2,5% Cu em peso. Foi observado que os precipitados tinham a morfologia esférica, da ordem de 0,2-0,5 μm de diâmetro, quando a amostra apresentava de decomposição à temperatura de 790 °C. Os locais preferenciais de nucleação eram os contornos e interior

dos grãos. Durante os tratamentos térmicos, após a solubilização a 805 °C, seguido de envelhecimentos às temperaturas 400 °C e 475 °C, os precipitados apresentavam a forma acicular com tamanhos da ordem de 10 nm de largura e 100 nm de comprimento nucleados apenas no interior dos grãos. Consequentemente, possuíam maior resistência mecânica quando comparados aos precipitados esféricos. A respeito da coerência e incoerência dos precipitados, conforme relatado por Williams [WILLIAMS, 1971], Yao observou que os precipitados esféricos eram coerentes com a matriz e os aciculares eram coerentes e incoerentes. Sendo a medida que ambos cresciam, a coerência era perdida.

É possível obter maiores valores de dureza a partir de tratamentos térmicos de envelhecimento realizados em amostras resfriadas rapidamente a partir do campo β . Entretanto, esse tipo de tratamento pode causar perda de ductilidade do material. Aumentos significativos da dureza são obtidos em amostras envelhecidas em temperaturas entre 550°C [GALLAUGHER, 1965] e 760°C [WILLIAMS, 1971]. Acredita-se que o intermetálico Ti_2Cu contribui para elevar a tensão limite de escoamento e o módulo de Young. Dessa forma, a fase Ti_2Cu dentro da microestrutura diminui a plasticidade da liga [SUO, 2008]. Esses precipitados limitam o movimento de discordâncias e aumentam a resistência ao escoamento [SUN, 2004]. Ainda, a respeito do trabalho apresentado por Sun, foi notado que esses precipitados em escala nanométrica possibilitam aumento de ductilidade em ligas com 2,5%Cu em peso e também, prolongam a vida em fadiga sob baixo ciclo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos empregados no presente trabalho. Para facilitar a apresentação, as informações foram divididas em duas partes principais, sendo a primeira referente à obtenção das amostras e a segunda, refere-se às técnicas de caracterização empregadas.

3.1 Obtenção das Amostras

As etapas desenvolvidas para obtenção das amostras podem ser resumidas no fluxograma apresentado na figura 3-1. As amostras das ligas foram preparadas em forno de fusão a arco voltaico e posteriormente, processadas por tratamentos térmicos e termomecânicos.

3.1.1 Fusão a Arco Voltaico

No desenvolvimento experimental desse estudo as ligas foram produzidas a partir de Ti e Cu comercialmente puros, adquiridos na forma de pequenos pedaços praticamente isentos de óxidos. No entanto, para certificação da total limpeza do material, os mesmos foram lixados e decapados. Os graus de pureza e reagentes químicos utilizados na decapagem dos metais são apresentados na tabela 3-1.

Tabela 3-1. Elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Decapagem Química	Procedência
Titânio	99,81	30 ml HF, 30 ml HNO ₃ e 30 ml H ₂ O	Titânio-Brasil
Cobre	99,99	10 ml H ₂ SO ₄ e 30 ml de H ₂ O	Eletrolítico

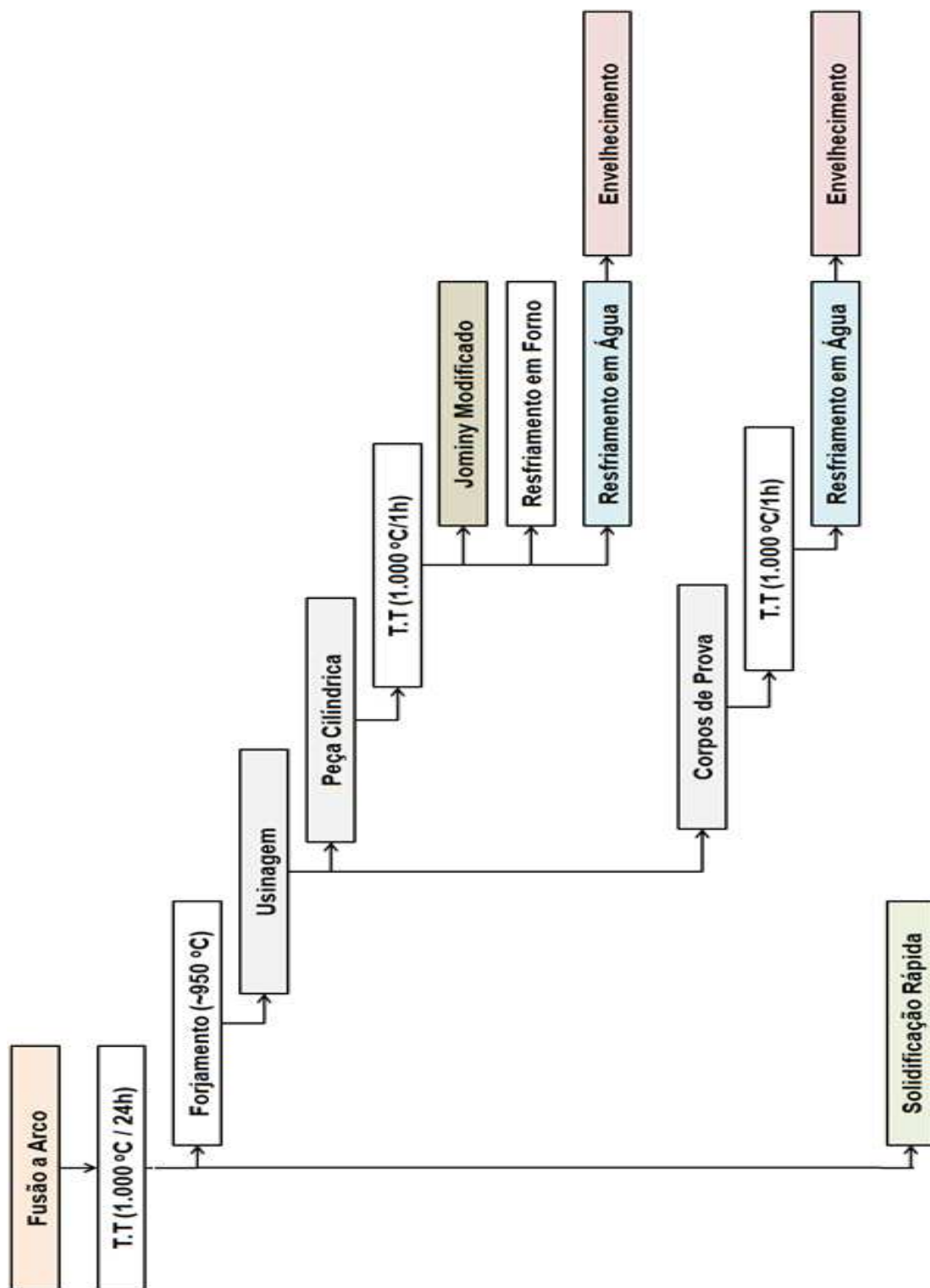


Figura 3-1. Fluxograma das Etapas desenvolvidas no Procedimento Experimental.

O forno de fusão a arco utilizado na preparação das ligas (figura 3-2) opera sob atmosfera controlada e é composto de três partes: sistema de vácuo e de injeção de gás inerte, que permite o controle da atmosfera na câmara de fusão; fonte de corrente contínua, que possibilita a abertura do arco responsável pela fusão e finalmente, a câmara de fusão, composta por parede dupla de aço inoxidável e cadinho de cobre por onde circula água para refrigeração. Antes de iniciar a fusão das amostras, a câmara era previamente limpa com acetona para a total eliminação de impurezas. O processo de purga iniciava-se pelo acionamento da bomba de vácuo por um período de 15 minutos. Após tal período, argônio (grau 5.0 analítico) era inserido até atingir a pressão de 1.000 bar. Este procedimento foi repetido por três vezes consecutivas para garantir que a atmosfera residual no interior do forno se tornasse inerte (somente Argônio).

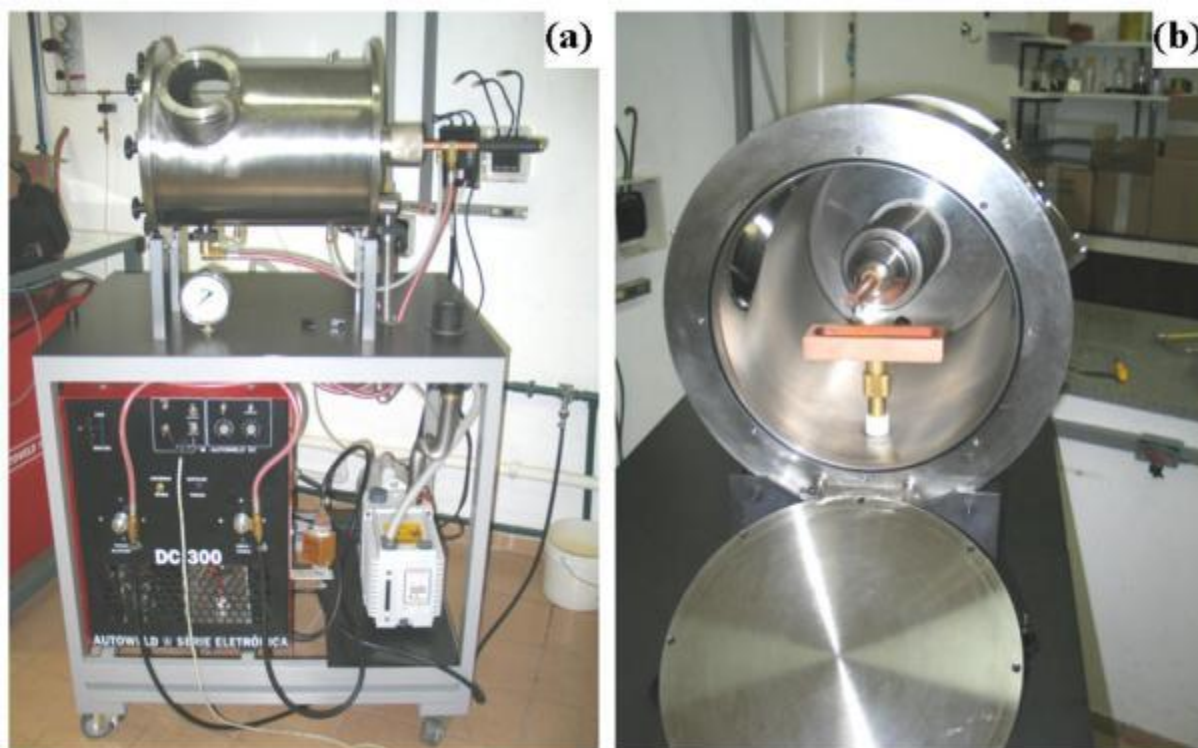


Figura 3-2. Forno de fusão a arco: (a) vista frontal e (b) vista do interior do equipamento.

A geração de arco voltaico junto ao cadinho de fusão é obtida por meio de eletrodo de tungstênio não consumível. A abertura do arco é realizada por intermédio de uma fonte de radiofrequência que ioniza o gás, permitindo o fluxo de elétrons entre o eletrodo e amostra. Um fole e um sistema de rolamentos permitem que o plasma gerado seja dirigido a toda extensão do cadinho, possibilitando a fusão homogênea da amostra. Ao término dessa fusão, o lingote é girado dentro do cadinho e repete-se o processo, de forma que a região que estava em contato com o cadinho possa ser fundida. Tal procedimento é repetido por seis vezes, o que leva a completa homogeneização do lingote do ponto de vista macroscópico, assegurando, portanto que não existem regiões não fundidas.

As composições nominais dos lingotes obtidos são listadas na tabela 3-2. As massas foram medidas por meio de uma balança semi-analítica visando obter lingotes de 100 g. A diferença entre os valores calculados e obtidos após a fusão foi sempre menor que 0,003 g.

3.1.2 Tratamentos Térmicos e Termomecânicos

As ligas preparadas no forno a arco voltaico foram tratadas termicamente a 1.000 °C durante 24 h em forno resistivo, a fim de eliminar heterogeneidades composicionais resultantes da fusão a arco. Assim, graças a alta temperatura e a intensa difusão atômica, a completa homogeneidade pode ser garantida [CONTIERI, 2009]. As amostras foram sempre mantidas em atmosferas inertes durante os tratamentos térmicos em função da alta reatividade do titânio com oxigênio. Ainda, para assegurar o valor nominal das ligas, análises da composição química dos elementos foram realizadas por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X em um espectrômetro da marca Rigaku, modelo RIX 3100 (Tabela 3-2).

Tabela 3-2. Composições nominais das ligas produzidas (% em peso).

Liga	Nominal (% em peso)	FRX(% média em peso)
1	Ti-05,0%Cu	Ti-05,2%Cu
2	Ti-07,0%Cu	Ti-07,4%Cu
3	Ti-15,0%Cu	Ti-15,1%Cu

Na sequência, o processo de conformação a quente foi aplicado via forjamento rotativo SWGER (modelo 3F-4), como mostra a figura 3-1. Nesse caso, a temperatura de trabalho foi de 1.000 °C com média de 4 passos para atingir a forma cilíndrica final. Em cada passo aplicado, as amostras eram reaquecidas. O forjamento rotativo foi utilizado na preparação de todas as amostras submetidas a tratamentos térmicos. O diâmetro final obtido nas amostras forjadas foi de 13 mm. Posteriormente, as amostras foram usinadas até o diâmetro de 10 mm com o objetivo de eliminar a camada de óxido originária do processo de SWGER. As demais amostras destinadas ao ensaio de tração também foram usinadas a partir das forjadas, maiores detalhes encontram-se a seguir. Após o processo de usinagem em qualquer etapa, as amostras eram tratadas termicamente a 1.000°C por 1 h para o alívio de tensões residuais e eventuais influências dos processos anteriores.

Partes das amostras forjadas e usinadas foram cortadas e em seguida, foram realizados tratamentos térmicos a 1.000 °C por 1 h com resfriamento em forno e em água. As curvas de resfriamento foram obtidas por um sistema de aquisição de dados usando uma amostra-teste da liga Ti-7%Cu, de mesma geometria das estudadas. Análise das taxas de resfriamento foi feita na região entre 900 e 500°C, onde se dão as principais transformações de interesse (tabela 3-3).

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram aplicados às amostras de composição Ti-7%Cu. Tais amostras foram tratadas em forno resistivo com atmosfera controlada. Elas foram anteriormente solubilizadas a 1.000°C durante 1 h e resfriadas em água com o objetivo de obter o “estado solubilizado” em temperatura ambiente. As amostras previamente solubilizadas foram limpas novamente a fim de retirar o óxido formado durante a solubilização e posteriormente, encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera controlada por vácuo e injeção de argônio e

envelhecidas a 400°C, 500°C e 600°C, conforme descrito na figura 3-3 sob taxa constante de 10 °C/minuto. Ao serem retiradas do forno, todas as amostras foram resfriadas em água a fim de reter à temperatura ambiente, o produto do envelhecimento.

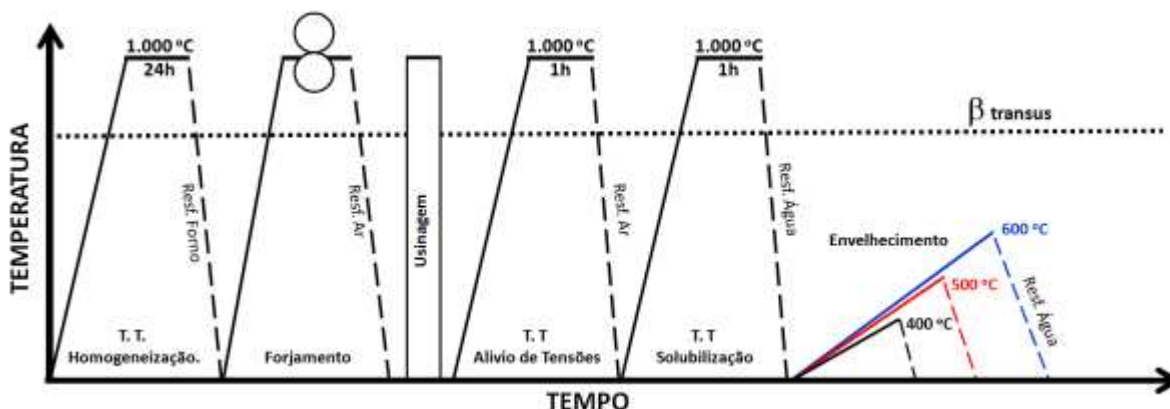


Figura 3-3. Rota de processamento para o envelhecimento das ligas de Ti-Cu.

3.1.3 Tratamento Térmico com Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo (Ensaio Jominy modificado)

A fim de estudar o efeito da taxa de resfriamento nas transformações de fases e consequentemente, nas propriedades mecânicas, foi planejado um sistema onde a amostra é aquecida por indução e resfriada em água a partir de uma de suas extremidades, semelhante ao ensaio Jominy, que é largamente aplicado a ligas do sistema Fe-C.

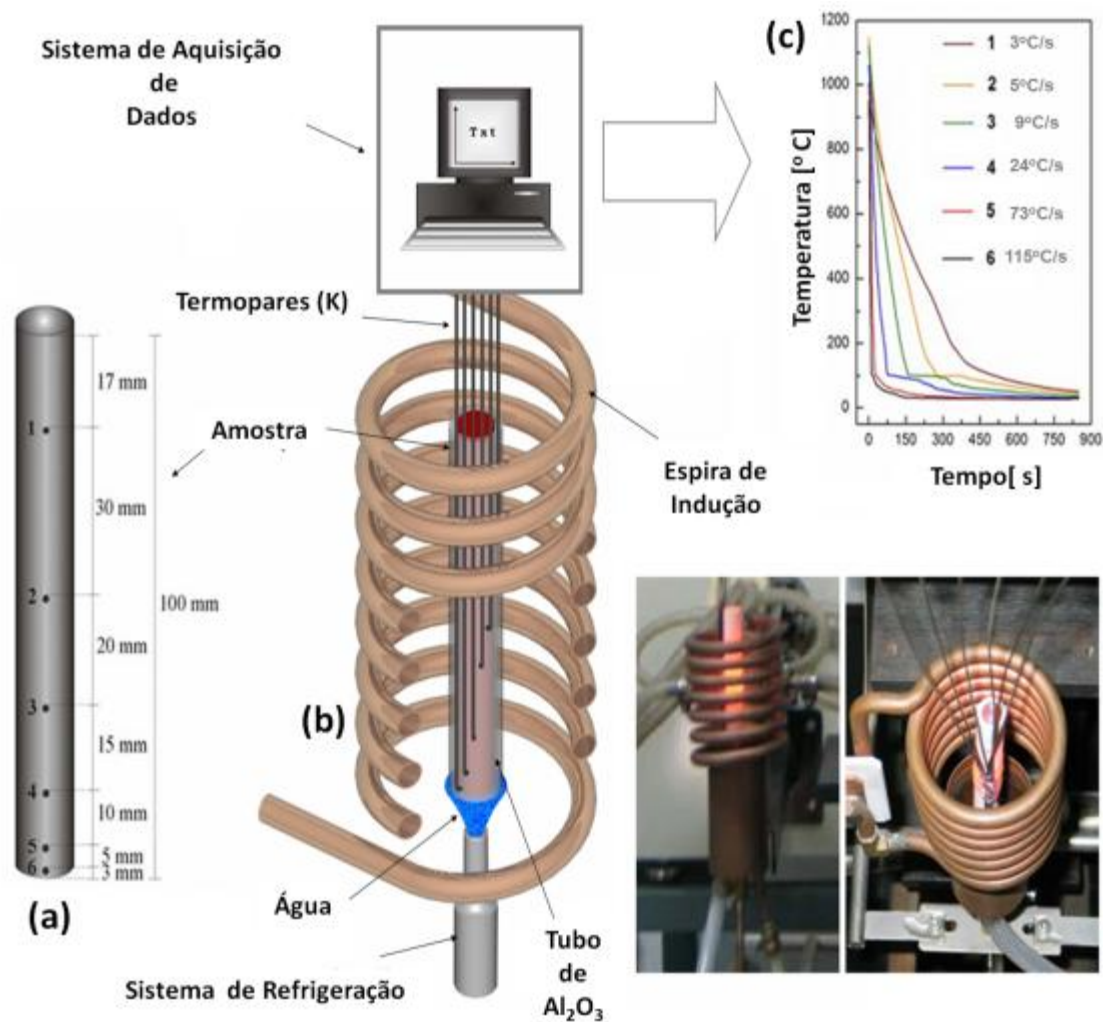


Figura 3-4. Esquema do aparato Experimental para o Tratamento Térmico com Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) posições dos termopares na peça; (b) visualização da montagem experimental e (c) curva típica de aquisição de dados.

Dessa forma, foram obtidas peças usinadas com diâmetro de 10,5 mm e comprimento de 100 mm, a partir de ligas forjadas a quente. Cada uma destas peças foi perfurada com furos de 1,5 mm de diâmetro até uma profundidade de 5,25 mm em seis diferentes posições, conforme apresentado na figura 3-4a. Na montagem do conjunto experimental, a peça foi envolvida por um tubo de alumina a fim de reduzir a transferência de calor radial com o meio externo. Os termopares foram fixados à peça pelos seis orifícios e conectados a um sistema de aquisição de

dados. A peça foi colocada no centro de uma bobina de indução e aquecida até alcançar uma faixa de temperaturas dentro do campo β permanecendo nessa condição por 30 minutos, tempo este, suficiente para que toda a amostra mantivesse homogeneidade de temperatura, certificada pelos termopares (figura 3-4b). Após esta etapa, o sistema de refrigeração foi acionado e um fluxo contínuo de água foi posto em contato direto com a amostra, fazendo com que toda a peça fosse resfriada longitudinalmente a partir da extremidade inferior. A circulação de água foi mantida até que todas as outras posições alcançassem temperaturas próximas à ambiente. Após o tratamento térmico, a peça foi cortada e a seção transversal relativa a cada termopar foi caracterizada. As curvas de resfriamento obtidas são semelhantes à apresentada na figura 3-4c e suas taxas foram estimadas pelo mesmo critério das outras amostras (resfriamento em forno e água).

Tabela 3-3. Taxas de resfriamento obtidas para as ligas Ti-Cu em Ensaio Jominy Modificado e demais Tratamentos Térmicos. A nomenclatura JX refere-se ao ensaio Jominy e X varia de 1 a 6, da região extrema até a mais próxima da água.

Taxa de Resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$)			
Condição	Ti-05% Cu	Ti-07% Cu	Ti-15% Cu
Resfriada em Forno	0,05	0,05	0,05
Resfriada em Água	180	180	180
J1	002	002	003
J2	004	003	005
J3	008	009	009
J4	023	024	024
J5	067	062	073
J6	120	160	115

3.1.4 Solidificação Rápida – Spalt Cooling

A técnica “splat-cooling” consiste no resfriamento rápido de uma gota de metal fundido por meio do seu impacto com um substrato frio e de alta condutividade térmica, formando um disco. O processamento e o desenvolvimento de ligas de titânio é complexo em função da alta reatividade desse elemento em altas temperaturas. A produção de ligas de titânio por técnicas de solidificação rápida exige considerável atenção, visto que esse elemento reage com a maioria das cerâmicas. Logo, a principal vantagem desta técnica é a fusão em condição de levitação, que evita a contaminação da liga [PREDECKI, 1965].

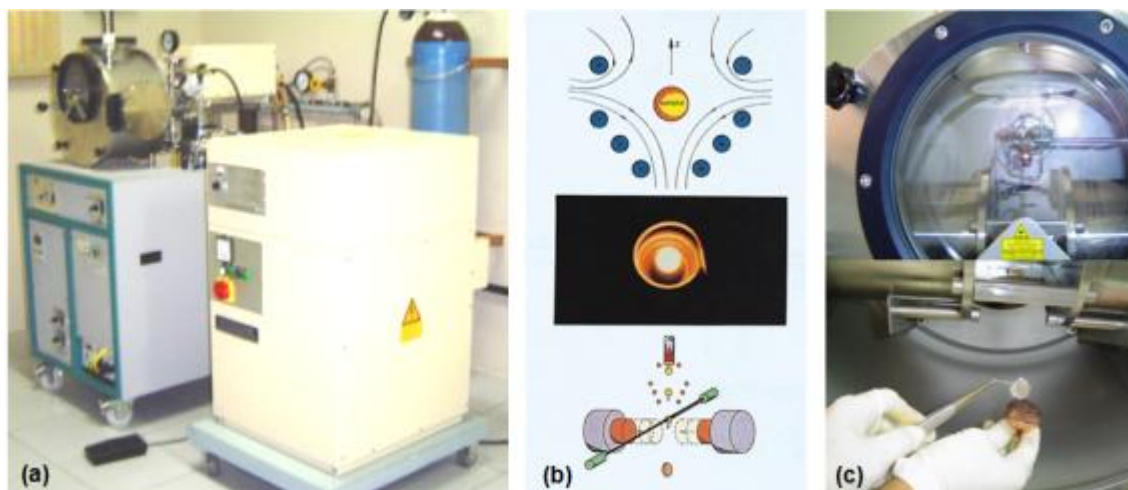


Figura 3-5. (a) Foto do equipamento de solidificação rápida “Splat-Cooler” (b) Técnica “splat-cooling” (desenho esquemático); (c) câmara e um disco produzido por solidificação rápida.

Os experimentos foram realizados em um equipamento “splat cooler” da marca Edmund Bühler (Figura 3-5a), capaz de levitar e fundir uma amostra de aproximadamente 100 mg no interior de uma bobina de corrente indutiva (Figura 3-5b) sob atmosfera controlada de argônio. O processo de solidificação rápida é realizado pelas etapas (Figura 3-5b-c): (a) fusão da amostra por indução; (b) interrupção da corrente de indução, provocando a queda da gota líquido da liga; (c)

durante a queda, um feixe de laser detecta a passagem da amostra e aciona os discos de cobre fazendo com que um mova contra o outro rapidamente. Nessa etapa, a amostra é prensada entre os dois discos de cobre, sofrendo taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K.s^{-1} . A espessura da amostra após o processo varia entre 30 e 60 μm .

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Microscopia Óptica e Eletrônica

O processo de preparação metalográfica foi realizado de acordo com a norma ASTM E3 [2001]. As amostras foram cortadas e embutidas em resina de laminação do tipo poliéster de cura a frio. Tal característica é importante, pois o processo convencional de embutimento em baquelite não é adequado, pois o mesmo necessita de aquecimento, podendo possivelmente alterar a microestrutura previamente existente, mascarando, portanto os resultados. As amostras foram lixadas seguindo-se a sequência de lixas de carboneto de silício com granulometria 360, 600, 800 e 1200. Em seguida, foram enxaguadas em água e detergente e lavadas em banho de ultrassom Brasonic 220 por 5 minutos para retirada de impurezas retidas durante o lixamento. Na sequência, as amostras foram polidas inicialmente em pano com suspensão de diamante de 6,0 μm , lubrificado com álcool etílico absoluto. Em continuação ao polimento, foi utilizado suspensão de 260 mL de OP-S, 40 mL de H_2O_2 , 1 mL de HNO_3 e 0,5 mL de HF e pano de polimento do tipo OP-Chem/Struers [CONTIERI, 2009]. A microestrutura foi revelada utilizando-se reagente Keller como ataque químico (1 ml HF, 2,5 ml HNO_3 , 1,5ml de HCl e 95 ml de H_2O), com tempo de ataque de no máximo 1 minuto. Em seguida, as amostras foram analisadas em microscópio óptico marca Olympus, modelo BX 60M.

Objetivando obter maiores detalhes de imagem e informações qualitativas e quantitativas sobre a distribuição de elementos de liga a respeito das fases existentes, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada. Para tal, foram utilizados três tipos de microscópios

eletrônicos de varredura (MEV). Para aumentos de até 5 k vezes e para análises de superfície de fratura foi utilizado um microscópio TM-1000 (Hitachi). Já para análises mais detalhadas foram utilizados outros dois equipamentos: EVO MA-15 (Zeiss) e FEI Nova NanoSEM 230 (FEI Instruments), o primeiro do Departamento de Engenharia de Materiais (FEM-UNICAMP) e o segundo da University of the North Texas (UNT), EUA.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi aplicada objetivando investigação mais detalhada das transformações de fases, em relação à morfologia, à estrutura cristalina e à orientação cristalográfica. As amostras foram cortadas em lâminas de 400 μm de espessura e em seguida, lixadas nas duas faces até alcançarem espessura próxima de 100 μm . Na etapa seguinte foram obtidos discos de 3 mm dessas amostras por punção. Cada disco foi colado com cera a um cilindro de aço e inserido em um dispositivo (disk grinder) que possibilitou a redução de sua espessura para valores próximos de 40 μm . Nesse processo são formadas calotas nos discos por meio do equipamento que é constituído de uma base onde a amostra é colada e girada contra um disco de cobre. Esse processo foi executado com o uso de pasta de diamante de 6 μm e posteriormente, pela substituição do disco de cobre por um de feltro para aplicação de alumina de 1 μm para polimento final. Por fim, as calotas foram perfuradas por feixe de íons de argônio em outro equipamento (PIPS- *Precision Ion Polishing System*) para se obter camada muito mais fina para as análises via MET. A análise das amostras foi realizada nas áreas ao redor da abertura produzida (região fina) em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de alta resolução (JEM 3010 URP) operado em 300 kV existente no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS - LABnano) e em outro MET de 200 kV com fonte de elétrons por emissão de campo – FEG (FEI Tecnai F20ST TEM) também localizado na UNT.

3.2.2 Difração de Raios-X

Com o intuito de identificar as fases presentes no material, análises de difração de raios-X foram realizadas. Os difratogramas de raios-X foram obtidos a partir de amostras polidas expostas à radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) utilizando-se um difratômetro X'pertPRO, da

Panalytical, com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e faixa de observação entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,01^\circ$. Para a identificação das fases foram utilizadas as fichas de padrões do JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standards) e ainda outras simuladas.

Ainda a respeito da técnica, foram realizados estudos de difração de raios-X *in situ* das amostras em altas temperaturas com o objetivo de analisar a estabilidade das fases martensíticas e consequentemente, a precipitação do composto intermetálico Ti_2Cu . Amostras com 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro foram utilizadas para a realização dos experimentos. Sobre um resistor de platina as amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ C/minuto$ (figura 3-6). Cada medida cobriu faixa de observação entre $34^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$ e teve duração de 4 minutos. A temperatura da amostra era monitorada constantemente por dois termopares durante todo o processo.



Figura 3-6 Difratômetro marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido.

3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Transformações termicamente ativadas e de estado sólido, como recristalização e a decomposição da fase martensita podem ser estudadas por meio de experimentos não isotérmicos, realizados a uma taxa de aquecimento constante, como é o caso de investigações por calorimetria

diferencial de varredura [CONTIERI, 2010, MANTANI, 2006;]. A técnica de DSC envolve a determinação de fluxos de calor entre a amostra a ser analisada e outra de referência, ambas submetidas à mesma variação de temperatura [FLAMMERSHEIN, 1996]. Assim, amostras foram ensaiadas em equipamento STA 409C, marca Netzsch. Foram utilizados dois ciclos de aquecimento/resfriamento até a temperatura máxima de 1.000 °C, em atmosfera de hélio e taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Nesses experimentos, foram empregadas amostras com massa de aproximadamente 100 mg enquanto que a referência era o cadinho vazio, que no presente estudo eram de platina. A alta reatividade do Ti levou ao envolvimento das amostras com folha de tântalo, para que esse atuasse como armadilha ao oxigênio [CONTIERI, 2010].

3.2.4 Determinação do Módulo de Elasticidade (Ensaio Acústico)

O módulo de elasticidade das ligas foi obtido por meio de método não destrutivo usando ondas de ultrassom, descrito pela norma ASTM E 494 (2001). As velocidades do som para ondas longitudinais (V_L) e transversais (V_T) foram determinadas com o uso de transdutores específicos para cada tipo de onda. Detalhes do aparato experimental podem ser observados na figura 3-7.

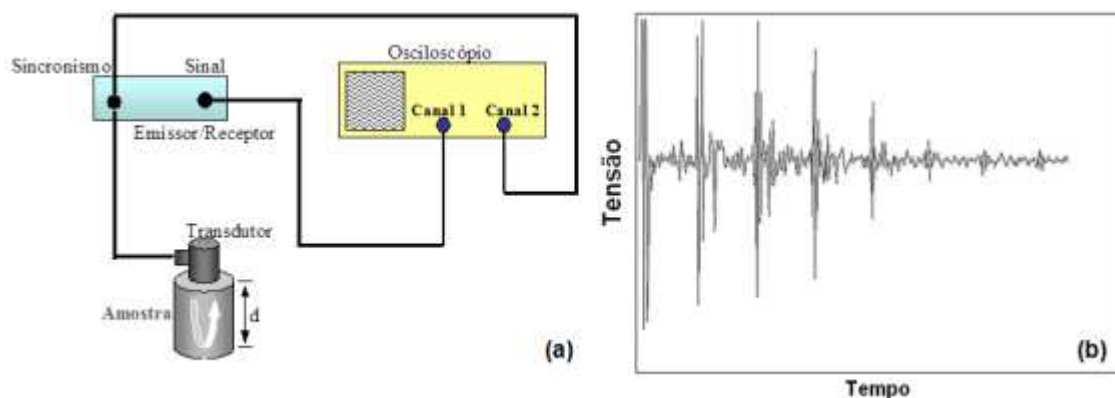


Figura 3-7. (a) Conjunto de medidas empregado na determinação de constantes elásticas em ligas de titânio e (b) sinal obtido durante ensaio. O período entre dois picos refere-se ao tempo de “viagem” através da amostra.

O transdutor de ultrassom é constituído por material piezoelétrico que gera o pulso e recebe seu eco. Com o auxílio de um osciloscópio, os ecos das inúmeras viagens através da amostra são registrados, conforme a figura 3-7b. A variação do tempo entre dois ecos corresponde ao pulso que percorre a amostra e volta para o transdutor. Portanto, a velocidade do som é calculada por $V = 2d/\Delta t$, onde d é a espessura da amostra. Dessa forma, pelas medidas de densidade do material (ρ), V_L e V_T é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E) a partir das seguintes equações:

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$E = 2\rho V_T^2(1+\nu) \quad (\text{Equação 3.4})$$

3.2.5 Ensaio de Tração

Para avaliação do comportamento mecânico e consequentemente, dos mecanismos de fratura, foram usinados corpos de prova de tração (figura 3-8) que, previamente foram submetidos a diversas condições de tratamento térmico. Ensaio de tração foram realizados à temperatura ambiente com taxa de deformação constante de 2 mm/min em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL2000 com capacidade de carga de 2000 kgf dotada de extensômetro com $L_0 = 25$ mm. O limite de escoamento, o limite de resistência à tração, o alongamento e o módulo de elasticidade foram determinados conforme orienta a norma ASTM E8M (2004). Para cada condição de tratamento térmico foram ensaiados três corpos de prova.

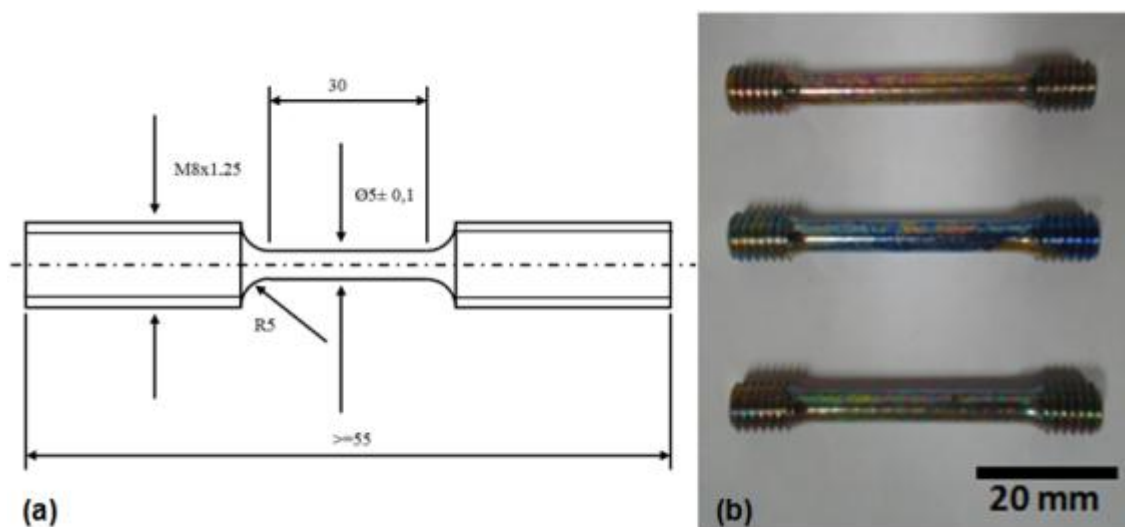


Figura 3-8. (a) Modelo de corpo de prova utilizado no ensaio de tração e (b) Corpos de prova após o procedimento de solubilização e resfriamento rápido.

3.2.6 Ensaio de Dureza

Ensaio de dureza Vickers foram aplicados às amostras embutidas para todas as condições estudadas a fim de determinar a dureza das fases presentes. Para tal, foi utilizado equipamento da marca Buehler, modelo 2100. Esse equipamento conta com penetrador de diamante de geometria piramidal, de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. O penetrador é acoplado a um microscópio óptico, que permite a medida das diagonais da impressão resultantes do ensaio. Cada medida é resultado de 10 impressões utilizando-se carga de 200 gf aplicada por período de 15 segundos [ASTM E92]. O ensaio serviu também para estimar, usando a variação de dureza, os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento sobre as propriedades mecânicas e assim, investigar as mudanças de fase na liga. Os valores médios de dureza para cada impressão foram obtidos a partir da seguinte expressão:

$$HV = 1,8544F/D^2$$

Equação (3.5)

onde D é a média dos comprimentos das diagonais da impressão (μm) e F é a carga utilizada (kgf).

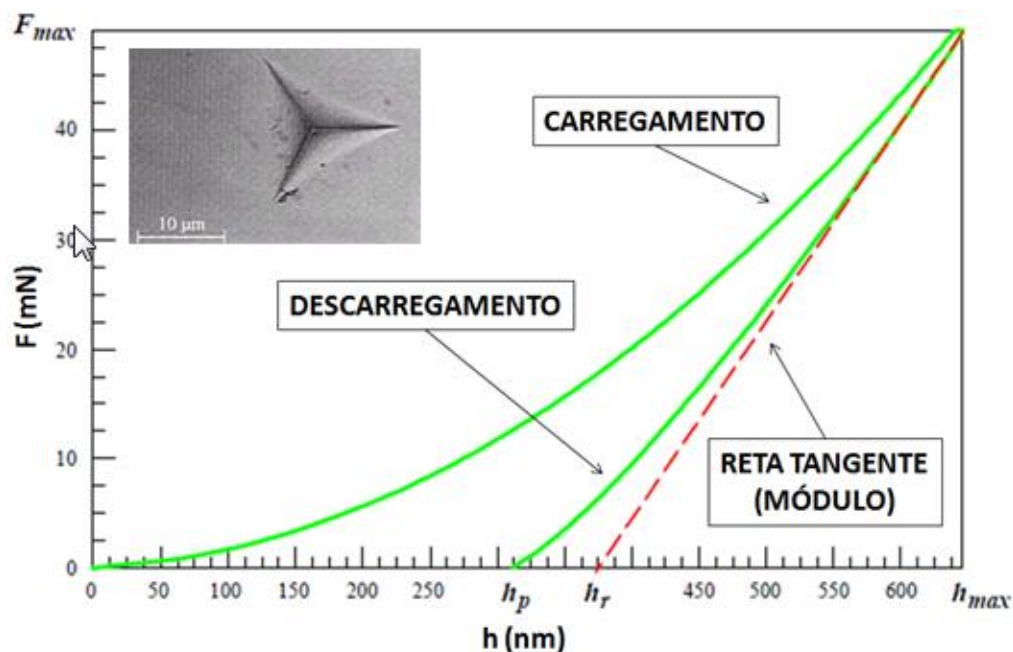


Figura 3-9. Representação gráfica do ciclo de medição considerando o comportamento força-profundidade de penetração e em detalhe, imagem de uma impressão típica do ensaio.

