



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DA INFLUENCIA DO TRATAMENTO DE
ENVELHECIMENTO DUPLEX NA CORROSÃO SOB TENSÃO DA
LIGA Ti-6Al-4V**

Autor: Paulo Cesar Paroli Santos Junior

Orientador: Prof. Edmilson Otoni Correa

Itajubá – MG 2020

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e pela força nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador, Professor Edmilson, pelos ensinamentos, pela confiança e pela grande amizade construída ao longo deste trabalho.

Aos demais professores do programa de pós graduação em engenharia mecânica da UNIFEI.

Aos amigos técnicos da oficina mecânica da UNIFEI, em especial a José Claudio, Hélio e Arlei pelos ensinamentos e pelo suporte durante a produção dos corpos de prova.

Ao Márcio do LNA, pela ajuda com a eletroerosão.

Aos amigos técnicos do Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI, Claudemiro, Marcos e Jonas.

À minha família, por fornecer o suporte para todos os meus sonhos.

À minha namorada, Fabiana, pela paciência em me ouvir nos dias em que tudo dá errado, pela capacidade de me encorajar quando perco a confiança e por sempre comemorar todas as minhas vitórias junto comigo.

Aos meus colegas de “república”, por terem me acolhido em Itajubá.

À Capes pela concessão de minha bolsa de estudo.

Ao NUSEC da UNIFEI pelo fornecimento da solução de ataque.

RESUMO

Investigou-se a influência do tratamento térmico de envelhecimento duplex (ED) na susceptibilidade à corrosão sob tensão (CST) da liga Ti-6Al-4V em ambiente de submersão em metanol (CH₃OH). Para efeito de comparação, foi realizado procedimento similar em amostras em estado recozido e em amostras submetidas ao envelhecimento convencional (ES). Para a avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão foi utilizado o método de ensaio de corrosão sob tensão com carga constante seguido de avaliação microestrutural com auxílio de microscópios óptico e eletrônico de varredura (MEV). Adicionalmente, para avaliação da influência dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na resistência mecânica da liga, foram realizados ensaios de dureza nas diferentes amostras. O ensaio de dureza mostrou forte incremento de resistência no material após tratamento térmico e o ensaio de corrosão sob tensão indicou variação positiva na resistência à corrosão do material após o segundo estágio de envelhecimento (envelhecimento duplex).

Palavras-chave: Ti-6Al-4V, Corrosão sob Tensão, Envelhecimento Duplex.

ABSTRACT

It was studied the influence of Duplex Aging Heat Treatment in the susceptibility to stress corrosion cracking of the Ti-6Al-4V alloy submerge in methanol (CH₃OH). For comparison reasons, it was carried out a similar procedure in annealed and single aged samples. In order to evaluate the stress corrosion susceptibility, it was performed the Constant Load Stress Corrosion Cracking Test, followed by a microstructural evaluation with optical and scanning electron microscopy (SEM) aid. Additionally, for the evaluation of the influence of solution-aging heat treatments in alloy strength, hardness tests were carried out in samples submitted to all different heat treatment conditions (annealed, single aged and duplex aged). The hardness tests showed a substantial increase in strength after heat treatment, the stress corrosion test indicated positive change in corrosion resistance after the second stage of aging (duplex aging).

Key words: Ti-6Al-4V, Stress Corrosion Cracking, Duplex aging

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	ix
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Titânio: Aplicações e características.....	4
3.1.1 Principais características físicas e mecânicas.....	4
3.1.2 A descoberta do titânio	5
3.2 Obtenção do titânio	5
3.2.1 O processo de obtenção	5
3.2.2 Outras formas de obtenção	9
3.3 Tipos de ligas de titânio	9
3.3.1 Princípios microestruturais.....	10
3.3.2 Algumas fases secundárias	11
3.4 A liga Ti-6Al-4V	12
3.4.1 Propriedades mecânicas e microestruturais.....	12
3.4.2 Aplicabilidade nos diversos processos de fabricação.....	14
3.5 Tratamentos térmicos em ligas de titânio	20
3.6 Necessidade de estudo sobre corrosão.....	22
3.7 Tipos de corrosão.....	23

3.7.1 Corrosão uniforme.....	23
3.7.2 Corrosão galvânica.....	23
3.7.3 Corrosão por frestas.....	24
3.7.4 Corrosão por <i>pitting</i>	25
3.7.5 Corrosão intergranular.....	25
3.7.6 Corrosão seletiva.....	26
3.7.7 Corrosão-erosão.....	27
3.7.8 Corrosão sob tensão.....	27
3.8 Métodos de ensaio de corrosão sob tensão.....	29
3.9 Corrosão sob tensão na liga Ti-6Al-4V.....	30
3.9.1 Formas de corrosão em ligas de titânio.....	30
3.9.2 Corrosão sob tensão em ligas de titânio.....	31
3.9.3 Corrosão sob tensão de Ti-6Al-4V em metanol.....	32
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Materiais.....	34
4.1.1 Material submetido a teste de CST.....	34
4.1.2 Solução de ataque.....	34
4.2 Métodos.....	35
4.2.1 Preparação de corpos de prova.....	35
4.2.2 Tratamentos térmicos nos corpos de prova.....	38
4.2.3 Ensaio de corrosão sob tensão com carga constante.....	40
4.2.4 Ensaaios mecânicos e metalográficos.....	44
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1 Caracterização microestrutural das amostras termicamente tratadas.....	49
5.2 Ensaio de dureza e determinação da tensão de escoamento.....	54
5.3 Ensaio de corrosão sob tensão.....	55
5.4 Análises qualitativas dos corpos de prova após rompimento.....	58
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	68
CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 REDUÇÃO DO OXIDO DE TITÂNIO E OBTENÇÃO DA FORMA ESPONJOSA METÁLICA.....	6
FIGURA 3.2- LINGOTAMENTO POR ARCO ELÉTRICO EM CÂMARA DE VÁCUO	7
FIGURA 3.3- FABRICAÇÃO DE PRODUTOS SEMIACABADOS DE TITÂNIO	8
FIGURA 3.4- DIAGRAMA DE FASES Ti-6Al x V	10
FIGURA 3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Ti-6Al-4V E VARIAÇÕES	13
FIGURA 3.6 PROPRIEDADES FÍSICAS DA LIGA Ti-6Al-4V	14
FIGURA 3.7 INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NAS MICROESTRUTURAS RESULTANTES APÓS SOLUBILIZAÇÃO	21
FIGURA 3.8 SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO DUPLEX.....	22
FIGURA 3.9 POSSÍVEIS FORMAS DE CORROSÃO EM PRÓTESES DENTÁRIAS DE TITÂNIO	31
FIGURA 4.1 DIMENSÕES FINAIS DOS CORPOS DE PROVA PARA CST COM CARGA CONSTANTE ...	36
FIGURA 4.2 FRESAMENTO DOS CORPOS DE PROVA	36
FIGURA 4.3 OPERAÇÃO DE FURAÇÃO	37
FIGURA 4.4 BROCHADEIRA UTILIZADA PARA OPERAÇÃO DE ENTALHE.....	38
FIGURA 4.5 FORNO JUNG UTILIZADO NO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO.....	39
FIGURA 4.6 FORNO NABERTHERM COM ATMOSFERA CONTROLADA UTILIZADO NOS TRATAMENTOS DE ENVELHECIMENTO.....	40
FIGURA 4.7 BRAÇO DE ALAVANCA PARA APLICAÇÃO DE CARGA	41
FIGURA 4.8 GARRAS PARA FIXAÇÃO DO CORPO DE PROVA.....	42
FIGURA 4.9 CÉLULA DE CARGA	42
FIGURA 4.10 EQUIPAMENTO DE ENSAIO DE CST COM CARGA CONSTANTE.....	43
FIGURA 4.11 CORPO DE PROVA PROTEGIDO COM TEFLON	44
FIGURA 4.12 EMBUTIDORA AROTEC.....	45
FIGURA 4.13 LIXADEIRAS UTILIZADAS NO PREPARO DAS AMOSTRAS.....	46
FIGURA 4.14 POLITRIZES UTILIZADAS NO PREPARO DAS AMOSTRAS	47
FIGURA 4.15 MICROSCÓPIO ÓPTICO	48
FIGURA 5.1 MICROESTRUTURA DO Ti-6Al-4V CR – ATAQUE: SOLUÇÃO DE KROLL.....	49

FIGURA 5.2 MICROSCOPIA DE MEV DA MICROESTRUTURA DE AMOSTRA CR.....	50
FIGURA 5.3 MICROESTRUTURA DO Ti-6Al-4V APÓS ES – ATAQUE: SOLUÇÃO DE KROLL.....	51
FIGURA 5.4 MICROSCOPIA DE MEV DA MICROESTRUTURA DE AMOSTRA ES	51
FIGURA 5.5 MICROESTRUTURA DO Ti-6Al-4V APÓS ED – ATAQUE: SOLUÇÃO DE KROLL	52
FIGURA 5.6 MICROSCOPIA DE MEV DA MICROESTRUTURA DE AMOSTRA ED.....	53
FIGURA 5.7 SUPERFÍCIE FRATURADA DE CORPO DE PROVA CR.....	58
FIGURA 5.8 MICROGRAFIA DE MEV DE REGIÃO DA SUPERFÍCIE FRATURADA EM AMOSTRA CR	59
FIGURA 5.9 MICROGRAFIA DE MEV DE <i>DIMPLES</i> NA SUPERFÍCIE FRATURADA DE AMOSTRA CR	60
FIGURA 5.10 SUPERFÍCIE FRATURADA DO CORPO DE PROVA ES	61
FIGURA 5.11 MICROGRAFIA DE MEV DE REGIÃO PERIFÉRICA DA SUPERFÍCIE FRATURADA EM AMOSTRA ES	62
FIGURA 5.12 MICROGRAFIA DE MEV DE REGIÃO CENTRAL DA SUPERFÍCIE FRATURADA EM AMOSTRA ES	62
FIGURA 5.13 SUPERFÍCIE FRATURADA DO CORPO DE PROVA ED.....	63
FIGURA 5.14 MICROGRAFIA DE MEV DE REGIÃO PERIFÉRICA DA SUPERFÍCIE FRATURADA EM AMOSTRA ED.....	64
FIGURA 5.15 MICROGRAFIA DE MEV DE REGIÃO CENTRAL DA SUPERFÍCIE FRATURADA EM AMOSTRA ED.....	64
FIGURA 5.16 TRINCA DE CST EM CORPO DE PROVA SUBMETIDO À ENVELHECIMENTO SIMPLES	65
FIGURA 5.17 TRINCA DE CST EM CORPO DE PROVA SUBMETIDO À ENVELHECIMENTO DUPLEX .	66
FIGURA 5.18 MICROCAVIDADES EM REGIÕES PRÓXIMAS À REGIÃO DE FRATURA EM AMOSTRA CR.....	67
FIGURA 5.19 MICROCAVIDADES PRÓXIMAS À REGIÃO DE MAIOR TENSÃO RESULTANTE EM AMOSTRA CR.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DAS FASES A E B	11
TABELA 2 MEIOS CORROSIVOS CAUSADORES DOS POSSÍVEIS TIPOS DE CORROSÃO EM LIGAS DE TITÂNIO	31
TABELA 3 RESULTADOS DE ENSAIO DE CST COM CARGA CONSTANTE EM Ti-6Al-4V	33
TABELA 4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA SOLUÇÃO DE ATAQUE	35
TABELA 5 IDENTIFICAÇÃO DE CORPOS DE PROVA E TRATAMENTOS TÉRMICOS	40
TABELA 6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA - REAGENTE DE KROLL	46
TABELA 7 VARIAÇÃO DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASE B E DE TAMANHO DE GRÃO APÓS ENVELHECIMENTO SIMPLES E DUPLEX	53
TABELA 8 RESULTADO MÉDIO DO ENSAIO DE DUREZA NAS AMOSTRAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES	54
TABELA 9 ESTIMATIVAS DE LIMITE DE ESCOAMENTO PARA Ti-6Al-4V APÓS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS	55
TABELA 10 RELAÇÃO ENTRE CARGA APLICADA E TENSÃO DE ESCOAMENTO	55
TABELA 11 RESULTADOS ENSAIO DE CST COM CARGA CONSTANTE	56
TABELA 12 TEMPOS MÉDIOS PARA FRATURA DE Ti-6Al-4V NO ENSAIO DE CST COM CARGA CONSTANTE	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ED – Envelhecimento Duplex

ES – Envelhecimento Simples

CST – Corrosão sob tensão

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

ASTM – *American Society for Testing Materials*

Ti-6Al-4V – Liga de titânio com 6% em massa de alumínio e 4% em massa de vanádio

TiCl₄ – Tetracloreto de titânio

Cl₂ – Gás cloro

MgCl₂ – Cloreto de Magnésio

SOM – *Solid Oxide Membrane*

FFC – Fray-Farthing-Chen

HC – Hexagonal Compacta

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

Ti – Titânio

Ms – Ponto de início de transformação martensítica

Ti-64 - Liga de titânio com 6% em massa de alumínio e 4% em massa de vanádio

MIG – *Metal Inert Gas*

TIG – *Tungsten inert gas*

LHDA – *Low-High Duplex Aging*

HLDA – *High-Low Duplex Aging*

PIB – Produto Interno Bruto

ISO – *International Standart Organization*

CLT – *Constant Load Test*

SSRT – *Slow Strain Rate Test*

RFNA – *Red Fuming Nitric Acid*

LNA – Laboratório Nacional de Astrofísica

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

CR – Como Recebido

σ_e – Tensão de escoamento

HRV – Dureza Vickers

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Muito progresso tem se dado no desenvolvimento de novos materiais para utilização em componentes de aeronaves. Muitas ligas, principalmente de alumínio, magnésio, titânio e níquel, são desenvolvidas para a indústria aeronáutica, trazendo consigo grandes avanços em resistência mecânica, resistência a corrosão e redução de peso (ZHANG *et al.*, 2018).

A indústria aeronáutica requer a utilização de materiais de baixa massa específica, alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão (BONORA, 2011; ZHANG *et al.*, 2018).

A liga Ti-6Al-4V apresenta alta resistência e densidade relativamente baixa, além de apresentar boa capacidade de trabalho em altas temperaturas e boa resistência à corrosão (PEDERSON, 2002).

Devido a sua boa resistência a corrosão e baixa densidade, esta liga tem sua maior utilização prática em aplicações médicas e odontológicas (BARROS, 2014; KASSAB, 2009). Porém, estudos mais recentes têm mostrado que a presença de alumínio e principalmente de vanádio na composição desta liga pode trazer efeitos prejudiciais à saúde (KARIMZADEH *et al.*, 2008).

Ao contrário do que vem ocorrendo para as aplicações biomédicas, o uso da liga Ti-6Al-4V para aplicações em componentes de aeronaves tem se tornado cada vez mais comum, principalmente na fabricação de componentes que trabalhem em altas temperaturas e sob atuação de ambientes altamente corrosivos, como tanques de combustível, Naceles, trens de pouso, componentes estruturais, discos de compressores e partes da fuselagem (ZHANG *et al.*, 2018, PEDERSON, 2002).

A liga Ti-6Al-4V, é usualmente levada a aplicações práticas após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, uma vez que esses processos podem gerar ganhos substanciais de dureza e resistência mecânica (DONACHIE, 1988). Recentemente, alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de entender os efeitos de um segundo estágio de envelhecimento em ligas de titânio, processo batizado de envelhecimento duplex (REN *et al.*, 2018).

A resistência a corrosão do Ti-6Al-4V é fortemente influenciada por tratamentos térmicos aos quais o material seja submetido (KARIMZADEH *et al.*, 2008), por isso a

importância de, quando do desenvolvimento de novas rotinas de tratamento térmico, como o envelhecimento duplex, investigar como as alterações microestruturais causadas pelo determinado tratamento irão influenciar na susceptibilidade à corrosão da liga.

A corrosão sob tensão é um dos mecanismos de corrosão listados por Fontana (1987), por meio deste mecanismo, alguns materiais apresentam uma grande aceleração do processo de deterioração por corrosão quando submetidos à situações de aplicação simultânea de tensões mecânicas e exposição a ambientes corrosivos.

A combinação de ambientes corrosivos com esforços mecânicos é situação recorrente para componentes aeronáuticos, por isso, o estudo da corrosão sob tensão para materiais para uso na indústria aeronáutica é de suma importância ((ZHANG *et al.*, 2018).

Este trabalho se inicia com revisão bibliográfica sobre a liga Ti-6Al-4V e suas particularidades de fabricação e de aplicação, sobre as diferentes formas de corrosão, em destaque a corrosão sob tensão e, mais especificamente, a corrosão sob tensão da liga Ti-6Al-4V, tudo isso no Capítulo 2. O Capítulo 3 apresenta os materiais e os métodos de ensaio utilizados neste trabalho. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nos procedimentos experimentais e discussões pertinentes sobre eles. Finalmente, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões do autor acerca do que foi discutido no capítulo anterior.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo investigar as transformações microestruturais envolvidas no envelhecimento duplex da liga Ti-6Al-4V e a influência destas transformações na sua resistência à corrosão sob tensão.

Para isso, foram realizados ensaios de corrosão sob tensão segunda a norma ASTM G129-00/2006, a fim de, ao se avaliar os tempos de fratura de corpos de prova de material não processado, material tratado com tratamento térmico convencional (envelhecimento simples), e material com tratamento térmico de envelhecimento duplex, se entenda a influência das diferentes operações de envelhecimento na susceptibilidade a corrosão sob tensão do material.

Adicionalmente ao ensaio de corrosão sob tensão, para melhor avaliação da influência dos tratamentos térmicos e para a observação qualitativa dos mecanismos de degradação por corrosão sob tensão, foram realizadas avaliações micrográficas e de dureza.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio: Aplicações e características

Um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre, o titânio é obtido a partir de dois diferentes minérios (rutilo e ilmenita). O metal obtido apresenta alta resistência mecânica e alta resistência a corrosão, posicionando-se como um dos materiais mais atraentes para utilização em componentes mecânicos.

3.1.1 Principais características físicas e mecânicas

O elemento químico denominado titânio é um metal de transição de número atômico 22, descoberto em 1791 pelo inglês Willian Gregor (PEIXOTO, 2006). O titânio possui 25 isótopos, com massa atômica variando de 39 a 63 (MEIERFRANKENFELD *et al.*, 2011). O metal é produzido, principalmente a partir dos minérios Rutilo (TiO_2) e Ilmenita ($FeTiO_3$). É o nono elemento químico mais abundante na crosta terrestre.

Entre suas características mais interessantes para aplicações em engenharia pode-se listar (DONACHIE, 1988):

- Seu peso específico é de aproximadamente 60% o do aço.
- Possui alta relação resistência/peso.
- O módulo de elasticidade do Titânio é de cerca de 55% o do aço.
- Possui resistência à corrosão superior à do aço inoxidável em ambientes específicos, incluindo o corpo humano.
- A maioria dos processos de fabricação podem ser aplicados com sucesso para fabricação de peças a partir de ligas de titânio. O titânio pode ser forjado, fundido, é susceptível a processos de conformação em geral, pode ser trabalhado por metalurgia do pó, aceita operações de soldagem e possui razoável usinabilidade.
- As principais ligas de titânio são comercializadas em forma de lingotes, tarugos, barras, chapas, tiras e arames.