Além do ensaio de dureza Vickers descrito acima, que devido à carga e ao tamanho de impressão caracteriza-se como microdureza. Também foram realizados ensaios de nanodureza Berkovich. Ao contrário do primeiro, esse método é baseado na utilização de um penetrador de diamante de base triangular, que impressiona a superfície da amostra com forças e profundidades que são computadas simultaneamente, de acordo com a curva força (mN) *versus* h (penetração em nm), conforme apresenta a figura 3-9. Com isto, é possível caracterizar o comportamento plástico e elástico de um material com influência mínima do operador. No regime elástico, é possível obter o módulo de elasticidade do material usando a inclinação da curva de força em função do deslocamento [MACHADO, 2005]. Para tal, foi utilizado um nanodurometro (NHT—CSM Instruments) com carga máxima de 500 mN utilizando-se o método de carga linear [CSM], de acordo com a norma da ASTM [ASTM E2546]. Para cada amostra estudada foram efetuadas vinte medidas com cargas que variavam de 10 mN a 400 mN dependendo do tipo de análise realizada.

3.2.7 Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP)

A técnica de tomografia atômica tridimensional é um novo conceito de análise iniciado no começo dos anos 90 e é considerada atualmente como ferramenta importantíssima no estudo de materiais, principalmente quando a escala que é de ordem nanométrica, [DECONIHOUT, 1999]. Este equipamento é o único capaz de realizar imagens em três dimensões na escala atômica. Isto se torna possível para uma dada distribuição espacial das espécies atômicas a serem analisadas em um pequeno volume compreendido entre $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$ [KELLY, 2007].

Para a utilização desta técnica, amostras na forma de agulhas nanométricas são preparadas em um microscópio eletrônico de varredura equipando com feixe de íons, FEI Nova 200 Analytical Dual Beam FIB (FEI instruments). Após a confecção da amostra, a mesma é inserida no equipamento de Tomografia Atômica.

Após inserir a amostra no tomógrafo, a mesma é exposta a uma diferença de potencial elevada, conforme apresenta a figura 3-10c. Em função de sua geometria, o raio da ponta da agulha é de aproximadamente 10 nm, a amostra é submetida a um campo elétrico muito alto, que com o auxílio de um feixe de raio laser pulsado, resulta na evaporação de átomos da superfície da agulha e que são projetados contra um detector sensível à posição. [KELLY, 2007]. A figura 3.10 mostra detalhes dessa técnica. Assim, por meio da coleta dos dados de tempo de voo dos íons e também considerando a massa e a posição dos mesmos no momento de sua detecção, é possível reconstruir a amostra átomo a átomo, permitindo consequentemente, analisar a morfologia e a composição da mesma. A figura 3-11a exemplifica um resultado típico desse tipo de caracterização. Percebe-se a existência de uma fase rica em cobre (fase intermetálica Ti_2Cu) e a outra rica em titânio (fase α). Ainda, por meio de análises semelhantes, a figura 3-11b torna possível quantificar as regiões de acordo com suas composições atômicas.

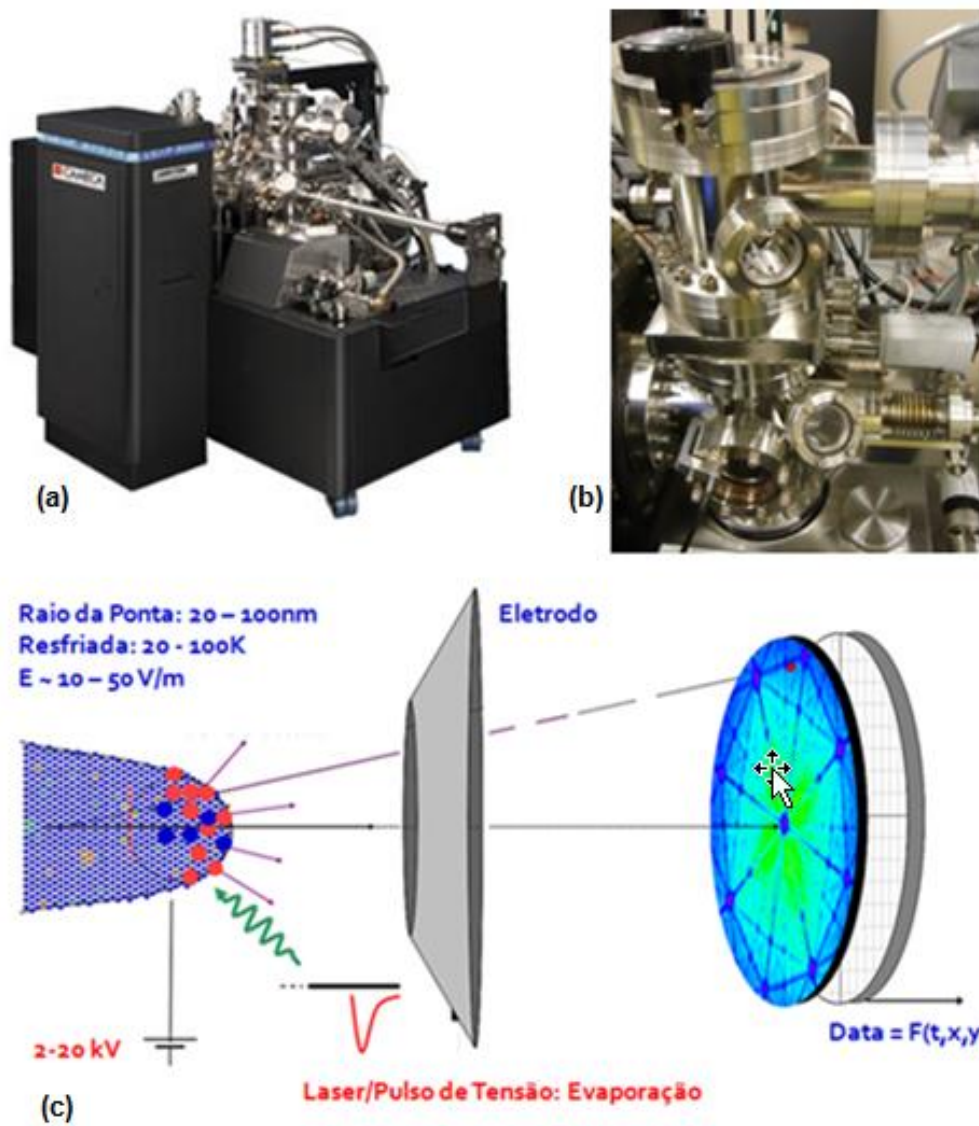


Figura 3-10. (a) Visão geral do equipamento de Tomografia Atômica, 3D Atom Probe (LEAP 3000X HR - CAMECA), (b) detalhe da câmara de tomografia e (c) esquema do processo de reconstrução em 3-D.

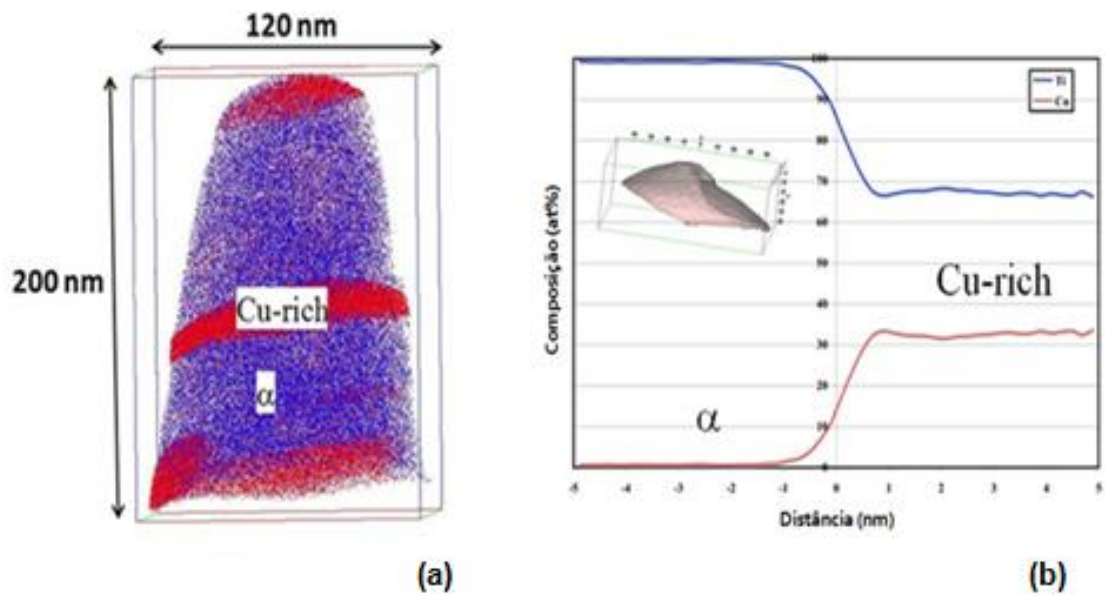


Figura 3-11. (a) Reconstrução por 3DAP da liga Ti-7%Cu. Os Íons de titânio estão representados em azul e os de cobre em vermelho; (b) Análise da variação de composição junto à interface entre a região rica em Ti e a rica em Cu.

4 Resultados e Discussões

Os resultados apresentados e discutidos a seguir referem-se ao processo de obtenção das amostras, aos tratamentos térmicos, à caracterização microestrutural e aos ensaios mecânicos com foco nas transformações de fase, na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas em função dos tratamentos térmicos empregados. Para facilitar a apresentação e discussão, os resultados foram organizados em três partes: a primeira, ligado ao efeito da taxa de resfriamento, refere-se aos tratamentos térmicos envolvendo resfriamentos em forno e em água, ao ensaio “Jominy Modificado” e ainda, aos experimentos de solidificação rápida; a segunda parte refere-se ao estudo da precipitação de fases por meio de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento e finalmente, a terceira parte, envolve a análise das propriedades mecânicas das amostras processadas.

4.1. Caracterização Inicial das Amostras

Conforme descrito na metodologia experimental, o material de partida originou-se de fusão em forno a arco voltaico com cadinho de cobre refrigerado a água. A alta troca de calor metal/cadinho durante o processo de solidificação gera microestrutura bastante heterogênea quanto à morfologia. Pode-se encontrar em tal estado, denominado bruto de solidificação (EBS), grãos finos e grosseiros e exemplos deste tipo de microestrutura podem ser observados na figura 4-1a. Com o objetivo de reduzir a heterogeneidade da microestrutura e principalmente, garantir homogeneidade composicional e eliminar possível segregação de soluto, foi realizado tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C por 24 horas em forno resistivo com atmosfera controlada. A figura 4-1b mostra a micrografia referente a esse estado. Nota-se que o tamanho de grão aumentou consideravelmente, tornando-se em média uniforme, ou seja, todos grosseiros, com diâmetro da ordem de milímetros.

Após o tratamento térmico de homogeneização, os lingotes foram submetidos ao processo de forjamento rotativo a quente. Detalhes da microestrutura resultante são apresentados na figura 4-2a. Percebe-se que a etapa de deformação em alta temperatura ocasionou a diminuição do tamanho de grão, possivelmente devido ao processo de recristalização dinâmica. Além da redução dos grãos, nota-se também que os mesmos nesta etapa são mais equiaxiais do que nas etapas anteriores.

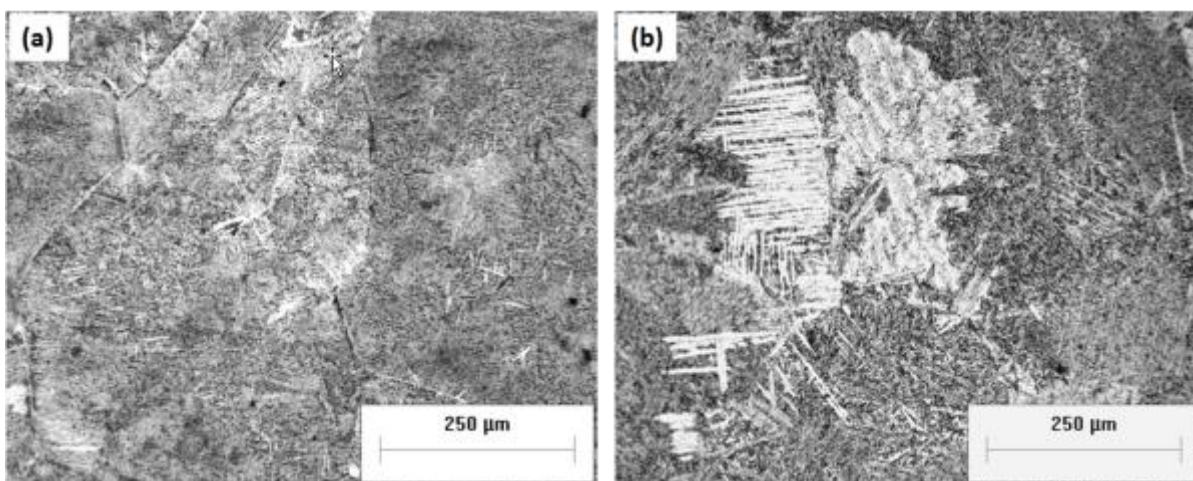


Figura 4-1. Microestrutura da liga Ti-15% Cu no (a) estado bruto de solidificação obtida em forno a arco voltaico e (b) homogeneizada a 1000 °C por 24 horas em forno resistivo com atmosfera controlada (imagem de MO com luz polarizada).

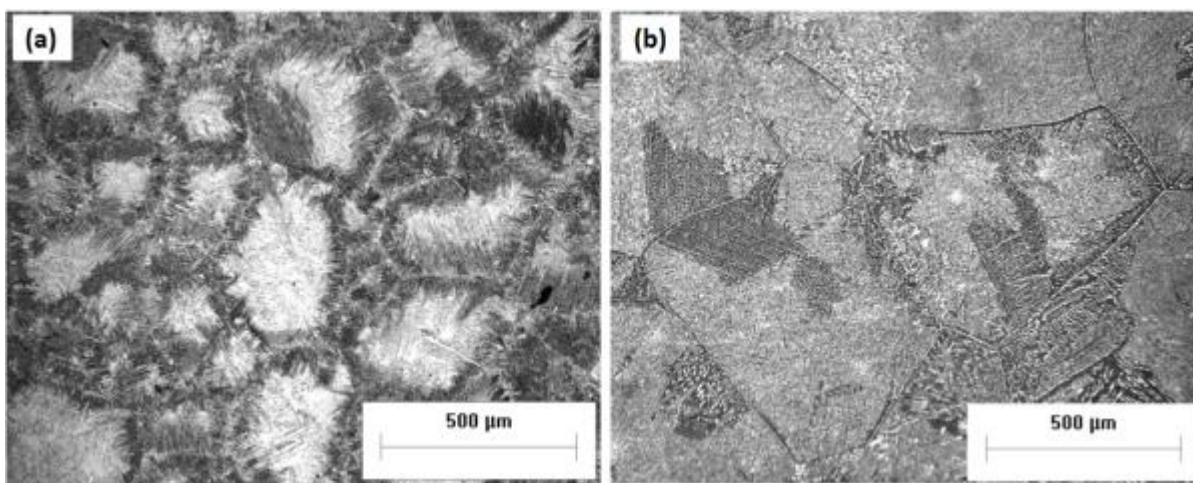


Figura 4-2. Microestrutura da liga Ti-15% Cu (a) após o processo de forjamento rotativo a quente e (b) após tratamento térmico de alívio de tensões (imagem de MO com luz polarizada).

Os lingotes deformados foram usinados até a forma cilíndrica e também, com geometria de corpo de prova de tração. Na sequência, essas amostras foram submetidas novamente a tratamento térmico com o intuito de remover possíveis tensões residuais da usinagem. A figura 4-2b apresenta detalhes da microestrutura resultante. Percebe-se nítido aumento do diâmetro médio dos grãos, seguido de uma equiaxialidade remanescente do processo de recristalização. A microestrutura observada é do tipo Widmanstätten, com a fase hexagonal compacta (fase α) crescendo na forma de lamelas, possivelmente em consequência da temperatura empregada, a partir dos grãos de fase cúbica de corpo centrado, fase β .

Os difratogramas de raios-X apresentados na figura 4-3 comprovam a existência da fase α e ainda apontam como presente, o composto intermetálico Ti_2Cu , que em virtude da resolução do microscópio ótico, teve anteriormente sua identificação dificultada. No entanto, sua presença era esperada devido ao diagrama de fases Ti-Cu. Para todas as ligas estudadas nessas condições nenhuma evidência de outras fases foi encontrada. Logo, pode-se afirmar que as fases constituintes das ligas na condição de partida eram apenas a fase α e o composto intermetálico Ti_2Cu .

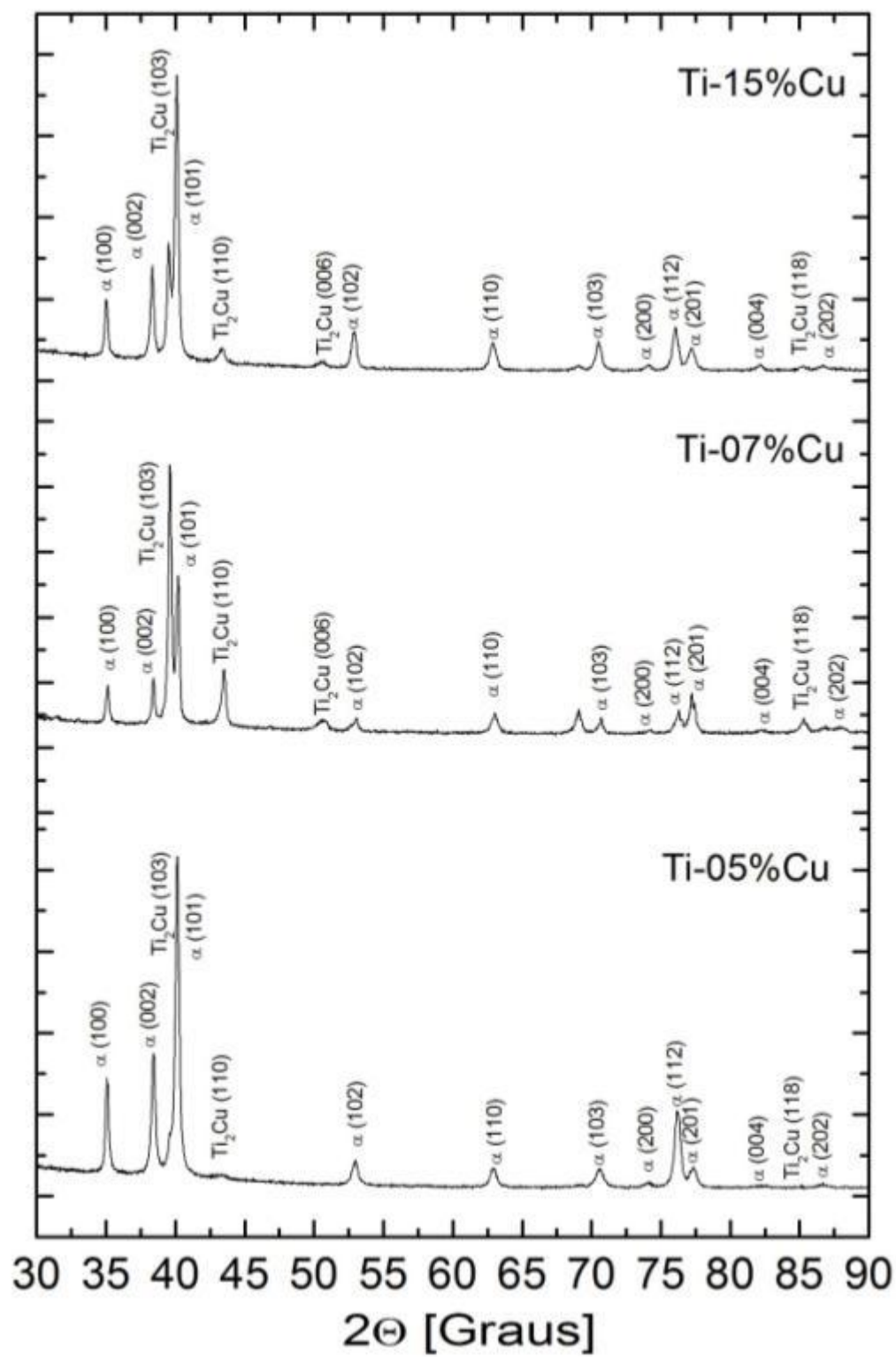


Figura 4-3. Difrátogramas de raios-X das amostras após os tratamentos térmicos de homogeneização (TTH).

4.2. Efeito da Taxa de Resfriamento

Ligas de titânio são sensíveis a efeitos de variação de temperatura. Como citado no capítulo 2, dependendo da taxa de resfriamento imposta a tais ligas a partir do campo β , diferentes estruturas podem ser formadas, metaestáveis ou não. Logo, a partir de tratamentos térmicos apropriados pode-se controlar a microestrutura resultante e consequentemente, as propriedades mecânicas do material. Em vista desse fato, o foco do presente subcapítulo é avaliar os efeitos da taxa de resfriamento para as ligas do sistema Ti-Cu. Inicialmente, as amostras foram submetidas a duas condições de resfriamento bem distintas: resfriamento em forno e água. A primeira condição, conforme relatado no capítulo 3, proporciona taxa de resfriamento reduzida ($0,05\text{ }^{\circ}\text{C/s}$), que facilita, ou melhor, privilegia o processo de difusão e consequentemente, resulta em microestrutura mais próxima do equilíbrio. Por outro lado, a outra condição permite taxa de resfriamento mais alta ($180\text{ }^{\circ}\text{C/s}$), o que facilita processos de transformação fora do equilíbrio, que acarretam na formação de estruturas metaestáveis.

4.2.1 – Resfriamento em Forno

Ti-7%Cu

A figura 4-4 apresenta a microestrutura formada pelo resfriamento em forno da liga eutetóide Ti-7%Cu. Nota-se por meio da imagem de microscopia ótica que a microestrutura formada é do tipo Widmanstätten, com a fase α crescendo na forma de agulhas ou ripas entrelaçadas sem nenhuma indicação de estruturas eutetóides, ao contrário do esperado, conforme indica o diagrama de fases apresentado na figura 2-14. Entretanto, o exame mais detalhado proporcionado pela microscopia eletrônica de varredura indica detalhes antes não observados. Conforme se observa na figura 4-4(b-d), a região ampliada revela que a fase mais escura (ou clara na microscopia ótica) relaciona-se à fase α . Ainda, nota-se a região de formação eutetóide. Uma

ampliação superior indica o crescimento de estrutura lamelar, conforme apresenta a figura 4-4d. De acordo com a revisão e discussão apresentada anteriormente, pode-se classificar essa região lamelar e resultado do modo de decomposição eutetóide, como sendo perlítica. O espaçamento interlamelar médio encontrado para essa região foi de $0,80 \pm 0,05 \mu\text{m}$, que é condizente com valores observados em ligas eutetóides perlíticas [CABALLERO, 2000].

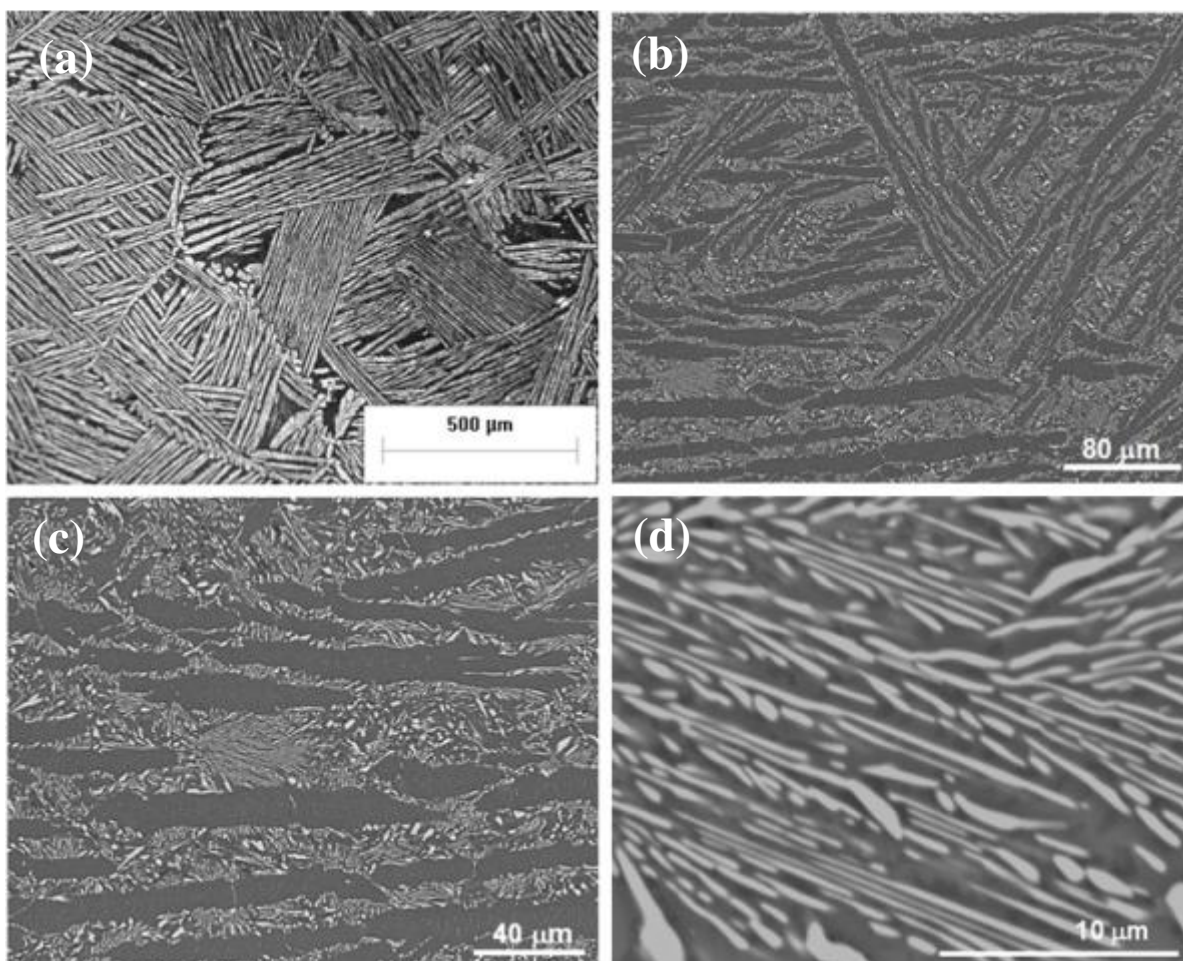


Figura 4-4. Microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu na condição de resfriamento em forno: (a) refere-se à imagem de microscópio ótico e (b-d) de microscopia eletrônica de varredura.

A figura 4-5 apresenta os resultados de mapeamento de raios-X por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizados por microscopia eletrônica de varredura referentes à região apresentada em 4-4d. De acordo com as imagens, percebe-se que as concentrações dos elementos de uma lamela a outra variam muito. Ainda, pelos resultados observados, pode-se afirmar com maior precisão, que a lamela mais escura realmente relaciona-se à fase α , pois a concentração de Ti é superior a de Cu. Logo, a fase com maior concentração de Cu refere-se ao composto intermetálico Ti_2Cu . Ainda, por meio de análises de área por EDS, verificou-se também a composição da liga nesta mesma região lamelar ou colônia perlítica, como sendo Ti-9%Cu com desvio de 2%. Essa diferença obtida entre os resultados de FRX (tabela 3-2) e EDS em relação ao valor nominal deve-se principalmente ao limite da técnica, que se agrava mais à medida que as regiões analisadas são bastante reduzidas. Por meio do difratograma de raios-X apresentado na figura 4-9 também pode-se assegurar a existência das fases α e Ti_2Cu .

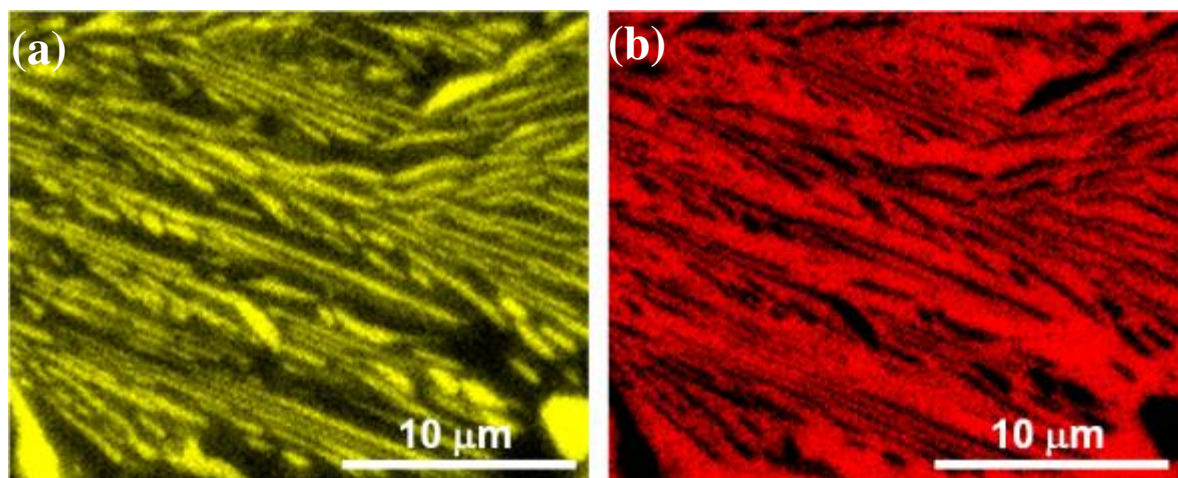


Figura 4-5. Imagens de mapeamento de elementos por raios-X - MEV de região lamelar (figura 4-4d) da liga eutetóide Ti-7% Cu: (a) cor amarela representa o elemento Cu e a (b) vermelha, o Ti.

Ti-5% Cu

De forma semelhante, as mesmas análises foram realizadas em amostras com as composições Ti-5%Cu e Ti-15%Cu. A figura 4-6 mostra a microestrutura formada durante o resfriamento ao forno da liga hipoeutetóide. Nota-se que a imagem de microscópio ótico (figura 4-6a) é idêntica à figura 4-4a com composição eutetóide, caracterizando novamente a estrutura de

Widmanstätten. Assim como na liga anterior, com a resolução do microscópio ótico não é possível observar nenhuma outra estrutura além das lamelas de fase α , tal observação mantém-se ainda para imagem com baixa magnificação obtidas por microscopia eletrônica de varredura. No entanto, conforme se aumenta a magnificação dessa imagem percebe-se que entre as lamelas existe região mais clara e em outras, a região que foi classificada anteriormente como perlítica, figura 4-6(b e f), com espaçamento interlamelar de $0,20 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Resultados semelhantes foram encontrados por Devaraj [DEVARAJ, 2011] para uma condição próxima deste estudo. A estrutura mais clara observada foi classificada como sendo a bainita. Conforme a revisão realizada no capítulo 2, os dois produtos de decomposição eutetóide eram esperados para uma liga de composição hipoeutetóide como a Ti-5%Cu. Pelas imagens (figura 4-6c-e), percebe-se que as placas de fase α proeutetóide são pouco espaçadas, cerca de $1,60 \pm 0,05 \mu\text{m}$ uma das outras e ainda, são separadas por pequenas lamelas do composto intermetálico Ti_2Cu . Morfologias semelhantes foram caracterizadas da mesma forma em sistemas eutetóides Ti-X com taxas semelhantes de resfriamento [BANERJEE, 2007]. De acordo com Franti e co-autores, a microestrutura observada para a bainita, se assemelha, guardada as devidas proporções, à bainita superior encontrada nos aços [FRANTI, 1978], em que a cementita é comprimida pela ferrita. Ainda, resultados apresentados por Devaraj [DEVARAJ, 2011] envolvendo técnicas tomográficas (3DAP) no estudo das fases, mostram que os microconstituintes da bainita (α e Ti_2Cu) possuem composições muito próximas da condição de equilíbrio, confirmando, portanto a comprovações aqui estabelecidas.

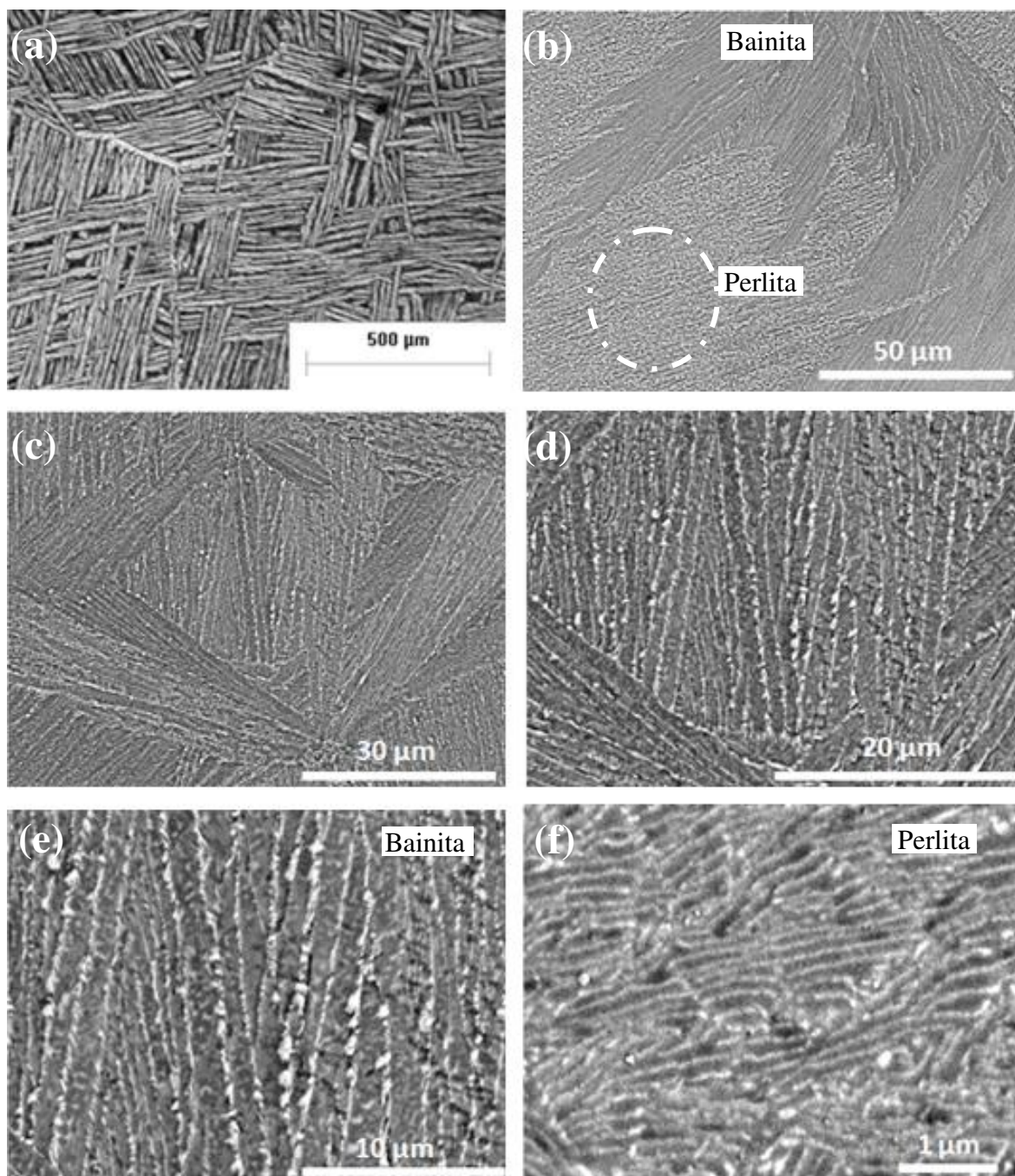


Figura 4-6. Microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu na condição de resfriamento em forno: (a) imagem de microscopia ótica e (b-f) imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ti-15%Cu

As micrografias resultantes do resfriamento ao forno de amostras com composição hipereutetóide são apresentadas na figura 4-7. Como se observa na figura 4-7a, igual as demais ligas, a microestrutura aparente e devido ao contraste de fases, é constituída de duas fases, uma clara e outra mais escura, que de acordo com o diagrama de fases são classificadas respectivamente como a fase α e o composto intermetálico – Ti_2Cu . Percebe-se pelas imagens a ocorrência de nucleação primária da fase intermetálica na forma intragranular e ainda nos contornos de grão. Assim como nas observações anteriores, a resolução alcançada no microscópio ótico neste estudo foi insuficiente para identificar o produto da transformação eutetóide, que torna-se mais evidente em imagens de microscopia eletrônica de varredura, conforme é apresentado na figura 4-7(b-h). Para baixas magnificações, nota-se a princípio um aglomerado de fases distribuídas heterogeneamente. De acordo com Aaronson [AARONSON, 2010] ligas hipereutetóides com altas frações volumétricas da fase rica em soluto tendem a ter a microestrutura desenvolvida muito diferente da observada em sistemas hipoeutetóides e eutetóides, pois as fases rica e pobre em soluto não se misturaram totalmente. Preferencialmente, a fase pobre em soluto abrange mais a rica fazendo com que não ocorra uma re-nucleação da mesma. Diante disto, pelo longo tempo e temperatura permitidos para a difusão, pode-se concluir que a matriz é constituída mais pela fase α do que pelo composto intermetálico Ti_2Cu .

Sob magnificação maior, percebe-se que a heterogeneidade observada deve-se a uma estrutura facetada da fase intermetálica proeutetóide, agravada possivelmente pela nucleação de uma fase primária seguida da secundária. Nota-se ainda uma possível diferença de concentração de cobre por meio do contraste dos tons de cinza, denotando, portanto certa redistribuição de soluto, ou melhor, de cobre durante o processo de decomposição da fase β . No entanto, análises pontuais de EDS não detectaram significativa diferença na composição maior que o erro de medida. De acordo com as medidas em porcentagem de peso, a fase rica em Ti tem composição de 1,4% de Cu e a rica em Cu, 38,3% de Cu, ambas próximas dos valores esperados em condições de equilíbrio.

Para magnificações maiores, pode-se observar que a fase α , ou a região rica em Ti (área mais escura), que aparentava antes ser homogênea, na verdade é constituída de pequenas agulhas,

semelhante às estrutura reportadas por Sun e co-autores para amostras envelhecidas [SUN, 2003]. A figura 4-8 apresenta o mapeamento de raios-X realizados na região observada na figura 4-7e. Percebe-se que a região mais rica em Ti apresenta distribuição uniforme de vazios de Ti, possivelmente causados pela existência das agulhas previamente observadas, que correspondem morfologicamente à fase α .

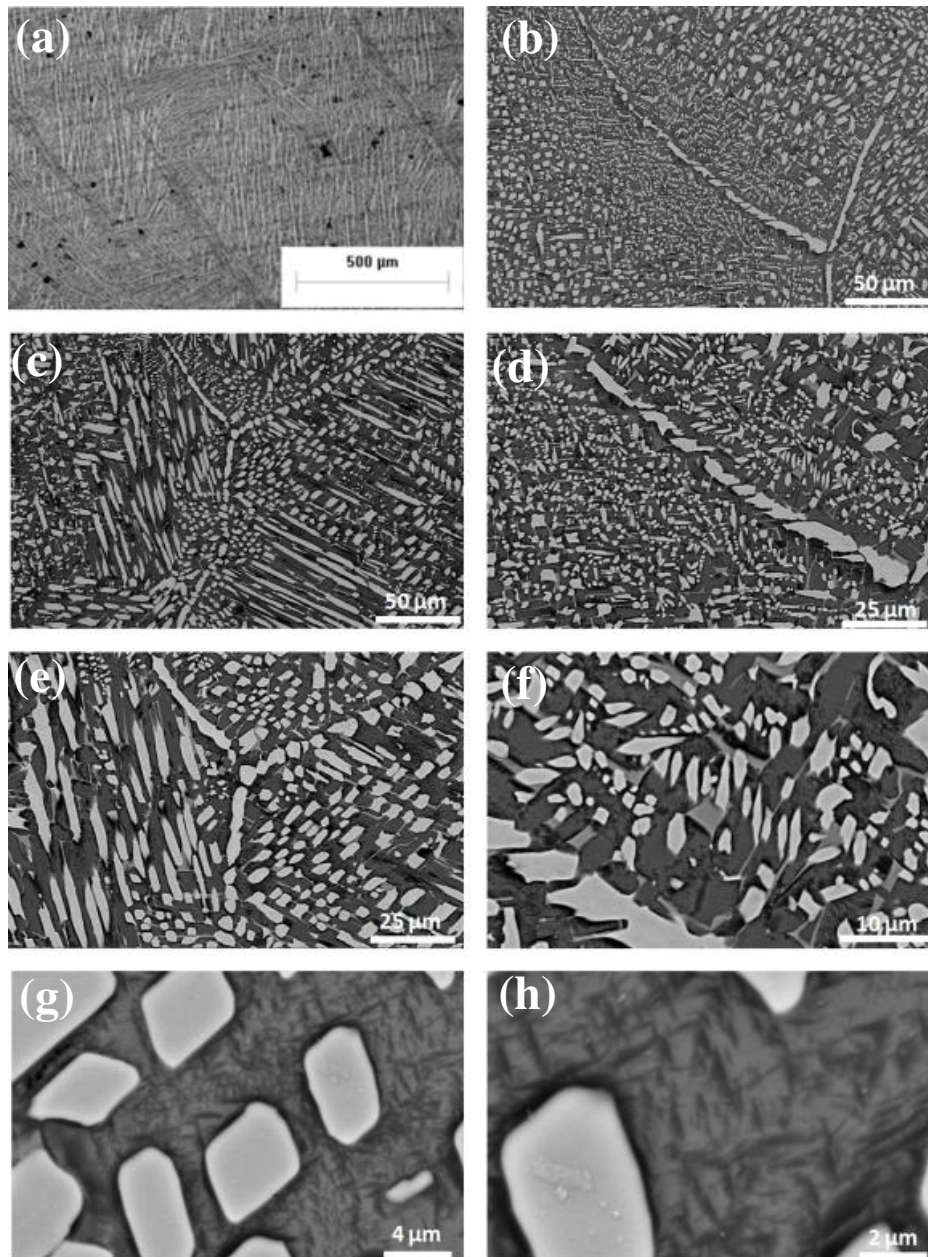


Figura 4-7. Microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu na condição de resfriamento em forno: (a) imagem de microscopia ótica e (b-h) imagens de microscopia eletrônica de varredura.

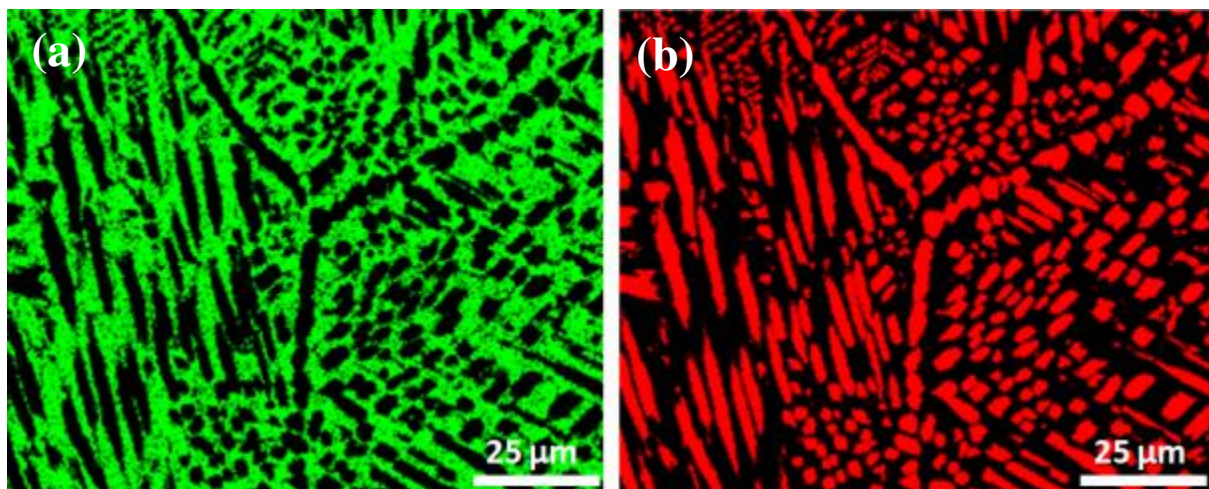


Figura 4-8. Imagens de mapeamento de elementos por raios-X - MEV de região lamelar (figura 4-7e) da liga hipereutetóide Ti-15%Cu resfriada em forno: cor amarela representa o elemento Cu e a vermelha, o Ti.

Os resultados de difração de Raios-X apresentados na figura 4-9 confirmam a existência das fases α e do composto Ti_2Cu na microestrutura das ligas estudadas. Percebe-se pela intensidade dos picos dos planos que apresentaram difração que a fração volumétrica de composto intermetálico aumenta com o aumento do teor de Cu. Ainda, ensaios de dureza realizados comprovam que o aumento da fase intermetálica também é acompanhado por leve aumento da dureza e os valores encontrados para as amostras das ligas Ti-5%Cu, 7%Cu e 15%Cu foram respectivamente, 209 ± 14 , 215 ± 13 e 220 ± 10 . O módulo de elasticidade foi medido usando ensaios acústicos e a técnica de nanoindentação. Os resultados obtidos indicam que nenhuma diferença significativa foi observada com o acréscimo da quantidade de Cu. O valor médio estabelecido pelas duas técnicas foi de 120 ± 10 GPa. Uma explicação para tais resultados pode ser pautada na proximidade dos raios atômicos dos elementos Cu e Ti, que resultam em distâncias interatômicas semelhantes.

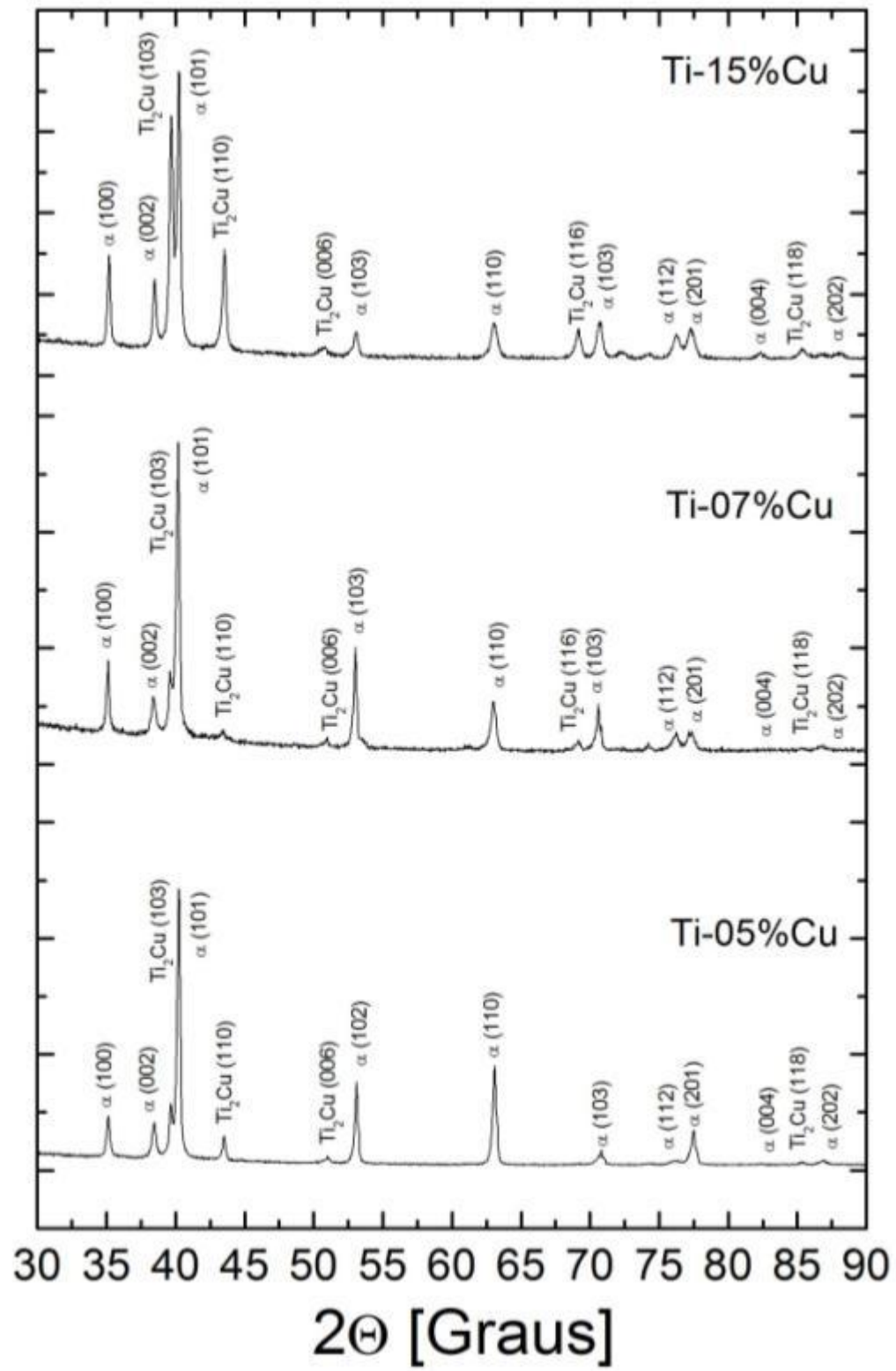


Figura 4-9. Difratomogramas de raios-X obtidos para as amostras resfriadas lentamente em forno.

4.2.2 – Resfriamento em Água

Ti-7% Cu

A figura 4-10 apresenta a microestrutura formada após a têmpera em água de amostras de composição eutetóide. Nota-se pela imagem de MO (figura 4-10a) que a microestrutura é nitidamente mais refinada quando comparada à condição resfriada ao forno. Para magnificações maiores usando MEV (figura 4-10b-d), a microestrutura consiste de longas placas de uma fase uniformemente distribuída ao longo de toda matriz, sugerindo a presença da fase martensita. As semelhanças de morfologia entre a fase α e a martensítica e ainda, pela resolução permitida no MEV, sugerem que não é seguro afirmar a existência da fase α' . Isto porque os parâmetros de rede dessas fases são semelhantes, assim como a morfologia das duas fases é semelhante. No entanto, pode-se observar que a microestrutura encontrada é similar à martensita acicular reportada por Williams e co-autores em amostras contendo de 6% a 8% em peso de cobre [WILLIAMS, 1970].

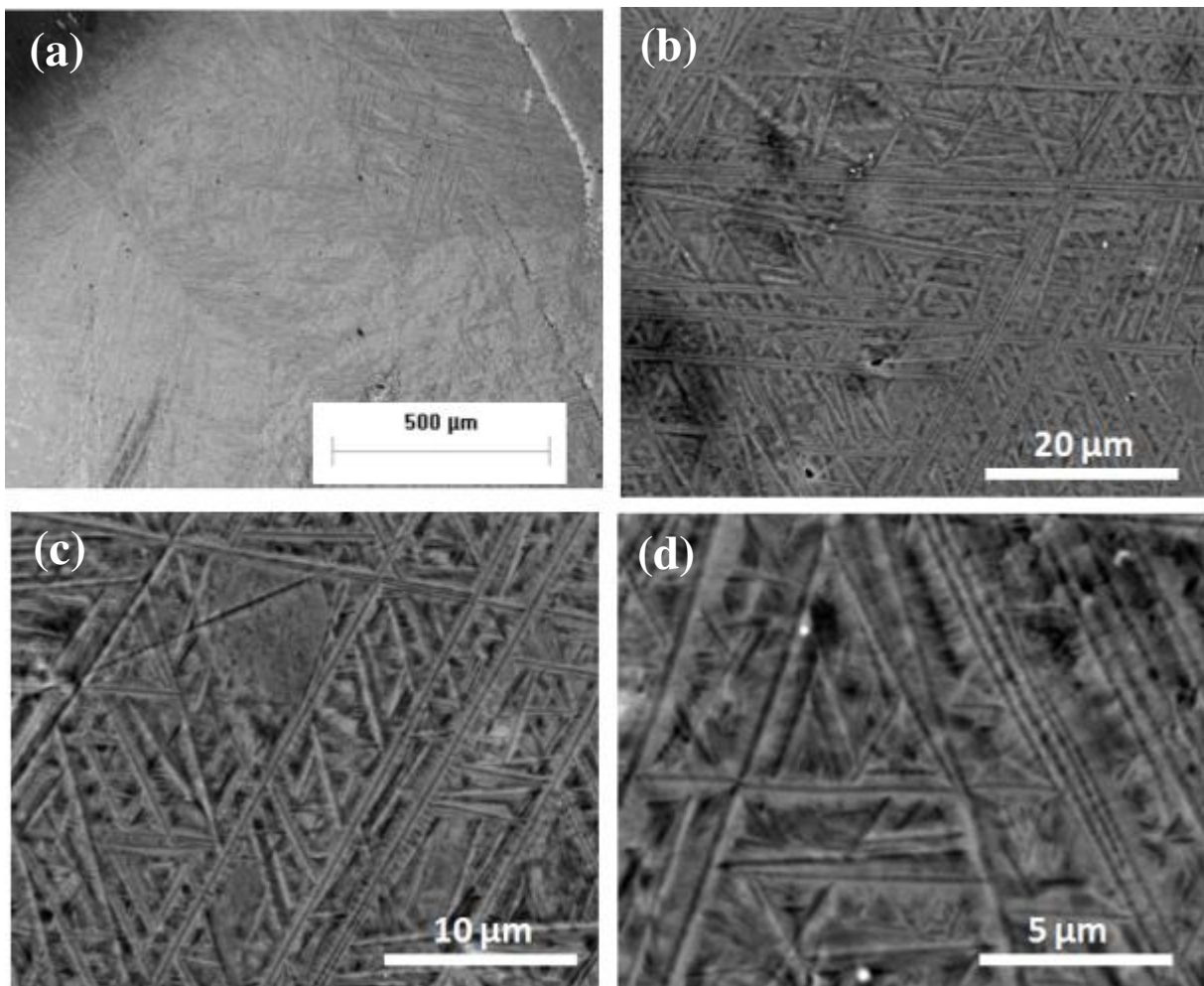


Figura 4-10. Microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu na condição de resfriamento em água: (a) imagem de microscopia ótica e (b-d) imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A figura 4-11 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras eutetóides resfriadas rapidamente em água. Com maior magnificação percebe-se que as placas de fase α (figura 4-11a e b) são intercaladas por estrutura lamelar (figura 4-11c), a qual pode-se classificar como perlita. A perlita, diferente da estrutura martensítica, é gerada durante transformação de fase por difusão atômica e consiste da combinação intercalada de lamelas de fase α com lamelas de compostos intermetálicos e surge do crescimento cooperativo entre tais fases. Franti [FRANTI, 1978] em seu estudo de sistemas Ti-X eutetóides também observou esse modo de crescimento para composições próximas da eutetóides no sistema Ti-Cu. Na liga de

composição hipoeutetóide, ambos os modos perlítico e bainítico podem ser observados. Entretanto, o modo preponderante é bainítico, que surge em função de crescimento não-cooperativo entre as fases α e Ti_2Cu .

Pelo padrão de difração de área selecionada apresentado na figura 4-11a, a fase martensítica pode ser perfeitamente indexada baseando-se no eixo de zona da fase α [210] e a Ti_2Cu [331]. Souza e co-autores [SOUZA, 2009], para uma condição experimental semelhante, também indexaram as fases com os mesmo eixos de zona. O espaçamento interlamelar na região perlítica observado para essa condição de resfriamento foi de $0,025 \pm 0,004$, que é aproximadamente 30 vezes menor que o observado em resfriamento em forno.

Pelo difratograma apresentado na figura 4-16, as fases presentes também foram identificadas como sendo α/α' e Ti_2Cu . Quando se compara esse padrão com a condição de resfriamento ao forno percebe-se que a largura dos picos é maior. Fatores como refinamento de fases e tensões internas propiciam tal característica. Logo, considerando a taxa de resfriamento empregada, pode-se concluir que a fase encontrada refere-se à martensita hexagonal α' . Ainda, considerando os resultados de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de transmissão, pode-se afirmar que não há nenhuma evidência que indique a retenção da fase β ou a existência de outra fase.

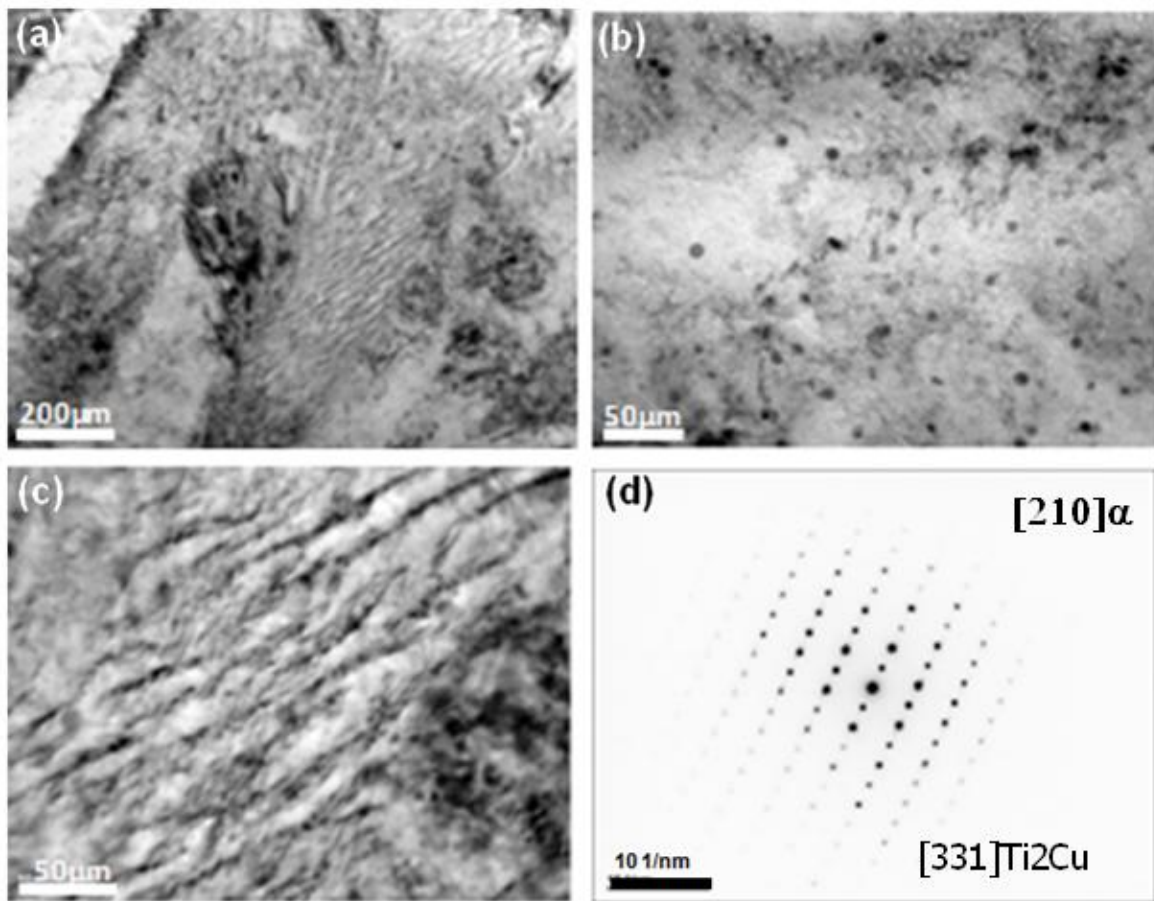


Figura 4-11. Imagens de campo claro da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu na condição de resfriamento em água obtidas por microscopia eletrônica de transmissão: (a) placas de martensita intercaladas com produto eutetóide, (b) martensita, (c) perlita e (d) padrão de difração de elétrons das fases α e Ti_2Cu .

Ti-5% Cu

Análises das amostras com composição hipoeutetóide mostram que a mesma morfologia observada na liga eutetóide foi encontrada. Nota-se pela figura 4-12 que a microestrutura resultante desta condição consiste de longas placas de fase α secundária distribuída de forma homogênea ao longo de toda a amostra. Tal observação também foi feita durante a análise da liga Ti-7%Cu. Dessa forma, a distribuição de fases sugere a presença da fase martensítica α' do tipo acicular. Magnificações superiores (figuras 4-12c-d) denotam que as regiões adjacentes entre as

placas de fase α apresentam precipitados de uma segunda fase com a matriz, certamente do composto intermetálico Ti_2Cu . Logo, quando se resfria-se uma amostra da liga hipoeutetóide rapidamente em água, obtém-se estrutura muito refinada e formada por placas de fase α/α' e entre elas, precipitados alternados do composto intermetálico, caracterizando-se a estrutura bainítica como modo de decomposição eutetóide. Ainda, para essa condição, o produto de decomposição bainítico é menos grosseiro e exibe em menor intensidade a forma de colônias quando comparado à condição de resfriamento lento em forno. Resultados encontrados por Devaraj e co-autores [DEVARAJ, 2011] retratam uma variação composicional nessa região bainítica. Os autores relatam que essa estrutura consiste de regiões ricas em Cu e outras ricas em Ti e ambas as regiões apresentam composição fora do equilíbrio devido ao rápido resfriamento. Essa observação contraria os resultados obtidos da condição resfriada em forno, onde o equilíbrio das fases foi observado. Uma possível causa da partição de fases observada deve-se a alta atividade do sistema Ti-Cu.

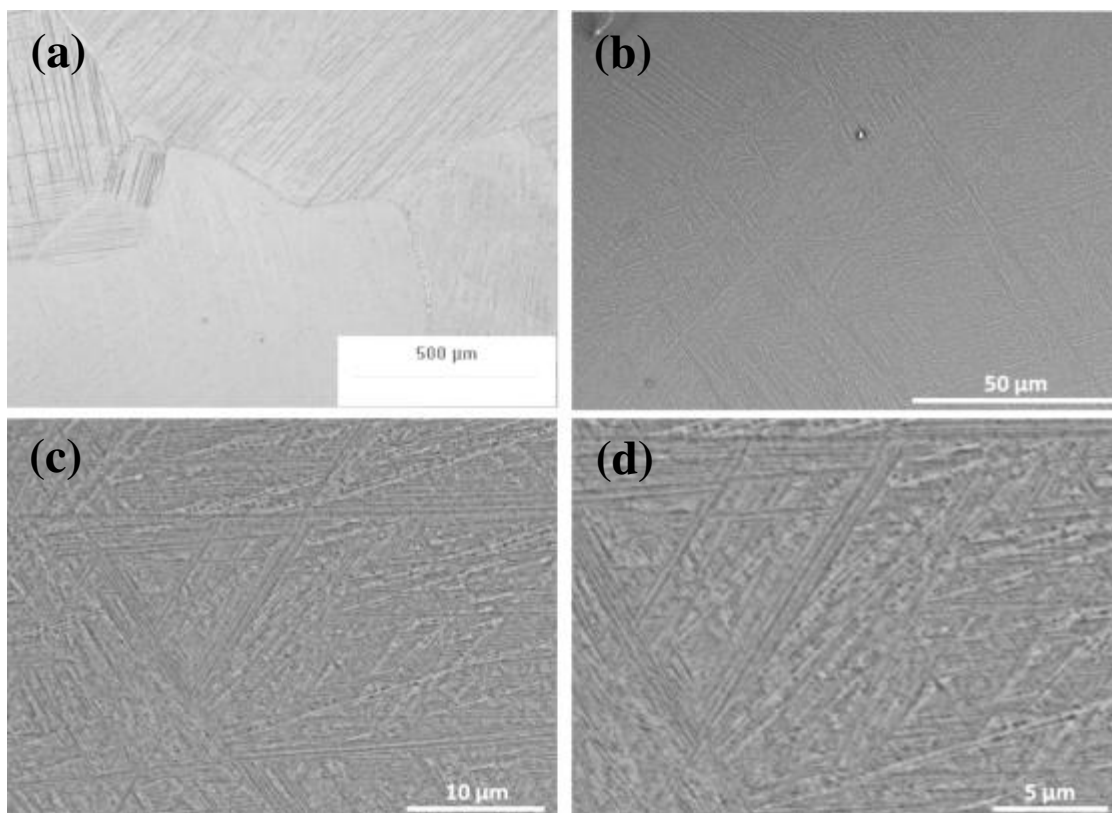


Figura 4-12. Microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu na condição de resfriamento em água: (a) imagem de microscopia ótica e (b-d) imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ti-15%Cu

Ao contrário das demais composições, a liga hipereutetóide quando resfriada rapidamente em água e observada sob baixa magnificação (figura 4-13a), sugere estrutura semelhante à martensítica. Quando vista sob magnificação maior, apresenta estrutura não organizada, possivelmente resultado da alta quantidade de Ti_2Cu nucleada no interior do grão. Esse fato se deve certamente a alta taxa de resfriamento empregada, que faz com que a velocidade de nucleação seja superior à velocidade de crescimento. Com magnificações maiores (Figura 4-13c) nota-se a presença de fase intermetálica primária, de aspecto facetado e/ou continua (placas), nucleada no interior e nos contornos dos grãos. Entre as fases primárias, nota-se a existência dos produtos de decomposição eutetóide com morfologia refinada e heterogênea, que devido à natureza não lamelar apresentada, caracterizam um modo de crescimento não cooperativo entre as fases α e Ti_2Cu . Esse modo indica a formação de estrutura bainítica.

A figura 4-14 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação elevada de regiões aparentemente livres de produtos de decomposição ou de microconstituintes muito refinados. No entanto, imagens de mapeamento de raios-X (figura 4-14c-d) evidenciam que a região aparentemente “vazia” é constituída por uma distribuição homogênea de regiões ricas em Cu e outras em Ti, o que caracteriza possivelmente um produto de decomposição eutetóide.

A amostra foi submetida a tratamento térmico de 1.000 °C por 1 hora. Na sequência, a mesma foi resfriada rapidamente sob taxa de 115 °C/s. Como a temperatura de transformação eutetóide é de 790 °C, seria esperada a retenção da fase β . No entanto, os resultados de difração de raios-X apresentados na figura 4-16 para a condição de têmpera em água confirmam apenas a existência das fases α e do composto Ti_2Cu . Essas duas fases também foram identificadas para as outras composições. Ao comparar os difratogramas, nota-se que ocorre um sutil aumento da quantidade de fases intermetálicas com o aumento da quantidade de Cu. Ainda, quando comparado aos difratogramas referentes ao resfriamento ao forno, percebe-se que os picos de difração na condição de têmpera são mais largos, denotando uma maior tensão na rede cristalina, consequência do resfriamento rápido.

Dobromyslov [Dobromyslov, 2001], para uma mesma condição de resfriamento, afirma ser possível a retenção completa da fase β para ligas de Cu com composições superiores a 13% de Cu em peso. Investigações envolvendo microscopia eletrônica de transmissão para tal condição não resultaram na identificação da presença da fase β , apenas da fase α e do composto intermetálico Ti_2Cu . Nota-se pelas imagens de campo claro apresentadas na figura 4-15, que os “vazios” existentes na figura 4-14 (MEV), que poderiam caracterizar a presença da fase β , na verdade são compostos pelas fases α/α' e Ti_2Cu , comprovando a hipótese do produto de decomposição eutetóide. Outros artigos existentes na literatura também comprovam a existência apenas das fases relatadas no presente estudo. [ANDRADE, 2009; OSÓRIO, 2010; CONTIERI, 2010]. Ainda, por meio de imagens de alta resolução apresentada na figura 4-15b, pode-se observar que os precipitados de Ti_2Cu são esféricos, semelhantes ao encontrados em estudos envolvendo tratamentos térmicos de solubilização [YAO, 2009].

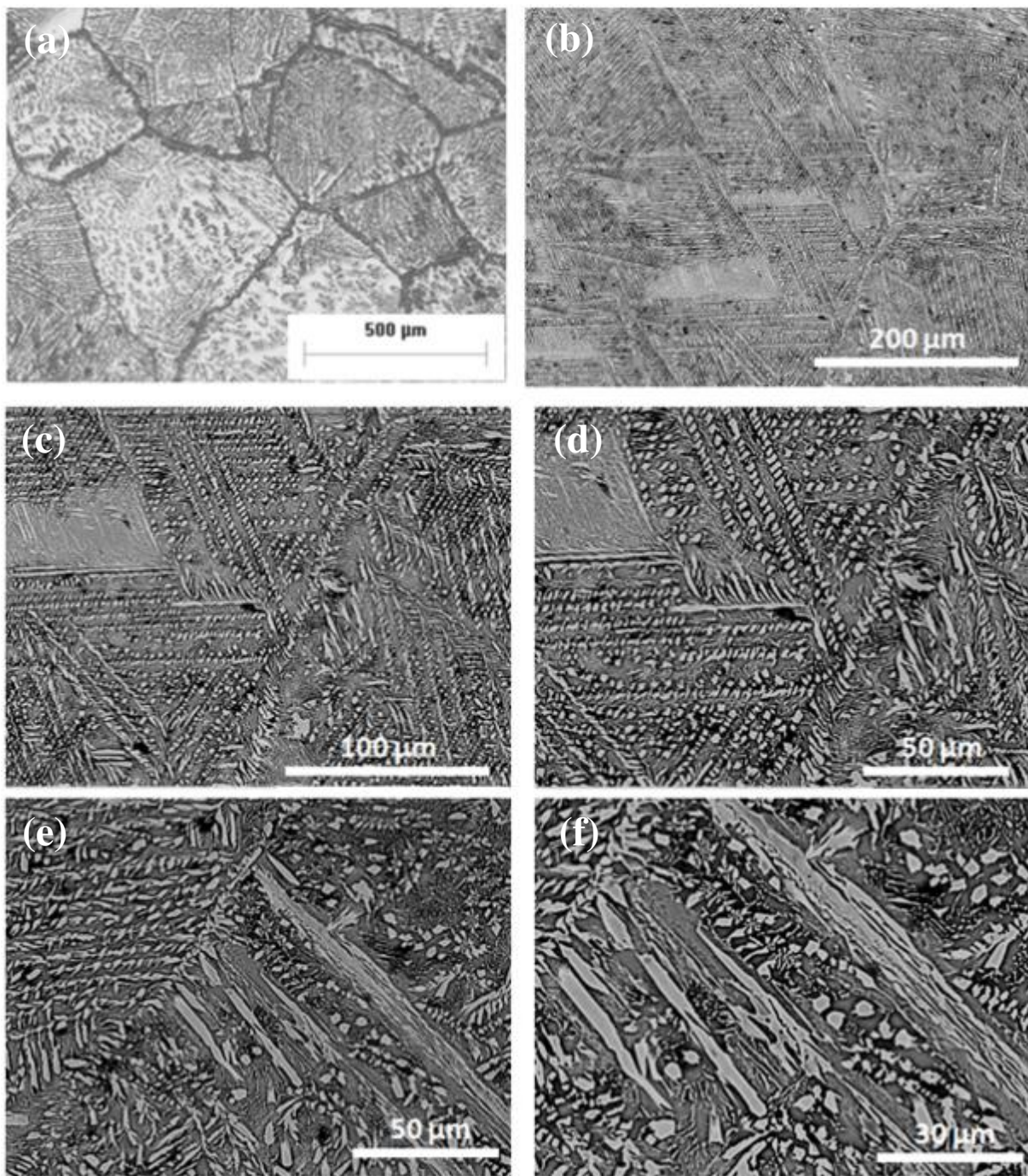


Figura 4-13. Microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu na condição de resfriamento em água: (a) imagem de microscopia ótica e (b-f) imagens de microscopia eletrônica de varredura.

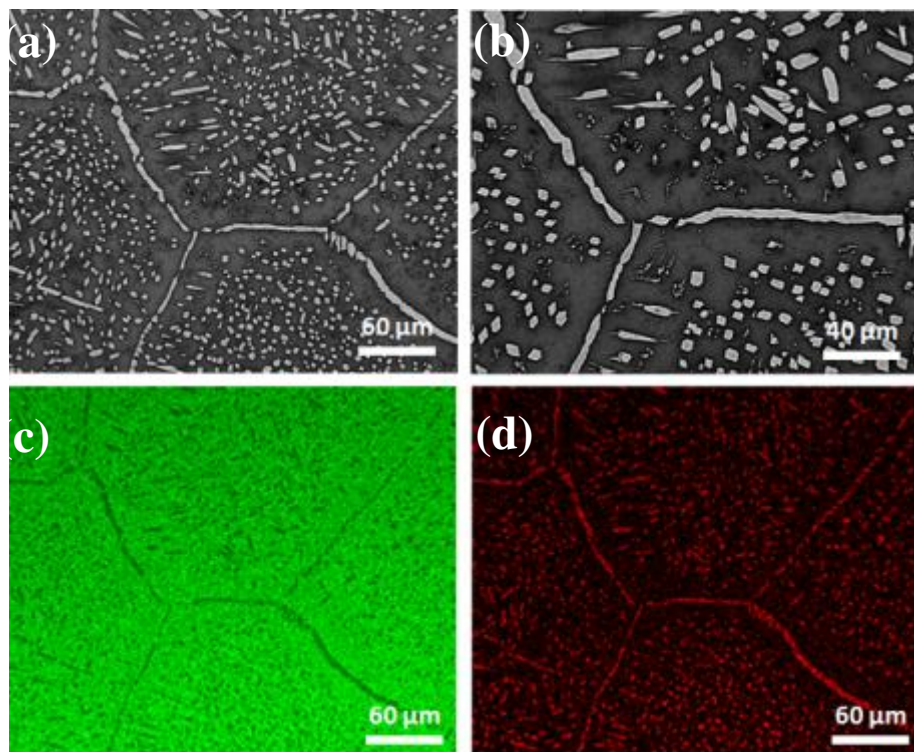


Figura 4-14. Imagens de mapeamento de elementos por raios-X - MEV de região lamelar da liga hipereutetóide Ti-15%Cu resfriada em água: cor verde representa o Ti e a vermelha, o Cu.

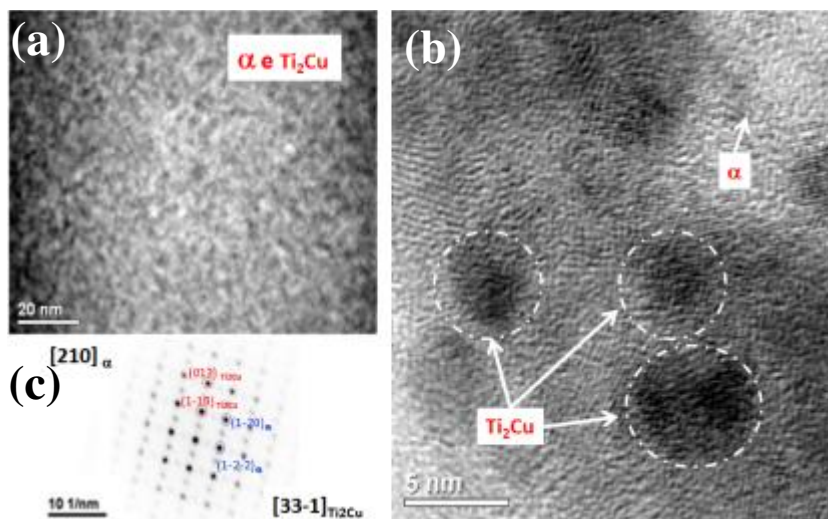


Figura 4-15. (a) Imagem de campo claro da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu na condição de resfriamento em água obtida por microscopia eletrônica de transmissão, (b) imagem de alta resolução e (c) de difração de elétrons detalhando os produtos de decomposição encontrados Ti_2Cu e α .

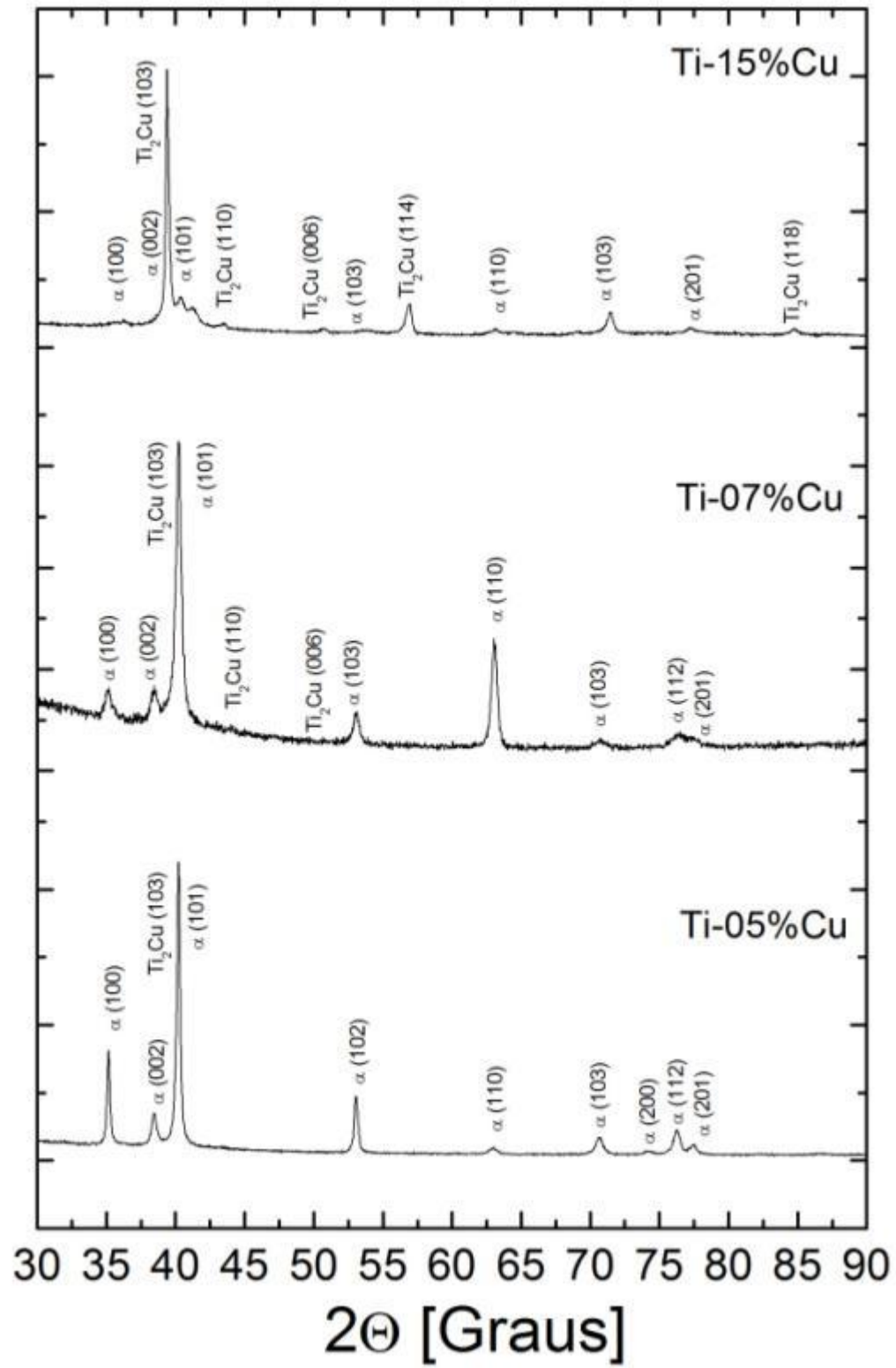


Figura 4-16. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras resfriadas rapidamente em água.