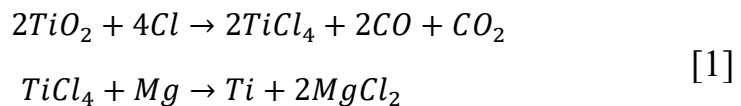
Devido a estas características, o titânio é largamente utilizado em aplicações biomédicas (ROACH *et al.*, 2005; KASSAB, 2009), marítimas e aeroespaciais (CAROU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

3.1.2 A descoberta do titânio

Após a descoberta do titânio a partir da ilmenita pelo inglês William Gregor (batizado por ele de menaquita, em homenagem à região de onde o minério foi extraído), o alemão Martin Heinrich Klaproth obteve titânio a partir do rutilo, em 1795 e, sem saber que se tratava do mesmo metal obtido por Gregor, batizou-o titânio (comparando a resistência do material à força dos titãs da mitologia grega). (PEIXOTO, 2006).

Ainda segundo Peixoto (2006), o metal só foi obtido de forma pura e por um processo industrialmente viável em 1946, quando o $TiCl_4$ foi reduzido com magnésio metálico por William Justin Kroll, no método que ficou conhecido por Processo Kroll, e que é bastante empregado ainda hoje em dia.

O processo Kroll consiste em fornecer cloro e carbono ao óxido de titânio e, após, reduzir o tetracloreto de titânio pela adição de magnésio, tais reações são apresentadas na Equação 1 (GAO *et al.*, 2018).



3.2 Obtenção do titânio

3.2.1 O processo de obtenção

A Obtenção de uma peça de titânio, como ocorre com qualquer outra peça metálica, depende de uma sequência de processos desde a extração do minério até a fabricação da peça com dimensões e acabamento específicos. Para as ligas de titânio, estes processos são agrupados em 4 etapas principais (PEDERSON, 2002):

- A redução do minério até uma forma metálica porosa, denominada esponja.
- A fusão da esponja (misturada ou não com elementos de liga) para a produção de lingotes.
- Processamento primário dos lingotes para obtenção de matéria-prima em formatos diversos (tarugos, chapas e tiras).

- Processos finais de fabricação, que conferem aos produtos da etapa anterior características dimensionais e de acabamento, tornando-os úteis em determinada aplicação.

A Figura 3.1 apresenta a rota de obtenção do titânio metálico (esponja), a partir do minério, bem como as reações de redução (Processo Kroll).

As principais etapas deste processo são: 1) A adição de carbono e cloro ao minério bruto (TiO_2) para obtenção do tetracloreto de titânio (TiCl_4). 2) A redução magnesiotérmica do tetracloreto de titânio purificado, para obtenção da forma esponjosa do titânio metálico. 3) A eletrólise do cloreto de magnésio obtido na etapa (2), para utilização do gás Cl_2 no processo (1) e do magnésio no processo (2). (ZHENG *et al.*, 2007).

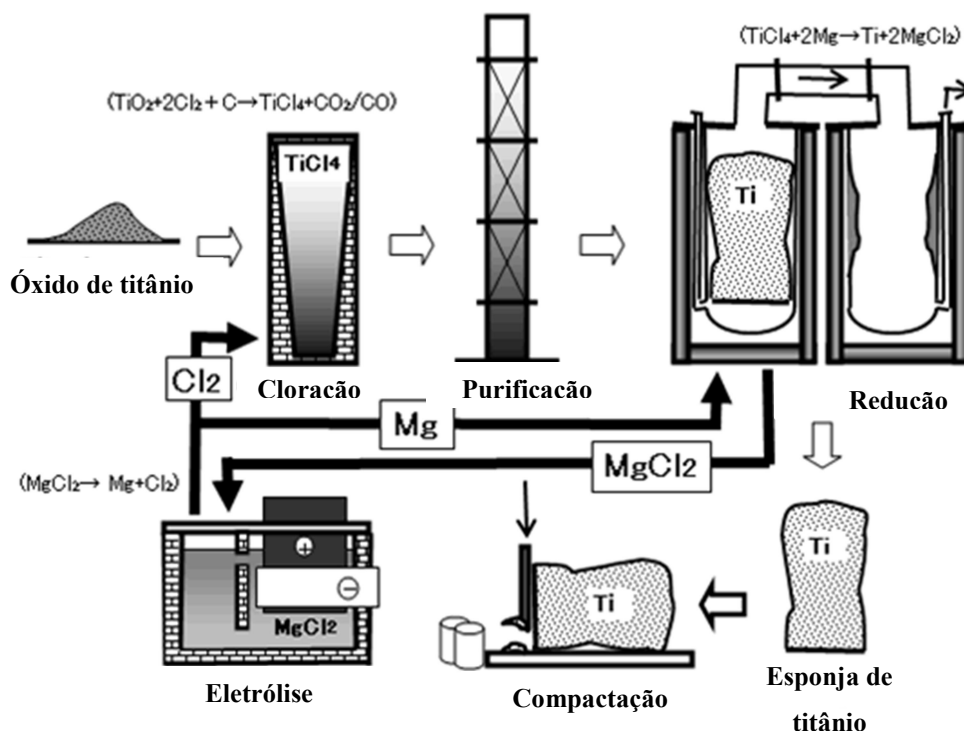


Figura 3.1 Redução do óxido de titânio e obtenção da forma esponjosa metálica

Fonte: TITANIUM EXPOSED (2009).

Depois de obtida a esponja, esta é feita em pó por ação mecânica. Então, o pó é prensado em cilindros de diferentes diâmetros, que são utilizados como eletrodos consumíveis em um processo de fabricação de lingotes por arco elétrico em câmara de vácuo (Figura 3.2).

Para a obtenção de lingotes constituídos de ligas de titânio, adicionam-se os elementos na proporção desejada, junto à esponja, na constituição do eletrodo. Para melhor homogeneidade de composição no lingote, o material deve ser fundido e solidificado ao menos duas vezes, ou seja, é utilizado um eletrodo de esponja de titânio e de elementos de

liga, esse eletrodo é fundido e dá origem a outro eletrodo, este sim é utilizado para a produção do lingote. (DONACHIE, 1988).

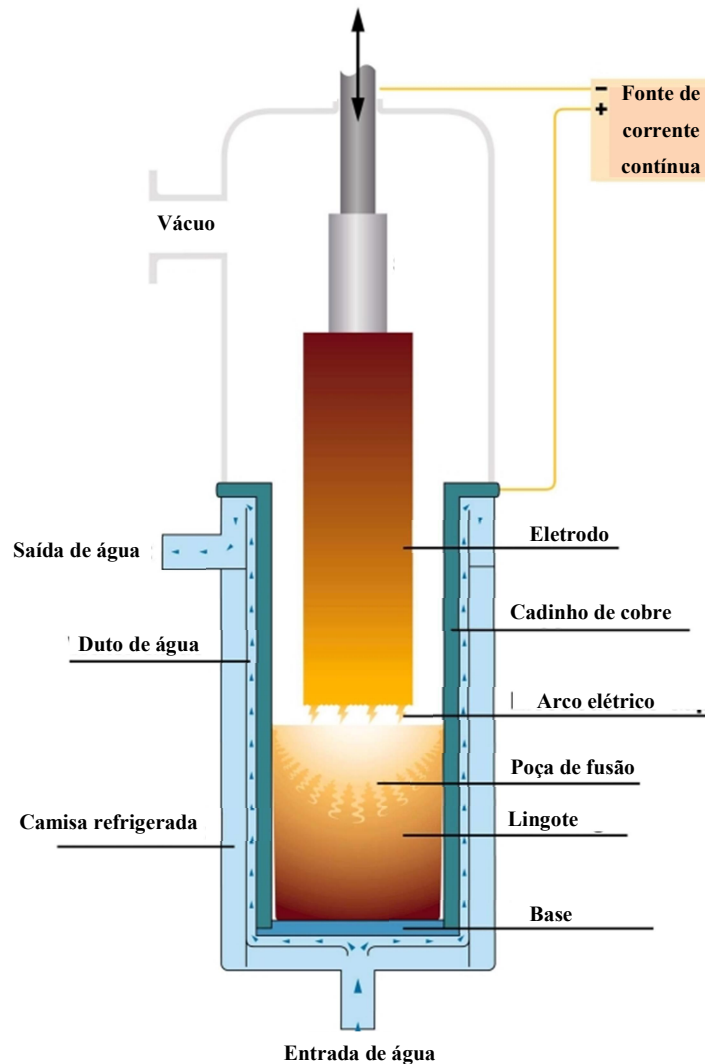


Figura 3.2- Lingotamento por arco elétrico em câmara de vácuo

Fonte: INRESLLC (2020)

A Figura 3.3 ilustra a rota de fabricação, partindo da forma esponjosa, dos principais produtos comerciais de titânio que são utilizados pela indústria.

Após a produção do lingote, este usualmente passa por um processo de forjamento a quente. O forjamento a quente nesta etapa é importante para anular defeitos internos advindos do processo de lingotamento. Após esta etapa de forjamento, o material vai para processos secundários de laminação, extrusão ou forjamento.

Além da esponja obtida no processo de redução do minério (óxido de titânio), a sucata de processos de fabricação também pode ser refundida para obtenção de novos lingotes. Os

materiais que podem ser utilizados são cavacos de usinagem, retalhos de processos de corte, aparas de processos de rebarbação e qualquer outro “pedaço” de material que possua a mesma composição do lingote a ser fabricado e que esteja em estado de devida limpeza.

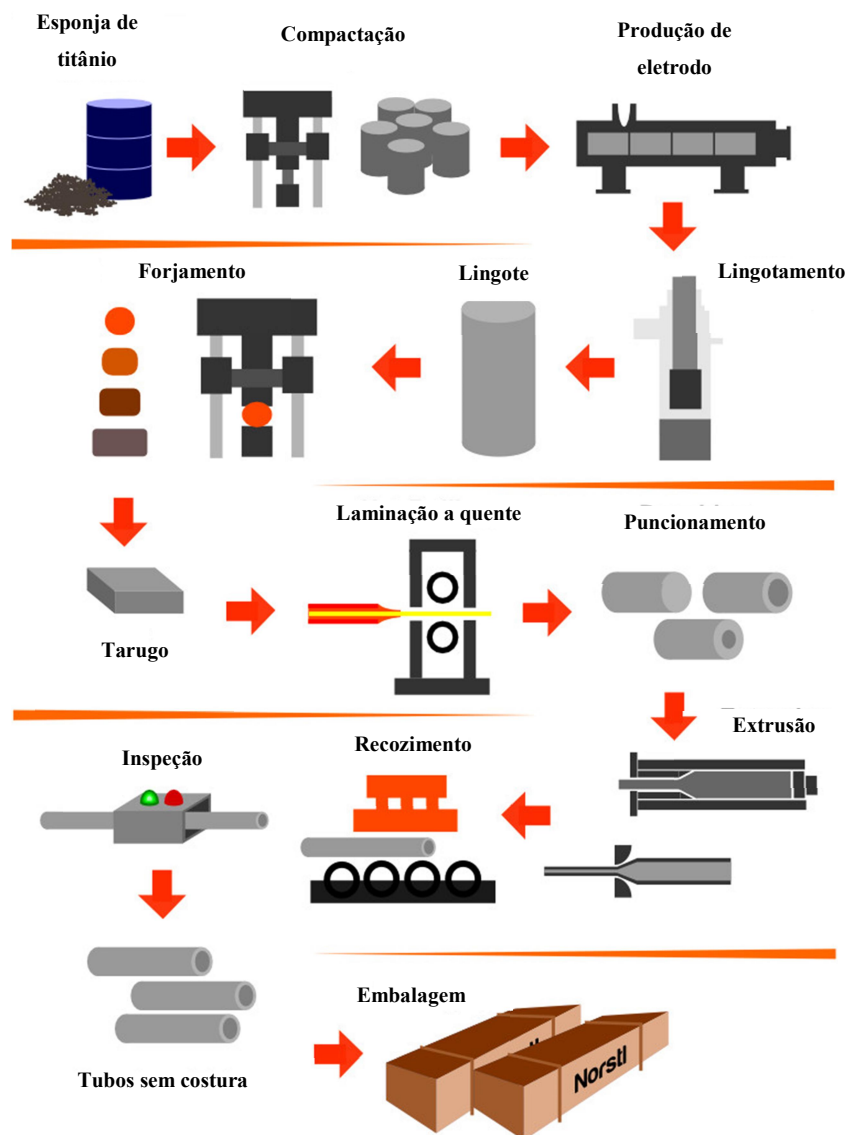


Figura 3.3- Fabricação de produtos semiacabados de titânio

Fonte: NORTH STEEL (2020)

A reciclagem de resíduos de titânio na produção de novos lingotes utiliza da mesma técnica de fusão do processamento primário (arco voltaico em vácuo), para este procedimento, a sucata é prensada junto com pó de titânio obtido da forma esponjosa para a constituição dos eletrodos (DONACHIE, 1988).

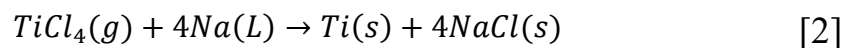
3.2.2 Outras formas de obtenção

Apesar de suas excelentes características físicas e químicas, e apesar de ser um dos minérios mais abundantes na natureza, a utilização em massa de ligas de titânio esbarra nas dificuldades e no alto custo de produção pelo processo Kroll.

Segundo Zheng (2007), após a redução magnesiotérmica do $TiCl_4$ no processo Kroll, perde-se muito tempo retirando o $MgCl_2$ e aguardando o reator onde é feita a redução esfriar para alcançar a esponja de titânio, os maiores e mais modernos reatores são capazes de produzir apenas 10 toneladas por semana de esponja de titânio. Além disso, muita energia é consumida para desencadear as reações químicas, a contaminação por ferro pelo contato com as paredes do reator é inevitável e existe risco ambiental pela necessidade de uso do gás Cl_2 .

Novos processos de redução do óxido de titânio estão sendo desenvolvidos, com o objetivo de produzir titânio em maiores quantidades, com menor custo e de forma mais rápida e eficiente. Entre os principais novos processos em desenvolvimento, destacam-se o processo Armstrong, a redução magnesiotérmica com H_2 , o processo SOM, A redução calciotérmica e o processo FFC (DOLGANOV *et al.*, 2020).

O processo Armstrong consiste em injetar o tetracloreto de titânio gasoso em sódio líquido, obtendo-se titânio metálico em reação representada pela Equação 2 (Araci, 2015).



O processo de redução magnesiotérmica com H_2 consiste em realizar a redução magnesiotérmica em atmosfera de gás hidrogênio, em oposição ao gás argônio comumente utilizado (ZHANG *et al.*, 2016).

O processo SOM, do inglês *Solid-Oxide-Membrane*, é um processo de eletrólise que utiliza uma membrana inerte de oxigênio e zircônio. Uma grande vantagem desse processo é que os subprodutos obtidos são gás oxigênio e água (PAL *et al.*, 2001).

O processo de redução calciotérmica e o processo FFC envolvem a substituição do $MgCl_2$ utilizado no processo Kroll por $CaCl_2$. A principal vantagem destes processos é o menor consumo de energia necessário para realizar a redução (ONO & SUZUKI, 2002; CHEN *et al.*, 2000).

3.3 Tipos de ligas de titânio

As diferentes ligas de titânio são classificadas de acordo com a microestrutura resultante da adição de elementos de liga. Para se entender tal classificação, é necessário

conhecimento de alguns princípios microestruturais e as possíveis estruturas cristalinas em ligas de titânio.

3.3.1 Princípios microestruturais

O titânio puro apresenta transformação alotrópica, deixando de apresentar microestrutura hexagonal compacta (HC) e adquirindo microestrutura cúbica de corpo centrado (CCC) quando a temperatura ultrapassa 882 °C (PEDERSON, 2002).

Quando assume forma hexagonal compacta, a microestrutura é denominada Fase Alpha (α), quando apresenta forma cúbica de corpo centrado, a microestrutura é denominada fase Beta (β).

A adição de elementos de liga ao titânio, como ocorre com os demais metais alotrópicos, cria uma faixa de transformação gradual entre as fases α e β , ou seja, com a presença de elementos de liga, não existe uma única temperatura de transformação (como ocorre para o Ti puro) mas sim uma temperatura inicial de transformação e uma temperatura final de transformação, em temperaturas intermediárias a estas, observa-se a presença simultânea de grãos α e grãos β , como é representado na

Figura 3.4. A inscrição “Ms” no diagrama de fases da

Figura 3.4 representa a temperatura de início de transformação martensítica.

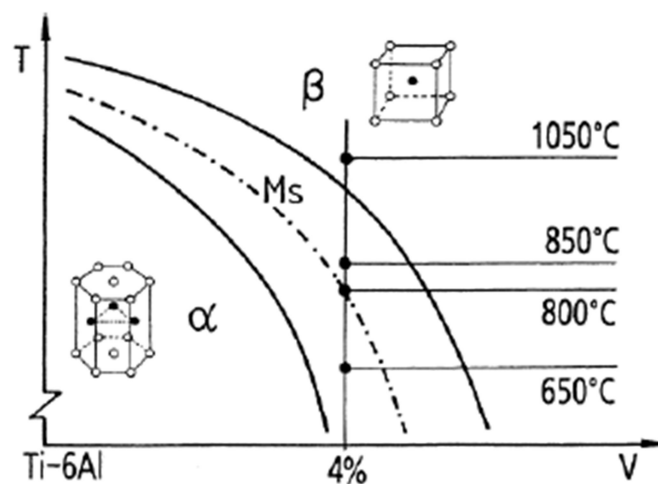


Figura 3.4- Diagrama de fases Ti-6Al x V

Fonte: Ducato, 2013

As principais características mecânicas de cada uma das fases, segundo Donachie (1988) são apresentadas na Tabela 1- Características mecânicas das fases α e β .

Tabela 1- Características mecânicas das fases α e β

α	β
Maior resistência à corrosão	Maior densidade
Melhor soldabilidade	Termicamente tratável
Alta resistência à Fluência	Mais endurecível por conformação

A adição de diferentes elementos de liga ao titânio gera diferentes alterações mecânicas e microestruturais à liga, alguns elementos de liga agem como estabilizadores da fase α , aumentando a temperatura de transição e inibindo a formação de β metaestável a temperatura ambiente após tratamento térmico, outros, agem como estabilizadores da fase β , diminuindo a temperatura de transição e possibilitando a manutenção de grãos β metaestáveis à temperatura ambiente.

Segundo Pederson (2002), os metais de transição e os metais nobres são comumente estabilizadores da fase β , enquanto os demais metais comumente estabilizam a fase α .