Ensaio de dureza e de medida do módulo de elasticidade foram realizados para essa condição de resfriamento. Assim como na condição de resfriamento ao forno, não foi observada nenhuma alteração dos valores de módulo com o aumento da quantidade de Cu e a média do valor encontrado por meio das duas técnicas utilizadas foi de 125 ± 6 GPa, pouco superior à observada sob resfriamento em forno. Quanto aos valores de dureza, pode-se afirmar que ocorreu leve aumento com a adição de Cu. Os valores encontrados para as ligas Ti-5%Cu, 7%Cu e 15%Cu foram respectivamente: 383 ± 23 , 385 ± 23 e 392 ± 30 . Tais valores são bem superiores a aqueles obtidos com condição de resfriamento em forno. Uma possível razão pode ser atribuída à mudança de morfologia e ao refinamento microestrutural alcançado com a têmpera, uma vez que os espaçamentos interlamelares foram muito menores.

4.2.3 - Ensaio Jominy Modificado

As amostras obtidas sob as duas condições de resfriamento, lenta e rápida, indicam que a estrutura das ligas do sistema Ti-Cu são sensíveis à taxa de resfriamento imposta. O quanto são sensíveis apenas pode ser estabelecido se níveis intermediários entre essas duas condições são impostos a essas amostras. Pautado em tal afirmação, estudos com taxas de resfriamentos intermediárias foram realizados aproveitando as características do ensaio Jominy modificado descrito no capítulo 3.

Liga 7%Cu

A figura 4-17 apresenta as imagens de microscopia ótica da microestrutura das amostras da liga eutetóide Ti-7%Cu obtidas no ensaio Jominy modificado. Cada uma das seis posições dos termopares estão representadas nas imagens vistas nas figuras 4-17(a-e). Nota-se que para as

taxas de resfriamento menores a microestrutura é mais grosseira e à medida que se eleva a taxa, a partir da posição intermediária J3, a microestrutura torna-se mais refinada.

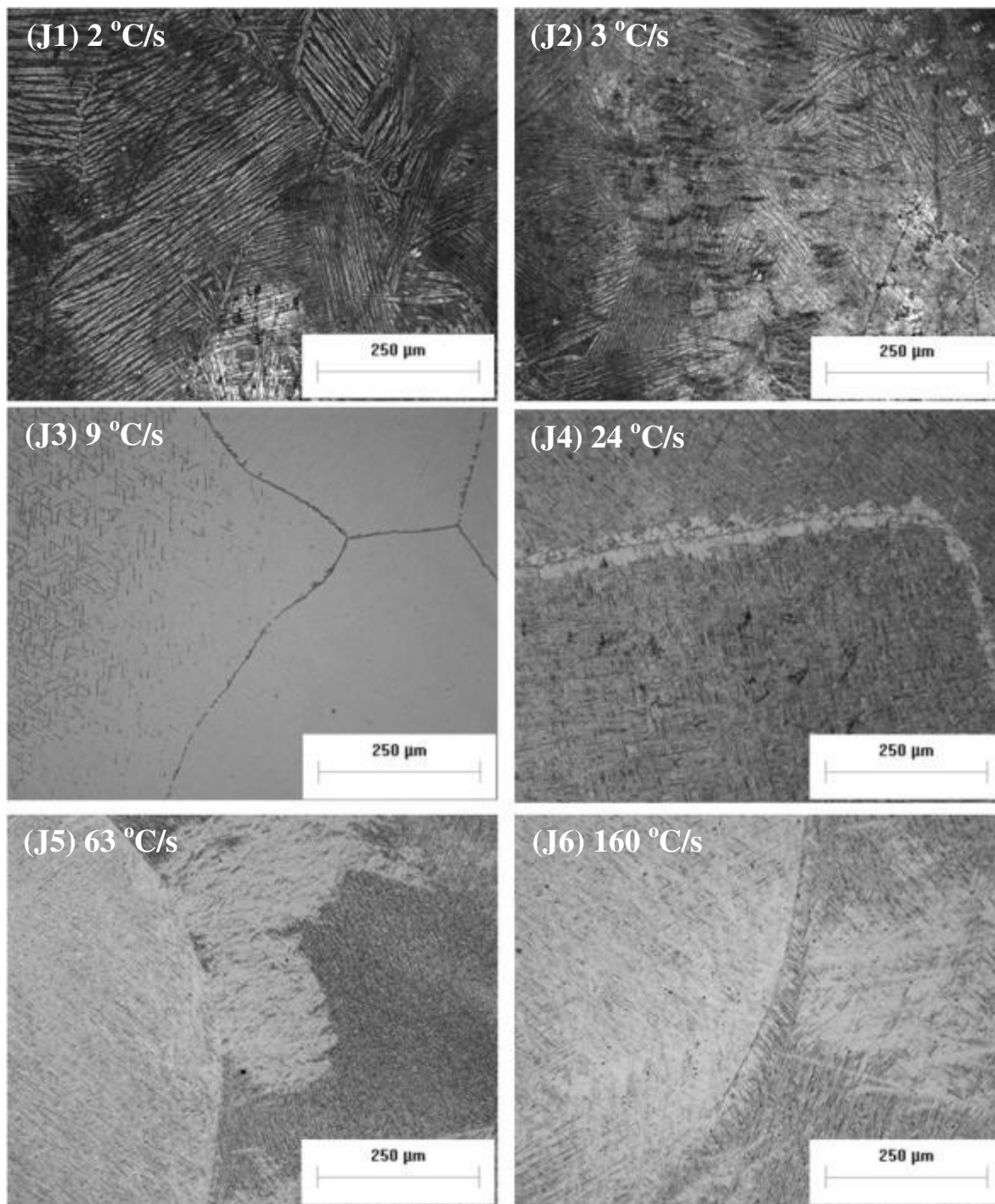
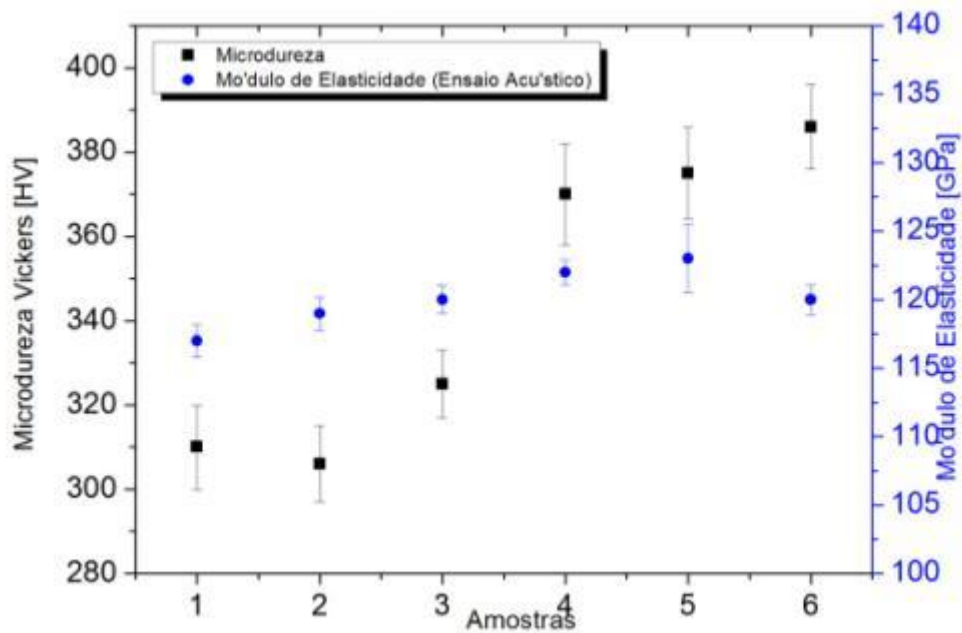


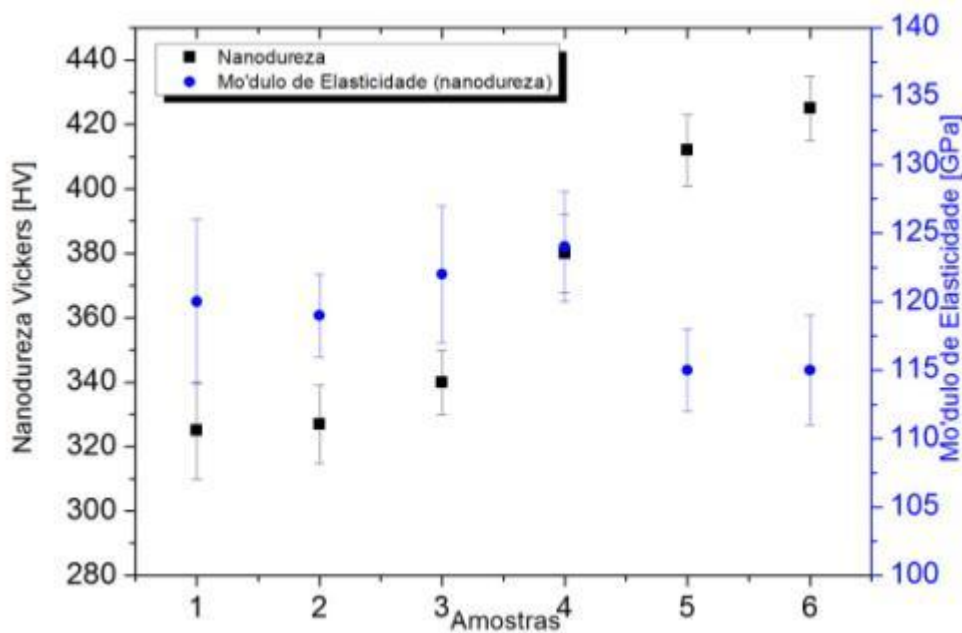
Figura 4-17. Imagens de microscopia óptica da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu obtidas no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

O comportamento mecânico da liga eutetóide foi avaliado a partir de ensaios de microdureza e nanodureza apresentados nas figuras 4-18a e 4-18b. Nota-se que a partir da posição J3 ocorre nítido aumento no valor de dureza, que muda de 310 HV para 325 HV (figura 4-18a) e de 325 HV para 330 HV (figura 4-18b). Os valores máximos de dureza alcançados foram obtidos com a aplicação da maior taxa de resfriamento (160 °C/s) e iguais de 389 HV e 425 HV, respectivamente para microdureza e nanodureza. Tais valores são muito próximos dos valores observados para a condição de têmpera em água. Quanto ao módulo de elasticidade, assim como nas demais condições estudadas, nenhuma mudança significativa foi notada fora da faixa de erro e o valor médio encontrado em ambas as técnicas empregadas foi de 120 ± 5 GPa. No entanto, ao se desconsiderar o erro das medidas, pode-se observar que o módulo sofreu pequeno decréscimo com o aumento da taxa de resfriamento. Uma explicação plausível para isso pode estar associada à diminuição da fração volumétrica da fase intermetálica. Para taxas elevadas, a estrutura tornou-se nitidamente mais refinada com um volume de Ti_2Cu menor.

A figura 4-19 apresenta microestruturas resultantes de amostra da liga eutetóide junto à posição de maior taxa de resfriamento, 160 °C/s. Nota-se por meio de imagens de microscopia ótica (figura 4-17) que quando comparada as demais posições, esta microestrutura apresenta o maior refinamento. As figuras 4-19a e 4-19b-d apresentam imagens de baixa e alta magnificação em MEV da liga Ti-7%Cu da amostra nessa posição. Como na condição de têmpera em água, a microestrutura observada consiste de longas placas de uma segunda fase homogeneamente distribuídas ao longo de toda matriz, que anteriormente era ocupada pela fase β . Quando observada sob magnificação maior, a disposição das placas sugere, como nos estudos anteriores, a presença da fase martensítica acicular α' .



(a)



(b)

Figura 4-18. Efeito da taxa de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado) no módulo de elasticidade e na dureza da liga eutetóide Ti-7% Cu: (a) microdureza Vickers e ensaio acústico e (b) nanodureza Berkovich (1 - 6 referem-se às posições J1 - J6 dos termopares, capítulo 3).

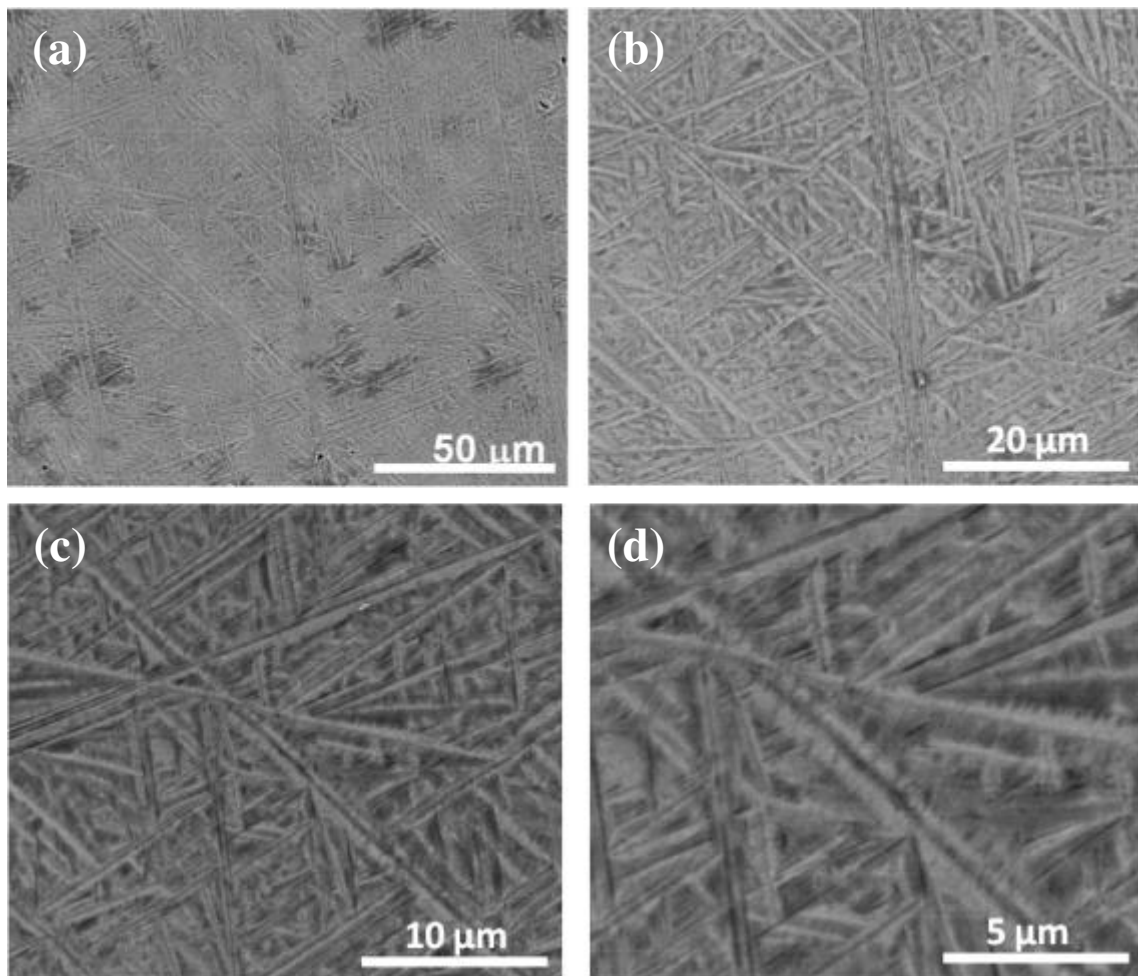


Figura 4-19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada à taxa de 160 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

A figura 4-20 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro. Pode-se observar que a microestrutura encontrada é idêntica à martensita observada na condição de têmpera. Possui placas de fase α paralelamente organizadas e seguidas de outras menores intercaladas em uma direção diferente, o que denota outra variante cristalográfica. Pelo

padrão de difração de área selecionada apresentado na figura 4-20d, a segunda fase poderia ser perfeitamente indexada baseada no eixo de zona da fase primária α $\langle 11-20 \rangle$, ou α' . No trabalho reportado por Souza e co-autores, [SOUZA, 2009] para uma condição experimental semelhante, a segunda fase também foi indexada como α/α' com o eixo de zona $\langle 210 \rangle$. No entanto, é sempre bom ressaltar a dificuldade de distinção entre a fase α e a martensita devido a proximidade dos parâmetros de rede. Uma imagem com alta magnificação da região entre as duas placas é vista na figura 4-20a-c. Nessa região que possui largura próxima de 500 nm pode-se notar claramente a presença de lamelas da fase α alternadas de pequenas lamelas de uma segunda fase, possivelmente o composto intermetálico Ti_2Cu , uma vez que estrutura semelhante foi encontrada anteriormente. Novamente, a natureza lamelar da região entre as duas placas sugere que a microestrutura é perlítica. O espaçamento interlamelar medido foi de $0,030 \pm 0,005 \mu\text{m}$ que é muito próximo do valor encontrado na condição de resfriamento em água. Uma possível explicação para o surgimento da estrutura perlítica ao invés da bainítica como ocorre nos aços, é dada por Bhaskaran e co-autores [BHASKARAN, 1995] e esta relacionada com a interface entre fases primárias e a matriz. Essa desordem existente na interface é necessária, pois ela possui suficiente flexibilidade para permitir crescimento cooperativo entre as fases α e intermetálica.

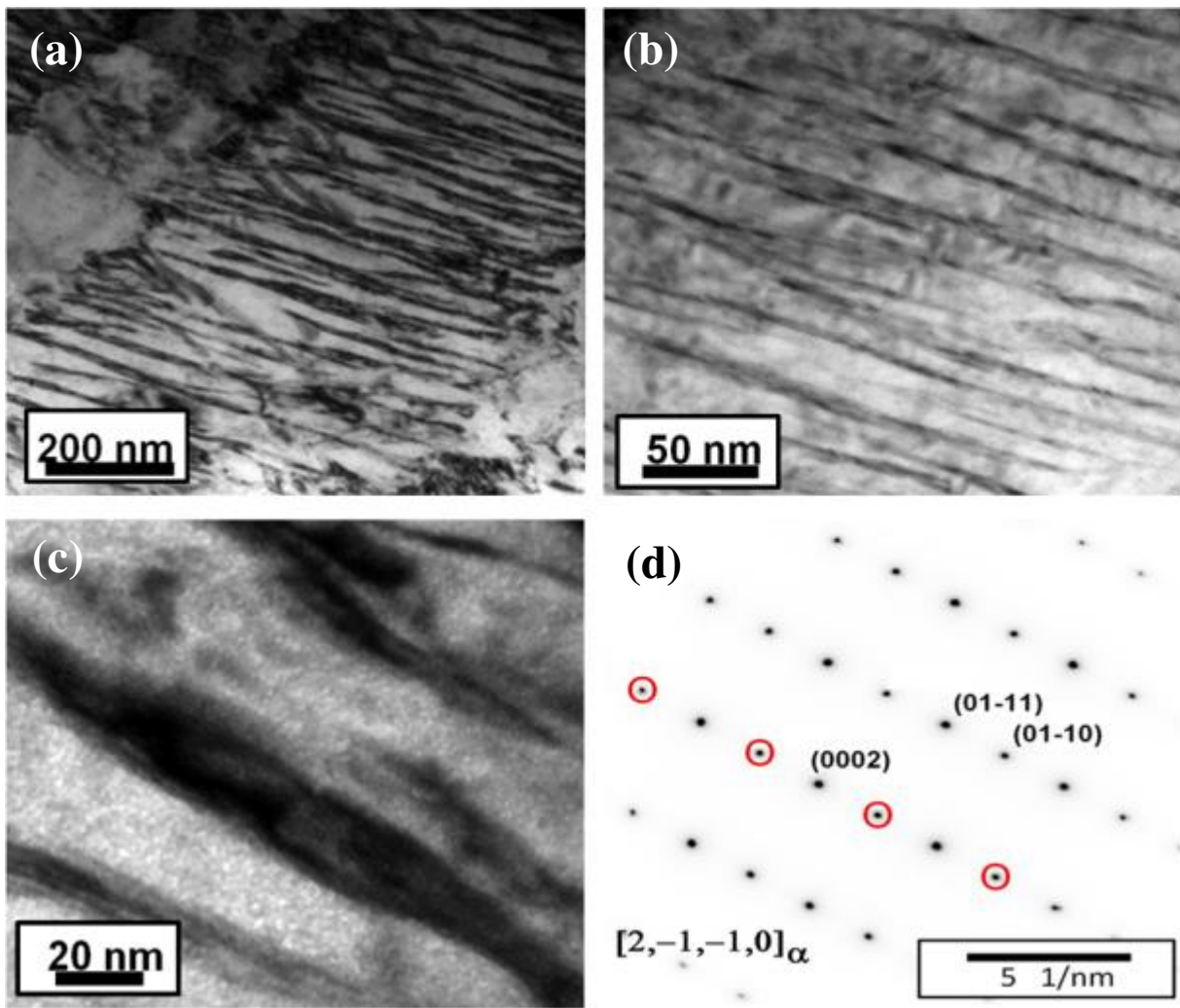


Figura 4-20. (a-c) Imagens e (d) Padrão de difração de elétrons (fase α) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 160 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

Para medir a variação de composição associada a essa região entre as placas foram conduzidos experimentos de Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP). De acordo com o trabalho reportado por Devaraj [DEVARAJ, 2011], a resolução espacial existente no MET não permite a obtenção de um valor preciso da composição e sim, apenas um valor médio das duas fases. Logo, utilizando o advento de experimentos tomográficos em escala atômica, a região identificada como perlítica foi caracterizada. A figura 4-21 mostra a

reconstrução tomográfica com íons de Ti (em azul) sobrepostos sobre uma superfície de iso-concentração de Cu a 14 % em átomos representada pela cor vermelha. Regiões com mais de 14% de Cu aparentam ter morfologia em forma de placas, como apresentado nessa ilustração. Tais placas são maiores que 70 nm de comprimento e possuem de 10 a 15 nm de largura. Em função das características do experimento, o tamanho das regiões ricas em Cu é pouco comparável com as imagens em duas dimensões obtidas no microscópio eletrônico de transmissão (figura 4-20). Com a análise de composição obtida a partir da iso-superfície de Cu, conforme apresenta a figura 4-20b, foi possível avaliar a composição das regiões ricas em Cu e Ti na parte perlítica [DEVARAJ 2011 e HELLMAN 2000]. Logo, foi possível averiguar que a região rica em Cu tem quantidade de 27 % de Cu ($\pm 0,3$) em porcentagem atômica, substancialmente menor que os 33% de Cu da composição estequiométrica da fase intermetálica Ti_2Cu . Seguindo a mesma linha de raciocínio, a fase rica em titânio contém 0,9 % de Cu , que não deixa de ser alta, pois tal quantidade só é possível em temperaturas superiores a 700 °C. Sendo assim, é maior que a quantidade esperada para a fase α no equilíbrio. Tal resultado é importante, pois possibilita maior entendimento da estrutura perlítica e consequentemente, do composto Ti_2Cu fora das condições de equilíbrio.

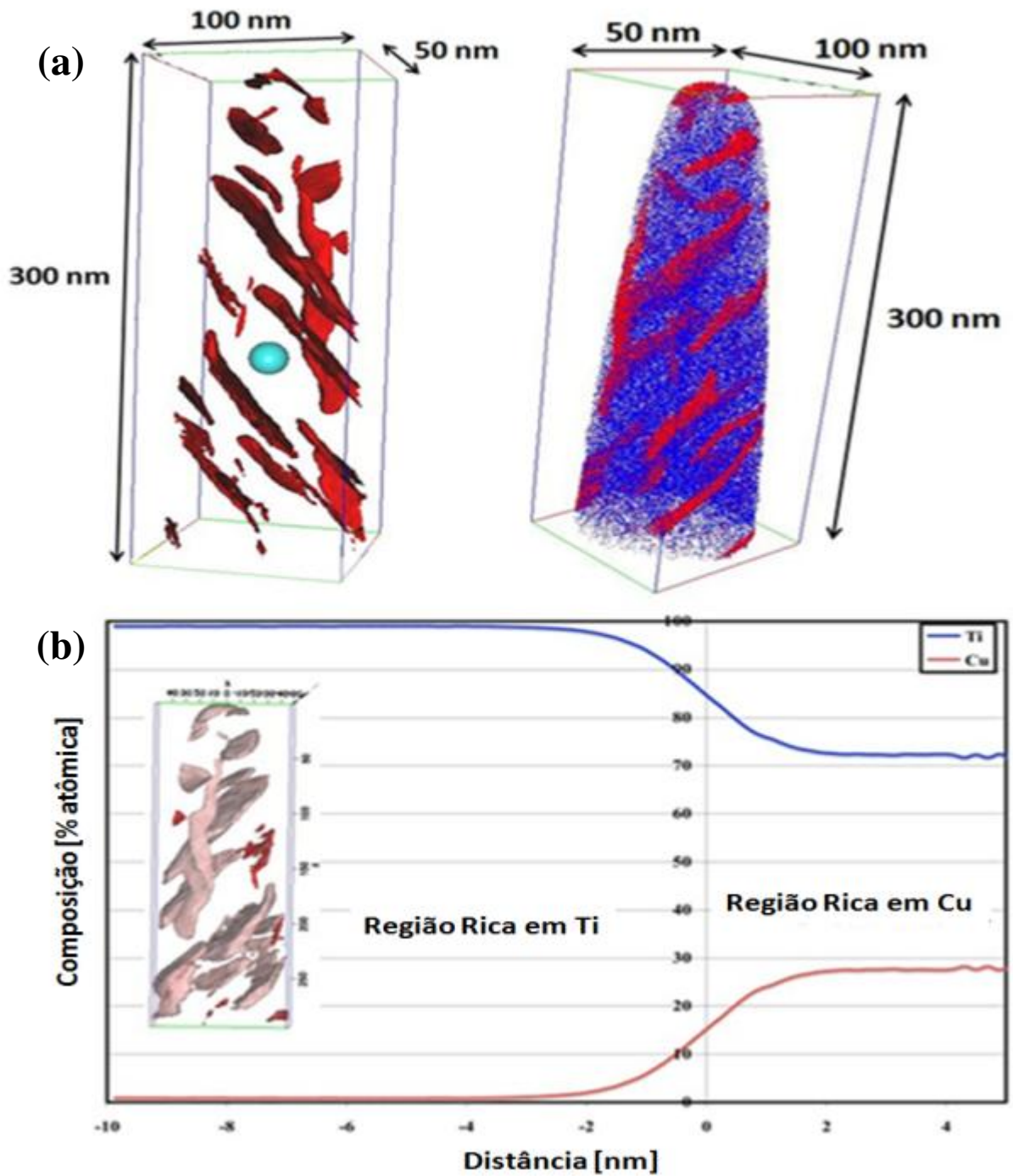


Figura 4-21. Resultados de distribuição de elementos obtidos por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 160 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) reconstrução tomográfica e (b) variação de composição entre as regiões rica e pobre em Ti.

Para uma segunda amostra, situada em uma posição intermediária do cilindro, com taxa de resfriamento igual a 9 °C/s, foram encontrados resultados semelhantes à condição mais extrema de resfriamento. Pode-se observar na figura 4-22, que mesmo para essa taxa de resfriamento a transformação martensítica ocorreu. No entanto, a quantidade de perlita foi aparentemente superior e mais grosseira do que a posição de resfriamento mais rápido.

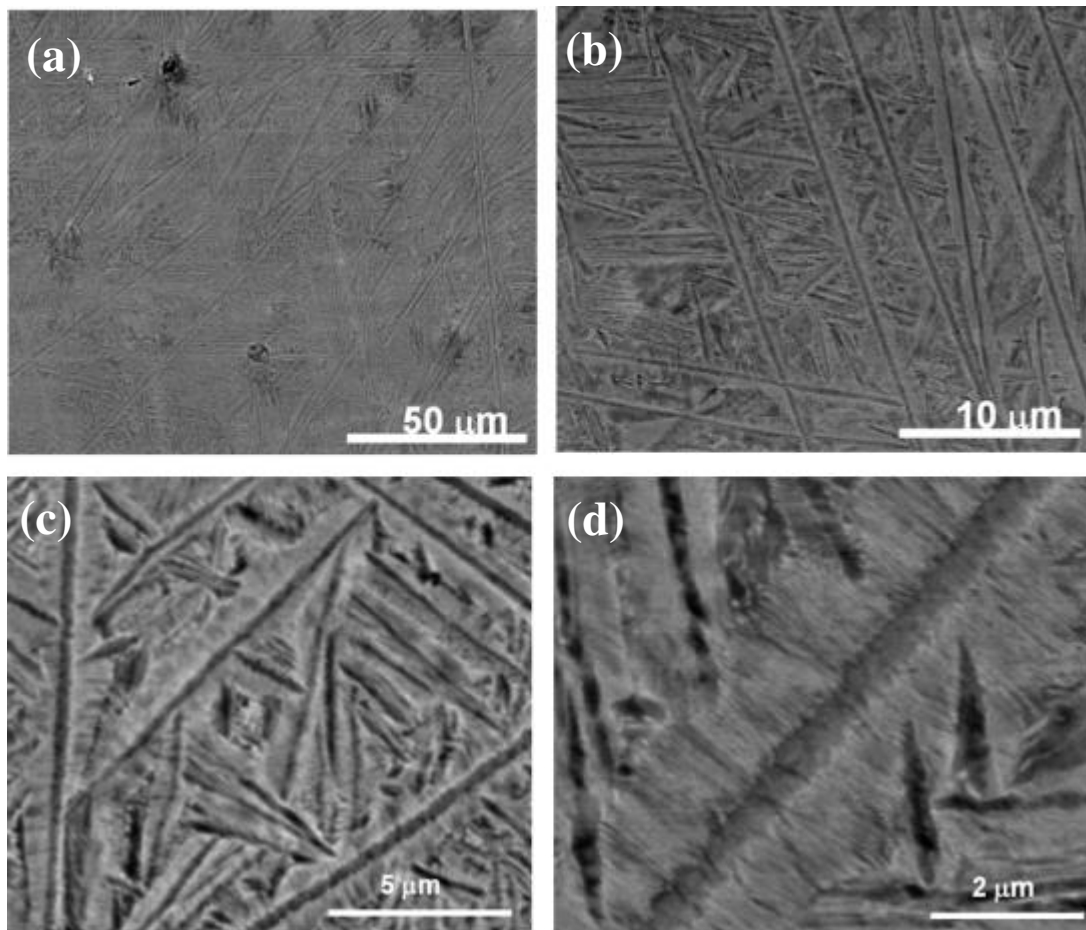


Figura 4-22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 9 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

Quanto à composição das fases, de acordo com os experimentos tomográficos apresentados na figura 4-23, também ocorreu a partição de fases. No entanto, para essa condição a região rica em Cu aproximou-se um pouco mais da condição de equilíbrio, 30% de Cu e para a região rica em Ti, ou melhor, a fase α , esta ainda apresentou 0,6% de Ti caracterizando

novamente condição fora do equilíbrio. Essa dificuldade em estabelecer a composição de equilíbrio deve-se certamente à taxa de resfriamento empregada e ainda, a baixa mobilidade de soluto inerente a ligas substitucionais.

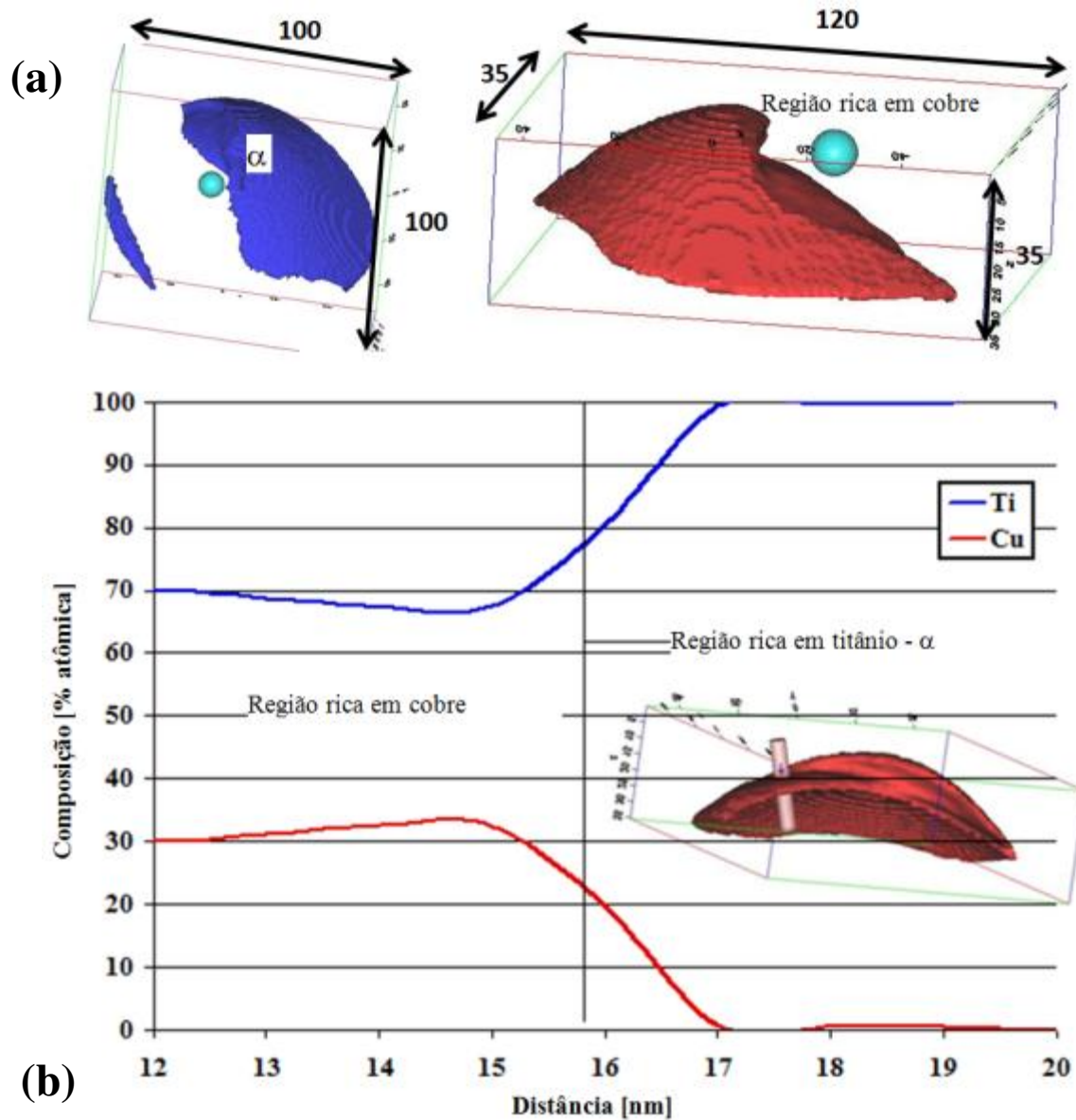


Figura 4-23. Resultados de distribuição de elementos obtidos por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada a uma taxa de 9 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) reconstrução tomográfica e (b) variação de composição entre as regiões rica e pobre em Ti.

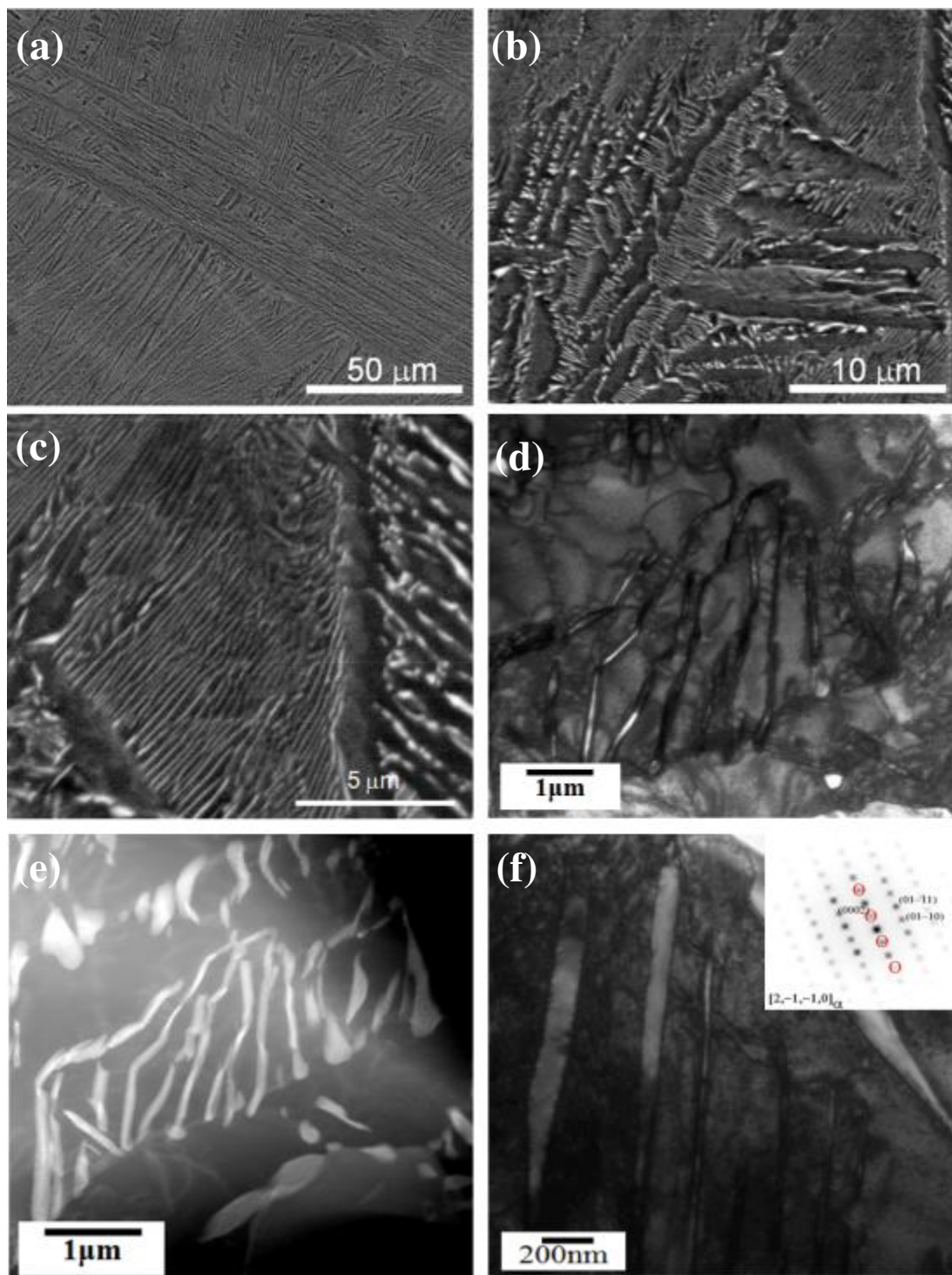


Figura 4-24. Imagens obtidas por (a-c) microscopia eletrônica de varredura e (d-f) microscopia eletrônica de transmissão da microestrutura liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

Análises de amostras com taxa de resfriamento mais baixa, aproximadamente 2 °C/s, também foram realizadas. A figura 4-24a mostra imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura produzida com tal taxa de resfriamento. A microestrutura observada, em princípio, apresenta agulhas alternadas de fase α . No entanto, por meio de maior magnificação (figura 4-24b-c) pode-se notar a presença de colônias de perlita resultantes da decomposição eutetóide. Análises realizadas via microscópio eletrônico de transmissão comprovam a existência da estrutura lamelar na amostra. As figuras 4-24(d-f) apresentam imagem mais detalhada dessas lamelas de fase α alternadas com lamelas da fase intermetálica Ti_2Cu . O tamanho dos produtos de decomposição eutetóide formados nesta amostra são substancialmente mais grosseiros quando comparado com a amostra resfriada rapidamente. Medidas de espaçamento interlamelar dessa região são iguais a $0,17 \pm 0,05 \mu\text{m}$, muito próximas da condição observada sob resfriamento em forno. Uma imagem no modo varredura obtida por microscopia eletrônica de transmissão e realizada na região perlítica (figura 4-24e), mostra claramente a morfologia lamelar dos microconstituintes pela diferença de contraste das regiões mais enriquecidas com Cu.