3.3.2 Algumas fases secundárias

Além das fases principais (α e β), são conhecidas outras microestruturas menos representativas que podem ser encontradas em ligas de titânio. Estas estruturas são a fase α_2 e a fase ω .

A fase α_2 (Ti_3Al) resulta de um processo de partição de solutos em ligas que contenham alumínio. Durante tratamentos térmicos a altas temperaturas (como o de solubilização e o de envelhecimento), se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta (na solubilização), ou se a temperatura do envelhecimento for próxima de $550^\circ C$, ocorre a partição de elementos de liga em grãos α , formando regiões enriquecidas em alumínio e, conseqüentemente, a precipitação da fase α_2 (Ti_3Al) (POPOVA *et al.*, 2015).

A presença da fase α_2 em ligas de titânio causa perda de propriedades mecânicas, sensíveis principalmente em aplicações aeroespaciais, como aumento da susceptibilidade a fadiga e diminuição da resistência à corrosão sob tensão, isto ocorre por conta de um efeito de concentração de tensões em torno de precipitados α_2 (RADECKA *et al.*, 2016).

A fase ω é uma deformação da estrutura α obtida por transformação martensítica por deformação plástica ou tratamento térmico. Possui microestrutura hexagonal, e módulos de elasticidade e rigidez superiores aos das fases α e β , este aumento do módulo de elasticidade é indesejado para aplicações biomédicas (TANE *et al.*, 2013). A fase ω aparece em forma de finas elipses confinadas no interior de grãos α , grande quantidade de fase ω causa fragilização (ILLARIONOV *et al.*, 2010).

3.4 A liga Ti-6Al-4V

3.4.1 Propriedades mecânicas e microestruturais

A liga Ti-6Al-4V, também conhecida por Ti-64, é a liga de titânio com maior utilização no mundo, introduzida no mercado em 1954, cerca de 50% do titânio produzido no mundo é utilizado na forma desta liga (TANAKA *et al.*, 2013).

O Ti-6Al-4V é uma liga $\alpha+\beta$ com aproximadamente 6% em massa de alumínio (estabilizador da fase α) e 4% em massa de vanádio (estabilizador da fase β). A temperatura de transição para a fase β é de aproximadamente 990°C (TIMETAL®,2000). Em seu estado recozido, apresenta microestrutura formada por cerca de 90% de grãos α globulares e 10% de grãos β retidos.

Segundo Pederson (2002), outras possíveis microestruturas para esta liga, a depender dos processos térmicos e mecânicos a que ela estiver sido submetida, são: α aliotomorfa nos contornos de grão; α Globular; β Metaestável; Widmanstätten (estrutura lamelar mais grossa); Basketweave (estrutura lamelar mais fina); Martensita (α' e α''); além das estruturas Bimodal (α globular circundada por estruturas lamelares) e Bi-lamelar (Colônias de lamelas circundadas por estruturas lamelares ainda mais finas).

As estruturas Widmanstätten, Basketweave e Martensíticas são estruturas lamelares formadas por meio de resfriamento rápido da fase β . Elas apresentam a fase α em forma de lamelas sobre uma matriz de β retida, por isso, os grãos lamelares são também chamados de β primários. As estruturas Basketweave apresentam lamelas mais finas que as Widmanstätten e

são obtidas com maiores razões de resfriamento. As estruturas martensíticas derivam de taxas de resfriamento ainda maiores (têmpera) e por isso apresentam estruturas lamelares ainda mais finas.

As Figura 3.5 e Figura 3.6 apresentam características químicas e físicas da liga Ti-6Al-4V (TIMETAL®, 2000).

Composição Química

	Timetal 6-4 ASTM Grau 5 Mil t-9047		Timetal 6-4 ELI ASTM Grau 23 AMS 4981		Timetal 6-4 1 Ru ASTM Grau 29	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Alumínio	5,5	6,75	5,5	6,5	5,5	6,5
Vanádio	3,5	4,5	3,5	4,5	3,5	4,5
Nitrogênio	-	0,05	-	0,03	-	0,03
Carbono	-	0,08	-	0,08	-	0,08
Oxigênio	-	0,20	-	0,13	-	0,13
Ferro	-	0,40	-	0,25	-	0,25
Hidrogênio	-	0,015	-	0,0125	-	0,015
Elementos Residuais	-	0,4	-	0,4	-	0,4

Figura 3.5 Composição química da liga Ti-6Al-4V e variações

Propriedades Físicas		
Propriedade	Temperatura (°C)	Valor (SI)
Densidade	22	4,42 (g/cm ³)
Temperatura Crítica (Fase β)	996 (+/- 14)	-
Ponto de Fusão	1650-1660	-
Condutividade térmica	20	6,6 (W/M*K)
Calor Específico	20	0,580 (J/g*K)
Resistividade	0	1,68 (μΩ*m)
Permeabilidade magnética	-	1,00005 a 20 oersteds
Coefficiente de expansão térmica	0-100	9,0* 10 ⁶ (1/mm*°C)
Coefficiente de Elasticidade	20	107-122 (GPa)
Módulo de Cisalhamento	20	41-45 (GPa)
Coefficiente de Poisson	20	0,31

Figura 3.6 Propriedades físicas da liga Ti-6Al-4V

3.4.2 Aplicabilidade nos diversos processos de fabricação

3.4.2.1 Forjamento

Operações de forjamento são realizadas com duas finalidades distintas no processo de produção de componentes em ligas de titânio e, mais especificamente, de Ti-6Al-4V.

A primeira delas ocorre logo após o lingotamento, os lingotes produzidos no processo de fundição por arco elétrico são conformados em tarugos ou placas por processo de forjamento em matriz aberta ou por laminação a quente. Estes processos de conformação são importantes, pois conferem ao lingote características mecânicas e microestruturais necessárias para processos posteriores, como a confecção de barras, tubos, chapas e arames. A temperatura de trabalho para estas operações pode ser superior ou inferior a temperatura de

transição α - β , dependendo das características mecânicas desejadas e da redução necessária nesta etapa (DONACHIE, 1988). Temperaturas acima da temperatura de transição são utilizadas para maior refinamento dos grãos (nestas temperaturas ocorre recristalização) enquanto temperaturas inferiores são utilizadas para grandes reduções em área (fase α admite mais conformação).

O processo de forjamento também é utilizado na produção de peças semiacabadas, um exemplo importante é o forjamento em matriz fechada para a produção de pás de turbinas aeronáuticas (LUO *et al.*, 2019). O forjamento é utilizado para esta finalidade por aliar pequena perda de material se comparado à usinagem (o que é muito interessante pelo alto custo do material) à facilidade em produzir peças de geometria relativamente complexa. Outro fator determinante para escolha do processo de forjamento é a excelente resistência mecânica adquirida pelo Ti-6Al-4V quando conformado sob parâmetros específicos.

Uma grande dificuldade nesta operação é controlar a variação microestrutural que ocorre na superfície dos forjados devido ao atrito com as paredes das matrizes. O atrito pode gerar uma configuração de fases inadequada na superfície do material, levando a perdas de resistência ao atrito, à corrosão e à fluência (LUO *et al.*, 2019).

3.4.2.2 Laminação

A laminação é comumente utilizada no processamento de Ti-6Al-4V para a fabricação de chapas, tiras e barras de perfis variados, produtos estes que se tornam matéria prima para processos posteriores.

Da mesma forma que nos processos de forjamento, há que se cuidar para que o atrito entre o material e o laminador não altere microestruturalmente a superfície de forma indesejada, causando piora das propriedades mecânicas. Além disso, as ligas de titânio são facilmente texturizáveis quando conformadas na zona α + β (SALEM *et al.*, 2008). A texturização ocorre pela deformação dos grãos α no sentido da laminação, o material texturizado apresenta perda de resistência mecânica. Através da laminação com parâmetros específicos, pode-se gerar um refinamento dos grãos superficiais, aumentando a resistência à fadiga e à corrosão (YU *et al.*, 2018).

3.4.2.3 Extrusão

A extrusão pode fornecer alterações microestruturais semelhantes as apresentadas no forjamento e na laminação, porém, o controle das propriedades mecânicas finais do extrudado

é mais difícil que para os demais processos de conformação, portanto este é menos utilizado (DONACHIE, 1988).

Uma solução apontada por Zherebtsov *et al.*(2008) para a fabricação de perfis extrudados de Ti-6Al-4V é a utilização de extrusão hidrostática (tarugo é forçado contra a matriz por ação de um líquido pressurizado), seus estudos apontam uma boa regularidade e bom controle das características mecânicas de peças extrudadas por ação hidrostática, fato que se deve à uniformidade de tensões aplicadas ao tarugo e ao menor atrito suportado por esse processo.

3.4.2.4 Estampagem

A aplicação cada vez maior de ligas de titânio (principalmente Ti-6Al-4V) em equipamentos aeroespaciais, marítimos e de produção de petróleo demanda a criação de processos de produção em larga escala, com alta repetibilidade e confiabilidade. Os processos de estampagem apresentam tais características e são boas opções para a produção em larga escala de produtos acabados a partir de chapas e tiras. A estampagem de Ti-6Al-4V pode ocorrer em diferentes faixas de temperatura: Estampagem a temperatura ambiente, estampagem a quente (Acima de 750°C) e estampagem superplástica (Acima de 890°C) (SIRVIN *et al.*, 2019).

Existe pouca informação na literatura sobre a influência de parâmetros como lubrificação, pressão, material da ferramenta, rugosidade e temperatura iniciais da chapa nas propriedades finais da peça conformada. Liu *et al.* (2020) apresenta a influência de cada um destes parâmetros na variação da temperatura da peça durante a conformação.

3.4.2.5 Metalurgia do pó

A fabricação de produtos de titânio e suas ligas por metalurgia do pó representa uma alternativa viável pela possibilidade de atender os conceitos *net-shape* e *near-net-shape* (WANG *et al.*, 2010). Como o custo da matéria prima é bastante alto e é comum a demanda por peças de geometria complexa, rotas de fabricação que envolvam o mínimo de operações de usinagem tendem a diminuir o custo de fabricação.

Ainda segundo Wang *et al.* (2010), peças produzidas por metalurgia do pó podem resultar em características mecânicas iguais ou superiores às observadas em peças fundidas. Existem duas maneiras diferentes de produzir ligas de titânio por metalurgia do pó: Mistura de pós elementares e Mistura de pós pré-ligados.

Na mistura de pós elementares, são adicionados pós de diferentes metais em um moinho de alta energia, nas mesmas proporções desejadas para a liga, em um processo chamado *mechanical alloying* os pós elementares são moídos e depois prensados e sinterizados, resultando em um “*bulk*” da liga desejada. Neste processo, é possível criar diferentes ligas com praticamente qualquer composição, porém, pela disponibilidade de informações acerca das características mecânicas de ligas já existentes, esse processo é raramente utilizado para a produção de novas ligas (DONACHIE, 1988). Froes *et al.* (2004) indica que o processo de produção de ligas de titânio através de misturas de pós elementares resulta em produtos com características mecânicas pioradas, uma vez que sempre haverá porosidade. A busca por processos que resultem em densidade relativa mínima de 98% é essencial para a viabilização deste processo de fabricação para produtos que demandem alta resistência mecânica e, principalmente, resistência a fadiga (IVASISHIN *et al.*, 2002).

A produção de ligas de titânio por metalurgia do pó com o processo de mistura de pós pré-ligados resulta em produtos com baixíssima porosidade e propriedades mecânicas muito parecidas com as observadas para ligas fundidas, porém, o custo de fabricação por este processo é mais elevado do que pela mistura de pós elementares (devido ao custo de produção dos pós pré-ligados), por isso, o desenvolvimento de processos de mistura de pós elementares que resultem em alta densidade relativa final é muito promissor para o futuro da produção de ligas de titânio por metalurgia do pó (WANG *et al.*, 2010).

A produção de pó metálico de titânio para aplicação em fabricação por metalurgia do pó pode ser realizada por meio de 7 métodos principais, que diferem entre si pelo tamanho e pureza das partículas de pó produzidas em cada um deles (MCCRACKEN *et al.*, 2010).

O primeiro deles consiste em refinar o material esponjoso obtido na obtenção do titânio a partir de seu óxido (processo kroll). Em uma das etapas da redução do titânio a partir de seu óxido, obtém-se um material esponjoso que pode ser facilmente feito em pó por ação mecânica. Este processo resulta em partículas com diâmetro entre 180 μm e 850 μm .

O processo hidrogenação-desidrogenação é utilizado para a produção de pós metálicos a partir de materiais dúcteis, assim como o titânio. Este processo consiste em fragilizar o material pela adição de hidrogênio, a fase α forma o hidreto TiH_2 (fase δ) pelo aquecimento a 350 °C em atmosfera rica em hidrogênio. Então o material endurecido é feito em pó por ação mecânica e atinge diâmetros entre 45 μm e 300 μm .

Os processos de produção de pó por atomização, atomização a gás e por eletrodo de plasma rotativo consistem em fundir a extremidade de um eletrodo utilizando plasma de hélio ou argônio. Após, as gotículas de metal fundido se solidificam em queda livre (atomização), por ação de um gás (atomização a gás) ou durante movimento centrífugo (eletrodo de plasma rotativo). Estes processos geram partículas de pó extremamente puras e com morfologia praticamente esférica. Os diâmetros obtidos variam entre 25 μ m e 250 μ m.

Existem outros processos de obtenção de pó que não partem da rota tradicional de produção de titânio, elas utilizam como matéria prima carbetos, óxidos e sais que possuam titânio em sua composição e o pó é produzido via eletrólise ou redução metalotérmica. Entre estes processos se destacam o Processo Armstrong e o Processo Cambridge.

3.4.2.6 Fundição

A fabricação de peças fundidas em titânio se mostra desejável por este processo atender o conceito *near-net-shape* e pela possibilidade de produzir, de forma relativamente barata, peças de geometria complexa com bom controle dimensional. Porém, devido à alta reatividade do titânio em altas temperaturas este processo não é muito utilizado em ambiente industrial.

Segundo Nastac *et al.* (2006) a maior parte das peças de titânio produzidas por fundição utiliza moldes obtidos pela técnica de cera perdida, intencionando melhor qualidade superficial dos produtos, a realização de prensagem isostática a quente é quase obrigatória para redução de porosidade em produtos fundidos. O processo de fundição muitas vezes esbarra na dificuldade de fazer o titânio líquido preencher toda a cavidade do molde (DONACHIE, 1988) e no aparecimento de poros superficiais que precisam ser reparados com solda, tornando o processo mais dispendioso e gerando alterações locais de propriedades mecânicas devido ao processo de soldagem (NASTAC *et al.*, 2006).

3.4.2.7 Soldagem

Titânio comercialmente puro, Ligas α e ligas $\alpha+\beta$ com baixo teor da fase β possuem boa soldabilidade com os principais processos de soldagem. Os processos mais utilizados são o processo MIG e o processo TIG, nesses processos são utilizados metais de adição de titânio puro ou de composição igual à do metal-base. Ligas com alto teor da fase β possuem soldabilidade restrita por apresentar tendência a fragilização por super envelhecimento (DONACHIE, 1988).

As ligas $\alpha+\beta$ são comumente soldadas com o metal-base em estado recozido, sendo os tratamentos de solubilização e envelhecimento realizados após soldagem. Isto ocorre porque o processo de soldagem pode super envelhecer a zona termicamente afetada, causando fragilização local e perda de resistência mecânica (AHMED *et al.*, 2012).

3.4.2.8 Usinagem

Embora realizar operações de usinagem não seja economicamente recomendável devido ao custo da matéria prima, a complexidade da geometria de boa parte dos componentes fabricados com ligas de titânio exige a adoção de tais processos para atingir as tolerâncias dimensionais e de rugosidade.

Segundo Machado (1990), a fase beta é grande inimiga da usinabilidade das ligas de titânio, enquanto as ligas $\alpha+\beta$ (como a liga Ti-6Al-4V) são mais difíceis de usinar que titânio comercialmente puro e ligas α , as ligas com predominância da fase β apresentam ainda mais dificuldades. Tais dificuldades na usinagem de ligas de titânio são consequência das seguintes propriedades:

- A alta resistência do titânio em altas temperaturas, em oposição a deformação plástica necessária para a formação do cavaco.
- O titânio pode reagir em temperaturas mais altas com grande parte dos materiais utilizados na fabricação de ferramentas.
- Ligas de titânio não são boas condutoras de calor, com a má dissipação de calor para a peça, cerca de 80% da energia liberada em forma de calor pelo processo de usinagem fica concentrada na ferramenta.
- O módulo de elasticidade das ligas de titânio é, em geral, mais baixo do que o do aço, por exemplo. Assim sendo, as ligas de titânio tendem a deformar elasticamente com a força do contato com a ferramenta, exigindo alta força de usinagem e um robusto sistema de suporte da peça durante a usinagem.
- O titânio é bastante endurecível mecanicamente, não causa aresta postiça de corte e o cavaco quebra em pequenos pedaços durante a usinagem, isto causa grande pressão na aresta de corte, gerando rápido desgaste da ferramenta.

Alta qualidade no acabamento superficial é imprescindível para produtos de titânio que serão utilizados em aplicações susceptíveis a falha por fadiga. A rugosidade pode alterar

fortemente a resistência à fadiga de ligas de titânio, isto torna a usinagem de acabamento desta liga ainda mais complicada.

Anurag *et al.* (2018) indica que apesar da evolução dos materiais utilizados nas ferramentas de usinagem, pouco avanço ocorreu em relação a vida útil de ferramentas na usinagem de titânio. Ferramentas para usinagem de titânio devem ter baixa reatividade, serem resistentes em altas temperaturas, suportarem grande esforço de corte e serem boas condutoras de calor. As ferramentas que melhor atendem estes requisitos são as ferramentas de metal duro (carbeto de tungstênio em matriz de cobalto), com ou sem revestimento cerâmico.

3.5 Tratamentos térmicos em ligas de titânio

Como em grande parte dos metais não ferrosos, os tratamentos térmicos aplicados para ganho de propriedades mecânicas em ligas de titânio, e mais especificamente na liga Ti-6Al-4V, são os tratamentos de solubilização e envelhecimento.

O tratamento de solubilização consiste em aquecimento até temperatura próxima ou superior à temperatura de transição para a fase β , seguida de resfriamento rápido até a temperatura ambiente, com ou sem etapas isotérmicas durante o resfriamento. Segundo Pederson (2002), o tratamento de solubilização na liga Ti-6Al-4V resulta na transformação da fase β obtida em altas temperaturas em estruturas lamelares (os chamados grãos β primários). A dimensão das lamelas α sobre a matriz β depende da taxa de resfriamento, de acordo com a Figura 3.7.

As duas diferentes estruturas martensíticas (hexagonal e ortorrômbica) ocorrem devido a diferentes taxas de resfriamento, mas principalmente devido a diferentes temperaturas de solubilização. Em temperaturas inferiores à temperatura de transição para a fase β , ocorre um enriquecimento da porção β com vanádio, esta diferente composição da fase β causa transformação para estrutura ortorrômbica durante a têmpera. Em temperaturas próximas da temperatura de transição para a fase β , bem como em temperaturas superiores a esta, como a porção β representará quase a totalidade do material, não haverá enriquecimento de vanádio, fazendo com que a estrutura martensítica se mantenha hexagonal após têmpera.

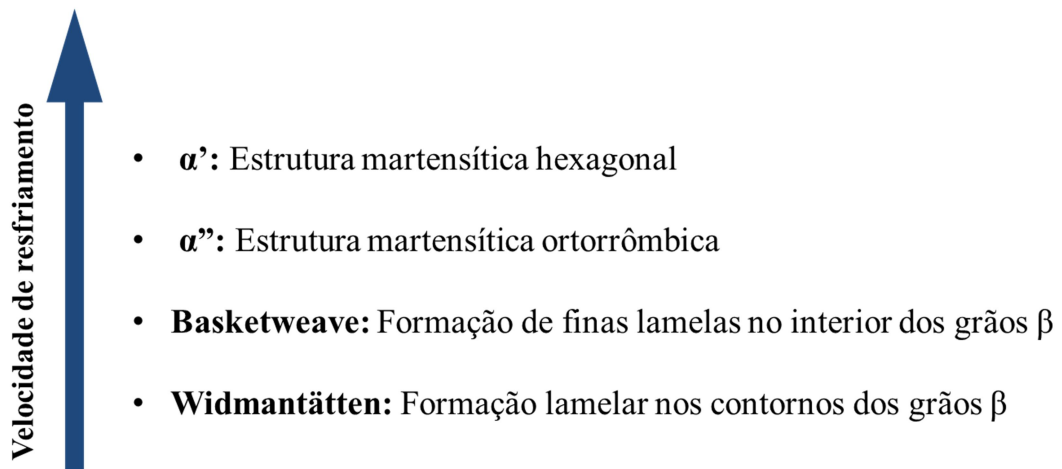


Figura 3.7 Influência da taxa de resfriamento nas microestruturas resultantes após solubilização

Fonte: Autor

O tratamento de envelhecimento é efetuado posteriormente ao tratamento de solubilização, o objetivo do envelhecimento é decompor as estruturas martensíticas formadas na solubilização e causar a precipitação de pequenos grãos α , o que aumenta consideravelmente a resistência mecânica (PEDERSON, 2002).

Existem diferentes faixas de tempo e temperatura para a realização do envelhecimento, a literatura apresenta tratamentos com temperaturas variando entre 400°C e 700°C, e com tempos entre 1 e 4 horas (MASETE *et al.*, 2015; ZENG & BIELER, 2005). Existem também estudos sobre tratamentos mais rápidos de envelhecimento, com tempos de forno inferiores a 1 minuto (TANAKA *et al.*, 2013).

Uma variação que vem sendo desenvolvida no processo de envelhecimento de ligas de titânio após solubilização é o envelhecimento duplex (REN *et al.*, 2018), este tratamento consiste na realização do envelhecimento em duas etapas distintas de aquecimento, ou seja, o material é aquecido a determinada temperatura dentro da zona $\alpha + \beta$, resfriado ao forno ou ao ar, sendo então reaquecido à temperatura superior ou inferior à temperatura da primeira etapa de envelhecimento, mais uma vez é submetido à resfriamento ao ar ou ao forno (SANTOSH *et al.*, 2014).

Aplicado principalmente em ligas $\alpha + \beta$ com alta concentração de fase β , o envelhecimento duplex objetiva uma decomposição mais homogênea da estrutura martensítica resultante da solubilização. O envelhecimento duplex pode resultar em maior dureza e maior

resistência mecânica devido à boa estabilidade resultante nos contornos de grão (DU *et al.*,2019), e à ausência de zonas livres de precipitados (PFZ's) (SHMIDT *et al.*, 2011).

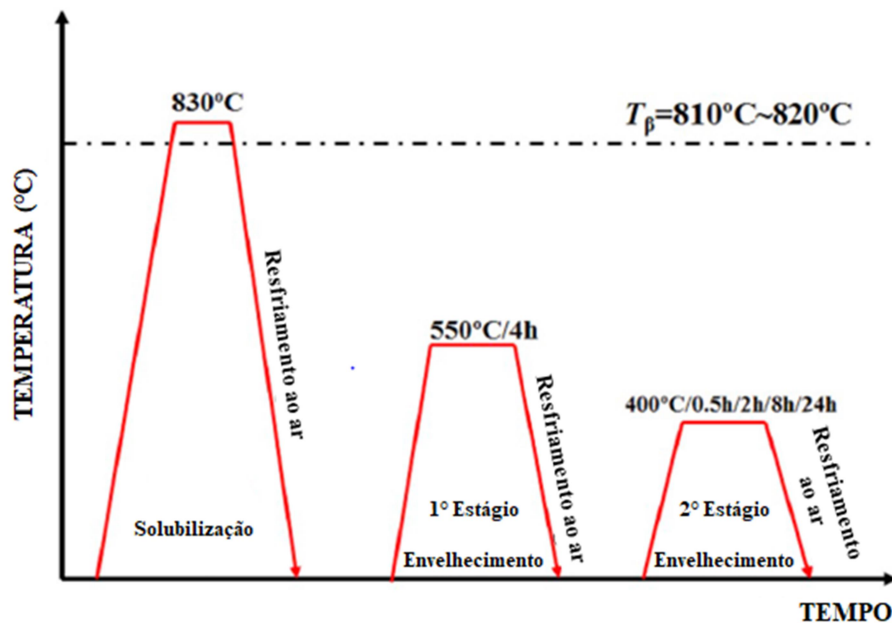


Figura 3.8 Solubilização e Envelhecimento Duplex

Fonte: DU *et al* (2014) (Adaptado)

Segundo Du *et al.* (2019), a segunda etapa de envelhecimento pode ser realizada em temperatura superior (LHDA – *Low-High Duplex Aging*) ou inferior (HLDA – *High-Low Duplex Aging*) à primeira. A Figura 3.8 apresenta diagrama esquemático das operações de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento duplex. A figura indica resfriamento à ar após a solubilização, este procedimento é pouco recomendado devido à baixa condutividade térmica do titânio e da necessidade de resfriamento rápido para a precipitação de estrutura martensítica (grãos β primários).

3.6 Necessidade de estudo sobre corrosão

Segundo Fontana (1987), corrosão é definida como a deterioração ou destruição de um material por meio da interação com o ambiente onde este está inserido. A corrosão, por definição, pode estar relacionada à deterioração de materiais metálicos e não metálicos, muito embora o foco dos estudos em corrosão sempre foi voltado para materiais metálicos.

Um relatório apresentado pelo instituto NACE® International apontou que os processos de corrosão causaram, ao redor do mundo, de maneira direta, um custo de 2,5 trilhões de dólares no ano de 2016, o que representa 3,4% do PIB mundial naquele ano. Ainda

segundo este relatório, sistemas adequados de controle de corrosão gerariam economia entre 15% e 35% nos dispêndios causados pela corrosão, além da redução de problemas ambientais e de segurança que corriqueiramente são gerados pela deterioração de materiais através de processos de corrosão (NACE, 2016).

Para a criação de tais sistemas de controle, é imprescindível o conhecimento das respostas de determinado material em determinados meios corrosivos, este conhecimento passa pelo estudo dos diferentes meios de corrosão e pela testagem de materiais em situação de corrosão.

3.7 Tipos de corrosão

Em seu livro sobre engenharia de corrosão, Fontana (1987) aponta oito tipos diferentes de corrosão. O entendimento das condições e formas de apresentação de cada um destes tipos é crucial para uma boa avaliação de resultados de um ensaio de corrosão. A seguir são apresentadas estes tipos de corrosão, bem como os detalhes pertinentes a cada um deles.

3.7.1 Corrosão uniforme

É a forma de corrosão mais comum e consiste em ataque uniforme de toda a superfície do material, muito comum em metais de baixa resistência a corrosão quando submetidos a intempéries, um exemplo é a oxidação de aço quando em ambiente úmido (ferrugem).

A corrosão uniforme possui comportamento previsível, é fácil estimar a vida útil de componentes em determinados ambientes utilizando ensaios simples como, por exemplo, avaliação de percentual de massa perdida. Por isso, este tipo de corrosão não costuma causar falhas catastróficas não previstas em projetos de engenharia.

Os métodos mais eficientes para proteção contra este tipo de corrosão são a pintura ou outro tipo de recobrimento, a adição de elementos inibidores ou a utilização de proteção catódica (metal de sacrifício).

3.7.2 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica, também chamada de corrosão metal-metal é um fenômeno de intensificação da corrosão de um metal em meio corrosivo, quando este se encontra em contato direto com outro metal menos susceptível à corrosão naquele ambiente.

A taxa de corrosão em determinada superfície é proporcional à disponibilidade de elétrons na superfície metálica. Quando ocorre associação de metais com diferentes valências,

acontece uma diferença de potencial elétrico entre os metais, originando um fluxo de elétrons do metal catódico para o metal anódico, favorecendo a degradação do metal anódico por corrosão. Tal efeito de intensificação da corrosão tem gravidade e intensidade proporcionais à diferença de valências entre os metais.

A existência de corrosão galvânica pode ser constatada pelo agravamento da deterioração em regiões da superfície próxima ao contato entre os metais.

Para supressão da corrosão galvânica, algumas medidas podem ser tomadas:

- Evitar a combinação entre metais que possuam grande diferença de potencial elétrico.
- Evitar projetos que combinem um metal catódico com área de superfície de contato muito superior à área de superfície de contato do metal anódico.
- Inserir materiais isolantes entre metais dissimilares.
- Adicionar inibidores ao corrosivo.
- Adicionar um terceiro metal, que seja anódico aos dois metais originais, para que este atue como metal de sacrifício.

3.7.3 Corrosão por frestas

A corrosão por frestas é um tipo de corrosão que deve ser absolutamente considerado no projeto de componentes mecânicos, mesmo que a princípio o projeto contemple um material passivo (livre de corrosão) para o determinado ambiente.

Este tipo de corrosão ocorre em frestas, fendas, pequenas ranhuras, juntas e outras geometrias que causem, localmente, uma estagnação de fluido corrosivo. Devido a esta condição de estagnação, não há circulação de fluido no interior da fresta, ocasionando um acúmulo local de íons metálicos. Devido a este acúmulo, íons cloreto, que são pequenos o suficiente para adentrar a fresta, migram para o interior desta para se combinar com os íons metálicos, a grande concentração de cloretos causa quebra da película passiva no local e a condição de estagnação impede que oxigênio adentre a fresta para que ocorra a repassivação, desta forma, a deterioração torna-se bastante acentuada no interior da fresta.

O processo de corrosão no interior de frestas é autocatalítico, uma vez que o processo localmente acentuado de corrosão causa migração de elétrons para as superfícies internas da fresta, tornado esta região anódica às demais.

A substituição de juntas rebidadas ou aparafusadas por juntas soldadas, a preferência por projetos que não contemplem fendas ou cantos de difícil lavagem e a remoção frequente de acúmulos metálicos em frestas são opções viáveis no combate à corrosão por frestas.

3.7.4 Corrosão por *pitting*

Uma das formas mais estudadas de corrosão, a corrosão por *pitting* ataca materiais que possuem alta resistência a corrosão em seu ambiente de serviço, sendo a corrosão por *pitting* considerada uma situação intermediária entre a susceptibilidade à corrosão e a resistência total. Este tipo de corrosão tem por características uma perda de massa muito pequena, difícil detecção devido ao tamanho microscópico dos *pitts* e pouca repetibilidade na taxa de corrosão. Estas características acarretam em difícil predição de vida útil por meio de testes laboratoriais, levando a falhas repentinas e inesperadas.

Um *pitt* consiste em um furo de diâmetro muito pequeno, que penetra rapidamente o interior dos materiais (aumenta sua profundidade) através de um processo de polarização galvânica e autocatálise. O processo se inicia aleatoriamente, com uma momentânea concentração superior de cloretos (Ânions) do fluido corrosivo em um ponto da superfície metálica. Essa grande quantidade de cloretos concentrados em um ponto causa quebra pontual da camada passiva, iniciando o “furo” na superfície. Após o surgimento deste furo (*Pitt*), uma parcela do fluido corrosivo fica estagnada no interior do *Pitt*, causando impossibilidade de reposição da camada passiva naquele ponto (oxigênio não consegue penetrar no *Pitt*) e autocatálise pelo fluxo de elétrons da superfície interna do *Pitt* para as superfícies externas (mesmo processo de deterioração progressiva observado na corrosão por frestas).

Para prevenção da corrosão por *pitting* são utilizados os mesmos procedimentos apresentados na seção anterior para a prevenção da corrosão por frestas.

3.7.5 Corrosão intergranular

Corrosão intergranular é o nome que se dá ao efeito de deterioração mais rápida da região de contornos de grão em superfícies metálicas. Este fenômeno ocorre pela maior energia livre presente nos contornos de grão (menor estabilidade). Os efeitos da corrosão intergranular são mais evidentes em situações em que ocorra concentração de impurezas no contorno de grão ou alteração de composição da liga metálica nas regiões próximas aos contornos de grão.

O exemplo mais comum de corrosão intergranular está na deterioração de juntas soldadas de aço inoxidável austenítico. Após soldagem, em temperatura entre 500°C e 870°C, ocorre a formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão da zona termicamente afetada, a combinação do cromo com o carbono causa empobrecimento de cromo na região próxima aos contornos de grão, diminuindo ali a resistência a corrosão por perda de capacidade de passivação (cromo não fica disponível para formação de Cr_2O_3) e, conseqüentemente, aumentando a taxa de corrosão.

Duralumínios e ligas de zinco também são susceptíveis à deterioração por corrosão sob tensão.

A prevenção para este tipo de corrosão varia bastante caso a caso. Para o exemplo da soldagem de inox austenítico, são utilizados os seguintes procedimentos:

- Tratamento de solubilização para eliminar a presença de carboneto de cromo.
- Adição de elementos com maior afinidade ao carbono que o cromo: Nióbio, Titânio ou Tântalo.
- Utilização de eletrodos com baixo teor de carbono.

3.7.6 Corrosão seletiva

Denomina-se corrosão seletiva a deterioração, em determinado ambiente corrosivo, de uma das fases de determinada liga preferencialmente às demais. Exemplos comuns são o empobrecimento de zinco no latão (Cu-Zn) e a “grafitização” de ferros fundidos cinzentos.

Quando submetido à ambientes com relativo potencial corrosivo, o latão torna-se visivelmente avermelhado, indicando enriquecimento relativo de cobre, em decorrência de perda de zinco por processos de corrosão seletiva. Este empobrecimento de zinco leva a perda de propriedades mecânicas, ocasionando falhas inesperadas. A corrosão seletiva no latão pode ser evitada por proteção catódica, seleção de um latão mais rico em cobre ou que possua estanho em sua composição, uma vez que este interrompe o processo de deterioração do zinco.

Dutos subterrâneos de ferro fundido cinzento podem apresentar, ao longo do tempo, o surgimento de uma superfície escura e rugosa, que se desprende com facilidade. Este fenômeno, algumas vezes denominado grafitização, decorre da corrosão seletiva da matriz ferrítica do material na superfície do duto em contato com o solo. Este fenômeno é bastante incidente, mesmo em ambientes de pouco potencial corrosivo, uma vez que existe grande

diferença de potencial elétrico entre o ferro e grafita. A perda de resistência mecânica devido à remoção do ferro da superfície dos dutos pode causar falha em dutos submetidos a esforços mecânicos leves. Este fenômeno não em incide em ferro fundido branco (não possui grafita livre) ou em ferros fundidos maleáveis e nodulares (não possuem uma rede grafitica cobrindo toda a superfície).

3.7.7 Corrosão-erosão

Corrosão-Erosão é o nome dado à deterioração de superfícies metálicas pela combinação de potencial corrosivo com o efeito mecânico do escoamento de um fluido na superfície do metal. Exemplo clássico deste tipo de corrosão é a cavitação em rotores de bombas centrífugas. Como há remoção da camada passiva, este tipo de corrosão pode atacar qualquer metal.

O mecanismo deste tipo de corrosão consiste na remoção da camada passiva por ação mecânica do atrito entre o fluido em escoamento e a superfície metálica em regiões onde o atrito é particularmente alto (pontos de estagnação, de alteração de sentido de escoamento ou de constante turbulência). O impedimento pontual de formação de camada passiva em uma região da superfície metálica leva a alta deterioração daquela região.

Regiões atacadas por corrosão-erosão apresentam padrões direcionais de deterioração: Ranhuras, ondas, furos arredondados ou vales.

A prevenção deste tipo de corrosão se dá pela adoção de materiais com maior resistência a abrasão, preferência por projeto de sistemas com escoamento não turbulento, recobrimento da superfície metálica com material resistente à abrasão e proteção catódica.

3.7.8 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno que ocorre por ação combinada de uma carga aplicada, cíclica, residual ou térmica e do contato da superfície do material com ambiente que possua potencial corrosivo.

Para surgimento e propagação de trincas por CST, a resultante das tensões na região da trinca deve ser de tração, o tempo para fratura pode diminuir consideravelmente com o aumento da tensão. Na maioria dos casos, existe uma tensão mínima que resulta em CST, esta tensão pode variar entre 10% e 70% do limite de escoamento do material.

São variáveis que afetam a susceptibilidade a corrosão sob tensão de determinado material:

- A composição do material submetido à tensão, bem como sua microestrutura.
- A composição e a concentração da solução que atua como meio corrosivo.
- A magnitude da tensão aplicada.
- A temperatura de trabalho.

Nem toda combinação metal-corrosivo pode levar a corrosão sob tensão. Não existe um padrão para se determinar a susceptibilidade de determinado material em um ambiente específico, ou para se determinar o tempo para a fratura em determinado nível de tensão, tampouco existe um padrão para se determinar a tensão mínima que levaria um material a se degradar por CST. Por isso, testes laboratoriais para determinação das respostas do material com a alteração de cada uma das variáveis que influenciam na CST são necessários para o completo entendimento da susceptibilidade deste material.

Falhas ocasionadas por corrosão sob tensão são perigosas e catastróficas. Diferentes estruturas são afetadas por este tipo de corrosão (desde pontes (MAES *et al.*, 2001) até sistemas aeroespaciais (WANHILL *et al.*, 2011). As trincas de corrosão sob tensão são extremamente finas (invisíveis a olho nú), podem se propagar com tensões bem abaixo do limite de escoamento do material e protegem catodicamente o restante da superfície (ocorre fluxo de elétrons da superfície da trinca para as superfícies externas do material). Tudo isto torna a detecção da ocorrência de CST em equipamentos em serviço bastante difícil.