A figura 4-25a mostra a reconstrução tomográfica por 3DAP da mesma amostra onde os íons de Cu são representados pela cor vermelha e os de Ti, pela azul. Por meio dessa figura nota-se tridimensionalmente que a morfologia da região rica em Cu é nitidamente maior que aquelas obtidas com outras taxas. Analisando as imagens das regiões ricas em cobre obtidas por 3DAP e combinando as mesmas com imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, constata-se que as lamelas além de mais grosseiras apresentam também continuidade maior quando comparada à amostra na condição de resfriamento mais rápida. Uma explicação para isso pode estar no fato que para resfriamentos mais severos a estrutura martensítica foi gerada em grande quantidade por toda a matriz, possibilitando como citado anteriormente, maior condição para a formação de um “núcleo” viável de perlita. Logo, quanto maior o número de interfaces (martensita), maior a quantidade de núcleos e consequentemente, comprimento lamelar menor devido à interferência com outros núcleos em crescimento. Outra explicação pode ser atribuída à velocidade de nucleação que é muito menor que a de crescimento. Com as informações disponíveis na figura 4-25b, com superfície de concentração de 14% de Cu em átomos, é possível

obter a composição da fase Ti_2Cu com 34 at. pct Cu (± 0.3 at. pct), que é muito próxima da condição de equilíbrio reportada na literatura [Hu, 2009].

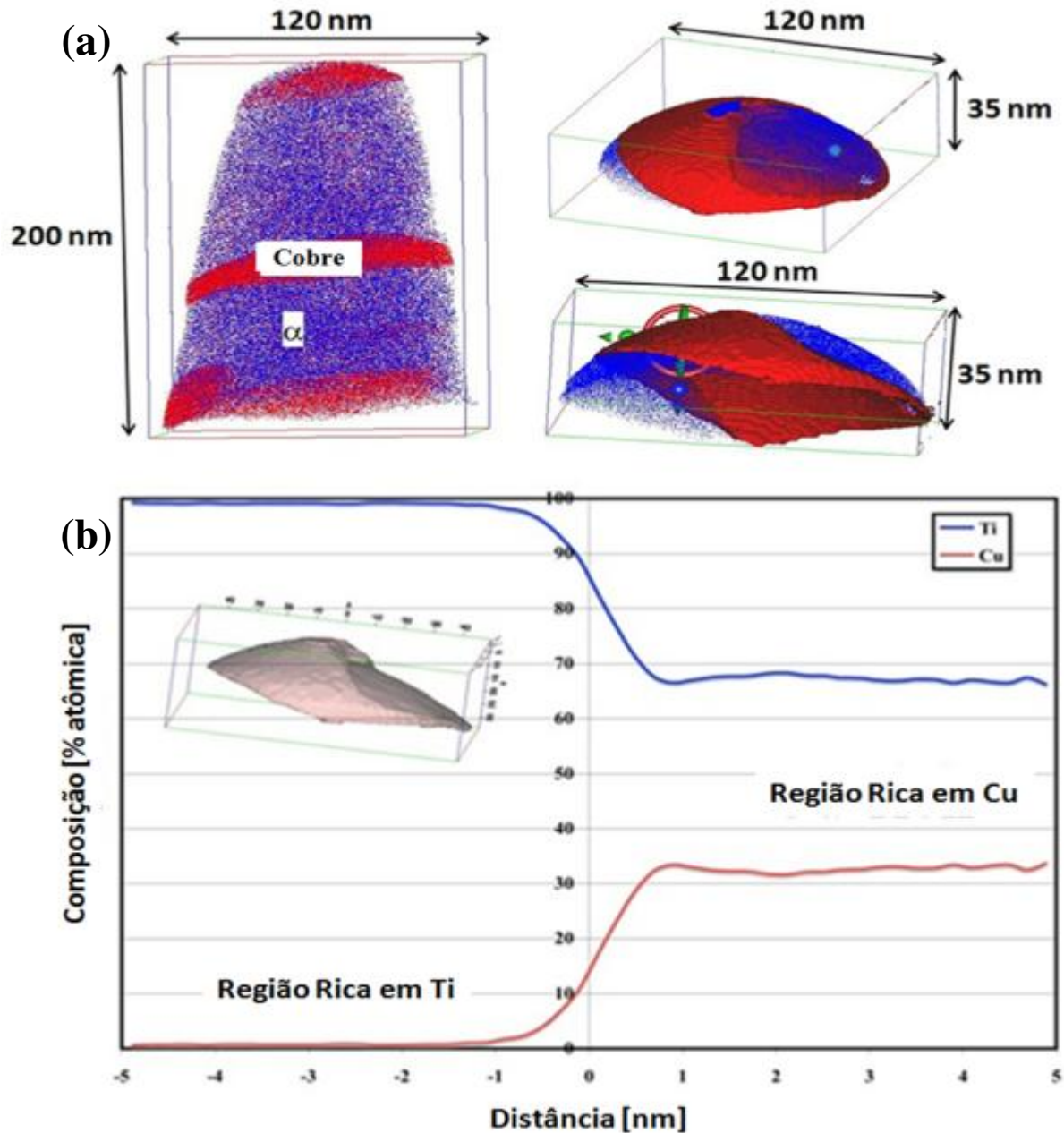


Figura 4-25. Resultados de distribuição de elementos obtidos por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAPT) da liga eutetóide Ti-7% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) reconstrução tomográfica e (b) variação de composição entre as regiões rica e pobre em titânio.

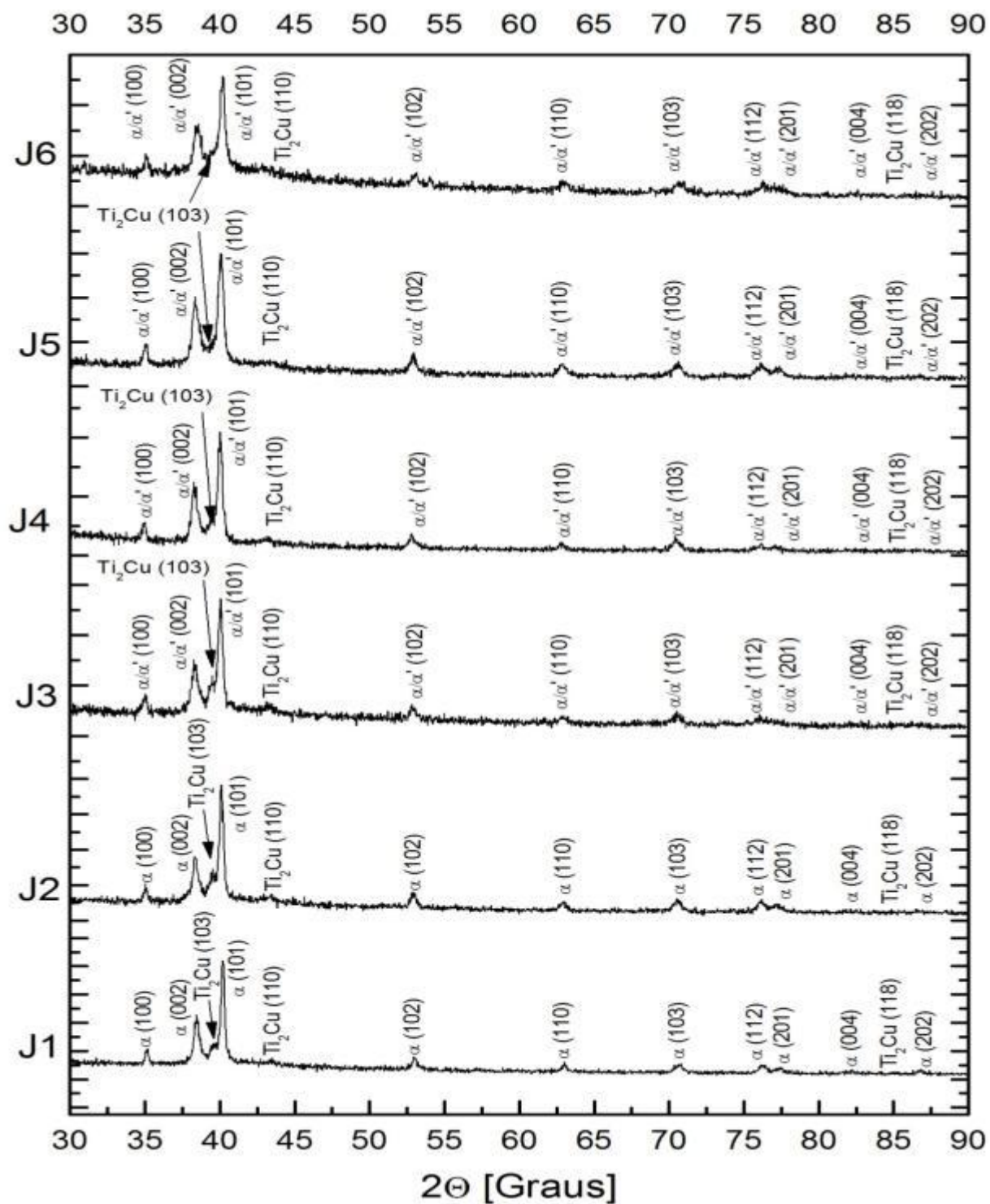


Figura 4-26. Difratoigramas de raios-X da liga eutetóide Ti-7% Cu obtidos de amostras processadas por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

A figura 4-26 apresenta os padrões de difração de raios-X da liga eutetóide obtidos de amostras processadas por resfriamento contínuo. Nota-se que os picos referentes às fases α e α' não podem ser distinguidos, a não ser pela largura à meia altura, conforme reportado anteriormente ao se comparar a condição resfriada em forno e em água. De acordo com as observações, conforme decresce a taxa de resfriamento, mais estreitos tornam-se os picos de fase α . Para todas as condições analisadas, apenas os picos de fase α/α' e do composto intermetálico Ti_2Cu foram encontrados.

Liga 5% Cu

O mesmo procedimento experimental proposto para liga eutetóide também foi aplicado a amostras de composições hipoeutetóide e hipereutetóide. A figura 4-27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica da liga Ti-5%Cu para cada uma das seis taxas de resfriamentos aplicadas. Assim como na liga Ti-7%Cu, observa-se que a alteração morfológica das microestruturas está associada à taxa de resfriamento. À medida que se eleva a taxa de resfriamento, a microestrutura torna-se mais refinada. Medidas de dureza e módulo foram efetuadas na tentativa de avaliar tal comportamento.

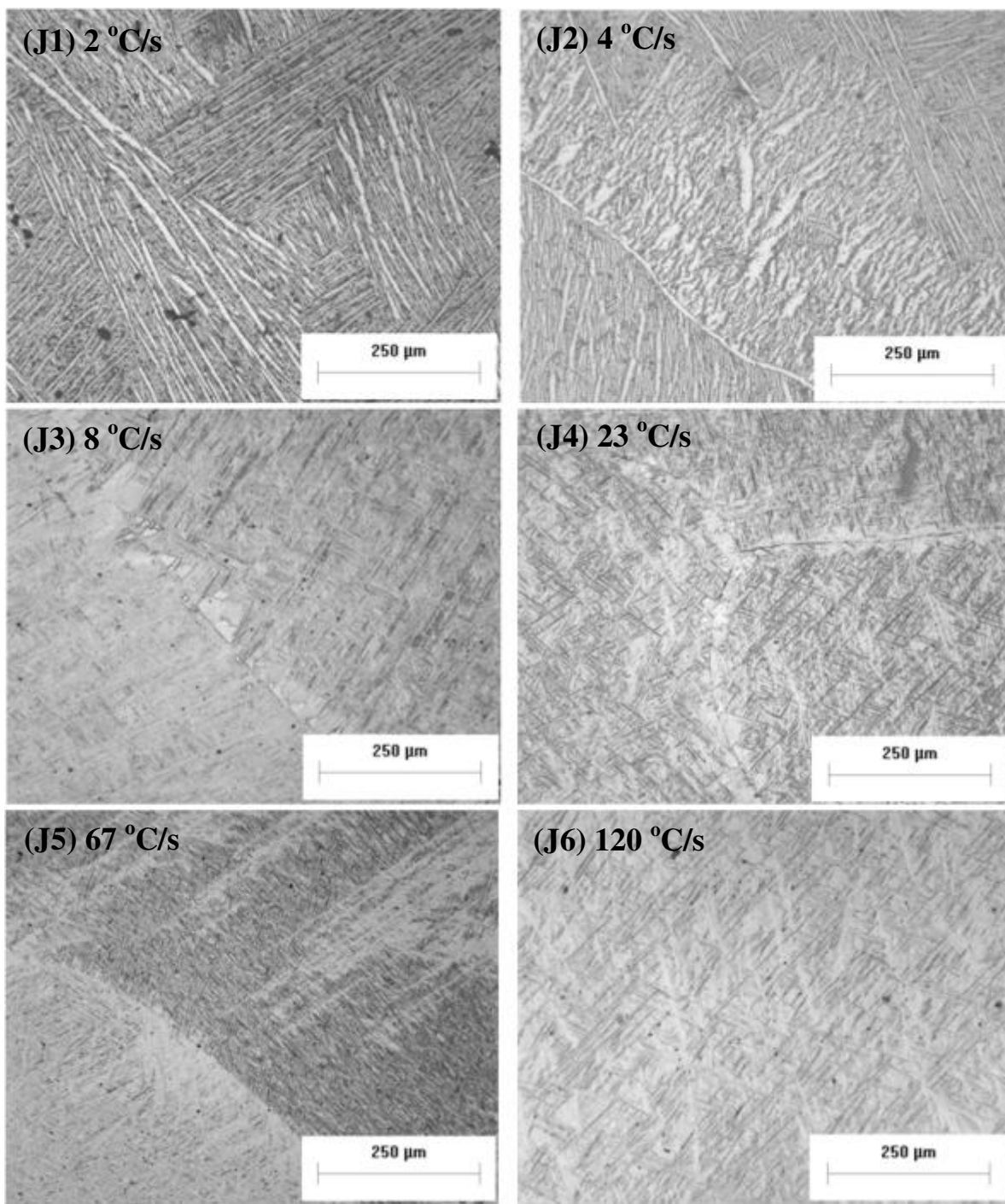
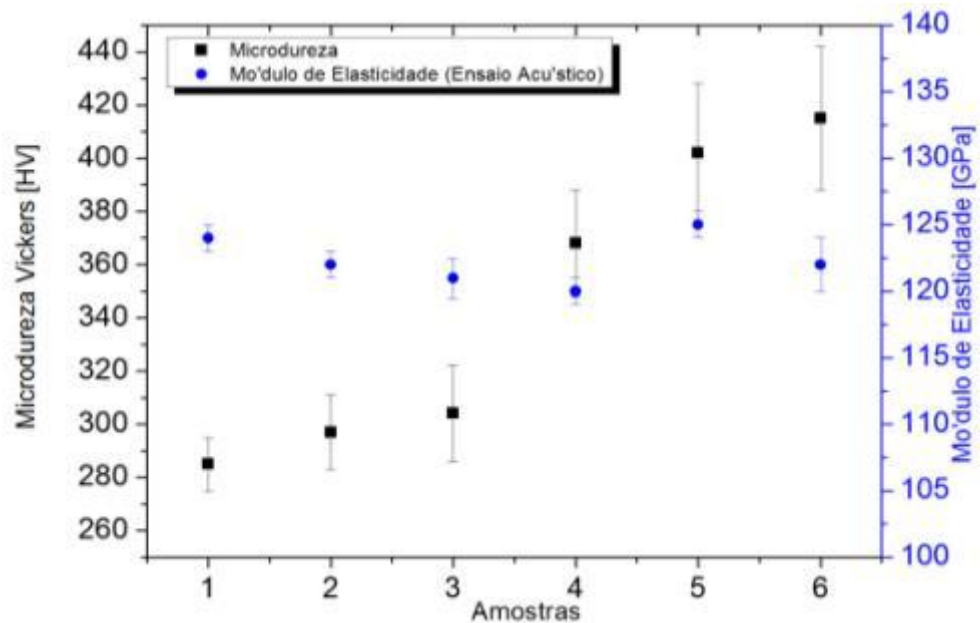


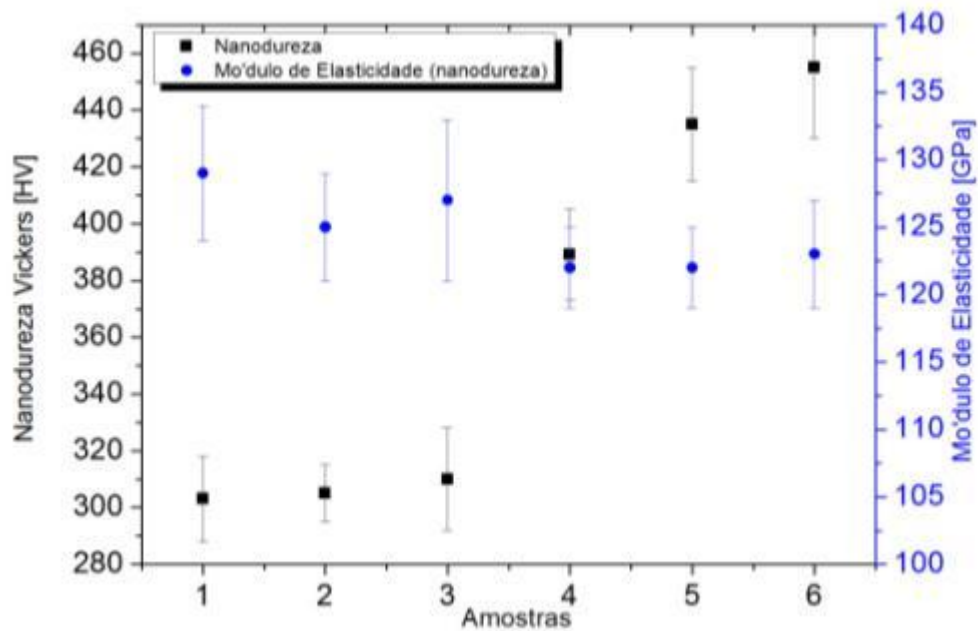
Figura 4-27. Imagens de microscopia óptica da microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu obtida por experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

A figura 4-28 apresenta os resultados de dureza e módulo de elasticidade em função das posições no ensaio Jominy modificado. Nota-se que de forma semelhante ao observado para a composição eutetóide, o módulo de elasticidade manteve-se praticamente constante quando considerado o erro de cada medida, tanto para o método acústico quanto pela técnica de nanoindentação. Quanto aos valores de dureza observados, esses aumentaram com a taxa de resfriamento a partir da posição do termopar 3, com taxa de resfriamento intermediária de 8 °C/s, de 285 HV para 304 HV no ensaio de microdureza e de 303 HV para 310 HV nas medidas de nanoindentação. Os valores máximos de dureza foram encontrados para a maior taxa aplicada, 415 HV e 455 HV, obtidos respectivamente com ensaios de micro e nanoindentação.

A figura 4-29 apresenta microestruturas formadas sob a condição mais rápida de resfriamento no experimento Jominy modificado com a liga de composição hipoeutetóide Ti-5%Cu. Verificou-se para essa condição taxa de 120 °C/s, menor que a aplicada à liga eutetóide na mesma posição. Nota-se por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura que a morfologia é semelhante à encontrada na condição resfriada em água, com placas finas de fase α intercaladas por outras menores em uma segunda direção de crescimento, caracterizando assim morfologia típica da martensita acicular α' . Da mesma forma observada na condição de têmpera e ainda, no trabalho reportado por Devaraj [DEVARAJ, 2011], entre as placas de fase α (região escura), observa-se região mais clara com tons de cinza, que deve-se a um misto de fases ricas em cobre e titânio, caracterizando portanto, a existência do produto de decomposição da fase β como sendo a bainita.



(a)



(b)

Figura 4-28. Módulo de elasticidade e dureza de amostra da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu processada por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) microdureza Vickers e módulo de elasticidade (ensaio acústico) e (b) nanoindentação Berkovich. (1 - 6 refere-se às posições J1 - J6 dos termopares).

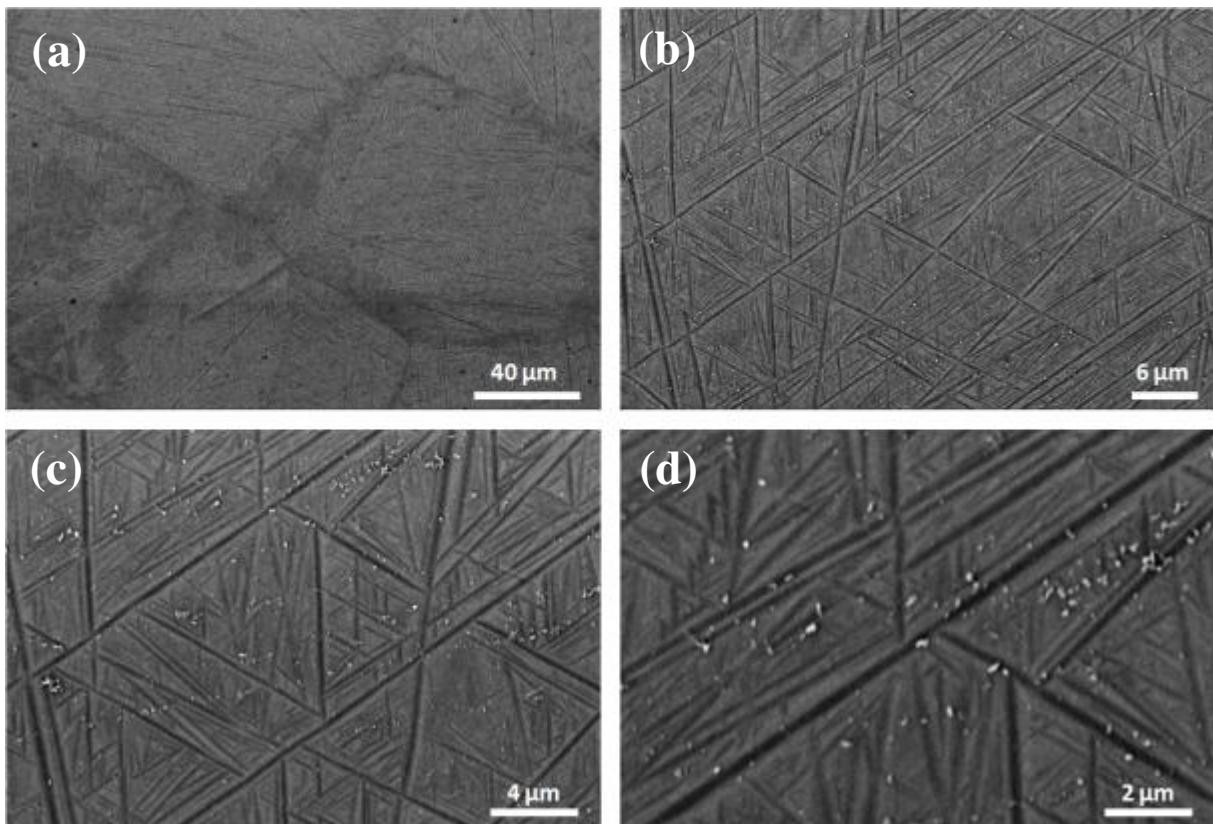


Figura 4-29. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu resfriada sob taxa de 120 °C/s por meio de experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

No mesmo experimento de resfriamento contínuo, obteve-se uma segunda amostra com taxa de resfriamento de 8 °C/s. os resultados obtidos podem ser vistos na figura 4-30. Nota-se que a morfologia é nitidamente mais grosseira que a anterior, certamente podendo ser atribuída a baixa taxa de resfriamento, que possibilitou tempo maior para a difusão. Porém, mesmo com taxa de resfriamento menor, percebe-se que a distribuição das placas de fase α é a mesma da condição anterior, ou seja, a morfologia observada também pode ser classificada como sendo martensita acicular.

De acordo com a figura 4-30c, ainda para essa condição intermediária de resfriamento, também observou-se a presença da bainita como produto de decomposição eutetóide, porém, de

forma semelhante a observada na condição de resfriamento ao forno. Regiões lamelares também foram encontradas em proporção menor, que caracteriza o modo perlítico de decomposição. Quando comparada à condição anterior, observa-se que a proporção de regiões bainíticas é superior.

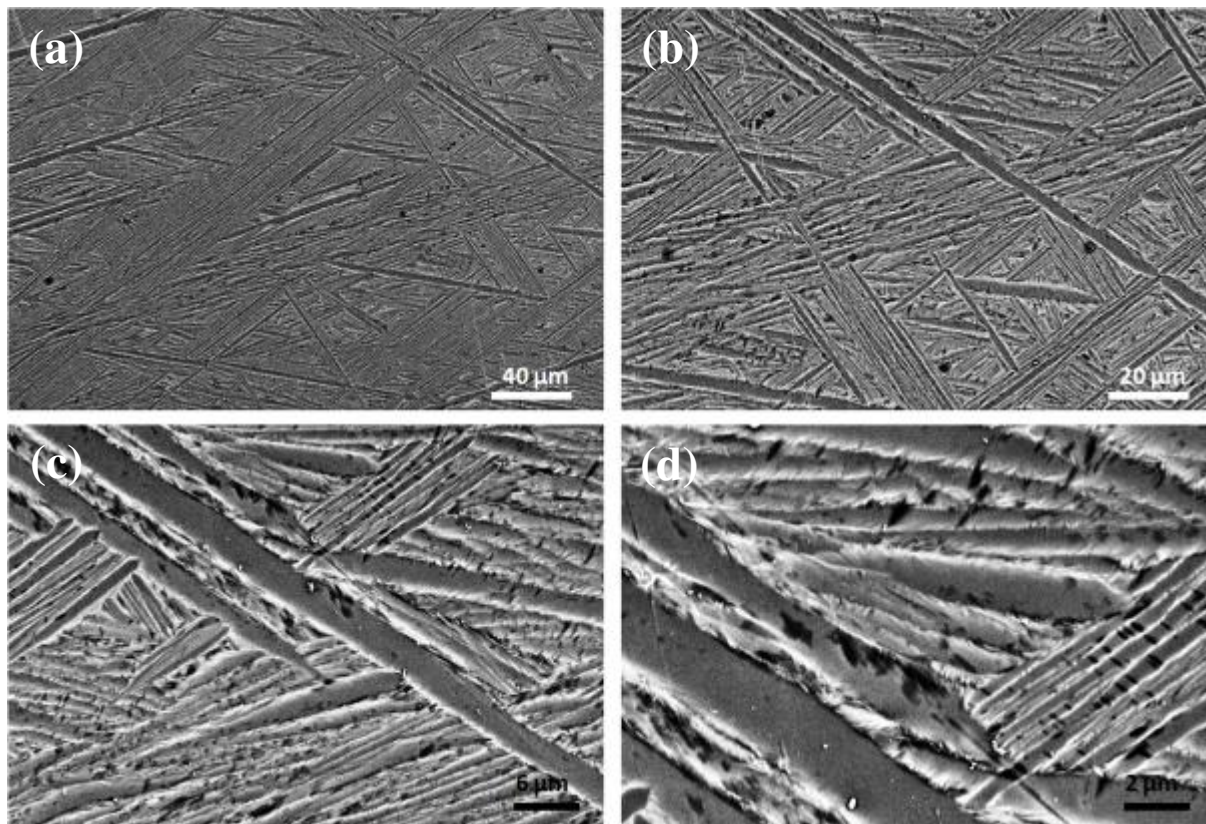


Figura 4-30. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu resfriada sob taxa de 8 °C/s por meio de experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

A figura 4-31 apresenta os resultados de microscopia eletrônica de varredura de amostra processada sob taxa de resfriamento mais baixa (2°C/s). Nota-se que a morfologia encontrada é semelhante à condição de resfriamento em forno que possui taxa de resfriamento cerca de 100 vezes menor. Percebe-se a existência de ambos os produtos de decomposição eutetóide, bainita e perlita. A bainita está mais presente que a perlita, no entanto, nota-se que o refinamento foi um

pouco maior quando comparado à condição de resfriamento em forno, principalmente quando observa-se o espaçamento lamelar da região perlítica. Tais características são condizentes com estudos reportados por Franti e co-autores em sistemas eutetóides [FRANTI, 1978]. Os autores relatam que a razão entre frações volumétricas da bainita e da perlita decresce com o aumento do super-resfriamento. Observa-se que 95% de bainita é formada em 775 °C e apenas 5% é formada em 700 °C.

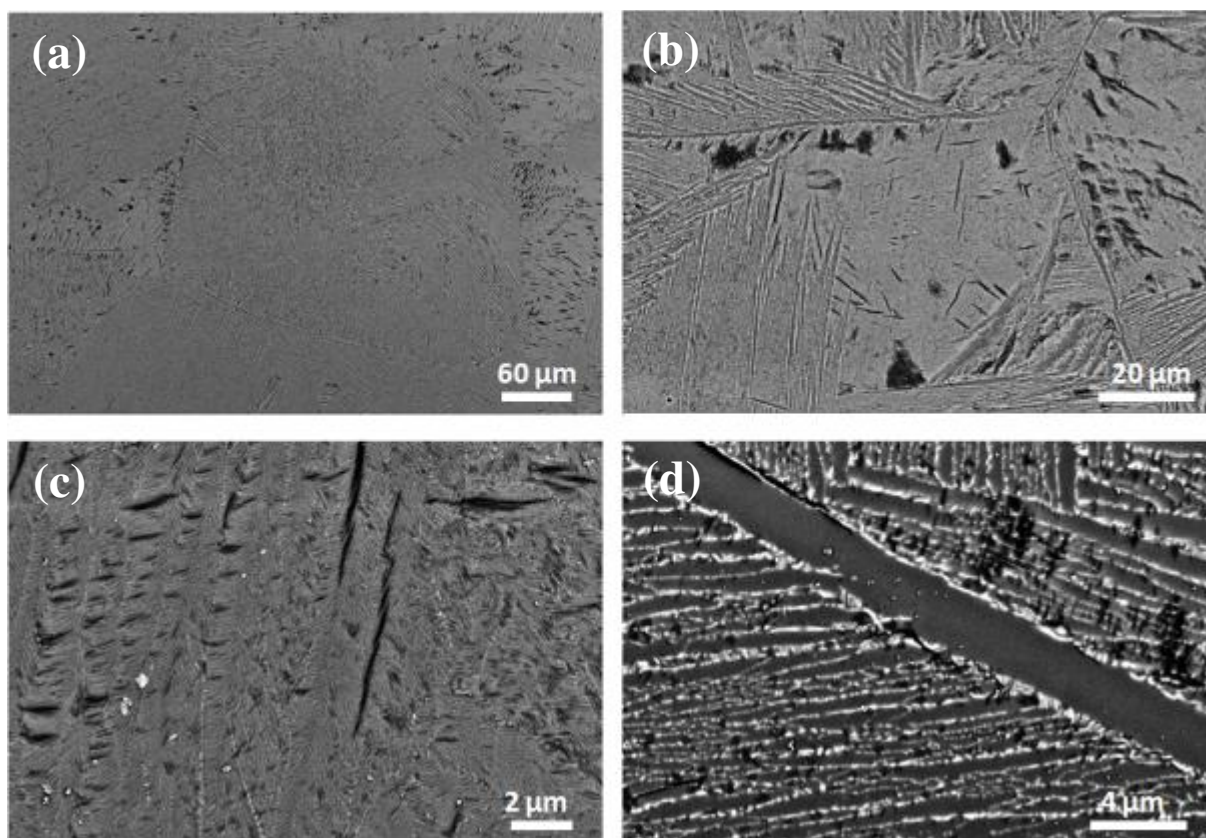


Figura 4-31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s por meio de experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

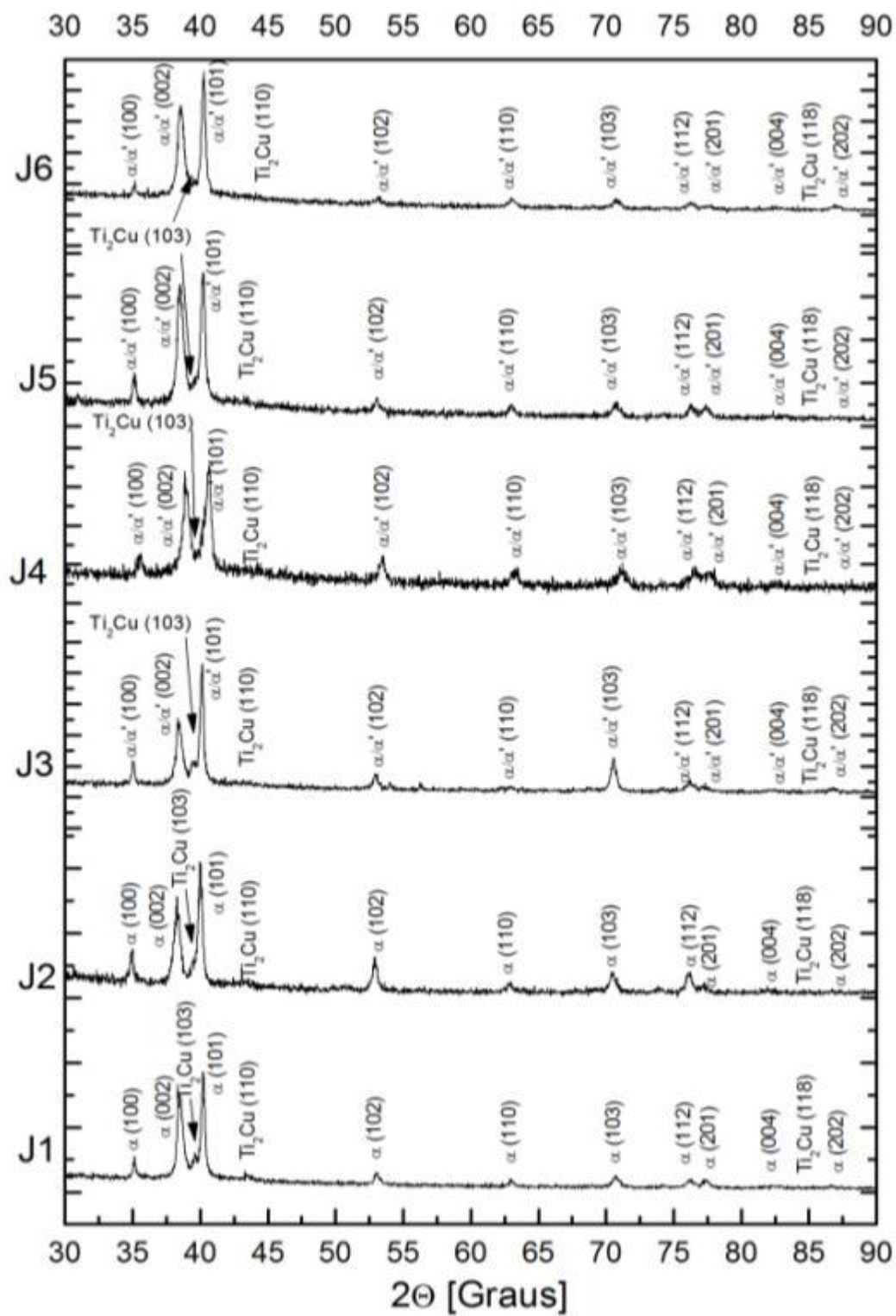


Figura 4-32. Difratomogramas de raios-X da liga hipoeutetóide Ti-5% Cu obtidos de amostras processadas por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

A figura 4-32 apresenta os padrões de difração de raios-X da liga hipoeutetóide processada por resfriamento contínuo. Nota-se que como no caso da liga Ti-7%Cu, nenhuma diferença entre os picos, para as diferentes taxas de resfriamentos, foi observada. Foram observados apenas o estreitamento referente às tensões internas na rede cristalina. Para todas as condições analisadas, apenas os picos de fase α/α' e do composto intermetálico Ti_2Cu foram encontrados.

Liga 15%Cu

A figura 4-33 apresenta imagens obtidas por microscopia ótica das amostras da liga de composição hipereutetóide Ti-15%Cu em cada uma das seis posições dos termopares. Nota-se que a microestrutura é diferente das outras ligas estudadas neste trabalho, principalmente por não apresentar, a partir do termopar três, evidente mudança no modo de decomposição eutetóide para o martensítico, igual aos obtidos com demais composições. As imagens de microscopia ótica apresentadas na figura 4-33 são insuficientes para obter caracterização precisa a respeito das morfologias existentes. Em princípio, as figuras 4-33a e 4-33b devem-se ao modo de decomposição bainítico, semelhante ao observado na liga hipoeutetóide. A partir da taxa de 8 °C/s (taxa intermediária), aparentemente ocorre refinamento da estrutura, que dificulta a observação dos produtos de decomposição eutetóide.

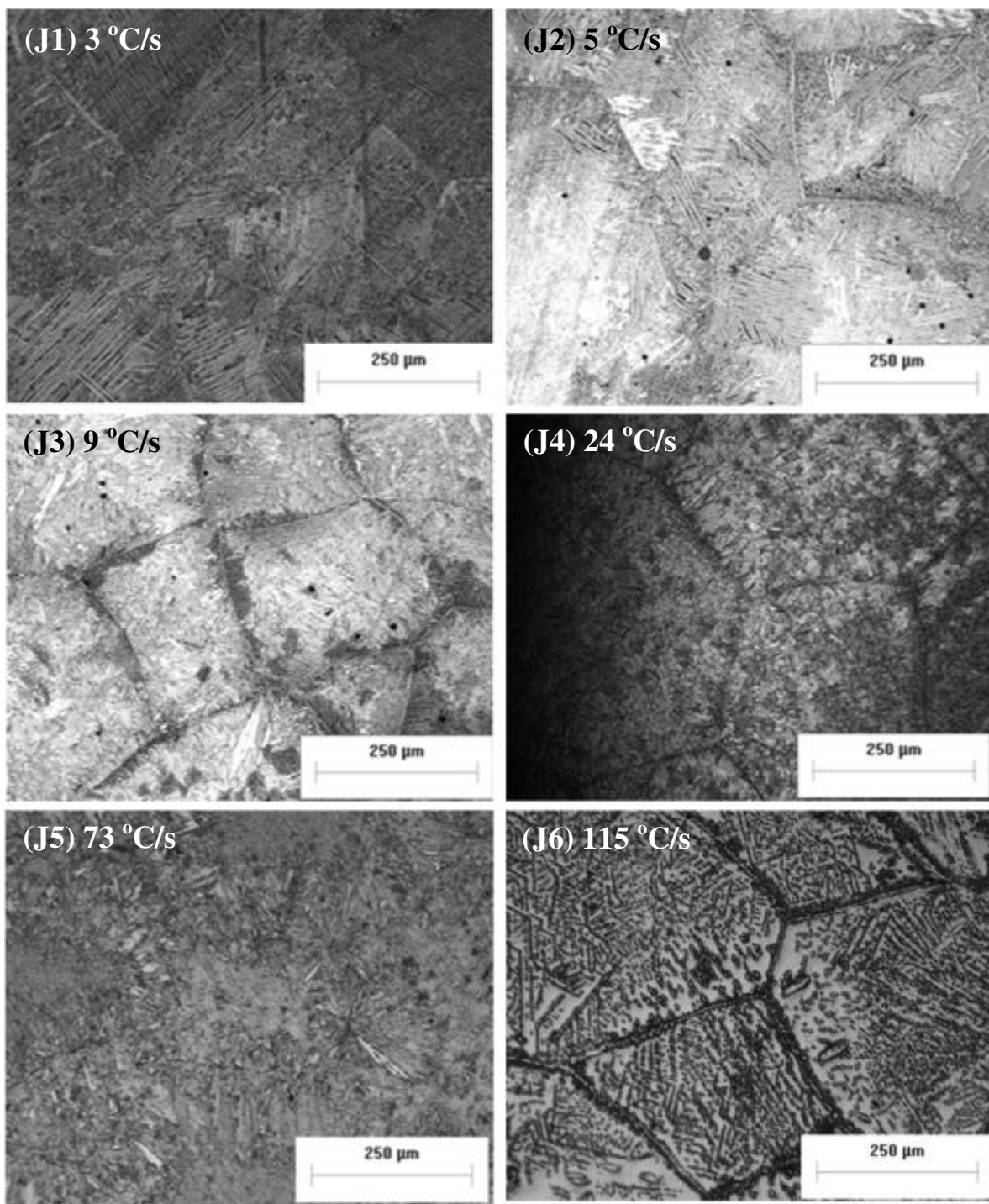
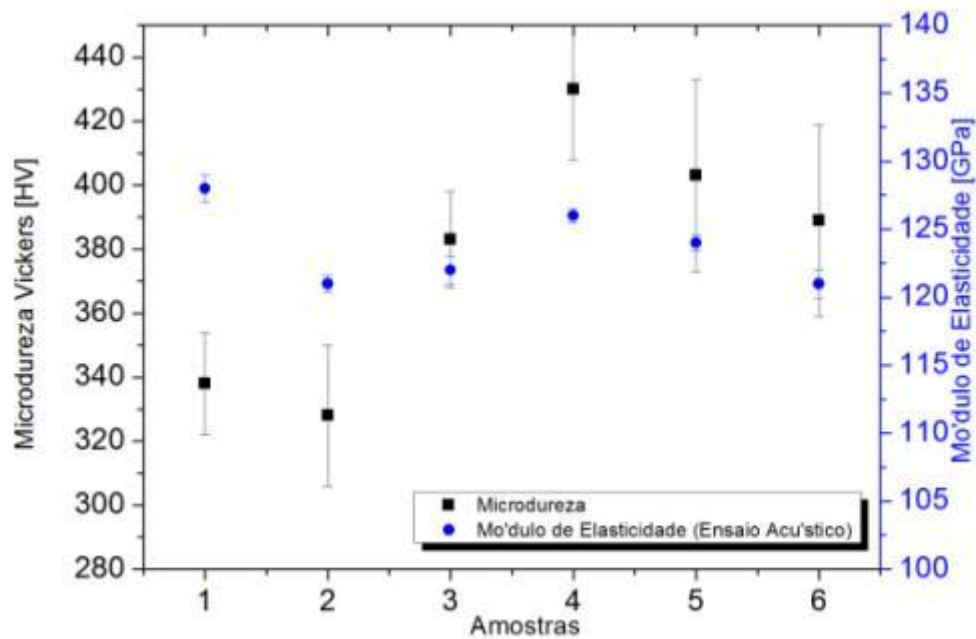


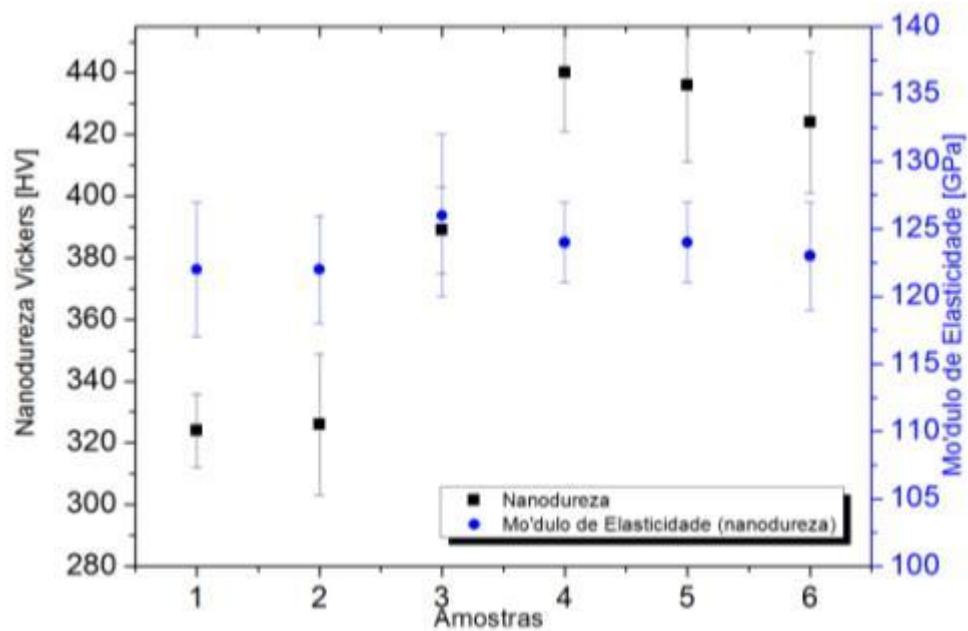
Figura 4-33. Imagens de microscopia óptica da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu obtida por experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

As figuras 4-34(a e b) apresentam resultados de microdureza e nanodureza Vickers de amostras da liga Ti-15%Cu em cada uma das seis posições, assim como do módulo de elasticidade obtido por ensaio acústico e por nanoindentação. Por meio dos resultados obtidos, percebe-se que o ponto de inflexão corresponde à posição J3, exatamente a partir de onde ocorre o refinamento microestrutural. Logo, em princípio, pode-se atribuir o significativo aumento de dureza ao refino da microestrutura.

Como nos casos das ligas de composição hipoeutetóide e eutetóide, os valores de nanodureza são pouco maiores que no ensaio de microdureza. Os valores mínimo e máximo encontrados foram respectivamente 324 HV e 424 HV. As medidas de módulo de elasticidade não apresentaram significativa mudança com a taxa de resfriamento. Pode-se afirmar que os valores foram iguais dentro do erro da medida. A média obtida por ensaios acústicos foi de 124 ± 1 GPa e 123 ± 4 pelas medidas de nanoindentação. No entanto, assim como nas demais ligas, ao desconsiderar o erro, nota-se leve diminuição no valor do módulo. O módulo de elasticidade é determinado pelas forças de ligação entre os átomos, as quais estão associadas ao tipo de estrutura cristalina e direções cristalográficas. Quanto mais compacta é a célula unitária, mais forte é sua força de ligação, o que conduz a aumento do módulo de elasticidade.



(a)



(b)

Figura 4-34. Módulo de elasticidade e dureza de amostra da liga hipereutetóide Ti-15% Cu processada por resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado): (a) microdureza Vickers e módulo de elasticidade (ensaio acústico) e (b) nanoindentação Berkovich. (1 - 6 refere-se às posições J1 - J6 dos termopares).

A formação da fase alfa e da intermetálica como citado anteriormente, é reduzida com o aumento da taxa de resfriamento, os átomos de Cu devem fazer parte, cada vez mais, da estrutura cristalina resultante, à medida que a taxa de resfriamento aumenta, logo, essa presença de cobre possivelmente produz variações nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, acarretando esse comportamento.

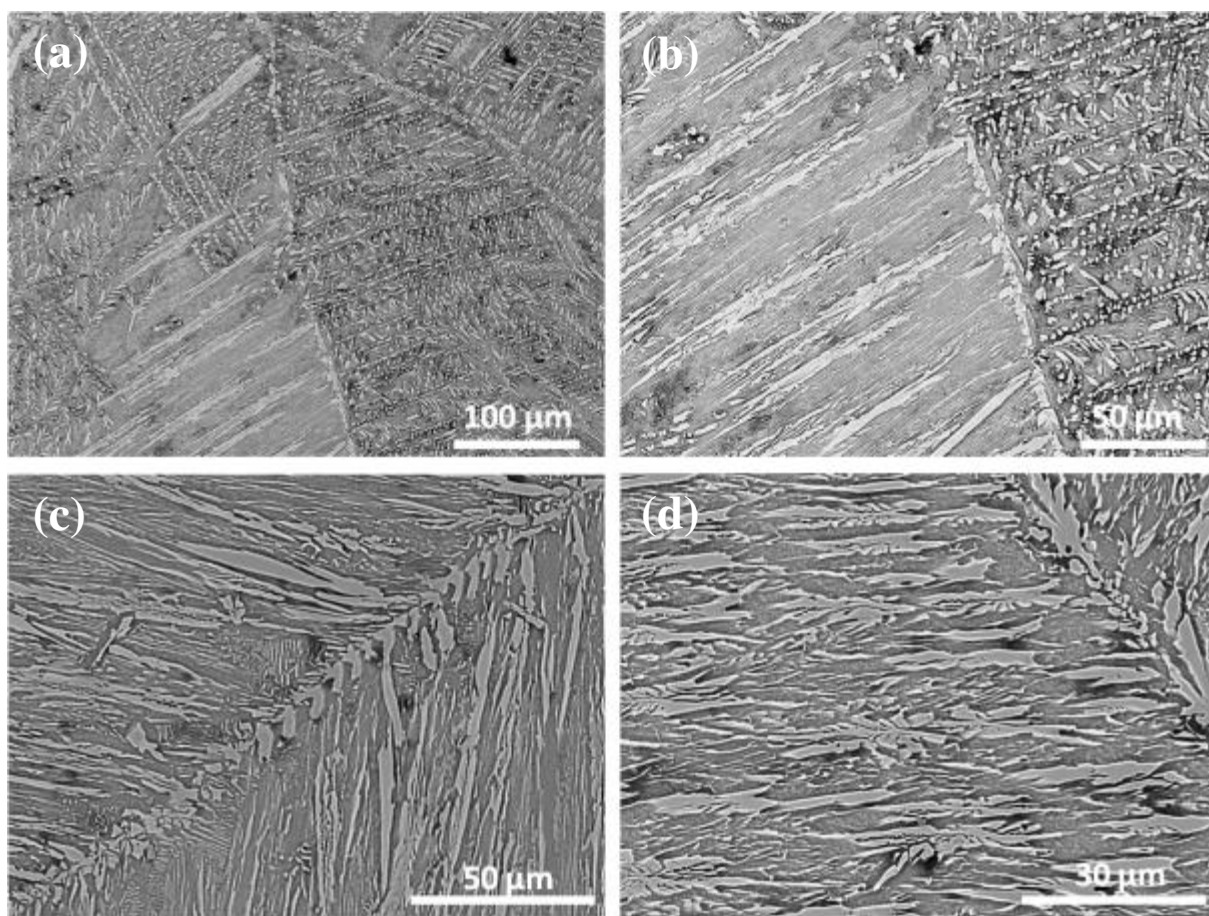


Figura 4-35. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu resfriada sob taxa de 115 °C/s obtida no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

Conforme citado anteriormente e representado na figura 4-35, as amostras da liga hipereutetóide obtidas a partir da posição do termopar seis, com a maior taxa de resfriamento, 115 °C/s , não apresentaram morfologia típica da martensita acicular como nas demais composições. O que observa-se na figura 4-35a sob baixa magnificação é uma tendência à estrutura martensítica. No entanto, conforme amplia-se a imagem (figura 4-35b-d), percebe-se que a microestrutura é formada pela fase intermetálica Ti_2Cu alternada pela fase α de forma não lamelar, o que caracteriza o modo de decomposição bainítico e, em outras regiões menores, observa-se a presença de estruturas lamelares, que correspondem à perlita. Assegurada às devidas proporções, a estrutura bainítica observada pode ser comparada à bainita inferior encontrada nos aços, pois ocorreu nítido refinamento microestrutural, o que justificaria o aumento dos valores de dureza observados. Novamente, a explicação para a existência dos dois modos deve-se a alta atividade do sistema Ti-Cu, onde a partir de uma placa de fase α incoerente, é possível ocorrer o crescimento cooperativo das fases α e Ti_2Cu muito rapidamente [BHASKARAN, 1995; BANERJEE, 2007]. Ainda, a respeito da figura 4-35, nota-se a presença da fase proeutetóide como sendo o composto intermetálico Ti_2Cu disperso no interior e nos contornos de grão em grande número de forma facetada.

A figura 4-36 apresenta micrografias resultantes de uma segunda amostra com taxa de resfriamento intermediária igual a 8 °C/s (posição J3). Percebe-se pela figura, que quando comparada à condição de resfriamento anterior, a estrutura foi mais grosseira, principalmente pela maior extensão da fase proeutetóide Ti_2Cu . Pode-se ainda observar que sob aumentos superiores percebe-se a presença de produtos perlíticos de decomposição eutetóide, aparentemente em número inferior à condição mais rápida de resfriamento.

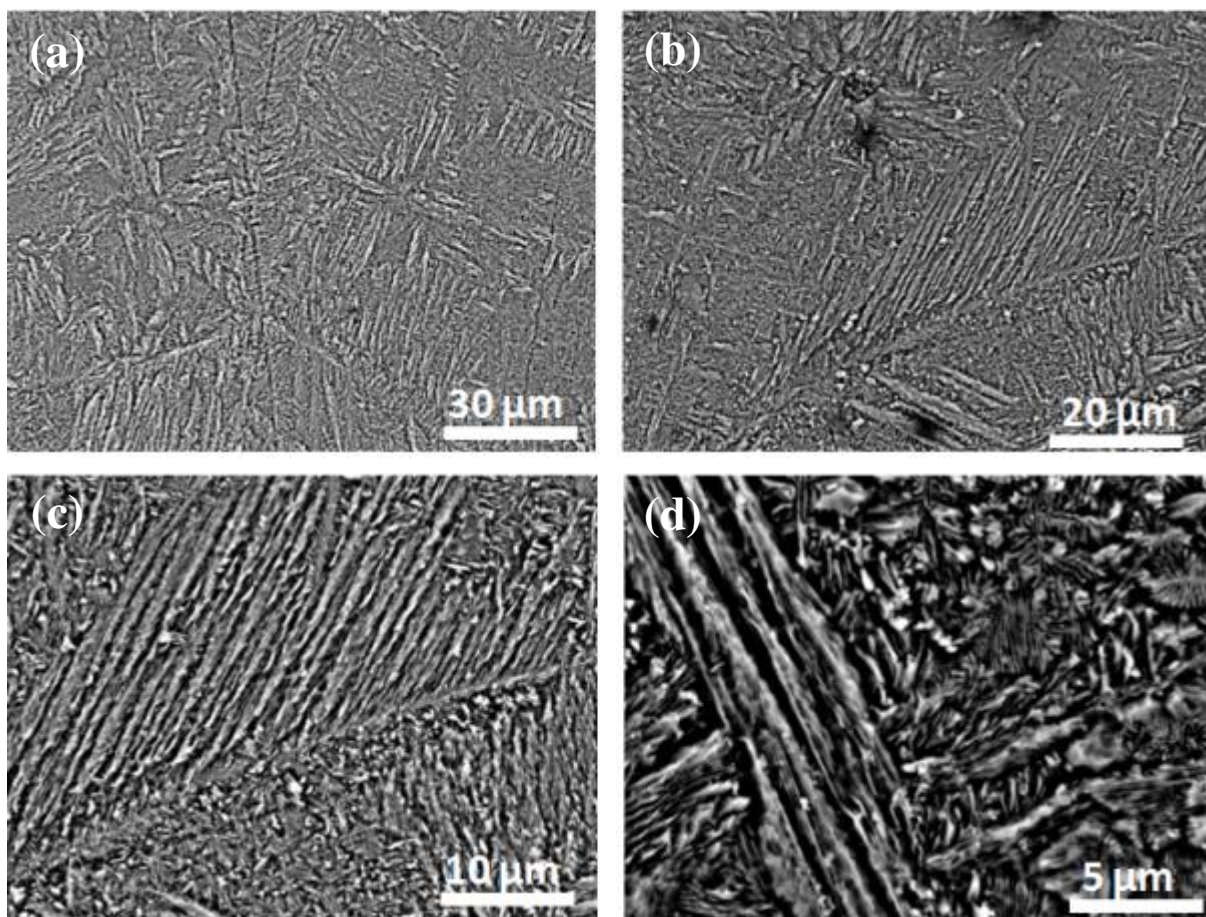


Figura 4-36. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu resfriada sob taxa de 8 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

As micrografias resultantes da menor taxa de resfriamento (2 °C/s) aplicada à amostra de composição hipereutetóide são apresentadas na figura 4-37. Como se observa na figura 4-37a, a microestrutura é constituída de duas fases, uma clara é outra mais escura, que conforme observações levantadas podem ser classificadas respectivamente como a fase α e o composto intermetálico - Ti_2Cu . Nota-se que a microestrutura formada é mais grosseira que nas condições anteriores. Sob baixas ampliações são vistas regiões contendo o composto intermetálico dispersos de maneira semelhante à morfologia de Widmanstätten. Para aumentos superiores observa-se que as longas placas da fase Ti_2Cu na verdade são formadas por estruturas eutetóides nucleadas a

partir de placas extensas da fase intermetálica, que morfologicamente gera estruturas semelhantes à bainita inversa encontrada em aços hipereutetóides. Nesse caso, a fase cementita proeutetóide é prontamente circundada por ferrita e assim, uma mistura eutetóide não lamelar de carboneto e ferrita desenvolve-se a partir deste invólucro ferrítico [AARONSON, 2010].

De acordo com Aaronson [AARONSON, 1976], a fase proeutetóide é importante, pois ela é quem determina o modo de decomposição eutetóide e consequentemente, a microestrutura resultante. No caso da liga Ti-15%Cu, a alta quantidade de Cu resulta em força motriz de nucleação da fase intermetálica muito maior que a da fase α . Sendo assim, tem-se a formação da fase proeutetóide Ti_2Cu , que em função de suas características proporciona o modo de decomposição bainítico nodular observado. Um estudo sobre ligas do sistema Ti-Cr, para composições hipereutetóides, também identificou a morfologia nodular da bainita [LEE, 1988]. A explicação proposta por Aaronson é que a formação dos nódulos deve-se ao espaço insuficiente na matriz para que as fases se organizem sozinhas.

A figura 4-38 apresenta os padrões de difração de raios-X da liga hipereutetóide obtidos no experimento de resfriamento contínuo. Nota-se que os resultados foram semelhantes ao observados nas outras composições. Porém, a intensidade dos picos referentes ao composto intermetálico Ti_2Cu é mais intensa em consequência da quantidade de Cu empregada. Para todas as condições analisadas, apenas os picos de fase α/α' e do composto intermetálico Ti_2Cu foram encontrados.

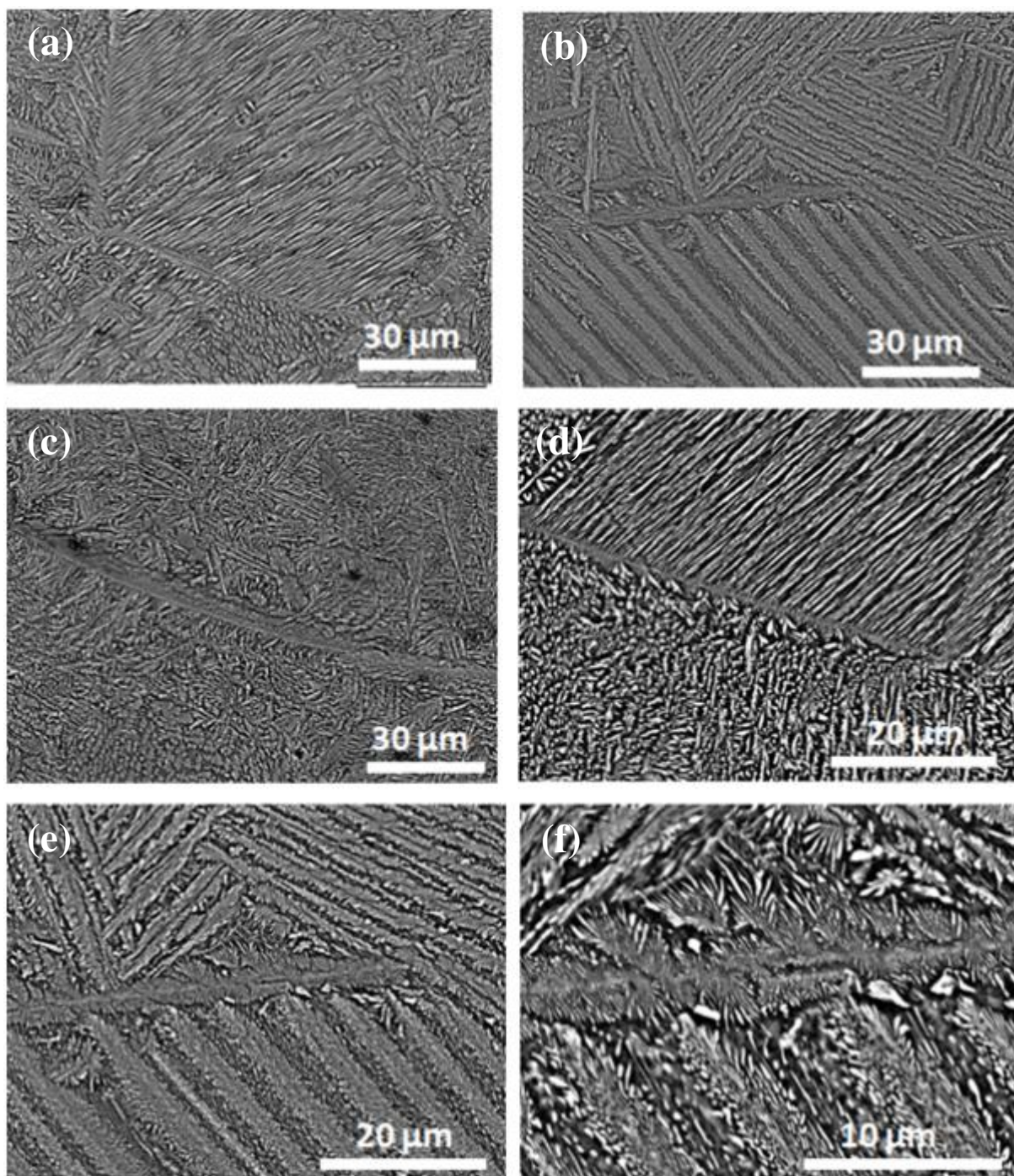


Figura 4-37. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15% Cu resfriada sob taxa de 2 °C/s no experimento de resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

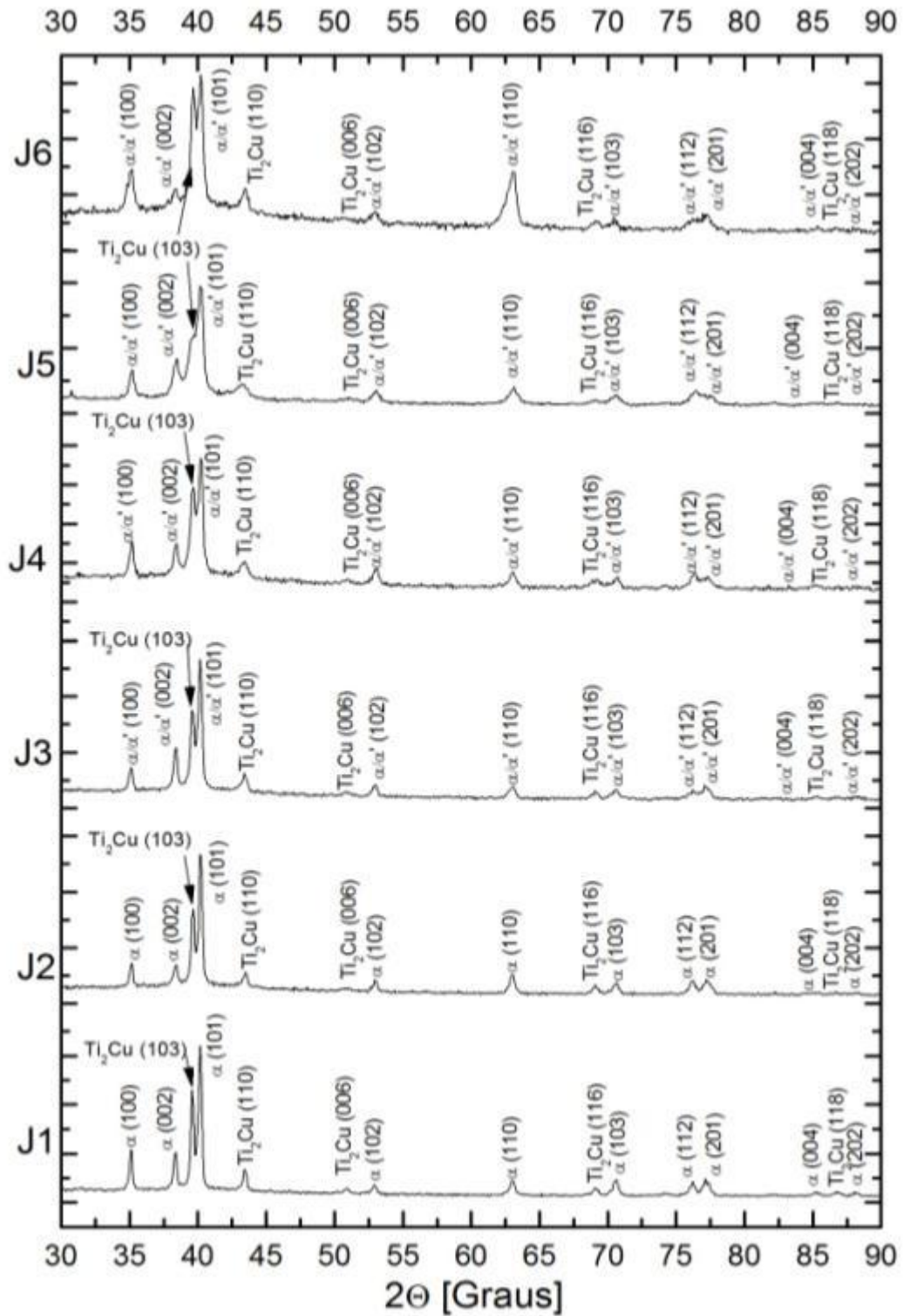


Figura 4-38. Difratoigramas de raios-X da liga hipereutetóide Ti-15% Cu obtidos no resfriamento contínuo (Ensaio Jominy modificado).

4.2.4 Solidificação Rápida

Com o objetivo de estudar o efeito da taxa de resfriamento em condições mais severas, as ligas de Ti-Cu foram processadas por solidificação rápida via *splat-cooling*. A Figura 4-39 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura dessas amostras no estado bruto de fusão. Sob baixa ampliação, pode-se observar a sessão transversal das amostras obtidas, com espessura média de $64 \pm 2 \mu\text{m}$. Ainda, de acordo as mesmas imagens, percebe-se que a morfologia encontrada nas ligas hipoeutetóide e eutetóide são semelhantes às observadas sob condições de processamento envolvendo taxas de resfriamentos superiores a 8°C/s , em que a estrutura formada era tipicamente martensítica. Na mesma imagem, nota-se que a liga Ti-7%Cu apresentou leve refinamento quando comparado a amostras da liga Ti-5%Cu.

Quanto à composição hipereutetóide (figuras 4-39c e 4-39f), observa-se que a microestrutura resultante, da mesma forma que nas condições anteriores para essa mesma composição, apresentou morfologia muito distinta de outras amostras, aparentemente, muito mais refinada.

A figura 4-40 apresenta maiores detalhes da microestrutura da liga hipereutetóide Ti-15%Cu obtida por microscopia eletrônica de varredura. Nota-se que a morfologia é constituída de fase primária levemente facetada e que corresponde ao composto intermetálico Ti_2Cu e também, estrutura lamelar distribuída por toda a amostra. Nenhuma evidência de estrutura martensítica foi observada. De acordo com os trabalhos de Dobromyslov [DOBROMYSLOV, 2001] em ligas com essa composição de liga não ocorre a transformação martensítica e sim, a completa estabilização da fase β . Resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão também

não revelaram a estabilização da fase β , mas apenas do composto intermetálico Ti_2Cu e da fase α . O padrão de difração de raios-X apresentado na figura 4-41 também comprova somente a existência das duas fases citadas. Quando compara-se tal difratograma com aqueles obtidos em condições anteriores, nota-se o mesmo padrão de difração, porém, a intensidade dos picos de difração da fase Ti_2Cu são levemente superiores para concentrações de cobre elevadas.

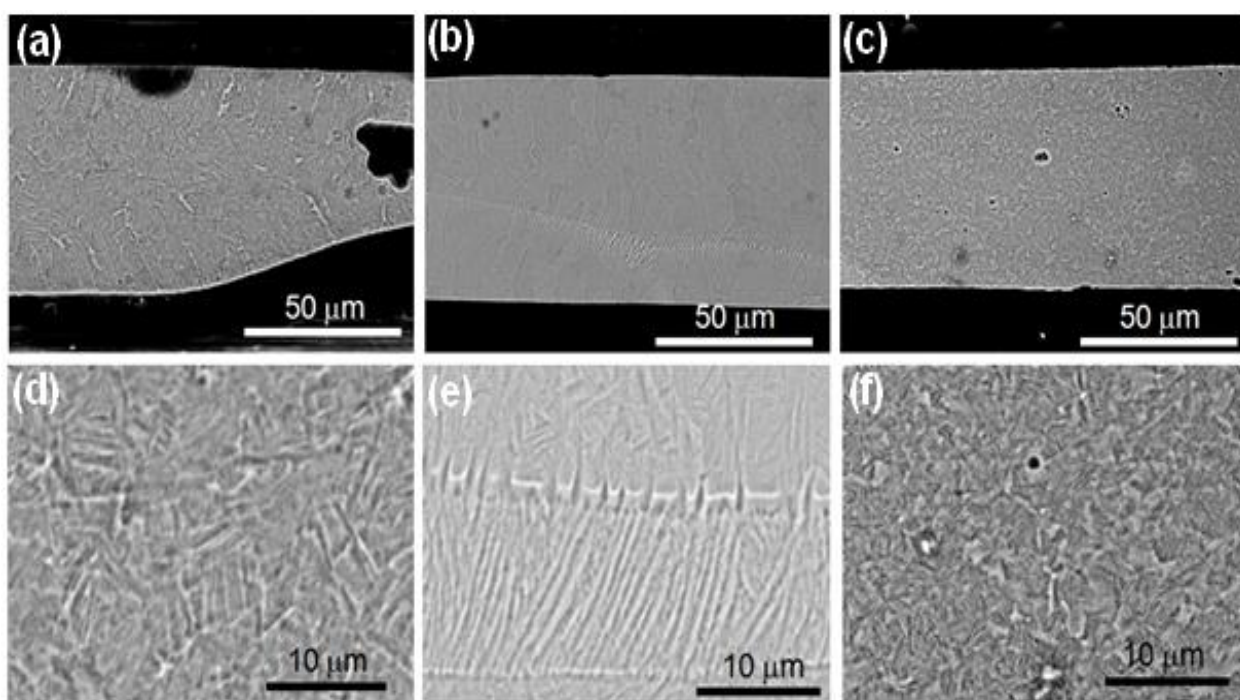


Figura 4-39. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura de ligas Ti- Cu solidificadas rapidamente (*splat-cooling*): (a e d) - Ti-5%Cu, (b e e) - Ti-7%Cu e (c e f) - Ti-15%Cu.

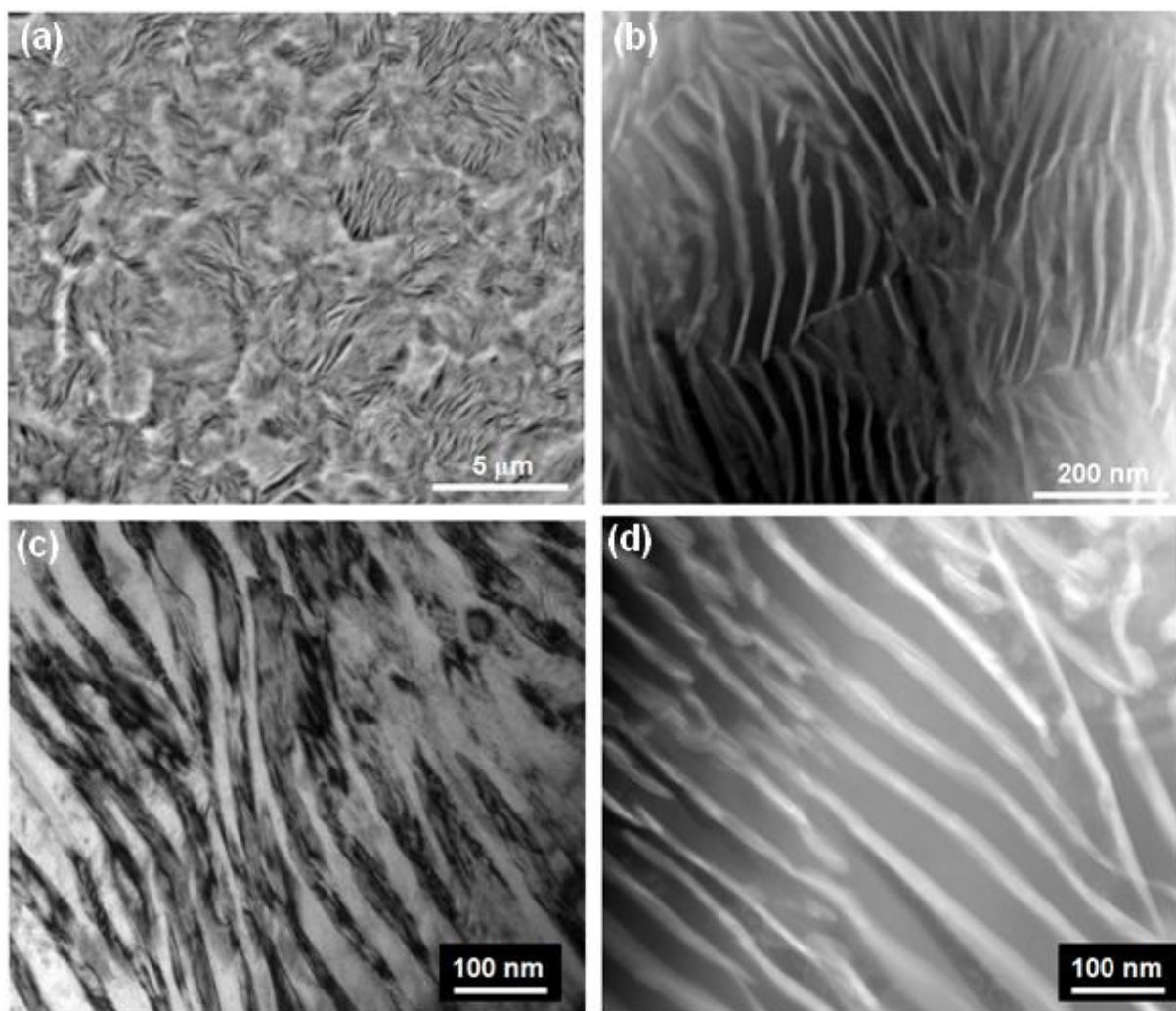


Figura 4-40. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da microestrutura da liga Ti-15%Cu solidificada rapidamente (*splat-cooling*).

A morfologia lamelar observada na amostra de composição hipereutetóide (figura 4-40), de acordo com estudos realizados por Aaronson e colaboradores para ligas do sistema Ti-Cr [AARONSON, 1959], pode ser atribuída a elevada taxa de resfriamento. Como resultado da alta quantidade de cobre, existe tendência de precipitação e crescimento da fase intermetálica Ti_2Cu . No entanto, com o super-resfriamento aplicado, o sistema muda energeticamente, fazendo com que as chances de precipitação e crescimento de ambas as fases sejam próximas, resultando em modo de crescimento cooperativo, ou seja, lamelar.

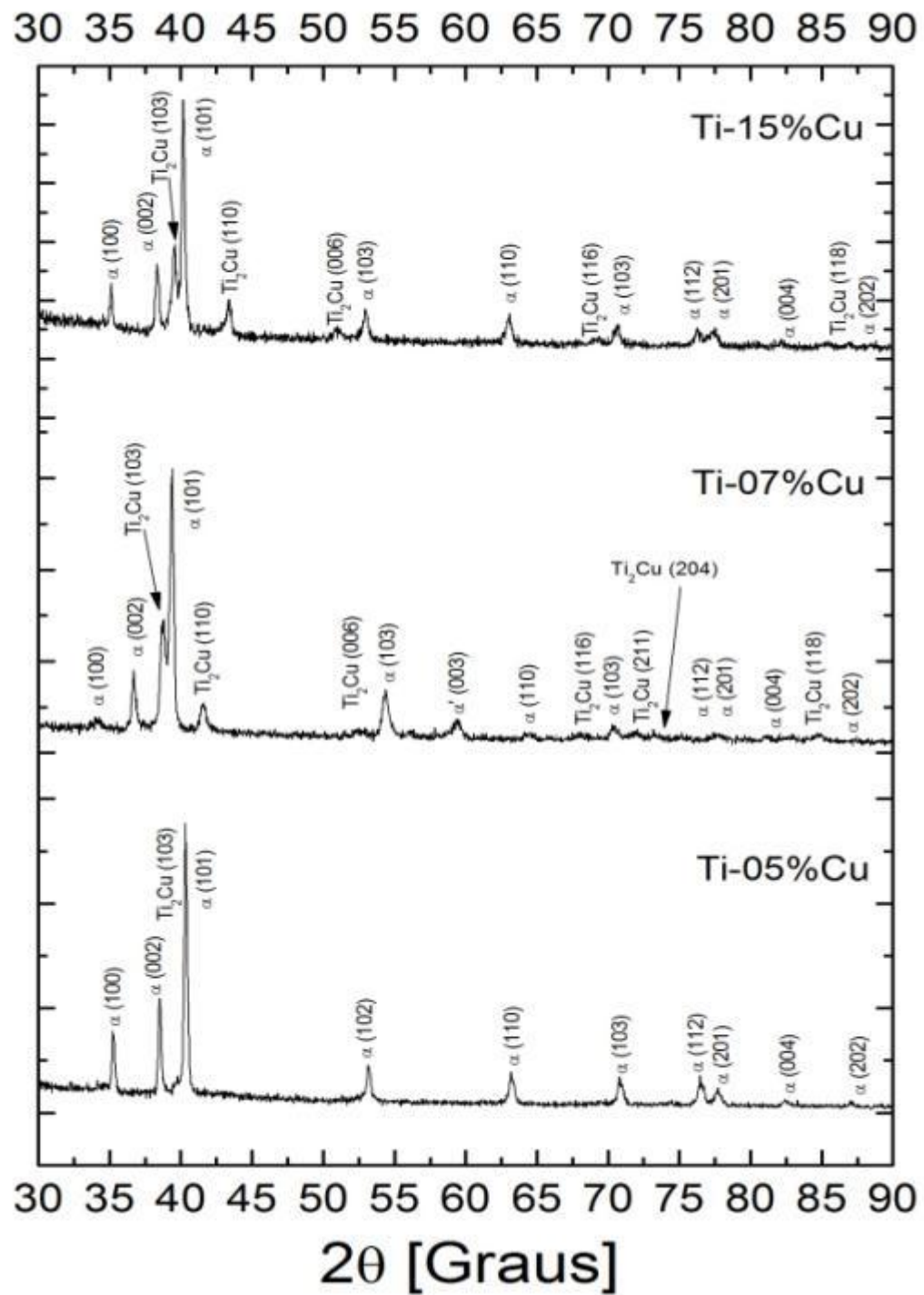


Figura 4-41. Difratogramas de raios-X de amostras das ligas Ti-Cu solidificadas rapidamente (*splat-cooling*).