As trincas de CST podem se propagar de maneira intergranular ou transgranular e podem apresentar entroncamentos ou não. Estas trincas se formam na superfície do metal e propagam perpendicularmente ao esforço de tração. Após a falha, a fratura apresenta aspecto frágil (liso) na porção do material onde se propagou a trinca de CST. Devido à diminuição da seção transversal (e conseqüente aumento da tensão) pela propagação da trinca, a falha final ocorre por ação exclusivamente mecânica, apresentando aspecto dúctil (rugoso). Assim sendo, uma característica de fraturas causadas por CST está no aspecto frágil próximo à superfície e aspecto dúctil no interior.

Em relação a aspectos metalúrgicos, a microestrutura de um material metálico pode influenciar significativamente sua susceptibilidade à CST. São fatores de influência a

orientação preferencial dos grãos, a composição e a distribuição de precipitados e a presença ou ausência de fases metaestáveis.

O mecanismo de surgimento e propagação de trincas por CST consiste na nucleação de trincas a partir de *Pitts*, defeitos superficiais pré existentes ou quebras pontuais na camada passiva devido à deformação elástica. Estas trincas tornam-se concentradoras de tensão, ao mesmo tempo que geram estagnação de solutos em seu interior e tornam-se anódicas em relação ao restante da superfície. Por isso ocorre a deterioração facilitada no interior da trinca, e esta se propaga de forma relativamente rápida, levando à falha.

Priest *et al.* (1955, apud FONTANA, 1987) comprovou o efeito conjunto de ação mecânica e corrosiva por meio de proteção catódica intermitente em peças metálicas submetidas a tensões de tração em meio corrosivo. Em seu estudo, observou-se a interrupção da propagação de trincas em estágio avançado após aplicação de proteção catódica.

A principal forma de prevenção da CST é por meio da adição de inibidores no meio corrosivo. Pequenas alterações na composição de meios corrosivos já se mostraram suficientes para inibir a CST (AZOM, 2013).

3.8 Métodos de ensaio de corrosão sob tensão.

Como visto, a susceptibilidade a corrosão sob tensão de um material em determinado ambiente, bem como a influência das variáveis condicionantes em casos práticos não seguem padrões pré estabelecidos, portanto para a determinação da influência do meio corrosivo, da carga e da temperatura na vida útil de determinado material, é importante a realização de ensaios que reproduzam com boa precisão as condições de serviço do respectivo material.

Para a universalização dos procedimentos de teste, diversas entidades normativas estabelecem padrões de testagem, entre estas entidades destacam-se a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e a ISO (*International Standard Organization*) (Gentil, 2003).

De uma maneira geral, a testagem de corpos de prova quanto à corrosão sob tensão consiste na aplicação de tensão de tração em corpo de prova imerso em ambiente corrosivo específico, com temperatura e pressão controladas (Antunes, 2010).

Os objetivos de tais testes são, segundo Fernandes (2010):

- Determinação de tempo para fratura em condição específica.

- Determinação da possibilidade de ocorrência de trincas por CST em uma determinada combinação material-ambiente.
- Determinação da concentração mínima do corrosivo capaz de levar à CST.
- Tensão mínima capaz de gerar CST.
- Temperatura mínima para ocorrência de CST.

Diferentes métodos de ensaio apresentam variações no tamanho e forma dos corpos de prova e na natureza da aplicação da tensão. O importante, e o que é comum nos diferentes métodos de ensaio, é que a tensão de tração à qual se submete o corpo de prova deve ser conhecida com boa exatidão. Os principais métodos de ensaio de corrosão sob tensão podem ser classificados em dois grupos: Os ensaios de corrosão sob tensão com carga constante (CLT – *Constant Load Test*) e os ensaios de corrosão sob tensão com taxa lenta de deformação (SSRT – *Slow Strain Rate Test*) (Fontana, 1987).

3.9 Corrosão sob tensão na liga Ti-6Al-4V

É notório o bom desempenho das diversas ligas de titânio em ambientes de grande potencial corrosivo, porém, alguns ambientes específicos são capazes de causar impacto corrosivo, conforme é apresentado a seguir.

3.9.1 Formas de corrosão em ligas de titânio

Titânio e suas ligas estão entre os metais de aplicação em engenharia com maior resistência a corrosão. O titânio é extremamente reativo e, em contato com oxigênio, forma uma fina camada de óxido de titânio (TiO_2), que possui boa resistência mecânica e permanece fortemente aderida à superfície. A presença desta camada de TiO_2 protege o restante do material do ambiente externo, atenuando o processo corrosivo e tornando o titânio extremamente resistente à corrosão na grande maioria das aplicações (MYERS *et al.*, 1984).

Apesar de mostrar-se imune a corrosão na maioria dos casos, as ligas de titânio podem ser degradadas, sob condições específicas, através de corrosão uniforme, corrosão por pitting, corrosão por frestas, corrosão-erosão e corrosão sob tensão (PRANDO *et al.*, 2017).

A Tabela 2 apresenta fluidos corrosivos que são capazes de deteriorar ligas de titânio por meio de cada tipo de corrosão.

A Figura 3.9 ilustra algumas formas de corrosão as quais próteses dentárias de titânio estão susceptíveis.

Alguns procedimentos são feitos para aumento da resistência a corrosão de ligas de titânio, como a adição de paládio (BROSSIA *et al.*, 2003), níquel (LIU *et al.*, 2007) ou molibdênio (POSEY *et al.* 1967) e tratamentos indutores de oxidação para espessamento da camada passiva (ASHRAFIZADEH *et al.*, 2009).

Tabela 2 Meios corrosivos causadores dos possíveis tipos de corrosão em ligas de titânio

tipo de corrosão	Meio corrosivo
Corrosão uniforme	Ácido fluorídrico, sulfúrico, clorídrico ou fosfórico; ácido nítrico em altas temperaturas.
Corrosão por fresta	Cloretos em altas temperaturas
Corrosão por pitting	Cloretos
Corrosão sob tensão	N_2O_4 , halogenetos aquosos, metanol, RFNA, mercúrio e cádmio

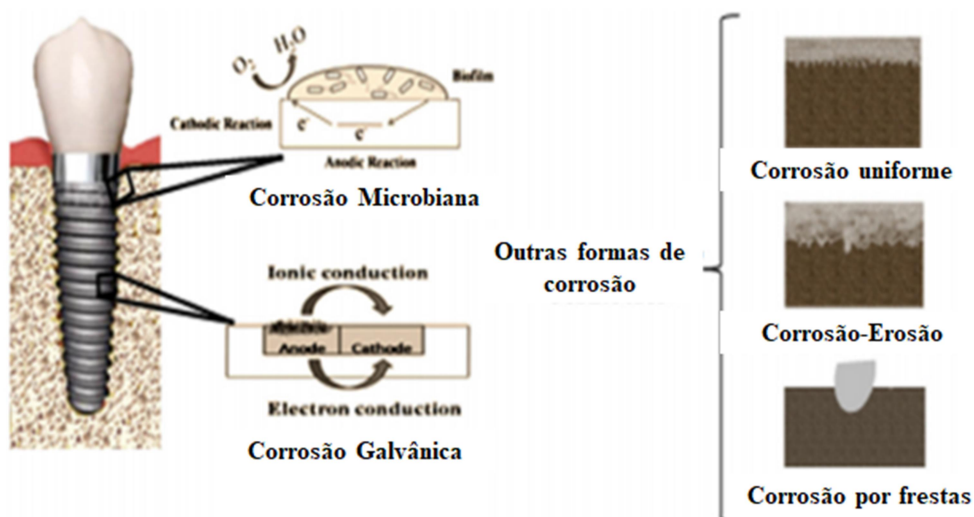


Figura 3.9 Possíveis formas de corrosão em próteses dentárias de titânio

Fonte: Revathi *et al.* (2017)

3.9.2 Corrosão sob tensão em ligas de titânio

Segundo Beck (1967), a primeira discussão sobre corrosão sob tensão em ligas de titânio envolveu o descobrimento de falhas com tensões abaixo da tensão de escoamento em titânio comercialmente puro exposto a RFNA, e foi publicada por Kiefer *et al.* (1953).

Após este estudo, passou-se a associar a já conhecida “fratura em sal quente” em pás de turbinas a um fenômeno de corrosão sob tensão.

O desenvolvimento de meios de transporte supersônicos na década de 1960 resultou em diversos estudos sobre o tema. Brown (1965) foi o primeiro a relatar CST de uma liga de titânio em meio aquoso à temperatura ambiente (observou o efeito para Ti-8Al-1Mo-1V) em água do mar. Nesta época, o mecanismo de nucleação e propagação de trincas por CST não era conhecido, e as falhas observadas em laboratório levaram ao desenvolvimento de novas ligas (BECK, 1967).

3.9.3 Corrosão sob tensão de Ti-6Al-4V em metanol

Durante o desenvolvimento do projeto Apollo pela NASA, ainda na década de 1960, observaram-se falhas catastróficas em pressões relativamente baixas durante ensaios de tanques de propelentes para foguetes, quando estes estavam sendo ensaiados carregados de metanol. O material utilizado para a fabricação de tais tanques era a liga Ti-6Al-4V, devido à sua baixa relação peso/resistência, boa resistência em temperaturas elevadas, boa aceitabilidade a processos de fabricação e elevada resistência à corrosão. Após a observação destas falhas, a própria NASA iniciou estudos para determinar as condições e os mecanismos de falha por corrosão sob tensão desta liga, os resultados obtidos são publicados por Johnston et al. (1967):

- O metanol se apresenta como o mais forte causador de CST em Ti-6Al-4V em temperatura ambiente.
- Os testes de tensão constante com corpos de prova entalhados apresentaram tempos de falha muito menores.
- O tempo para a falha se mostrou altamente dependente do nível de tensões, tensões próximas à tensão de escoamento levaram à falha em tempos bastante curtos.
- A adição de água ao metanol se mostrou como uma forma eficiente de evitar a propagação de trincas de CST, demonstrando o alto poder inibidor da água na CST do Ti-6Al-4V.
- A proteção catódica também se mostrou eficiente ao prolongar os tempos de falha.

A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de CST com carga constante obtidos por Johnston et al. (1967)

Tabela 3 Resultados de ensaio de CST com carga constante em Ti-6Al-4V

Número de CP's	Entalhe	Carga (Mpa)	Fluido de teste	Tempo para falha (min)	Observações
1	Não	965	Metanol	>300	-
2	Não	965	Metanol	63	Envelhecimento ao ar adicional por 4 horas em 1000°C
4	Sim	827	Metanol	31	-
5	Sim	827	Etilenoclicol/Água	>3183	Sem falha
4	Sim	827	Cromato de sódio/Água	>2880	Sem falha
2	Sim	827	Metanol	44	Envelhecimento ao ar adicional por 30 minutos em 1000°C
1	Sim	896	Metanol	20	-
5	Sim	965	Metanol	19	-
8	Sim	965	Etilenoclicol/Água	>3588	Sem falha
1	Sim	965	Alcool Isopropílico	>3042	Sem falha

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Na avaliação do efeito do tratamento térmico na susceptibilidade a corrosão sob tensão da liga Ti-6Al-4V em metanol à temperatura ambiente, foram realizados testes de corrosão sob tensão com carga constante (CLT) em corpos de prova entalhados submetidos a envelhecimento simples e duplex, bem como em corpos de prova sem tratamento térmico (em estado recozido) a título de comparação. A confecção dos corpos de prova se deu por operações de eletroerosão a fio e de fresamento convencional, os entalhes foram fabricados por brochadeira específica para entalhes em corpos de prova. A análise dos corpos de prova com e sem tratamento térmico foi realizada por microscopia ótica e eletrônica de varredura além de ensaio de dureza.

4.1.1 Material submetido a teste de CST

O ensaio de corrosão sob tensão foi realizado para averiguar a susceptibilidade a CST da liga Ti-6Al-4V, que é a principal e a mais utilizada liga de titânio, correspondendo a 50% da produção mundial (TANAKA *et al.*, 2013). Como o próprio nome sugere, os principais elementos de liga presente são o alumínio (6% em peso) e o vanádio (4% em peso).

4.1.2 Solução de ataque

Para o ensaio de corrosão foi utilizado metanol (CH_3OH) com teor de água inferior a 0,1%. A Tabela 4 apresenta as características físico-químicas do metanol segundo o fornecedor.

Tabela 4 Características Físico-Químicas da solução de ataque

Característica	Resultado	Especificação		Método
		Min	Max	
Teor de água (%)	0,032	-	0,1	ASTM E 1064
Acidez (ácido acético) (%)	0,0012	-	0,003	ASTM D 1613
Ferro (PPM)	<0,10	-	0,10	ASTM F 394
Etanol (%)	<0,001	-	0,005	IMPCA 001-11
Teor de enxofre (mg/Kg)	<0,5	-	0,50	ASTM D 5453
Faixa de destilação a 760mm.hg (°C)	0,3	-	1,0	ASTM D 1078
Densidade a 20°C	0,7925	0,7910	0,7930	ASTM D 4052
Pureza (%)	99,96	99,85	-	IMPCA 001-11
Teor de cloretos (mg/Kg)	<0,5	-	0,50	IMPCA 002-98
Aparência	Límpido	-	-	IMPCA 003-98

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação de corpos de prova

A princípio, o Ti-6Al-4V disponível para o trabalho consistia em uma chapa laminada de $\frac{1}{4}$ de polegada de espessura (6,35 mm). Por meio de usinagem por eletroerosão a fio, realizada no Laboratório Nacional de Astrofísica (LNA), a chapa foi cortada com o perfil dos corpos de prova conforme projeto indicado na Figura 4.1. Após este processo os corpos de prova possuíam o perfil da peça final, porém sua espessura ainda era de $\frac{1}{4}$ de polegada.

Obtido o perfil dos corpos de prova, estes foram submetidos à operação de usinagem de faceamento em fresadora convencional a fim de reduzir a espessura para 3mm, esta operação é ilustrada na Figura 4.2.

Por fim, os corpos de prova foram submetidos à operação de usinagem de furação, com o objetivo de produzir os furos de 8mm pelos quais os corpos de prova são fixados no equipamento de ensaio de corrosão sob tensão com carga constante. Esta operação é ilustrada

na Figura 4.3. As operações de faceamento e furação foram realizadas em equipamentos convencionais de usinagem na oficina mecânica da UNIFEI.

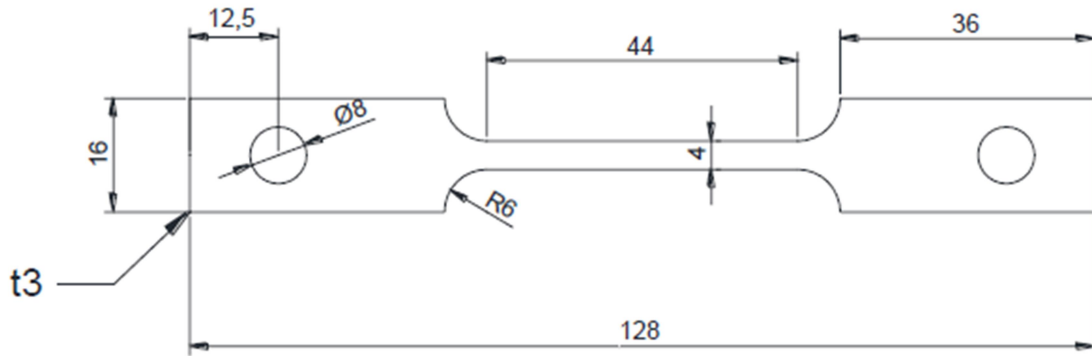


Figura 4.1 Dimensões finais dos corpos de prova para CST com carga constante

Fonte: Autor



Figura 4.2 Fresamento dos corpos de prova

Fonte: Autor



Figura 4.3 Operação de Furação

Fonte: Autor

A última operação de usinagem utilizada na produção dos corpos de prova foi uma operação de brochamento. O objetivo desta operação foi produzir entalhes nos dois lados da região central do corpo de prova (alma), os entalhes foram realizados na direção da largura, com profundidade de 0,75mm. O ensaio de corrosão sob tensão em corpos de prova entalhados é previsto em norma (ASTM G49-85) para situações em que se faz necessária a redução da área de seção transversal do corpo de prova devido à capacidade de carga insuficiente no mecanismo de ensaio ou para fins de agilidade nos ensaios em materiais altamente resistentes a corrosão.

Os entalhes foram efetuados, segundo orientações normativas, com perfil triangular e 0,75mm de profundidade (1/4 da espessura). A brochadeira utilizada para realização dos entalhes é apresentada na Figura 4.4



Figura 4.4 Brochadeira utilizada para operação de entalhe

Fonte: Autor

4.2.2 Tratamentos térmicos nos corpos de prova

Após as operações de usinagem, os corpos de prova foram submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento simples (ES) e envelhecimento duplex (ED). Também foram

reservados corpos de prova sem tratamento algum, para efeito de controle. Estes últimos foram denominados corpos de prova em estado como recebido (CR).

O primeiro passo no tratamento térmico foi a realização do tratamento de solubilização, a fim de estabilizar fase martensítica à temperatura ambiente. O tratamento de solubilização foi realizado em forno Jung Figura 4.5, sem atmosfera controlada. A temperatura adotada foi de 900°C e o tempo de forno de 8 minutos, seguido de resfriamento em água com agitação moderada.



Figura 4.5 Forno Jung utilizado no tratamento de solubilização

Fonte: Autor

Após o tratamento de solubilização, os corpos de prova foram encaminhados para os respectivos tratamentos de envelhecimento. Para realização do envelhecimento, utilizou-se um forno Nabertherm integrado à um sistema de controle de atmosfera Figura 4.6, As amostras submetidas à ES foram aquecidas até 600°C em atmosfera de argônio e mantidas assim durante 1 hora, com posterior resfriamento ao forno. As amostras ED foram submetidas, além de primeira etapa de envelhecimento semelhante à aplicada nas amostras de

ES, uma segunda etapa, com aquecimento até 450 °C em atmosfera de argônio sendo assim mantidas durante 1 hora, com posterior resfriamento ao forno.



Figura 4.6 Forno Nabertherm com atmosfera controlada utilizado nos tratamentos de envelhecimento

Fonte: Autor

A Tabela 5 apresenta as identificações dos corpos de prova utilizados, bem como o tratamento térmico aplicado a cada um deles.

Tabela 5 Identificação de corpos de prova e tratamentos térmicos

CP's	Tratamento Térmico	Especificação	
		Solubilização	Envelhecimento
1, 2 e 3	Envelhecimento Simples	900°C/8 min - Resf. em água	600°C/1h - Resf. ao forno
4, 5 e 6	Envelhecimento duplex	900°C/8 min - Resf. em água	600°C/1h + 450°C/1h - Resf. ao forno
7, 8 e 9	-	-	-

4.2.3 Ensaio de corrosão sob tensão com carga constante

Os ensaios de corrosão sob tensão foram realizados em ambiente laboratorial do instituto de engenharia mecânica da UNIFEI. O dispositivo utilizado foi construído na oficina

mecânica da UNIFEI com a finalidade de realização de ensaios de corrosão sob tensão com carga constante (Fernandes, 2010).

4.2.3.1 Dispositivo de ensaio

O equipamento utilizado para o ensaio de corrosão sob tensão consiste em um dispositivo que possibilita a tração de um corpo de prova a partir de um braço de alavanca (**Figura 4.7**) acionado por pesos livres, que conferem boa confiabilidade e repetibilidade de cargas. Os corpos de prova são acoplados em garras próprias (Figura 4.8), no interior da cuba onde é depositado o material corrosivo. A cuba é revestida com teflon, material inerte às reações de oxidação características da corrosão em metais. O controle e a aquisição de dados do experimento foram feitos utilizando-se uma célula de carga (Figura 4.9) acoplada à um mostrador digital que permitiu a conferência da carga aplicada, e à um cronômetro digital com interrupção automática quando a tensão de tração é extinta (rompimento dos corpos de prova).

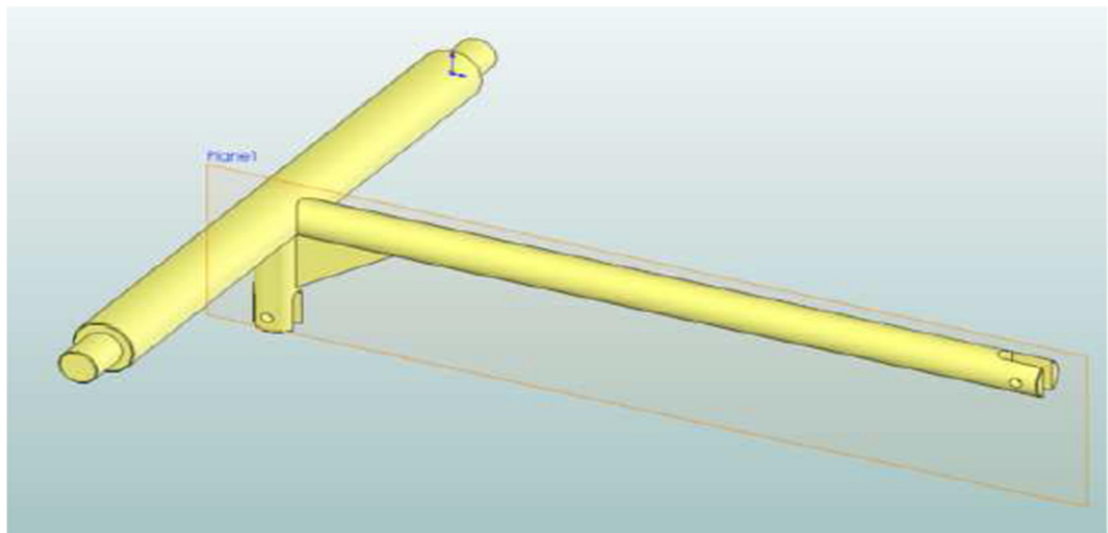


Figura 4.7 Braço de alavanca para aplicação de carga

Fonte: FERNANDES (2010)

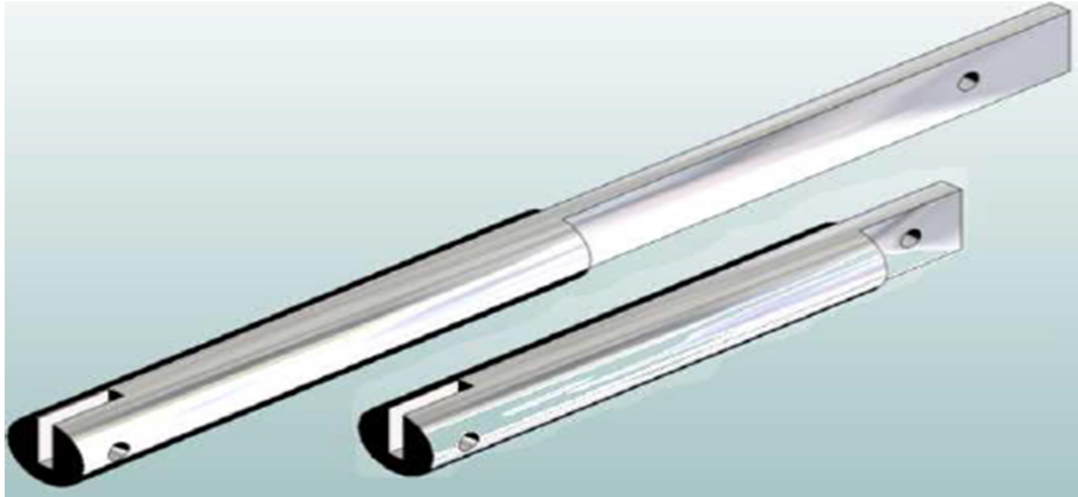


Figura 4.8 Garras para fixação do corpo de prova

Fonte: FERNANDES (2010)



Figura 4.9 Célula de carga

Fonte: FERNANDES (2010)

A Figura 4.10 apresenta uma visão geral do dispositivo de ensaio.



Figura 4.10 Equipamento de ensaio de CST com carga constante

Fonte: FERNANDES (2010)

4.2.3.2 Procedimento de ensaio

Para realização do ensaio de corrosão sob tensão, primeiro isolou-se o corpo de prova utilizando uma fita de material inerte (teflon), de forma que apenas a região central (cerca de 20mm) do corpo de prova ficasse exposta ao contato com o meio corrosivo (Figura 4.11). Reforçou-se também, com silicone, as vedações nas buchas laterais da cuba, a fim de evitar qualquer vazamento de metanol por frestas entre as buchas e as garras.

Vinte e quatro horas após a aplicação de silicone, estando este completamente curado, depositou-se o meio corrosivo no interior da cuba, antes da aplicação da carga de tração. Tendo sido verificada a inexistência de vazamentos, aplicou-se a carga de tração por meio da aplicação de pesos livres, até que o mostrador apontasse 510 Kgf, o que corresponde à aproximadamente 830Mpa na região entalhada (uma vez que a área transversal desta região é de 6mm²) ou 95% da tensão limite de escoamento da liga Ti-6Al-4V em estado recozido.

No momento da aplicação da carga, anotou-se a data e a hora, bem como a identificação do corpo de prova em questão e o tratamento térmico ao qual ele foi submetido.

O critério para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão foi o tempo levado para fratura do corpo de prova ao permanecer em tensão constante de tração e em contato com metanol. Cada etapa do ensaio era finalizada com a ruptura do corpo de prova.



Figura 4.11 Corpo de prova protegido com Teflon

Fonte: Autor

4.2.4 Ensaios mecânicos e metalográficos

Com a finalidade de avaliação das alterações mecânicas e microestruturais decorrentes dos tratamentos térmicos de envelhecimento simples e envelhecimento duplex, e a influência destas alterações na susceptibilidade à corrosão sob tensão na liga Ti-6Al-4V, foram realizados ensaios de microdureza vickers e de microscopia óptica e eletrônica de varredura, bem como análises posteriores de correlação entre dureza e limite de resistência e de fração volumétrica de fase β . Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Metalurgia e Materiais do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá.

4.2.4.1 Ensaio de dureza Rockwell

Foi realizado ensaio de dureza Rockwell para todas as condições de tratamento térmico (Envelhecimento simples, envelhecimento duplex e como recebido). Os pontos de impressão foram cuidadosamente selecionados, apresentando entre si distância suficiente para anular efeitos de encruamento. Para cada amostra, realizou-se 8 diferentes medidas, os resultados serão apresentados na próxima seção como a média aritmética destas medidas.

4.2.4.2 Ensaios metalográficos e de fractografia

Foram realizados ensaios metalográficos com o objetivo de caracterizar a microestrutura presente nas amostras submetidas a cada uma das diferentes rotas de tratamento térmico, foram realizadas também análises qualitativas das fraturas obtidas nos ensaios de corrosão sob tensão. Para tanto, foram retiradas amostras de aproximadamente 10mm de comprimento, sendo algumas encaminhadas para embutimento em baquelite (Figura 4.12) e outras reservadas para posterior análise topográfica da região fraturada.



Figura 4.12 Embutidora Arotec

Fonte: Autor

Após embutimento, a superfície das amostras foi preparada por lixamento (Figura 4.13) com lixas de granulometria 220, 400, 600 e 1200 e posterior polimento (Figura 4.14) com alumina de granulometria 1 μ m e pano OPU. Para a revelação da fase na superfície das amostras, conforme indicação da norma ASTM E407-07, foi utilizado o reagente de kroll e ataque por imersão durante 40 segundos com leve agitação. A Tabela 6 apresenta a composição do reagente utilizado no ataque.

Tabela 6 Composição química - Reagente de Kroll

Composto	Concentração
Ácido Fluorídrico	2%
Ácido Nítrico	6%
Água destilada	92%



Figura 4.13 Lixadeiras utilizadas no preparo das amostras

Fonte: Autor



Figura 4.14 Politrizes utilizadas no preparo das amostras

Fonte: Autor

Estando as amostras preparadas e atacadas, estas foram analisadas em microscópio óptico integrado à um computador para aquisição de imagens (Figura 4.15) com ampliação de 200x e 500x, e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Figura). Estas análises foram utilizadas para localização e caracterização de trincas de corrosão sob tensão, para a determinação da fração volumétrica de fase β em cada condição de tratamento térmico e para a avaliação da topologia da superfície fraturada.



Figura 4.15 Microscópio Óptico

Fonte: Autor

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização microestrutural das amostras termicamente tratadas

A **Figura 5.1** apresenta imagem obtida através de microscopia optica de amostra de Ti-6Al-4V CR, nota-se uma predominância de grãos α (grãos claros) com a presença da fase β apenas como uma forma metaestável nos contornos de grão (região escura). A avaliação de fração volumétrica de fase β nas amostras CR resultou em 40% de fase β . O tamanho de grão médio ASTM é 11 (diâmetro médio de 8 μm).

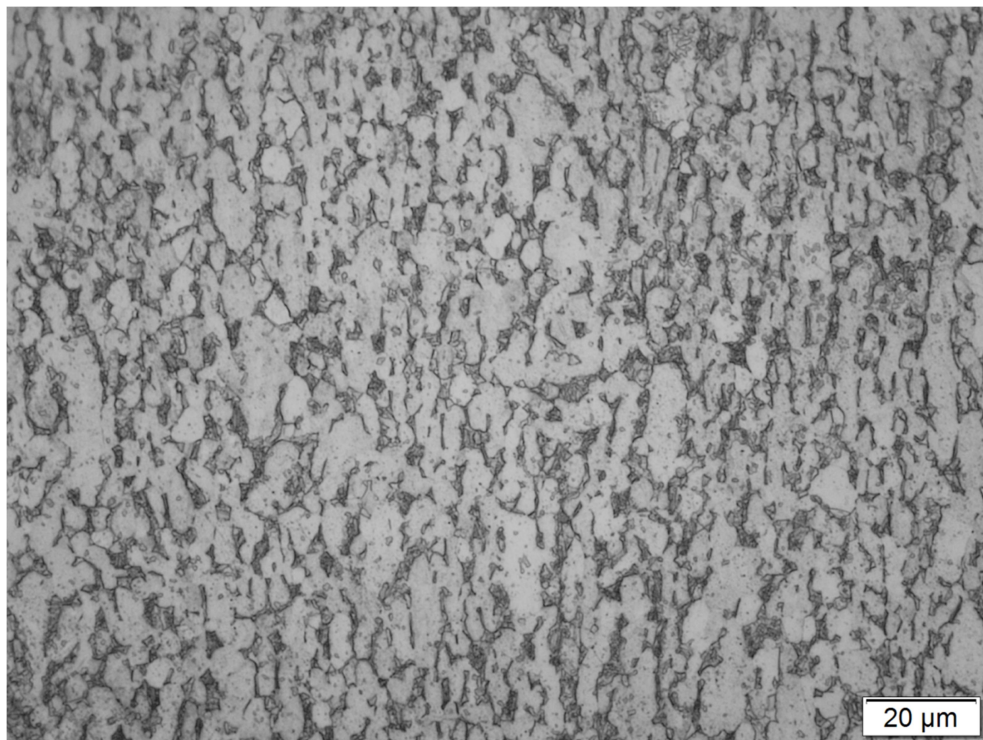


Figura 5.1 Microestrutura do Ti-6Al-4V CR – Ataque: Solução de Kroll

A Figura 5.2 apresenta micrografia de MEV de amostra de Ti-6Al-4V CR. Nesta figura, pode-se identificar grãos α globulares (região escura) e regiões mais claras nos contornos de grão que correspondem a fase β metaestável (Fase β presente em temperatura ambiente sem a presença de fase α em forma de lamelas). Este padrão microestrutural é o esperado para Ti-6Al-4V.

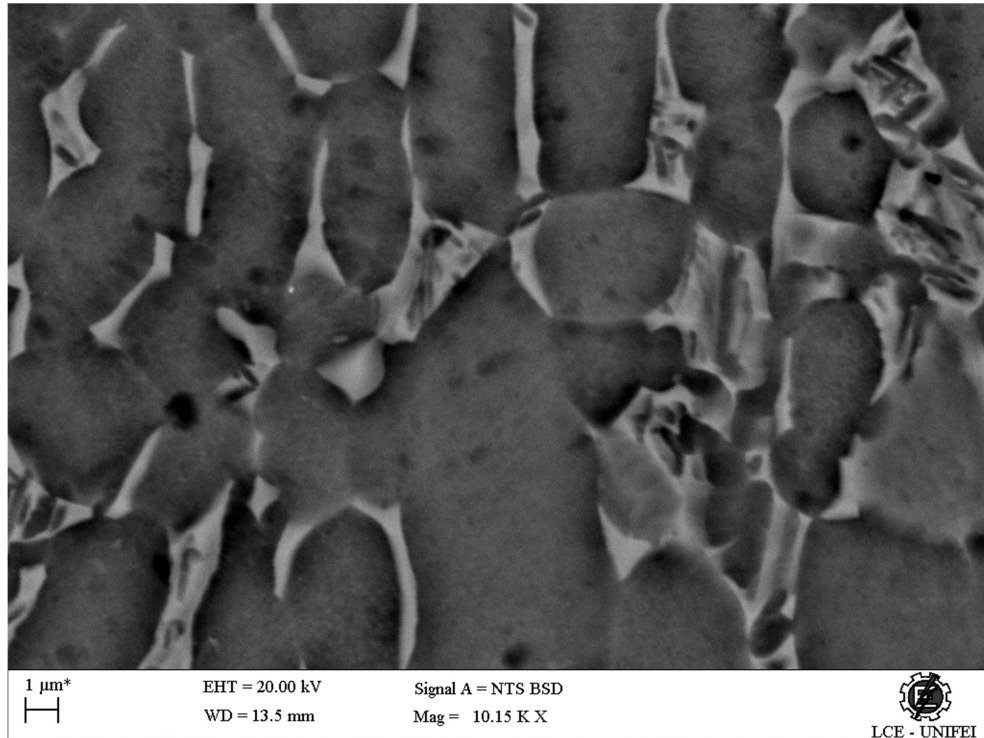


Figura 5.2 Microscopia de MEV da microestrutura de amostra CR

A Figura 5.3 permite a visualização da microestrutura de amostra de Ti-6Al-4V após tratamento de solubilização e envelhecimento simples conforme subitem 4.2.2. Observa-se a presença de grãos α (regiões claras) e grãos β (região escura). Diferentemente do exposto na Figura 5.1, a fase β não está restrita aos contornos de grão, isto é resultado do tratamento de solubilização, que ocasiona a permanência de grãos β à temperatura ambiente devido ao rápido resfriamento (transformação martensítica). A fração volumétrica da fase β medida para o material após ES é de 63%. O tamanho de grão ASTM é 10 (Diâmetro médio dos grãos de $10\mu\text{m}$).

A micrografia de MEV de amostra de Ti-6Al-4V após tratamento de envelhecimento simples (Figura 5.4) exibe microestrutura bastante diferente da vista na Figura 5.2. Na amostra que sofreu tratamentos térmicos, pode-se observar a presença majoritária dos chamados grãos β primários ou martensíticos (regiões mais claras), que são os grãos oriundos da fase β presente a altas temperaturas e que ficam aprisionados na estrutura do material como grãos de lamelas intercaladas das fases α e β após o tratamento de solubilização. As regiões mais escuras representam grãos α que se formaram a partir da decomposição de grãos β primários (martensíticos) durante os tratamentos de envelhecimento. A estrutura correspondente à presença simultânea de grãos α globulares e grãos β primários é chamada de

estrutura bimodal. A presença de estrutura bimodal é esperada para ligas de titânio $\alpha+\beta$ após tratamentos de solubilização e envelhecimento.