A figura 4-42 apresenta os resultados obtidos por meio da técnica de Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAP) realizados com o objetivo de medir a variação de composição associada às fases α e Ti_2Cu . Nesse experimento foi possível caracterizar a região lamelar ao nível atômico. A figura 4-42a mostra a reconstrução tomográfica com íons de Ti (em azul) sobrepostos sobre uma superfície de iso-concentração de Cu (14 % em átomos de Cu) representada pela cor vermelha. Regiões com mais de 14% de Cu (át.) aparentam ter morfologia em forma de lamelas. Essas imagens, em função da natureza tridimensional, são pouco comparáveis às obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. No entanto, observa-se que as lamelas são bastante extensas da mesma forma que são vistas por microscopia eletrônica de transmissão, principalmente usando o modo varredura (figura 4-40d). A análise das regiões ricas em Cu e Ti, observadas na figura 4-42b, permite determinar o espaçamento interlamelar como sendo igual a 15 nm, semelhante ao encontrado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

De acordo com a análise de composição obtida a partir da iso-superfície de Cu, conforme apresenta a figura 4-42c, foi possível avaliar a composição das regiões ricas em Cu e Ti na parte lamelar. A região rica em Cu tem teor de 31 % de Cu ($\pm 0,3$) em porcentagem atômica, levemente menor que os 33% de Cu da composição estequiométrica da fase intermetálica Ti_2Cu .

Resultados dos ensaios de microdureza e nanodureza são apresentados na figura 4-43. Nota-se que os valores de dureza, como previstos, foram próximos da condição resfriada em água. Exceto para a liga eutetóide, que diferente das demais apresentou baixa microdureza, possivelmente devido a algum erro experimental, uma vez que os resultados de nanodureza foram próximos do esperado.

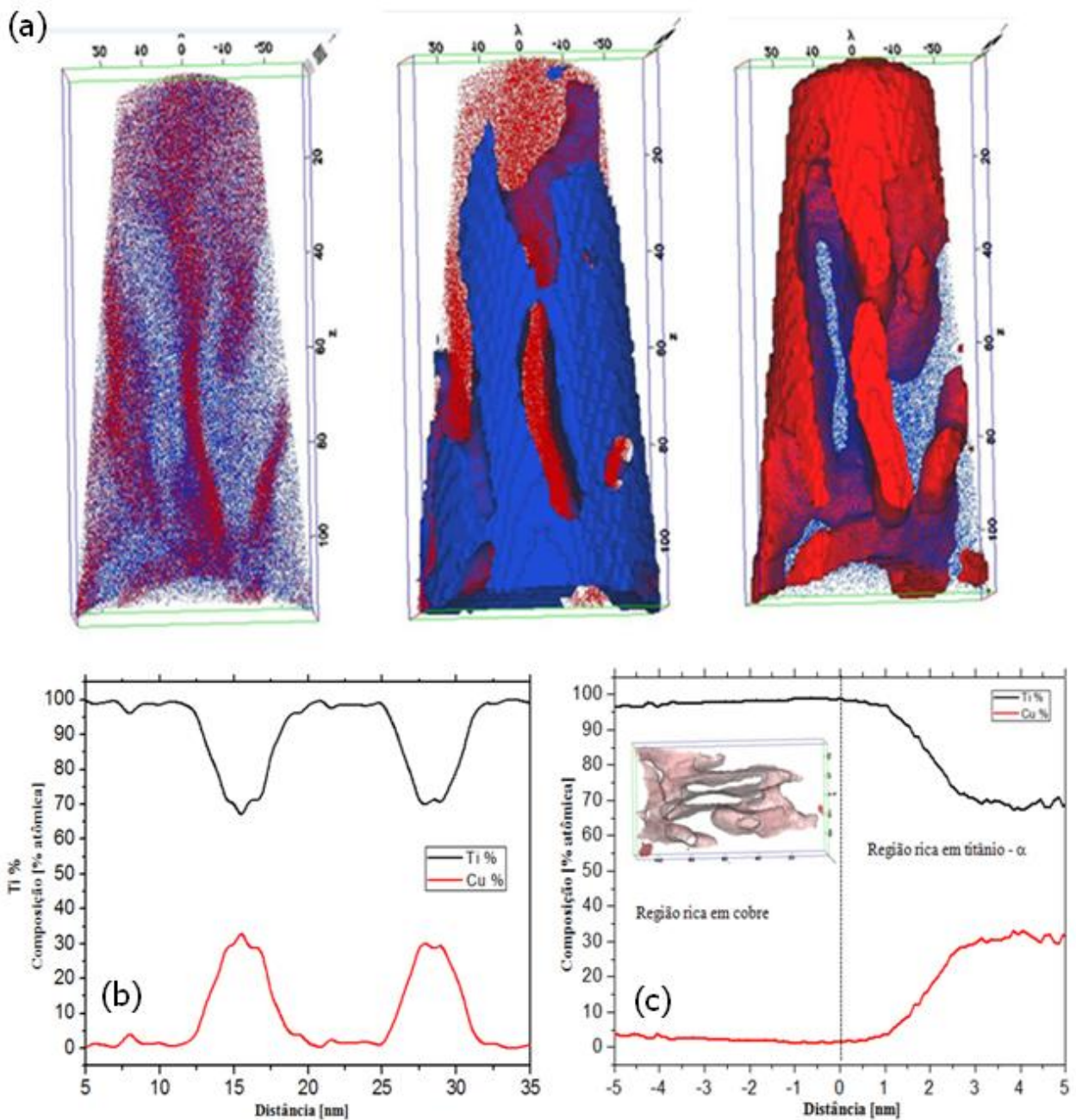


Figura 4-42. Distribuição de elementos obtida por Tomografia Atômica Tridimensional (3D Atom Probe Tomography – 3DAPT) da liga hipereutetóide Ti-15% Cu solidificada rapidamente: (a) reconstrução tomográfica e (b e c) variação de composição entre as regiões rica e pobre em Ti.

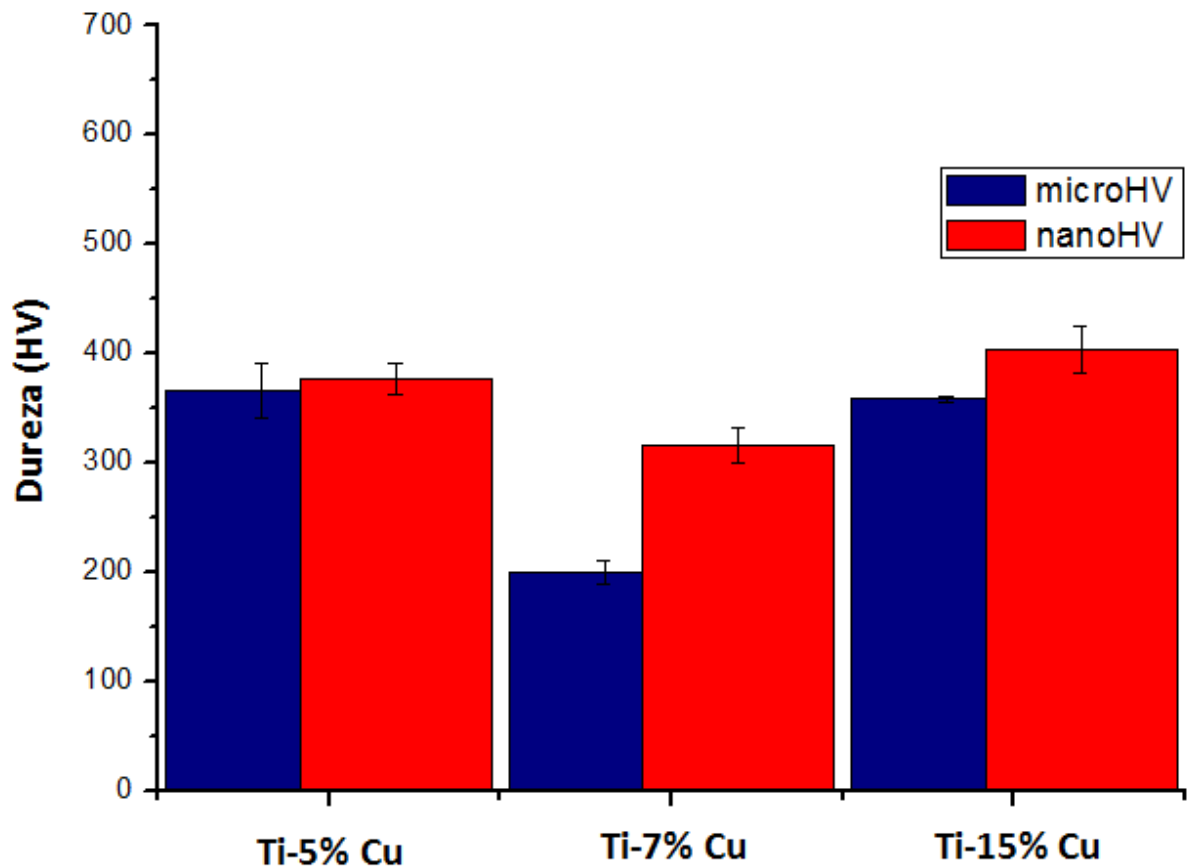


Figura 4-43. Valores de dureza das ligas Ti-Cu solidificadas rapidamente (*splat-cooling*): azul - microdureza Vickers e vermelho - nanodureza Berkovich.

4.3. Decomposição da Fase Martensita Hexagonal - α'

De acordo com os estudos realizados anteriormente, nota-se que a têmpera em água foi insuficiente para suprimir a precipitação da fase intermetálica, o que certamente se deve à natureza do sistema Ti-Cu, que exhibe decomposição eutetóide muito rápida, típica de sistemas ativos. Resultados similares foram reportados por Bhaskaran e co-autores [BHASKARAN, 2010], onde experimentos de difração de raios-X revelaram que a liga hipoeutetóide Ti-Cu resfriada rapidamente exibiu microestrutura final formada apenas pela fase hexagonal α/α' .

Quando amostras de composição eutetóide foram submetidas ao resfriamento rápido, tais autores observaram a precipitação do composto intermetálico. Em outra investigação, Willians e co-autores [Willians, 1970] concluíram que em condições de têmpera, os precipitados são resultado da nucleação em contornos de baixo ângulo das placas de fase martensita.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura foram realizadas para investigar a precipitação do Ti_2Cu em amostras resfriadas rapidamente. Esperava-se que a alta taxa de resfriamento poderia limitar a difusão, restringindo o crescimento eutetóide, resultando portanto, na formação da martensita. No entanto, a imagem de campo claro dessas amostras (figura 4-44) apresenta estrutura periódica análoga à encontrada na condição de resfriamento lento durante a transformação eutetóide (figura 4-4). A figura 4-44 apresenta imagens de distribuição química dos elementos Ti e Cu resultante do resfriamento em água. Percebe-se de forma análoga que o resultado é semelhante ao encontrado na condição de resfriamento ao forno. A composição química das fases foi determinada por EDS e os resultados indicam que a quantidade de cobre na fase hexagonal compacta α é 5,1% de cobre em peso, enquanto que na região pobre em titânio é de 14,75% de Cu.

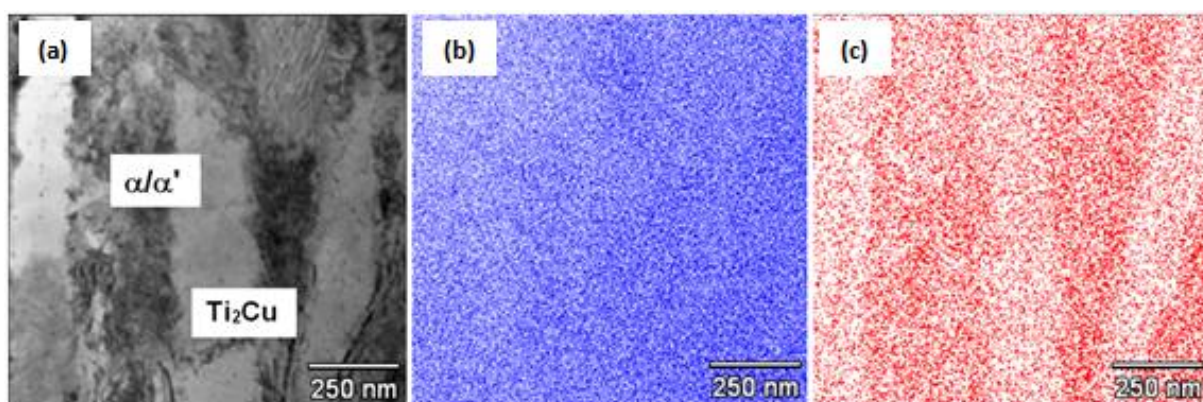


Figura 4-44. (a) Imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga eutetóide Ti-7%Cu na condição de têmpera, mostrando estrutura lamelar resultante de decomposição eutetóide. Imagens da distribuição química dos elementos (b) Ti em azul e (c) Cu em vermelho obtidas no modo varredura do TEM.

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X em alta temperatura foram realizadas para investigar a estabilidade da martensita e consequentemente, a precipitação do composto intermetálico. Ensaios de dureza Vickers das amostras envelhecidas também foram realizados. De acordo com alguns artigos reportados para o sistema Ti-Cu, o envelhecimento da fase martensita não origina diretamente o composto intermetálico Ti_2Cu . Inicialmente, os precipitados passam por pelo menos dois estágios. Primeiramente, precipitados coerentes são nucleados na forma de placas no interior ou nos contornos das placas de martensita e só então, com a continuação do envelhecimento ficam incoerentes resultando na formação do composto intermetálico Ti_2Cu .

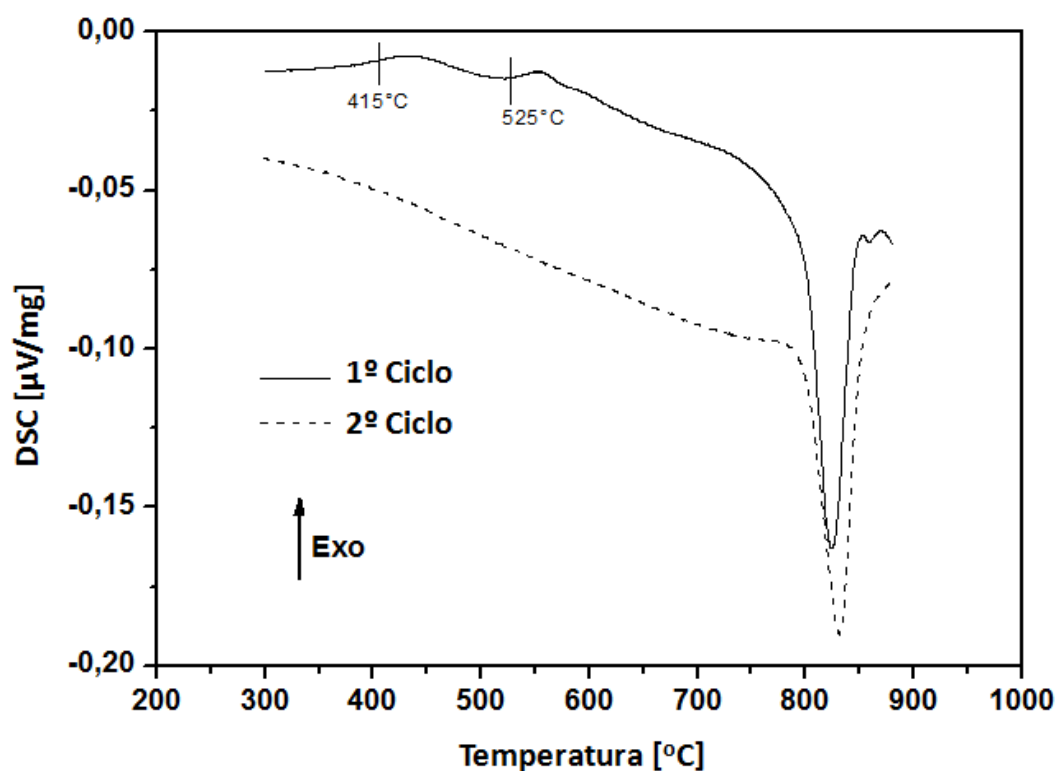


Figura 4-45. Termograma completo de DSC de amostras da liga Ti-7%Cu resfriadas rapidamente e obtidos pelo aquecimento contínuo com taxas de 10 °C/minuto.

Os resultados de ensaios de análise térmica apresentados na figura 4-45 mostram dois picos de transformação exotérmicos próximos de 415 °C e 550 °C obtidos durante o primeiro ciclo de aquecimento. Os picos correspondem à decomposição da fase martensita e sugerem que a transformação ocorre em dois estágios. O primeiro pico corresponde à formação de um aglomerado de átomos e à formação de precipitados coerentes com a matriz, que podem ser relacionados a zonas de Guinier-Preston, amplamente estudadas em ligas de alumínio. O segundo pico é atribuído à precipitação do Ti_2Cu na sua forma final, ou seja, totalmente incoerente com a matriz. Ainda, próximo de 800 °C, nota-se reação endotérmica que pode ser atribuída à transformação eutetóide. Um segundo ciclo de aquecimento na mesma amostra sob as mesmas condições não resultou em nenhum pico exotérmico, o que indica que os picos antes observados eram produtos de transformação de fases metaestáveis irreversível.

Objetivando entender a natureza da decomposição martensítica, as análises de DSC foram comparadas com os resultados de difração de raios-X a quente apresentados na figura 4-46. Como observado anteriormente, é necessário ressaltar a dificuldade de distinguir os picos da fase α e da martensita α' , uma vez que seus difratogramas são muito parecidos. Os picos de martensita α' foram encontrados em $2\theta = 35^\circ$; $38,5^\circ$; 40° e $52,7^\circ$.

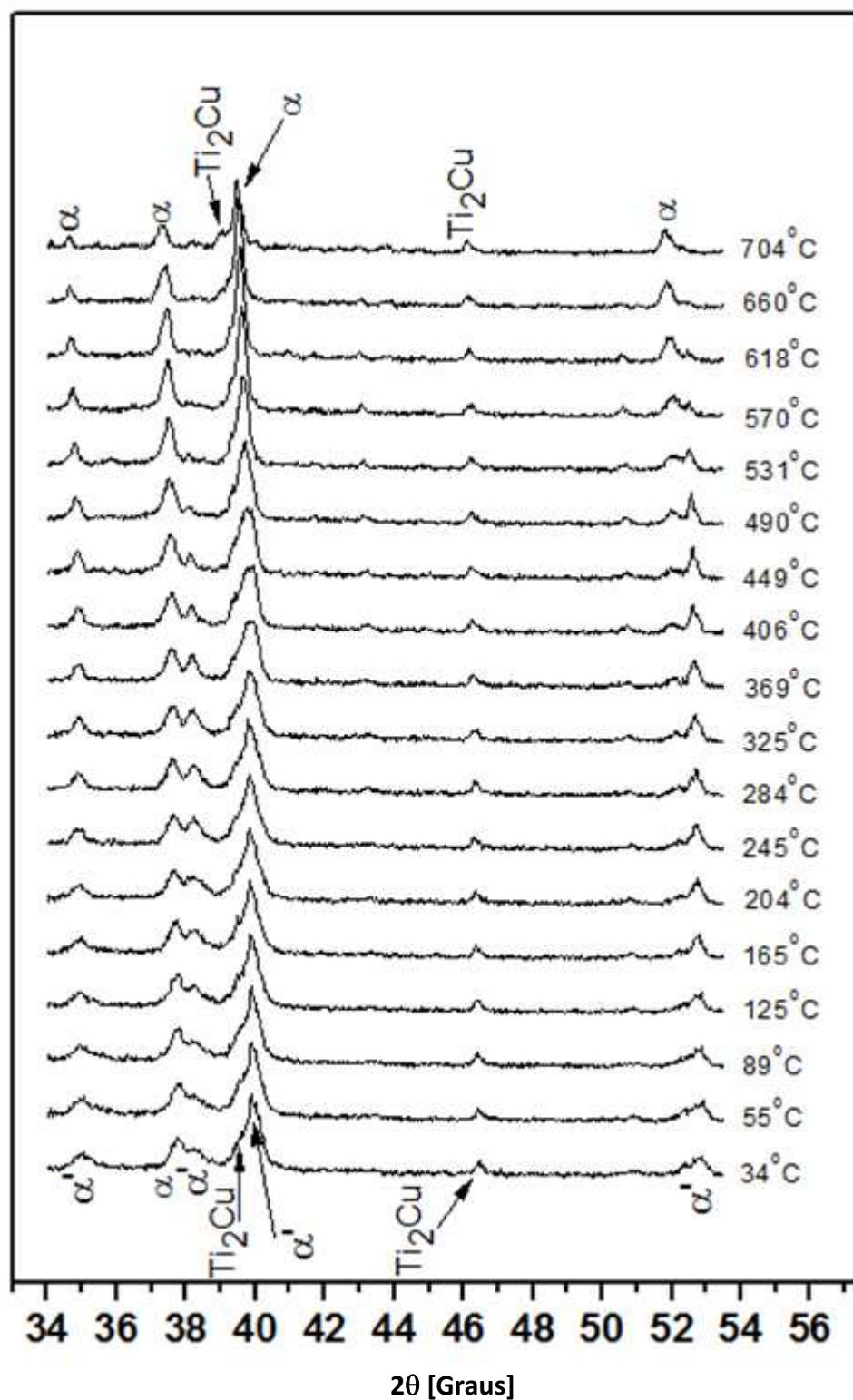


Figura 4-46. Difrátogramas de raios-X da amostra solubilizada em altas temperaturas, resfriada em água e submetida ao aquecimento sob taxa constante de 10 °C/minuto.

Com o aumento da temperatura, os difratogramas apresentaram a evolução de fases na amostra. Os resultados de DSC sugerem que a decomposição da martensita ocorre próxima de 415 °C. Como esperado, nenhuma evidência de precipitação de uma nova fase foi observada próxima dessa temperatura, uma vez que os precipitados são coerentes com a matriz. Resultados obtidos por Willians e co-autores usando padrão de área selecionada em microscopia eletrônica de transmissão são consistentes com os resultados de difração de raios-X, uma vez que esses precipitados intermediários também não exibem reflexões de novas fases, confirmando portanto, sua coerência com a matriz. Contudo, com o aumento da temperatura, nota-se que os picos de martensita tornam-se mais definidos, seguidos do aumento de intensidade dos picos da fase α . A completa decomposição da α' foi observada entre 570 °C e 618 °C. Nesse mesmo intervalo, os picos referentes ao Ti_2Cu tornaram-se mais nítidos e intensos.

Para avaliar os efeitos da transformação de fases na dureza do material, amostras resfriadas em água foram submetidas ao mesmo programa de temperaturas aplicado no experimento de difração de raios-X a quente. A figura 4-47 mostra a evolução dos valores de dureza Vickers em função do tratamento térmico de envelhecimento.

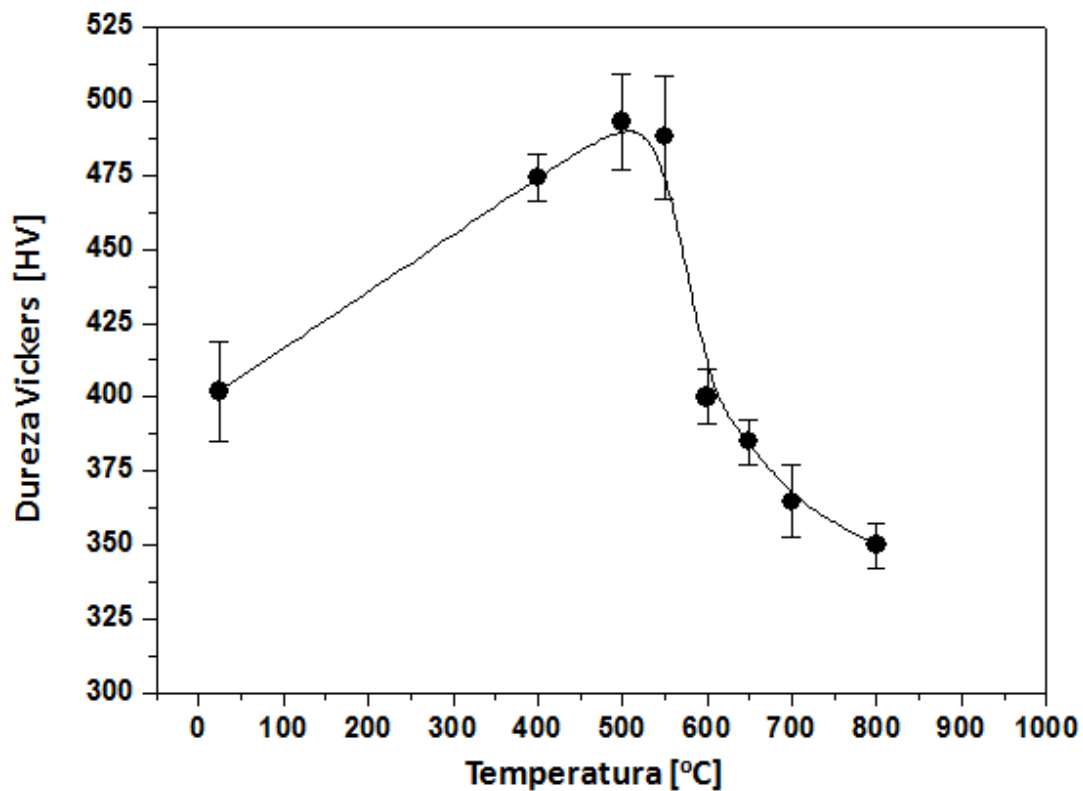


Figura 4-47. Evolução da dureza Vickers em função do aumento da temperatura de envelhecimento.

A dureza encontrada para as amostras solubilizadas foi de 400 HV, maior que a encontrada para amostras resfriadas ao forno, 215 ± 13 HV. Com o aumento da temperatura, a dureza média das amostras aumentou, alcançando seu valor máximo em 500 °C, cerca de 490 HV, muito maior do que o valor observado na condição inicial. O aumento da dureza pode ser atribuído à perda de coerência entre os precipitados e a matriz, ocasionando a formação do intermetálico Ti_2Cu . Nos estágios finais do envelhecimento, o aumento no tamanho e a incoerência dos precipitados provocou a diminuição da dureza. O crescimento da fase intermetálica é evidenciado pelas imagens de MEV apresentadas na figura 4-48(a-c). Percebe-se que a fase clara, Ti_2Cu , torna-se mais grosseira com o aumento da temperatura, assim como as agulhas da fase martensita, que na ultima imagem, maior temperatura, não são mais nítidas em consequência do engrossamento das agulhas.

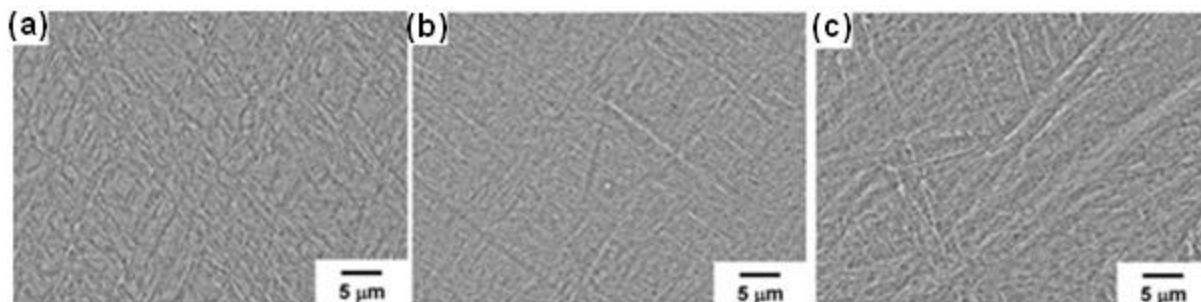


Figura 4-48. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da liga Ti-7,1%Cu após tratamento térmico a (a) 600°C e (b) 700°C, sob taxa aquecimento de 10°C/s.

4.4 Propriedades Mecânicas Após Envelhecimento

Em geral, a partir das propriedades mecânicas básicas, tais como o limite de resistência, módulo de elasticidade e alongamento é possível delinear aspectos básicos do comportamento mecânico de um material. Dessa forma, com o intuito de avaliar o comportamento mecânico dos materiais estudados, amostras da liga Ti-Cu foram tratadas termicamente e submetidas a ensaios de tração. A escolha das melhores condições pautou-se nos resultados obtidos no ensaio de dureza discutido anteriormente. Foram selecionadas três condições distintas de tratamento térmico de envelhecimento, 400 °C, 500 °C e 600 °C, além da condição solubilizada. Para isso, foram empregadas amostras com a geometria de corpos de prova exibida na figura 3-8. Os ensaios de tração foram determinados conforme orienta a norma ASTM E8M (2004) e para cada condição de tratamento térmico foram ensaiados três corpos de prova. As propriedades mecânicas como limite de resistência à tração (σ_t), resistência ao escoamento a 0,2% (σ_e), módulo de elasticidade (E) e alongamento até a fratura (ΔL) são apresentadas na tabela 4-1 e mostram o aumento do módulo de elasticidade, diminuição do alongamento e uma pequena redução de área. Detalhes das curvas tensão versus deformação podem ser observados na figura 4-49.

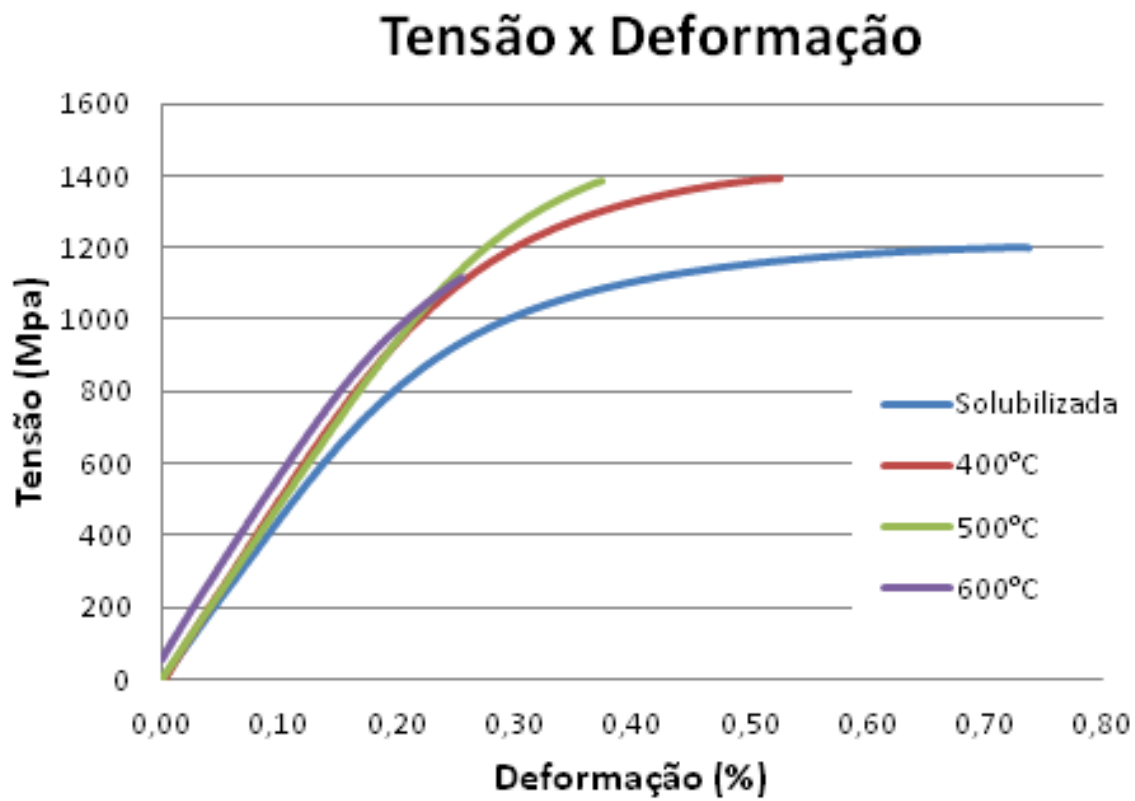


Figura 4-49. Curva tensão versus deformação obtida via ensaio de tração das amostras envelhecidas.

Tabela 4-1. Propriedades mecânicas obtidas de amostras das ligas Ti-Cu estudadas nas condições de envelhecimento

Condição	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	E (GPa)	ΔL (%)
Solubilizada	1218 ± 43	937 ± 6	124 ± 3	$2,7 \pm 0,1$
400°C	1391 ± 22	1140 ± 12	127 ± 2	$2,1 \pm 0,2$
500°C	1470 ± 39	1294 ± 7	128 ± 6	$1,6 \pm 0,1$
600°C	1168 ± 10	1105 ± 8	145 ± 3	$1,0 \pm 0,1$

Os valores encontrados para o limite de resistência à tração e para o limite de escoamento estão de acordo com os resultados esperados, pois acompanham a mesma curva exibida nas medidas de dureza. Detalhes desse comportamento podem ser observados nas figuras 4-50 e 4-51. A partir das amostras solubilizadas nota-se um nítido aumento das propriedades até atingir valores máximos na temperatura de 500 °C, que corresponde ao ponto em que os precipitados de Ti_2Cu tornam-se incoerentes com a matriz. Segundo Suo [SUO, 2008], o intermetálico Ti_2Cu contribui para a alta resistência ao escoamento e alto módulo de Young, pois dentro da microestrutura, o Ti_2Cu diminui a plasticidade da liga. A presença desses precipitados dentro da microestrutura limitam os movimentos de discordâncias e aumentam a resistência ao escoamento.

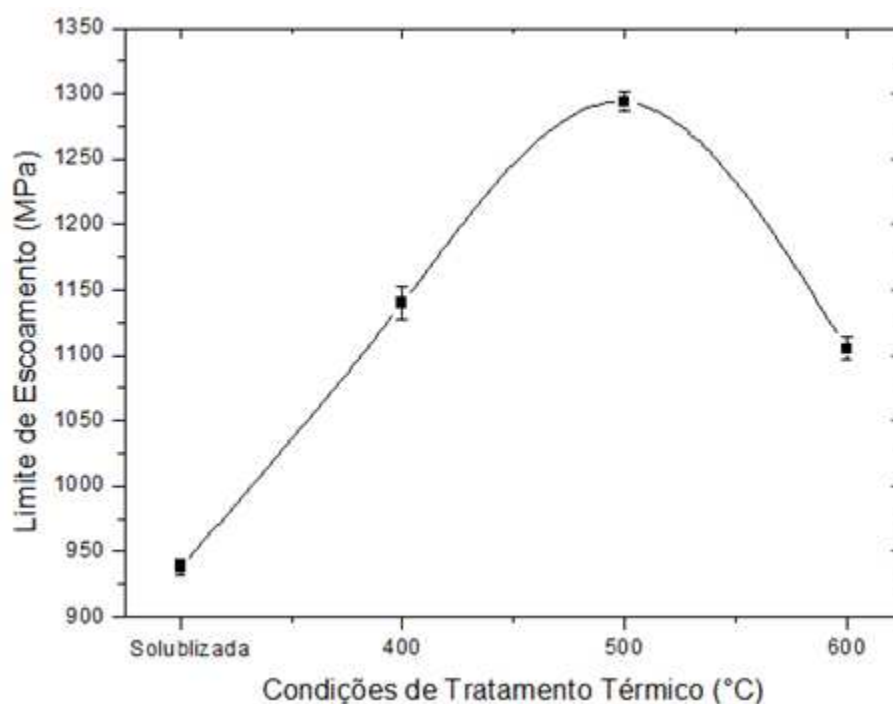


Figura 4-50. Limite de escoamento em função da temperatura final de tratamento térmico.

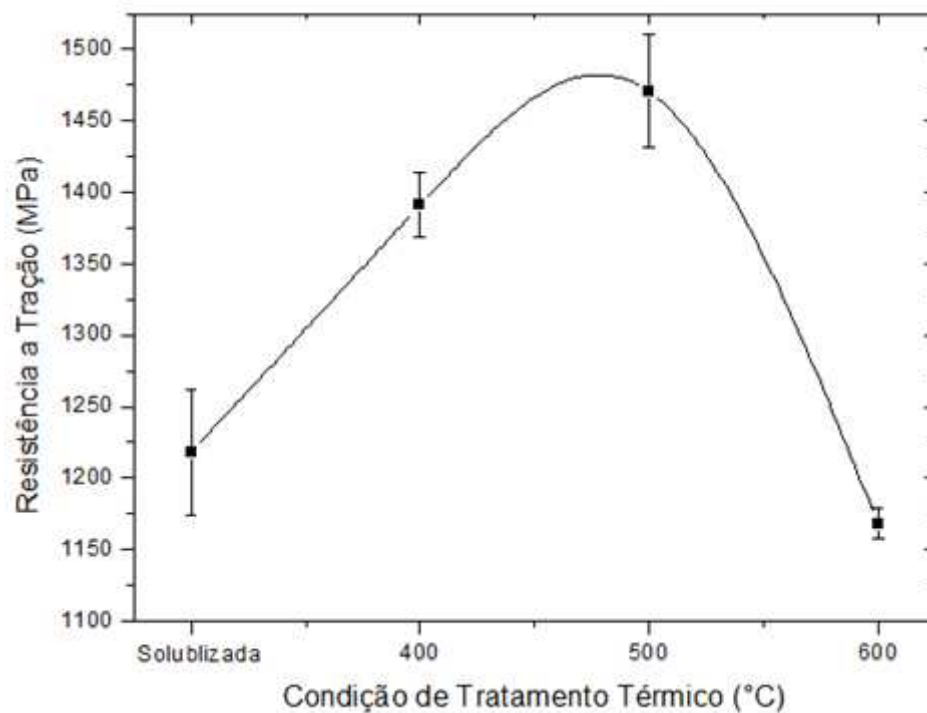


Figura 4-51. Limite de resistência à tração em função da temperatura final de tratamento térmico.

Para a temperatura de 600 °C, assim como nos resultados de dureza, os valores de σ_t e σ_e foram mais baixos evidenciando-se conforme esperado, problema causado pelo aumento dos precipitados de fase intermetálica, característico do processo de super-envelhecimento. Logo, pelos resultados, nota-se que a dispersão e tamanho dos precipitados Ti_2Cu interferem significativamente nas propriedades mecânicas.

De modo geral, todas as ligas apresentaram alta resistência à tração, sendo que aquelas amostras tratadas a 600°C foram as que apresentaram maior fragilidade e consequentemente, menor alongamento (figura 4-49 e 4-52), o que resulta da completa decomposição da martensita hexagonal (α') e da precipitação de α e do intermetálico Ti_2Cu devido à perda de coerência entre os precipitados e a matriz. Além disso, a maior dimensão das partículas do intermetálico Ti_2Cu e sua menor dispersão causadas pelo super-envelhecimento, propicia aos precipitados crescer demasiadamente ou se fundirem formando precipitados cada vez maiores e formando pontos de concentração de tensão. De acordo com a figura 4-52, nota-se que a relação entre alongamento e

condição de tratamento térmico é praticamente linear e indica que a fragilidade deve-se fundamentalmente à precipitação do composto intermetálico e à decomposição da martensita. Porém, a decomposição da martensita não altera da mesma forma a ductilidade.