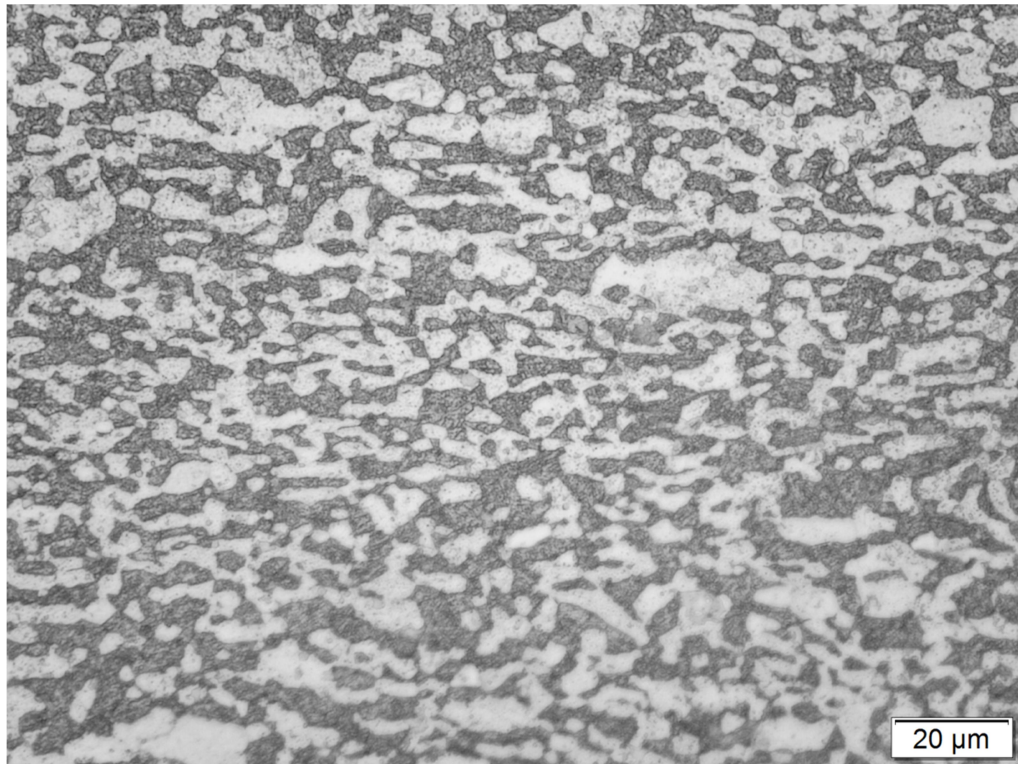


Figura 5.3 Microestrutura do Ti-6Al-4V após ES – Ataque: Solução de Kroll

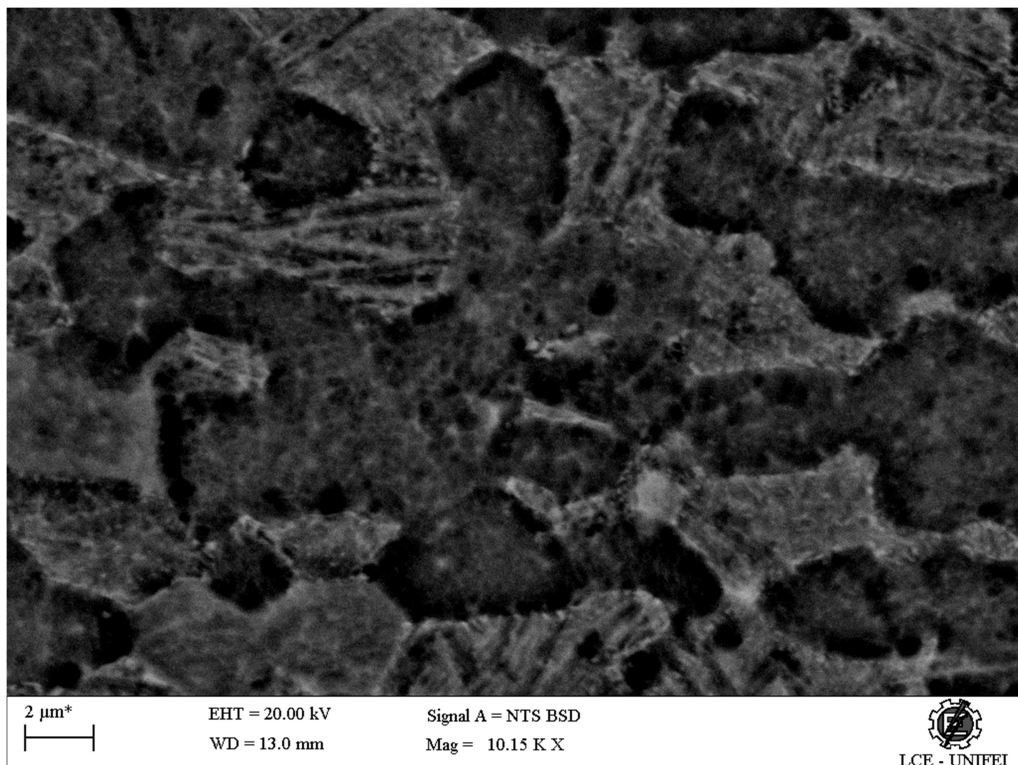


Figura 5.4 Microscopia de MEV da microestrutura de amostra ES

As micrografias obtidas das amostras que sofreram tratamento de envelhecimento duplex mostram estruturas parecidas com as observadas para as amostras que sofreram envelhecimento simples. Na micrografia de microscópio óptico da Figura 5.5 observa-se a presença das fases α (regiões claras) e β (regiões escuras), trata-se, como na amostra de envelhecimento simples, de uma estrutura bimodal (Figura 5.6), composta por grãos α globulares (região escura) e grãos β primários (região clara).

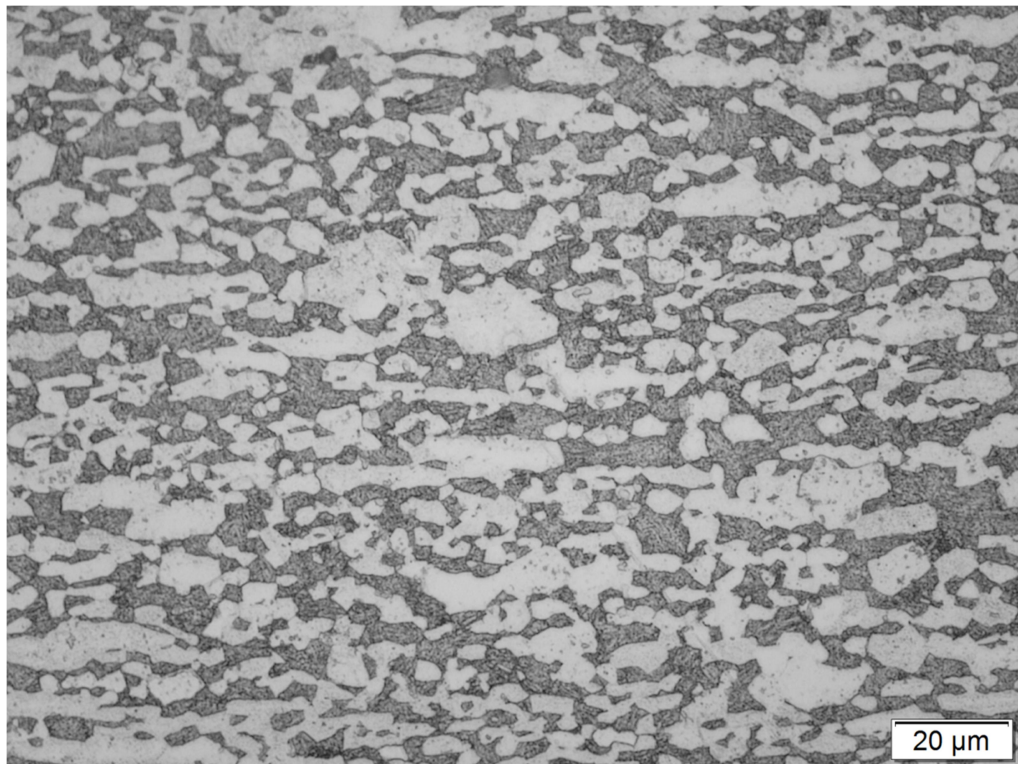


Figura 5.5 Microestrutura do Ti-6Al-4V após ED – Ataque: Solução de Kroll

Apesar de serem formadas pelas mesmas fases, as amostras submetidas a envelhecimento simples e duplex possuem uma grande diferença quando analisada a fração volumétrica de fase β , que na amostra submetida a envelhecimento duplex corresponde a 45%. Essa diminuição da porcentagem de fase β (era 63% após envelhecimento simples) indica uma eficiente decomposição de grãos β primários durante o segundo estágio de envelhecimento (450°C por 1h seguido de resfriamento ao forno). Devido à grande diferença de características mecânicas existente entre as fases α e β , diferentes proporções entre as fases na estrutura bimodal podem levar a grandes diferenças nas características do material, seja em termos de dureza, resistência mecânica ou susceptibilidade a corrosão.

O tamanho de grão ASTM medido após envelhecimento duplex foi de 10 (Diâmetro médio dos grãos de $10\mu\text{m}$), mesmo tamanho apresentado após envelhecimento simples, o que indica que o segundo estágio de envelhecimento não causa qualquer redução de resistência mecânica devido à ocorrência de crescimento de grãos.

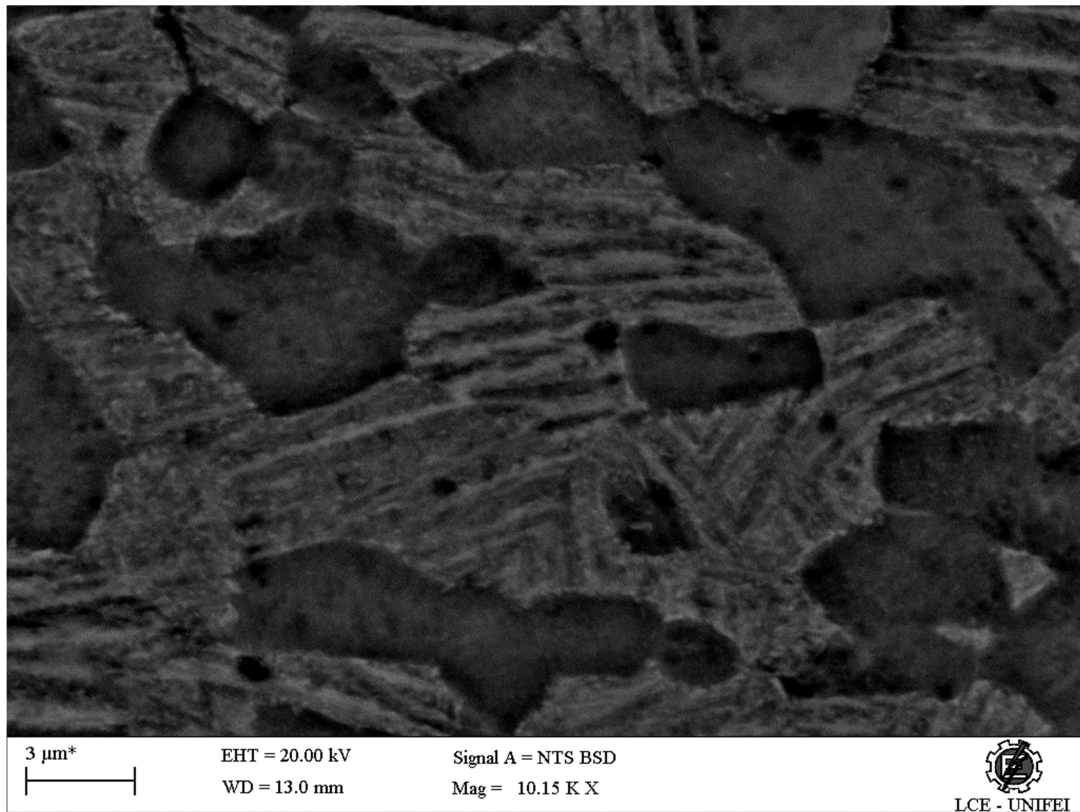


Figura 5.6 Microscopia de MEV da microestrutura de amostra ED

A Tabela 7 apresenta uma compilação dos dados de tamanho de grão e fração volumétrica de fase β em amostras com diferentes condições de tratamento térmico.

Tabela 7 Variação de fração volumétrica de fase β e de tamanho de grão após envelhecimento simples e duplex

Tratamento Térmico	% de Fase β	Tamanho de Grão (ASTM)
Como recebido	40	11
Envelhecimento simples	63	10
Envelhecimento duplex	45	10

5.2 Ensaio de dureza e determinação da tensão de escoamento

Conforme apresentado no subitem 3.5 da revisão bibliográfica, tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento são aplicados em ligas de titânio para incremento de resistência mecânica, pela formação de estrutura bimodal com retenção de fase β a temperatura ambiente, em forma de lamelas intercalares com a fase α , nos chamados grãos β primários.

Para a avaliação do impacto do segundo estágio de envelhecimento na resistência mecânica da liga Ti-6Al-4V foram realizados ensaios de dureza em amostras como recebidas, em amostras submetidas a envelhecimento simples e em amostras submetidas a envelhecimento duplex, o resultado médio das medidas de dureza está apresentado na Tabela 8 (os resultados dos ensaios de dureza Rockwell foram convertidos para escala Vickers e apresentados como tal com o intuito de obtenção de valores compatíveis com a correlação empírica utilizada para determinação de tensão de escoamento. Nota-se um considerável aumento de dureza nas amostras após solubilização e envelhecimento, em relação às amostras recozidas (como recebidas). Este aumento de dureza é explicado pela maior presença proporcional de fase β , pois esta possui dureza superior à fase α . Ressalta-se também a manutenção da dureza com o segundo estágio de envelhecimento; pela observação dos dados na Tabela 8 pode-se afirmar que a menor proporção de grãos β primários no material não gerou uma diminuição na dureza.

Tabela 8 Resultado médio do ensaio de dureza nas amostras em diferentes condições

	Dureza Vickers (HRV)
Como Recebido	319
Envelhecimento Simples	345
Envelhecimento Duplex	352

Além da dureza, o limite de escoamento é uma grandeza bastante interessante de ser avaliada. Um dos objetivos dos tratamentos de solubilização e envelhecimento em ligas de titânio é aumentar o limite de escoamento do material por meio de alterações microestruturais (surgimento da fase β primária).

Por isso, estimou-se também, utilizando correlações empíricas (Equação 3) apresentadas por Houston *et al.* (1973), o limite de escoamento das amostras de Ti-6Al-4V através dos valores de dureza obtidos na Tabela 8. Esta estimativa de tensão de escoamento nos dá uma ideia de como os tratamentos térmicos efetuados afetaram a resistência mecânica do material. A Tabela 9 exhibe os resultados obtidos após a aplicação das correlações empíricas de dureza-resistência. Nota-se um considerável aumento de resistência mecânica após solubilização e envelhecimento (cerca de 8%) e uma manutenção desta resistência após o segundo estágio de envelhecimento.

$$\sigma_e(\text{MPa}) = 2,72 * HRV \quad [3]$$

Tabela 9 Estimativas de limite de escoamento para Ti-6Al-4V após diferentes tratamentos térmicos

	Limite de escoamento		
	CR	ES	ED
KSI	126	136	139
MPa	868	940	957

5.3 Ensaio de corrosão sob tensão

Os ensaios de corrosão sob tensão foram realizados em dispositivo de carga constante, com corpos de prova de Ti-6Al-4V imersos em metanol à temperatura ambiente, com carga fixada em 830 MPa, a Tabela 10 apresenta o percentual da tensão de escoamento aplicada nos corpos de prova em suas respectivas características mecânicas após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.

Tabela 10 Relação entre carga aplicada e tensão de escoamento

	Carga aplicada (MPa)	σ_e estimada (MPa)	Carga/ σ_e (%)
CR	830	868	96%
ES	830	940	88%
ED	830	957	87%

No ensaio de corrosão sob tensão com carga constante, a aplicação de tensões de tração relativamente próximas à tensão de escoamento do material se faz necessária para garantir tensão superior a tensão crítica de corrosão sob tensão e para acelerar os tempos para falha, tornando viável o processo de pesquisa (Antunes, 2016). Para ligas de alta resistência à corrosão, como as ligas de titânio $\sigma+\beta$, esta necessidade é ainda mais acentuada, uma vez que tensões menores não produziram efeitos de corrosão sob tensão, principalmente em prazos curtos (Johnston *et al.*, 1967).

O tempo para fratura foi o parâmetro adotado para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão da liga Ti-6AL-4V em condição recozida, ou como recebida (CR), após submissão à envelhecimento simples (ES) e após submissão à envelhecimento duplex (ED). A Tabela 11 apresenta os tempos para fratura obtidos em todos os ensaios de CST realizados, enquanto a Tabela 12 apresenta o tempo médio para rompimento em cada uma das condições de tratamento térmico.

Tabela 11 Resultados ensaio de CST com carga constante

CP	Tratamento Térmico	Carga aplicada (MPa)	Solução de ataque	Tempo para rompimento (Min)
1	Envelhecimento Simples	830	Metanol	615
2	Envelhecimento Simples	830	Metanol	582,9
3	Envelhecimento Simples	830	Metanol	576,2
4	Envelhecimento Duplex	830	Metanol	649,5
5	Envelhecimento Duplex	830	Metanol	610,6
6	Envelhecimento Duplex	830	Metanol	643,2
7	Como Recebido	830	Metanol	427,6
8	Como Recebido	830	Metanol	480,1
9	Como Recebido	830	Metanol	441,4

Da análise da **Tabela 12**, depreende-se, primeiramente, que os corpos de prova submetidos à tratamentos térmicos foram significativamente mais resistentes (aumento de 32% no tempo de rompimento do corpo de prova ES e de 42% no corpo de prova ED), outra informação importante está relacionada ao efeito do segundo estágio de envelhecimento na resistência à corrosão sob tensão, nota-se um aumento de 7% no tempo de rompimento do corpo de prova ED em relação ao corpo de prova ES.

Como a resistência mecânica dos corpos de prova submetidos à envelhecimento simples e envelhecimento duplex é parecida, a maior resistência à corrosão sob tensão (maior tempo para fratura) do material submetido ao segundo estágio de envelhecimento pode estar relacionada à menor proporção de grãos β primários em sua composição, Donachie (1988) afirma que o titânio comercialmente puro (não possui fase β à temperatura ambiente) não é susceptível à CST, esta informação corrobora a hipótese de que maiores quantidades de fase β tornam as ligas de titânio menos resistentes à corrosão sob tensão.

Tabela 12 Tempos médios para fratura de Ti-6Al-4V no ensaio de CST com carga constante

Tratamento Térmico	Tempo médio para a fratura (Min)
-	449,7
ES	591,4
ED	634,4

Porém, analisando-se os tempos para fratura nas diferentes condições apenas pelo ponto de vista da fração de fase β , seria esperado um tempo para fratura superior no material recozido, mas o comportamento observado foi justamente o oposto, com os corpos de prova envelhecidos (com frações maiores de fase β) apresentando maior tempo para fratura.

Este comportamento pode ser explicado pelo limite de escoamento bastante inferior do material recozido, conforme ilustrado na Tabela 10. Johnston *et al.* (1967) demonstra a grande influência da relação Carga/ σ_e no tempo para fratura de corpos de prova submetidos a ensaio de corrosão sob tensão com carga constante, indicando que as amostras CR tiveram seus

tempos para fratura reduzidos por ação mecânica da carga aplicada, não por uma maior susceptibilidade a serem degradadas pela presença de metanol.

5.4 Análises qualitativas dos corpos de prova após rompimento

Após a realização dos ensaios de corrosão sob tensão, os corpos de prova fraturados foram limpos e preparados para análises macroscópicas e microscópicas, a fim de identificar os modos de falha que levaram à fratura e entender os mecanismos de formação e propagação de trincas, bem como estabelecer uma relação entre a microestrutura do material e estes mecanismos.

Tsai *et al.* (2013) afirma que materiais dúcteis fraturados por efeito de corrosão sob tensão apresentam aspecto misto na superfície fraturada, com aspecto mais frágil nas extremidades (facetas de clivagem e regiões lisas) e aspecto dúctil na região central (*dimples*). Este fenômeno ocorre porque, iniciadas as trincas em regiões próximas à superfície (por ação do meio corrosivo) estas se deslocam perpendicularmente ao sentido da tensão aplicada, formando regiões planas próximas às extremidades da superfície fraturada. Com o avanço da CST, a tensão aplicada torna-se maior que o limite de resistência do material, uma vez que há diminuição de seção transversal pela corrosão das extremidades, ocasionando então em falha por efeito exclusivamente mecânico, daí os *dimples* na região central da fratura.