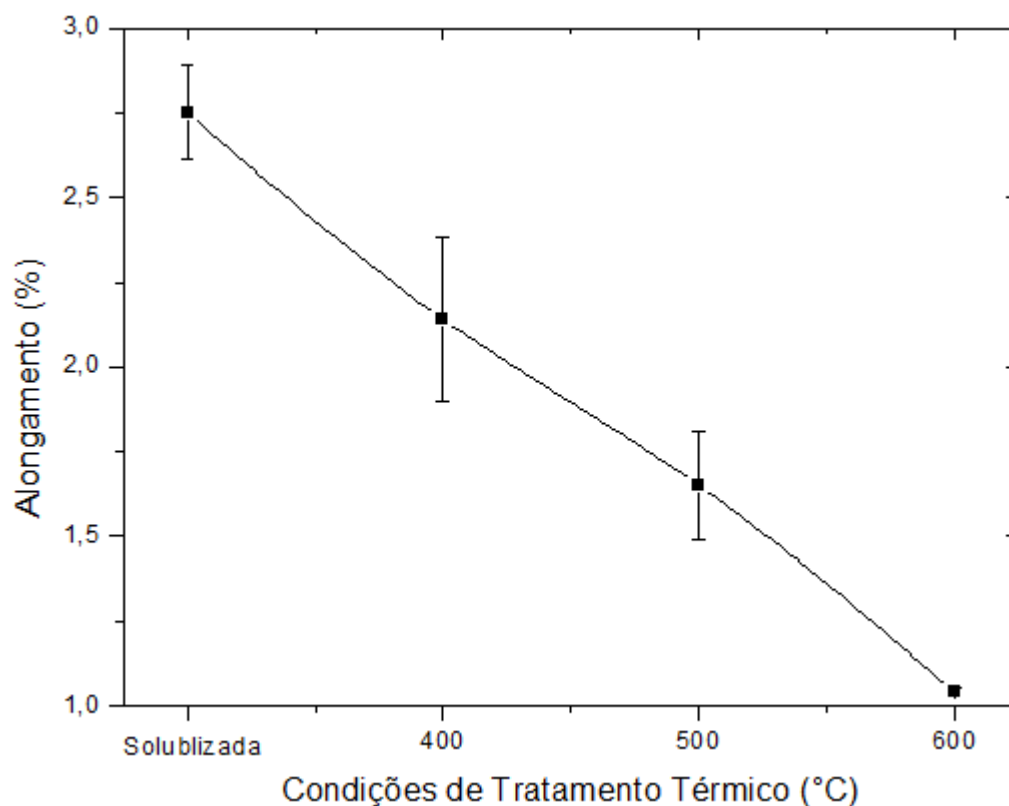


Figura 4-52. Alongamento até a fratura em função da temperatura de tratamento térmico.

A figura 4-53 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade obtido por ensaio de tração em função da temperatura de tratamento térmico. Mesmo considerando o erro nas medidas de módulo de elasticidade, observa-se que da condição solubilizada até a temperatura de 500 °C, o módulo manteve-se constante com valor médio de 126 GPa. No entanto, a aplicação da maior temperatura de tratamento térmico resultou em módulo de elasticidade de 145 GPa, superior à média e possivelmente em consequência do super-envelhecimento, o que evidencia que o tamanho dos precipitados do composto intermetálico afetam as características mecânico-físicas

das amostras. Ao desconsiderar-se o erro da medida, nota-se um crescente aumento do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo dos efeitos da taxa de resfriamento (capítulo 4-2) no tocante ao aumento da concentração de Cu. Kikuchi e colaboradores [KIKUCHI, 2006] notaram o mesmo comportamento do módulo de elasticidade com o teor de Cu e atribuíram o mesmo à fração volumétrica de Ti_2Cu , que aumenta com o teor de Cu.

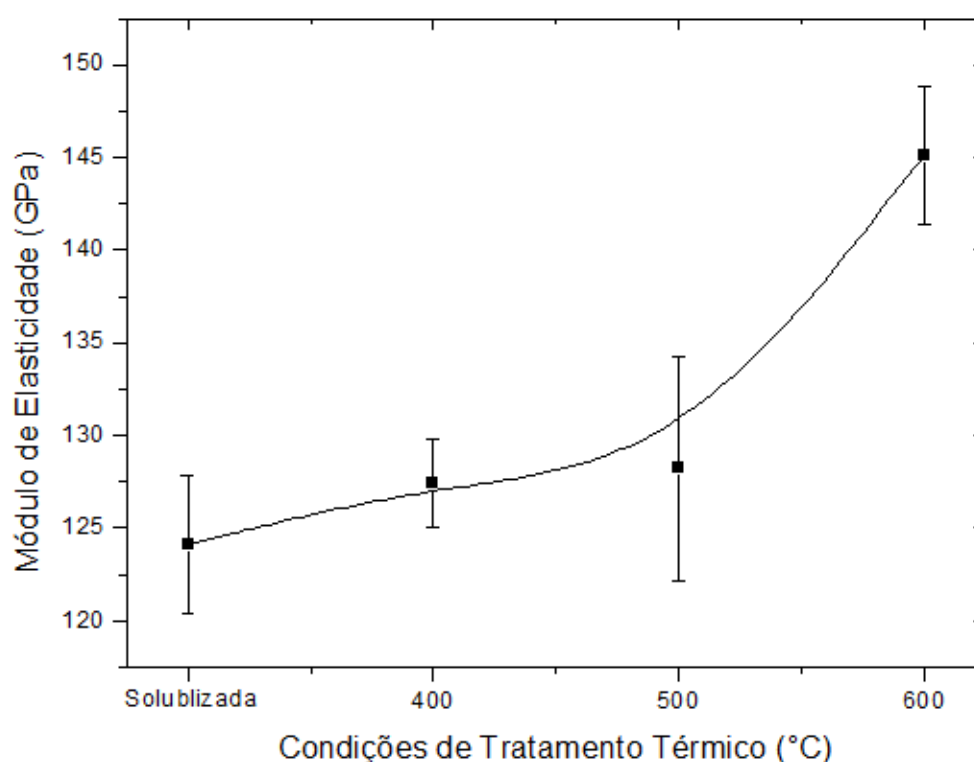


Figura 4-53. Módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico.

As fractografias mostradas nas figuras 4-54 a 4-57 exibem as superfícies de fratura das regiões periféricas dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração das amostras na condição solubilizada e tratadas termicamente a 400°C, 500°C e 600°C.

De modo geral, todas as amostras exibiram fraturas mistas, com formações intergranulares e transgranulares, que são características observadas quando há processo de fratura frágil. No

primeiro tipo de fratura, a propagação de trincas ocorre ao longo dos contornos de grão. Já no segundo tipo, a fratura ocorre pela quebra maciça de ligações atômica junto a planos cristalográficos bem definidos, ou seja, ao longo das interfaces entre a fase α e o intermetálico Ti_2Cu . Quando as microestruturas são vistas com ampliações maiores é possível notar a presença de pequenos dimples, que é um micro-mecanismo de fratura muito comum em ligas de Ti. Nota-se que com a evolução do tratamento térmico, pequenas superfícies planas supostamente causadas pela fase frágil Ti_2Cu , aumentam em quantidade. De acordo com as análises microestruturais e discussões realizadas a respeito do comportamento das propriedades mecânicas, o aumento dessa morfologia deve-se certamente ao crescente volume da fase intermetálica Ti_2Cu .

Por outro lado, não foram observados detalhes claros decorrentes de clivagem. Em estudo realizado por Kikuchi [KIKUCHI, 2003] sobre ligas de Ti-Cu, foi possível observar que as superfícies de fratura dos corpos de prova de ensaio de tração apresentam “dimples” e grãos clivados. De maneira semelhante, Aoki [AOKI, 2004] também observou tal ocorrência em ligas Ti-6Al-4V-xCu contendo de 4 a 10% em peso de Cu.

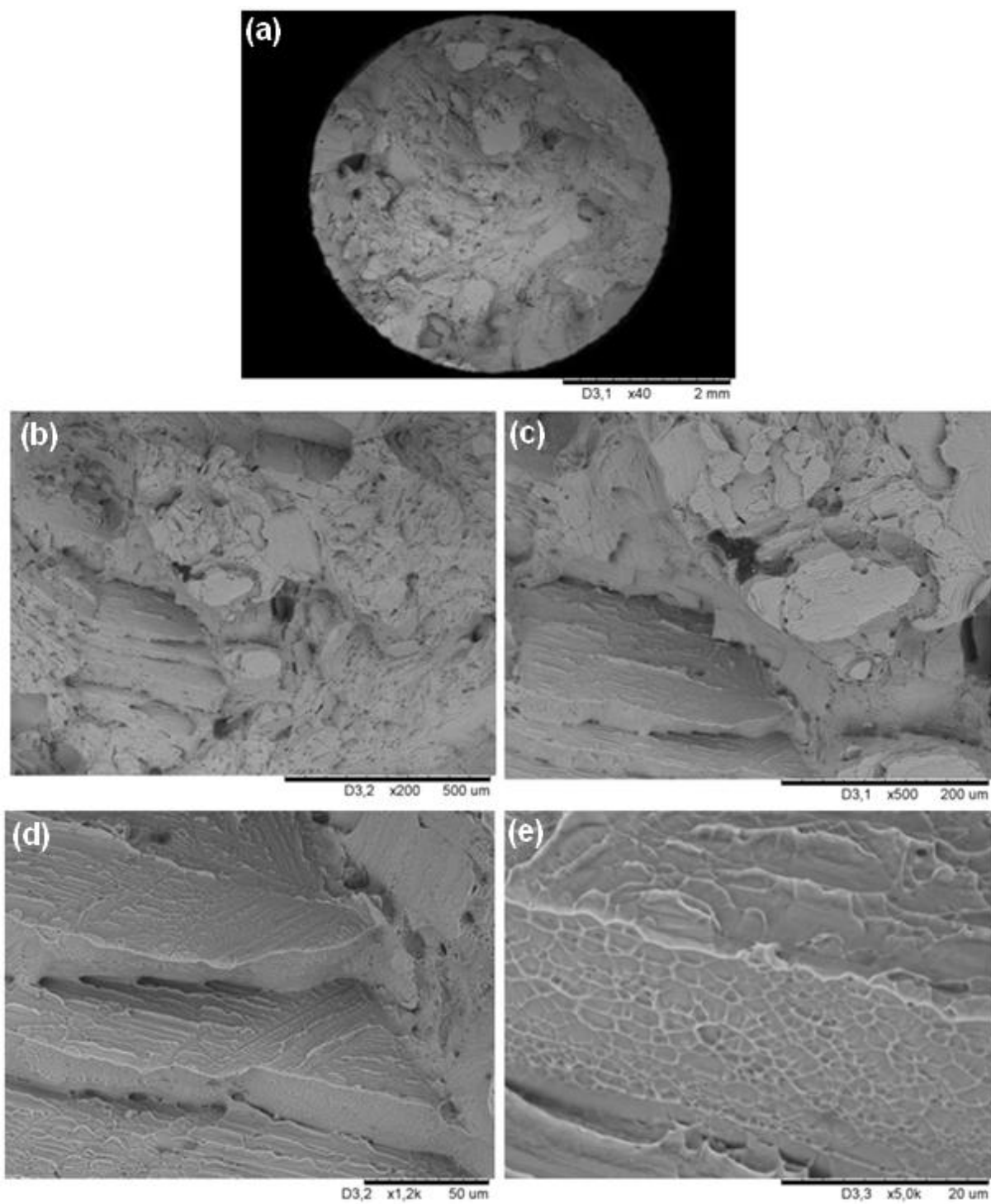


Figura 4-54. Superfícies de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b-e) micrografia da superfície de fratura.

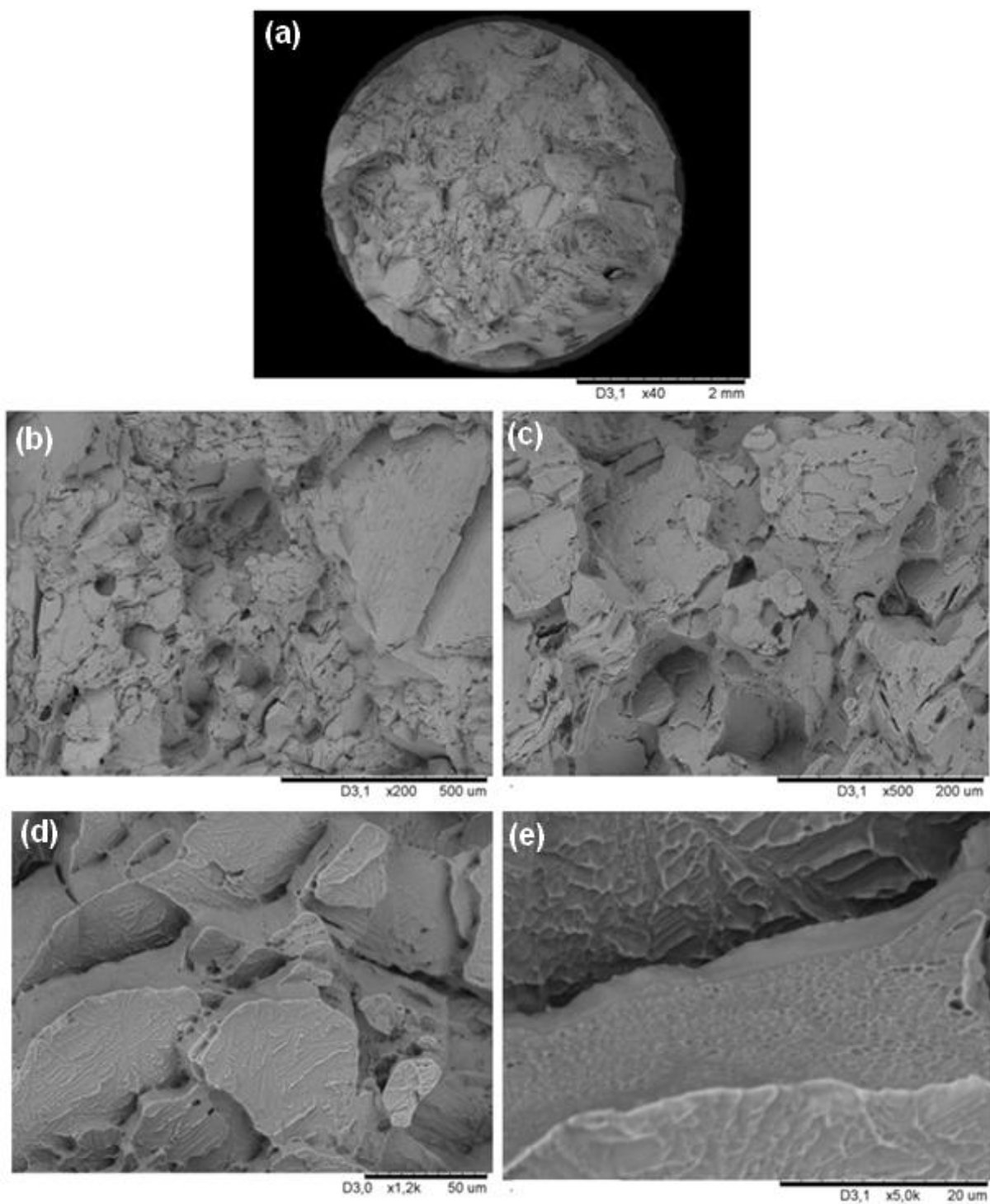


Figura 4-55. Superfície de fratura da liga Ti-7.1Cu solubilizada e envelhecida até 400 °C a uma taxa de 10°C/s e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-e) micrografia da superfície de fratura.

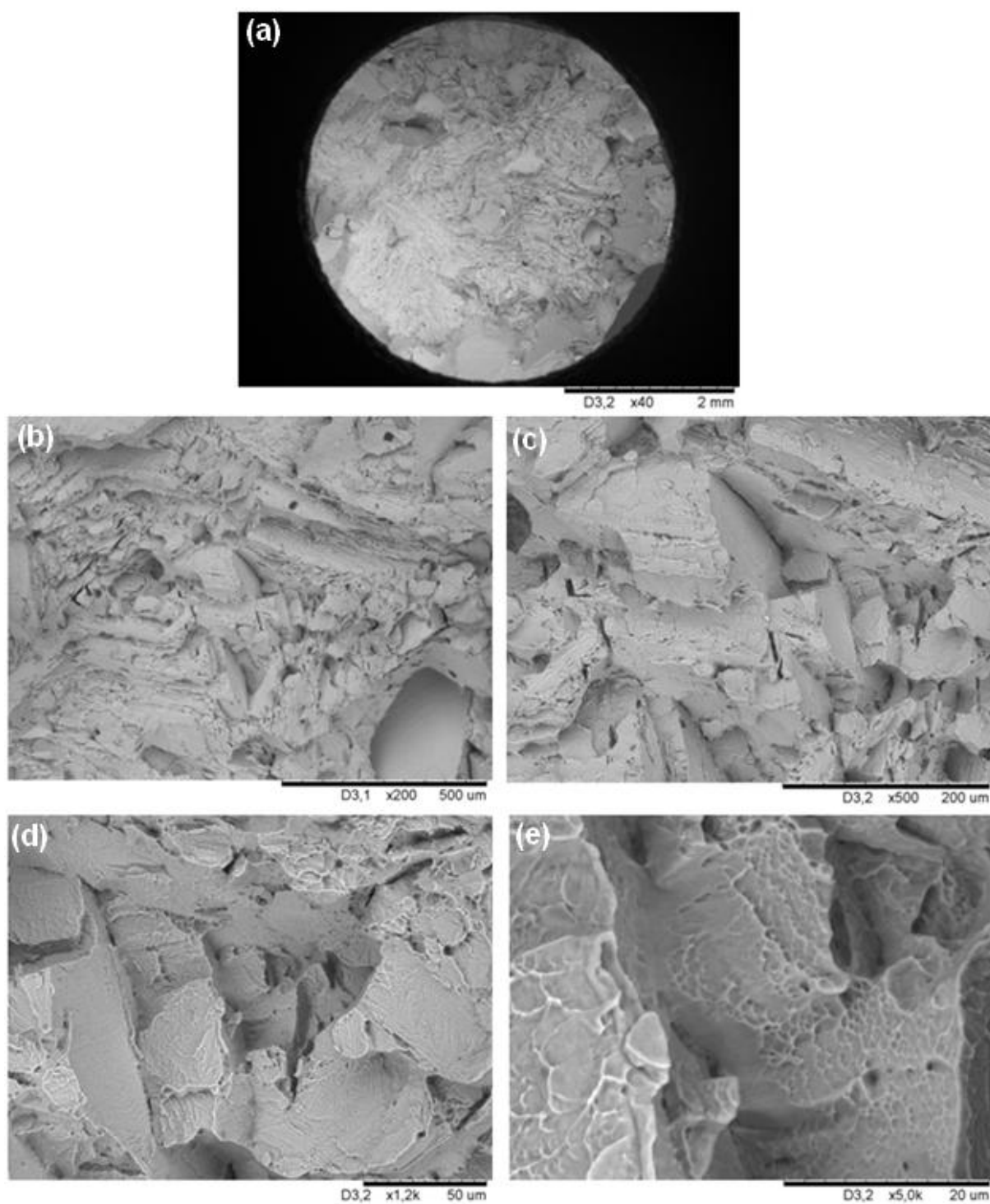


Figura 4-56. Superfície de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e envelhecida até 500 °C a uma taxa de 10°C/s e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-e) micrografia da superfície de fratura.

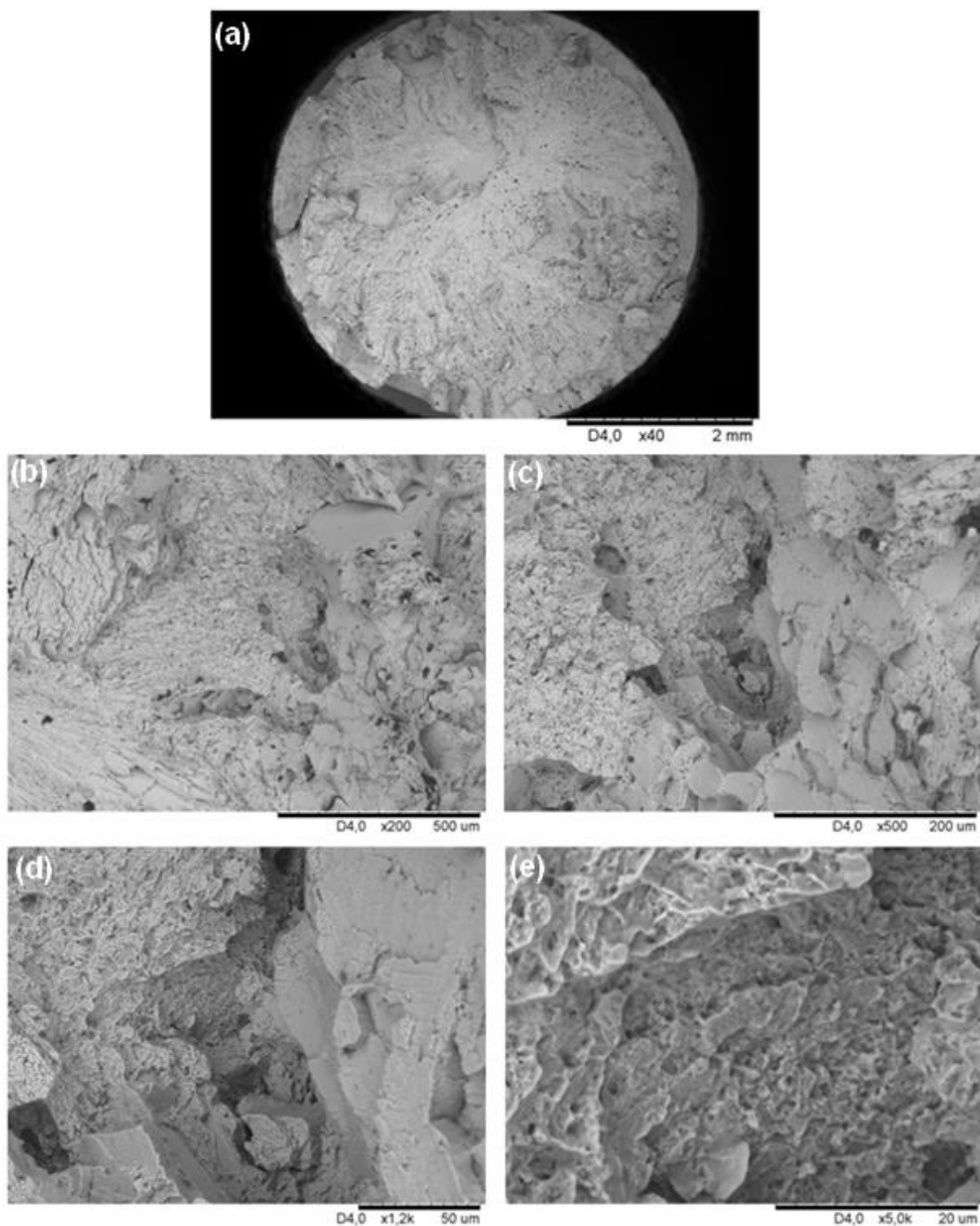


Figura 4-57. Superfície de fratura da liga Ti-7,1Cu solubilizada e envelhecida até 600 °C a uma taxa de 10°C/s e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-e) micrografia da superfície de fratura.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Em vista dos objetivos estabelecidos e dos resultados obtidos é possível concluir que:

- a. O resfriamento contínuo de ligas Ti-Cu solubilizadas acima de β transus por meio da técnica de ensaio Jominy modificado permitiu estabelecer o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura. A aplicação de baixas taxas de resfriamentos, até 8 °C/s, resultou em microestruturas formadas pela fase α e pelo composto intermetálico Ti_2Cu . Nessas condições, o resfriamento da liga hipoeutetóide resultou na fase α pró-eutetóide e em produtos de decomposição eutetóide perlíticos (morfologia lamelar) e bainíticos (não lamelar). A formação de estrutura bainítica foi mais frequente que a perlítica. Por outro lado, ligas de composições eutetóide e hipereutetóide apresentaram apenas um modo de decomposição. Enquanto que as de composição eutetóide resultaram em estrutura perlítica, as hipereutetóide resultaram em estrutura bainítica;
- b. Taxas de resfriamentos elevadas, de até 180 °C/s, resultaram na formação de estrutura martensítica acicular do tipo α' em ligas de composições hipoeutetóide e eutetóide. Mesmo sob altas taxas de resfriamento, foram observados indícios de decomposição eutetóide. O resfriamento sob altas taxas de amostras de composição hipereutetóide produziu apenas maior refinamento microestrutural, o qual foi classificado como bainita inferior;
- c. A aplicação de taxas de resfriamento mais severas proporcionados pela técnica de solidificação rápida via splat cooling (taxas de 10^6 °C/s) resultaram em microestruturas similares a aquelas obtidas sob altas taxas nos experimentos de resfriamento contínuo;

- d. Apesar do Cu ser um elemento β estabilizador, a aplicação de taxas de resfriamento elevadas a ligas Ti-Cu solubilizadas em temperaturas acima de β transus, independente do teor de Cu, não resultou na estabilização da fase β ;
- e. Amostras resfriadas sob diferentes taxas foram analisadas pela técnica de tomografia atômica tridimensional (3DAP). Os resultados obtidos indicam que mesmo processadas sob altas taxas de resfriamento, ligas Ti-Cu apresentam intensa partição de soluto, o que se deve a alta atividade no sistema Ti-Cu;
- f. Medidas de módulo de elasticidade de amostras de composições hipoeutetóide, eutetóide e hipereutetóide resfriadas sob diferentes taxas de resfriamento resultaram em valores bastante próximos um dos outros (120 ± 4 GPa). Por outro lado, medidas de dureza Vickers resultaram em valores que têm relação direta com a taxa de resfriamento. Ao se elevar a taxa de resfriamento, observou-se que a dureza Vickers aumentou gradualmente, atingindo valor de 420 ± 20 HV;
- g. Medidas de difração de raios-X em altas temperaturas permitiram analisar de forma in situ a precipitação do composto intermetálico Ti_2Cu em amostras com microestruturas metaestáveis produzidas por resfriamento rápido. Foi possível concluir que a decomposição da martensita ocorre em temperaturas próximas a 575°C . Medidas de dureza de amostras envelhecidas indicam que a dureza aumenta com o envelhecimento e com a consequente decomposição da martensita e precipitação de Ti_2Cu . O máximo valor de dureza durante o envelhecimento ocorre quando núcleo de Ti_2Cu perdem coerência com a matriz de fase α . Ensaio mecânicos de tração aplicados às amostras mostraram que a máxima resistência mecânica coincide com a perda de coerência entre os precipitados e a matriz.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a sua continuação por meio das seguintes linhas de pesquisa:

- a. Avaliação do efeito de elementos intersticiais e/ou substitucionais na estabilização da fase β , no modo de decomposição eutetóide e também, nas propriedades mecânicas de ligas Ti-Cu;
- b. Desenvolvimento de técnica de diferenciação entre a fase α e a fase martensítica α' utilizando-se de técnicas avançadas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de tomografia atômica tridimensional (3DAP);
- c. Avaliação da resistência à fadiga das ligas Ti-Cu;
- d. Avaliação da técnica de tixotrofia aplicada ao processamento de ligas Ti-Cu.

Referências

AARONSON, H.I., PLICHTA, M.R., FRANTI, G.W., RUSSELL, K.C. Precipitation at interphase boundaries. **Metallurgical Transactions A**, v.6, n.3, p.363-371, 1978.

AARONSON, H.I., SPANOS, G., REYNOLDS JR., W.T. A progress report on the definitions of bainite. **Scripta Materialia**, v.47, p.139-144, 2002.

AARONSON, H.I., ENOMOTO, M., LEE, J. K. **Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys**. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, p 689, 2010.

AARONSON, H.I., TRIPLETT, W.B., ANDES, G.M. Phase Transformation in Hypoeutectoid Ti-Cr Alloys. Trans. **TMS-AIME**, v.212, p.624, 1958.

AARONSON, H.I., PLICHTA, M.R., FRANTI, G.W. **The Bainite and Massive Transformations in Ti-X Eutectoid Systems**. U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE National Technical Information Service, AD-A031 657, 1976.

AARONSON, H.I., Lee H.J. Another Visit to the Three Definitions of Bainite. **Scripta Metallurgica**, v. 21, p. 1011-1016, 1987.

AARONSON, H.I., TRIPLETT, W.B., ANDES, G.M. Effects of Composition on Transformation in Titanium-Chromium Alloys. Trans. **TMS-AIME**, v.218, p.331, 1959.

ALEIXO, G. T. **Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006, 85p. Dissertação (Mestrado).

ALEIXO, G.T., LOPES, E.S.N., CONTIERI, R. J., CREMASCO, A., AFONSO, C.R.M., CARAM, R. TítuloXXX. **Solid State Phenomena**, p.172-174 (2011) 190-195.

ANDRADE, P. N., CONTIERI, R. J., COELHO, A. A., AFONSO, C. R., ROBERT, M., R. CARAM. Effects of Composition on Solidification Microstructure of Cast Titanium Alloys. **Materials Science Forum**, v. 649, p. 183-189, 2010.

AOKI, T., OKAFOR, I. C. I., WATANABE, I., HATTORI, M., ODA, Y., OKABI, T., Mechanical Properties of Ti-6Al-4V-xCu Alloy. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 31, pp.1109-1114, 2004.

ASTM E 8M. Standard test methods for tension testing of metallic materials. **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia. 1995.

ASTM E111. Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus. **American Society for Testing Materials**, Philadelphia. 2004.

ASTM E3. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. **American Society for Testing Materials**, Philadelphia. 2001.

ASTM E384. Test Method for Microindentation Hardness of Materials. **American Society for Testing Materials**, Philadelphia. 2009.

ASTM E494. Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials. **American Society for Testing Materials**, Philadelphia. 2005.

ASTM E8M. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. **American Society for Testing Materials**, Philadelphia. 2004.

ASTM F67. Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. **American Society for Testing Materials**, Philadelphia. 2006.

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman, Porto Alegre, 914p, 2001.

BAKER, H., OKAMOTO, H., HENRY, S.D. ASM Handbook, v. 3, Alloy Phase Diagrams, **ASM International Materials Park**, Ohio, 1992.

BANERJEE, S., MUKHOPHADYAY, P. **Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys**. Elsevier, 813p, 2007.

BHASKARAN, T.A KRISHNAN, R.V. RANGANATHAN, S. On the decomposition of β phase in some rapidly quenched titanium-eutectoid alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.26, p.1367-1377, 1995.

BHASKARAN, T.A., SESHADRI, R., KRISHNAN, R.V., RANGANATHAN, S. Microstructural study of rapidly solidified titanium eutectoid alloys. **Materials Science and Engineering**, v.98, p.251-255, 1988.

BOYER R.R., WELSCH G., COLLINGS E.W. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**, ASM International, 1994. 1176p.

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

BRATANICH, T. I., SKOROKHOD, V. V., KUCHERYAVYI, O. V., KOPYLOVA, L. I., KRAPIVKA, N. A. Phase transformations in Ti₂Cu under destructive hydrogenation and recombination. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, Volume 49, Issue 3-4, pp 220-226, 2010.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering – An Introduction**. 7 ed, John Wiley & Sons, 975p, 2007.

CARDOSO, F. F., FERRANDINI, P. L., SOUZA, S. A., AFONSO, C. R., CARAM, R. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, p. 207-210, 2007.

CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys – Part I and Part II**. Pergamon, 2002.

COLLINGS, E. W. **Fundamentals: alloy superconductors: their metallurgical, physical, and magnetic-mixed-state properties**. Springer, 808p, 1986.

CONTIERI, R. J., BATISTA, W. W., ZOQUI, E. J., ROBERT, M., R. CARAM. Investigation on the Production of Thixotropic Semisolid Ti Alloys. **Materials Science Forum**, v. 649, p. 119-124, 2010.

CONTIERI, R. J., ZANOTELLO, M., CARAM, R. Recrystallization and Grain Growth in Highly Cold Worked CP-Titanium. **Materials Science and Engineering A**, Structural Materials: properties, microstructure and processing, p. 1, 2010.

COOK, H. E., A Theory of the Omega Transformation, **Acta Metallurgica**, v.22, pp. 239-247, 1974.

CREMASCO, A., FERREIRA, I., CARAM, R. Effect of Heat Treatments on Mechanical Properties and Fatigue Resistance of Ti-35Nb Alloy Used as Biomaterial. **Materials Science Forum**, v.636-637, p.68-75, 2010.

DEVARAJ, A., NAG, S., MUDDLE, B.C., BANERJEE, R. Competing martensitic, bainitic and perlitic transformations in a hypoeutectoid Ti-5Cu alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.42, p.1139-1143, 2011.

DOBROMYSLOV, A. V., ELKIN, V. A. Martensitic Transformation and Metastable β -Phase in Binary Titanium Alloys with d-Metals of 4-6 Periods, **Scripta Materialia**, v.44, p.905-910, 2001.

DONACHIE JR., M. J. **Titanium. In: Metals Handbook**. American Society for Metals, 1985. p.9.1-9.12

DONACHIE, M. J., **Titanium – A technical Guide**. Metals Park: American Society for metals, p. 469, 1982.

ERICKSEN, R.H., TAGGART, R., POLONIS, D.H. The morphology and substructure of Ti-Cu martensite. **Acta Metallurgica**, v.17, p.553–564, 1969.

FRANTI, G.W., WILLIAMS, J.C., AARONSON, H.I. A survey of eutectoid decomposition in ten Ti-X systems. **Metallurgical Transactions A**, v.9, p.1641-1649, 1978.

FROES, F.H., BOMBERGER, H.B. The beta titanium alloys. **Journal of Metals**, v.37, pp.28-37, 1985.

HE, G., HAGIWARA, M., Ti alloy design strategy for biomedical applications, **Materials Science and Engineering C**, v.26, n.14, p. , 2006.

HELLMAN, O.C., VANDENBROUCKE, J.A., RÜSING, J., ISHEIM, D., SEIDMAN, D.N. Analysis of three-dimensional atom-probe data by the proximity histogram, **Microscopy and . Microanalysis**, v.6, p. 437-444, 2000.

HO, W.F., JU, C.P., CHERN LIN, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v.20, pp.2115-2122, 1999.

HOLDEN, F.C., WATTS, A.A., OGDEN, H.R., JAFFEE, R.I. Heat treatment and mechanical properties of Ti-Cu alloys. **Transactions of AIME**, v.7, p.117, 1955.

HU, Z. ZHAN, Y. SHE, J. ZHANG, G. PENG, D. The phase equilibria in the Ti-Cu-Y ternary system at 773 K. **Journal of Alloys and Compounds**, v.485, p. 261-263, 2009.

JAFFEE, R.I. **Progress in Metal Physics**, B. Chalmers and R. King, eds., Pergamon Press, London, 1958, vol. 7, p.65–163.

KATTI, K.S. Biomaterials in total joint replacement. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.39, p.133, 2004.

KELLY, T.F., THOMPSON, K., LAWRENCE, D., LARSON, D.J., OLSON, J.D. GORMAN, B. Invited review: Atom probe tomography. **Ultramicroscopy**, v. 107, p. 131–39, 2007.

KIKUCHI, M., TAKADA, Y., KIYOSUE, S., YODA, M., WOLDU, M., CAI, Z., OKUMO, O., OKABE, T. Mechanical Properties and Microstructure of Cast Ti-Cu Alloys. **Dental Materials**, v. 19, p. 174-181, 2003.

KIKUCHI, M., TAKAHASHI, M.; OKUN ,O. Elastic Moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu Alloys. **Dental Materials**, v. 22, p.641-646, 2006.

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

LEE, H.J., AARONSON, H.I. Eutectoid decomposition mechanisms in hypoeutectoid Ti-X alloys, **Journal of Materials Science**, v.23, p.150-160, 1988.

LEE, Y.T., WELSCH, G. Young Modulus and Damping of Ti-6Al-4V Alloy as a Function of Heat Treatment and Oxygen Concentration, **Materials Science and Engineering A**, v. 128, pp. 77-89, 1990.

LEYENS, C., PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, 513p, 2003.

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

LOPES, E.S.N. **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**, Campinas, SP, UNICAMP, Dissertação de Mestrado, 2009.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**, first ed., Springer Verlag, Berlin, 2003.

MALINOV, S. SHA, W. Application of artificial neural networks for modeling correlations in titanium alloys. **Materials Science & Engineering**, v. A365, pp. 202-211, 2004

MANTANI, Y., TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438-440, p. 315-319, 2006.

MELLO, G.M.R., **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos**, Campinas, UNICAMP, Tese de Doutorado, 2004.

MUKHOPADHYAY, P. Active eutectoid decomposition in Zirconium base alloys. **Materials Science Forum**, v.3, p.247-260, 1985.

MUKHOPADHYAY, P., MENON, S.K. BANERJEE, S. KRISHNAN, R.C. Active eutectoid decomposition in a near-eutectoid zirconium-copper alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.10, p. 1071-1084, 1979.

MURRAY, J.L., Binary alloys phase diagrams, 2ed. v.2, **ASM International**, Material Park, OH, USA, p.1494. 1990.

NAG, S. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. Ohio: The Ohio State University, 2008, 282p. Tese (Doutorado).

NIINOMI, M., Recent metallic materials for biomedical applications, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33, p. 477, 2002.

OKAMOTO H. Comment on Cu-Ti (Copper-Titanium). **Journal Phase Equilibrium**, v.15, p. 566–567, 1994.

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

PRIMA, F., VERMAUT, P., TEXIER, G., ANSEL, D., GLORANT, T., Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by highresolution electron microscopy. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 645-648, 2006.

RACK, H.J., QAZI, J.I., Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v.26, p.1269, 2006.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982

RHINES, F.N. **Phase Diagrams in Metallurgy**. McGraw-Hill, New York, 1956.

SANTOS, R. G. **Transformações de Fase**, 1a ed., Editora Unicamp, 432p, 2007.

SEWARD, G. G. E., CELOTTO, S., PRIOR, D. J., WHEELER, J., POND, R. C. In situ SEM-EBSD observations of the hcp to bcc phase transformation in commercially pure titanium. **Acta Materialia**, vol. 52, p. 821-832, 2004.

SOUZA, S.A. AFONSO, C.R.M. FERRANDINI, P.L. COELHO, A.A. CARAM, R.: Effect of cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure, **Materials Science and Engineering C**, v.29, p.1023-1028, 2009.

SPENCER, C.W., MACK, D.J., ZACKAY, V.F., AARONSON, H.I. **In Interscience**, New York, NY, 1962, pp. 549–603.

SUN, Q.Y., YU, Z.T., ZHU, R.H., GU, H.C. Mechanical behavior and deformation mechanisms of Ti–2.5Cu alloy reinforced by nano-scale precipitates at 293 and 77 K. **Materials Science and Engineering A**, v.364, p.159–165, 2004.

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

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science & Engineering A**, v.213, p.134, 1996.

WEISS, I., SEMIATIN, S.L., Thermomechanical processing of beta titanium alloys - An overview, **Materials Science e Engineering A**, v. 243, p. 46-65, 1998.

WILLIAMS, J.C. TAGGART, R. POLONIS, D.H.: The morphology and substructure of Ti-Cu martensite, **Metallurgical Transactions**, v.1, p.2265-2269, 1970.

WILLIAMS, J.C., TAGGART, R., POLONIS, D.H. An electron microscopy study of models of intermetallic precipitation in Ti-Cu alloys. **Metallurgical Transactions B**, v.2 p.1139-1148, 1971.

XU, L.J., CHEN, Y.Y., LIU, Z.G., KONG, F.T., The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, p. 320, 2008.

ZANGVIL, A., YAMAMOTO, S., MURAKAMI, Y. Electron microscopy determination of orientation relationship and habit plane for Ti-Cu martensite, **Metallurgical Transactions**, v.4 p.467-475, 1973.

ZENG, L., BIELER, T. R. Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and phases in Ti-6Al-4V wire. **Materials Science and Engineering A**, v. 392, p. 403-414, 2005.

ZHAO, Y.Q., WU, W.L., CHANG, H. Research on microstructure and mechanical properties of a new α +Ti₂Cu alloy after semi-solid deformation. **Materials Science and Engineering A**, v. 416, p. 181, 2006.