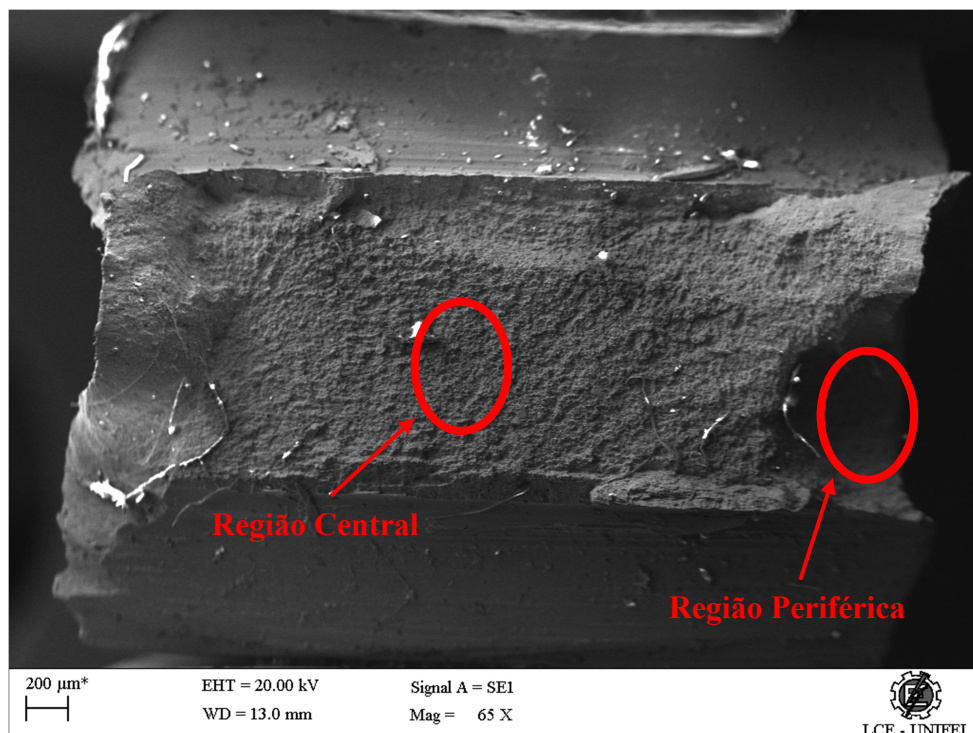


Figura 5.7 Superfície fraturada de corpo de prova CR

Para verificar o acontecimento de tal efeito, a superfície fraturada foi dividida em duas regiões distintas, conforme indicado na Figura 5.7. Nos corpos de prova de Ti-6Al-4V sem tratamento térmico (CR) observou-se uma predominância muito grande de *dimples*, indicando fratura do tipo dúctil tanto na região central quanto nas extremidades da superfície fraturada. As Figuras 5.8 e 5.9 são micrografias que exibem tais *dimples* nas amostras CR.

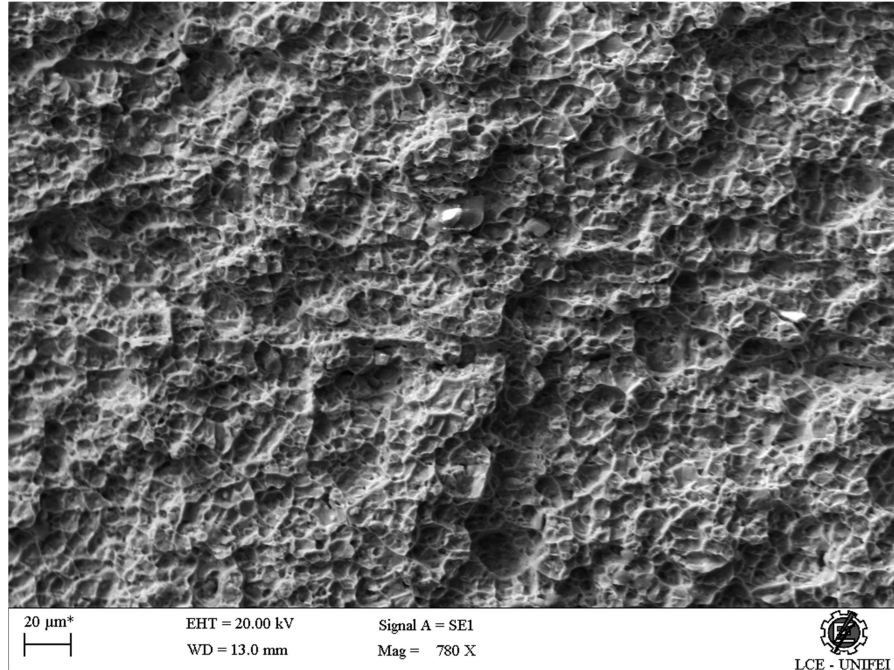


Figura 5.8 Micrografia de MEV de região da superfície fraturada em amostra CR

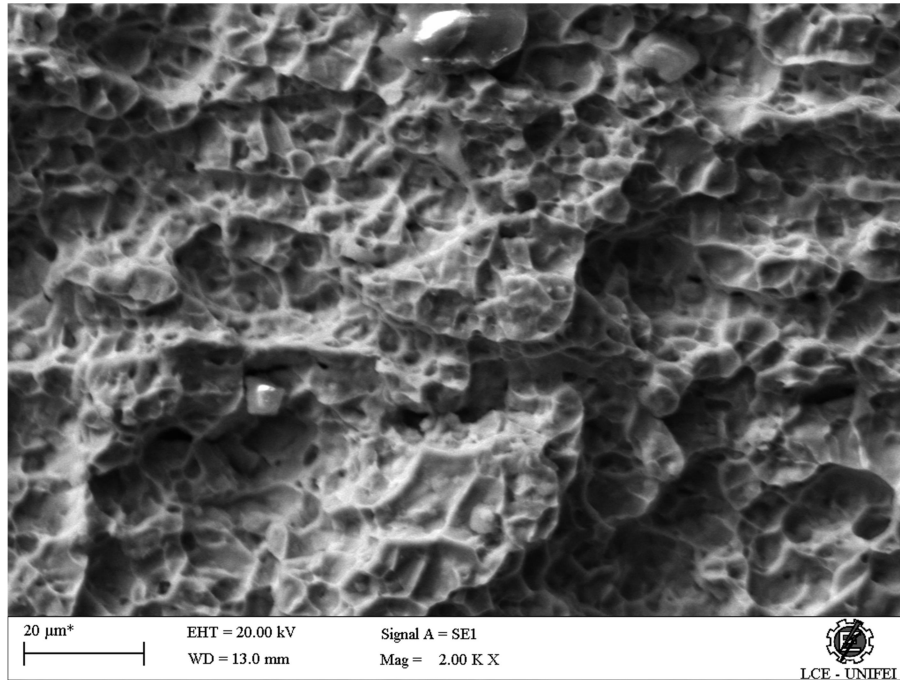


Figura 5.9 Micrografia de MEV de *dimples* na superfície fraturada de amostra CR

A predominância de *dimples* em toda a região fraturada reforça o exposto no Subitem 4.3, que os corpos de prova CR receberam altíssima intensidade de tração mecânica, acentuando muito o efeito da tração e deixando a fratura com aspecto pouco parecido com o que é normal para materiais sujeitos à corrosão sob tensão.

A Figura 5.10 apresenta a superfície fraturada no ensaio de corrosão sob tensão da amostra submetida à envelhecimento simples. Foram escolhidas duas áreas distintas, uma na região central e uma mais perto da periferia da superfície fraturada para identificação do aspecto da fratura.

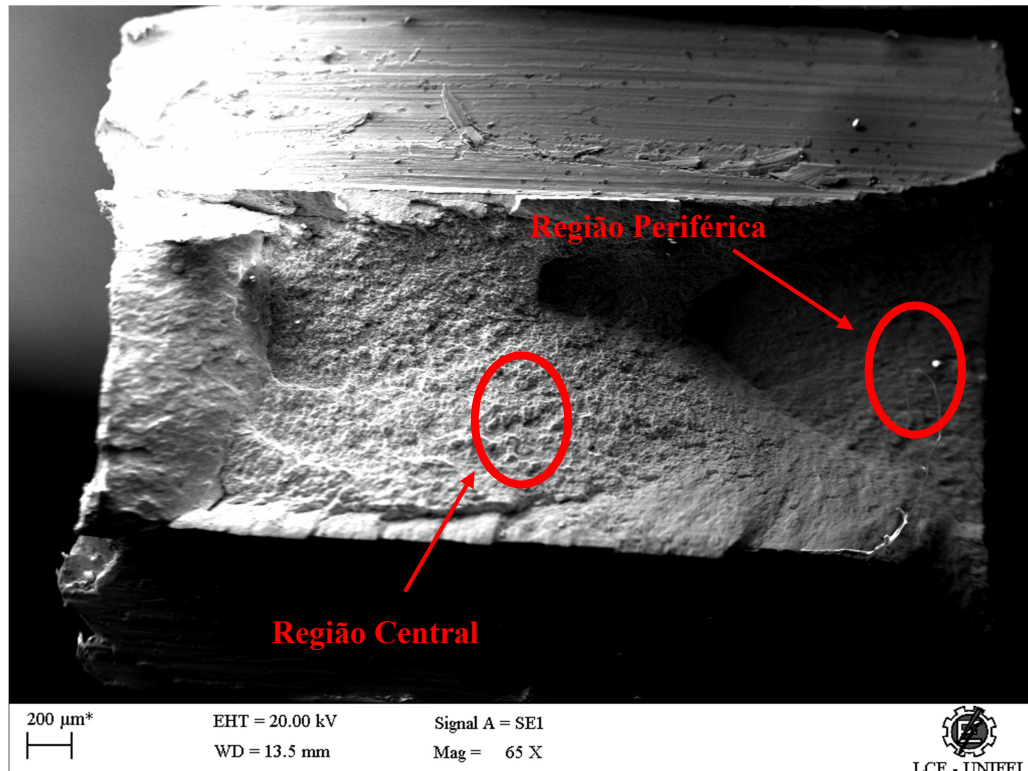


Figura 5.10 Superfície fraturada do corpo de prova ES

A Figura 5.11 apresenta uma micrografia de MEV da região periférica da amostra submetida a envelhecimento simples. Nota-se a presença considerável de facetas de clivagem, mas também a presença de *dimples*, configurando um aspecto misto na fratura, como é característico de materiais dúcteis submetidos à corrosão sob tensão.

A Figura 5.12 apresenta micrografia de MEV da região central da mesma amostra da Figura 5.11, nesta micrografia é flagrante a diferença entre o aspecto de fratura das regiões periféricas e da região central. Na região central o que se vê é uma completa predominância de *dimples* (fratura de aspecto dúctil) caracterizando o fenômeno de fratura final (após estágio inicial de degradação da região periférica por corrosão sob tensão) por ação exclusiva da tensão mecânica.

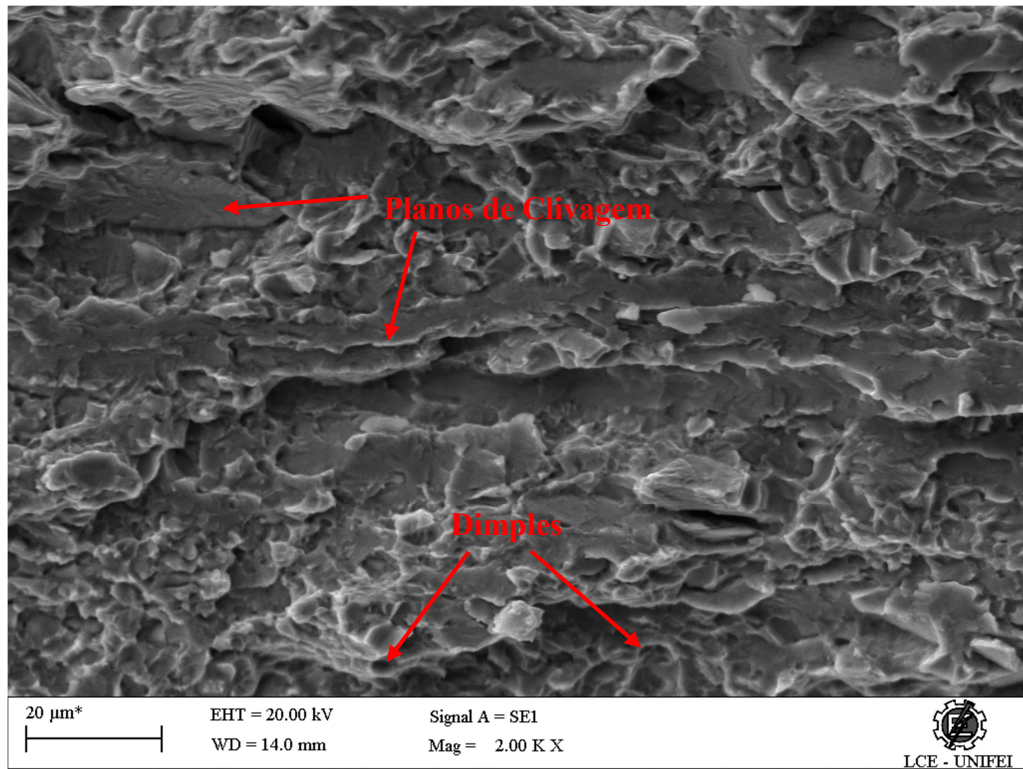


Figura 5.11 Micrografia de MEV de região periférica da superfície fraturada em amostra ES

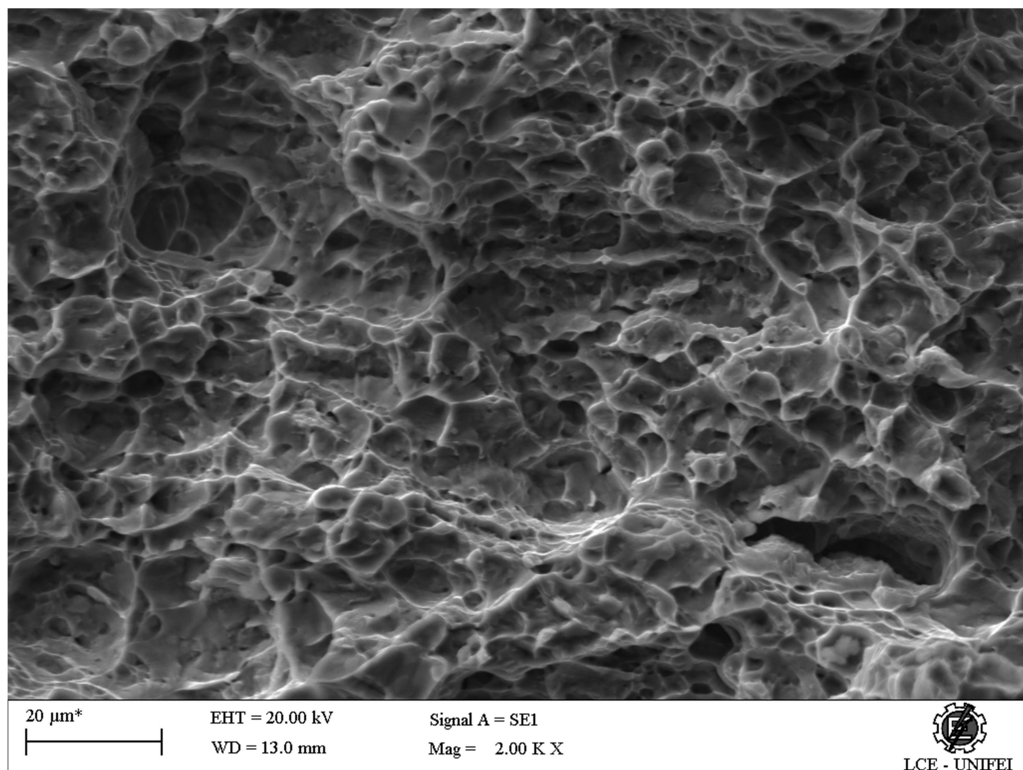


Figura 5.12 Micrografia de MEV de região central da superfície fraturada em amostra ES

Avaliando as áreas periféricas e centrais da superfície fraturada no ensaio de corrosão sob tensão em corpo de prova submetido a envelhecimento duplex, conforme indicação na Figura 5.13, espera-se encontrar diferentes aspectos de fratura nas diferentes regiões, com estruturas características de fratura frágil na região periférica (efeito combinado de tensão e corrosão) e estruturas características de fratura dúctil na região central (efeito puramente mecânico)

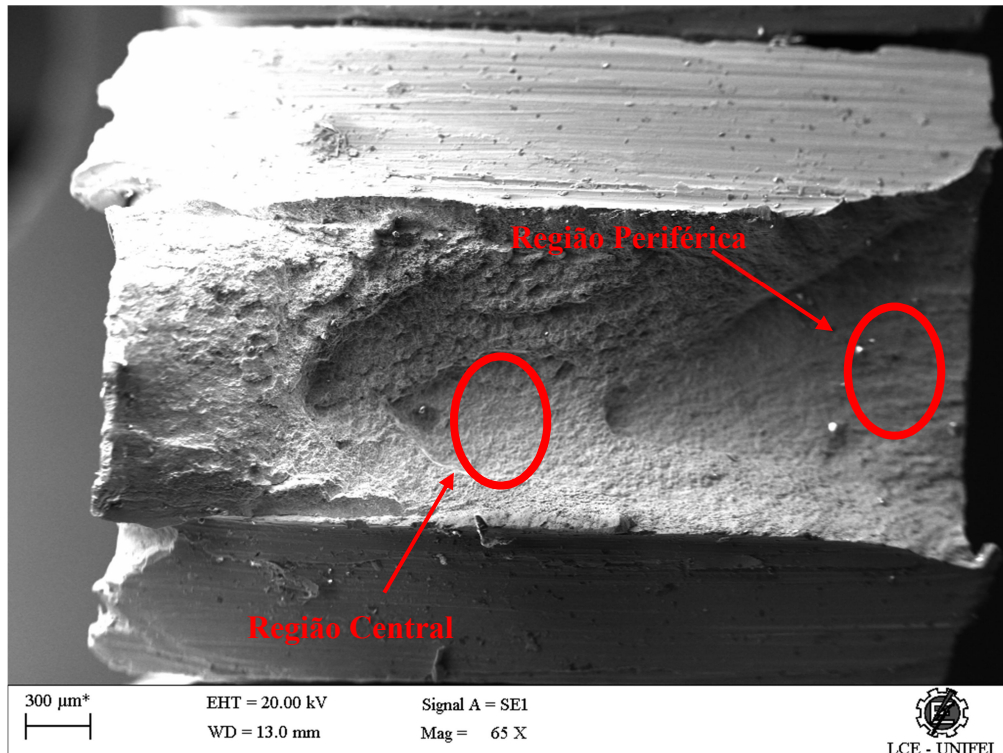


Figura 5.13 Superfície fraturada do corpo de prova ED

De fato, da mesma forma que observou-se para a amostra submetida à envelhecimento simples, a Figura 5.14, uma micrografia de MEV da região periférica de amostra submetida aos dois estágios de envelhecimento, apresenta a presença nítida de facetas de clivagem, características de fratura frágil, caracterizando um aspecto misto na fratura (Dúctil-Frágil), evidenciando a atuação de deterioração por corrosão sob tensão.

Como também era esperado, a região central da superfície fraturada do corpo de prova ED (Figura 5.15) apresentou aspecto de fratura dúctil, indicando que, nesta região, a tensão de tração foi a única agente responsável pela fratura, como é característico em corpos de prova submetidos a ensaio de corrosão sob tensão com carga constante.

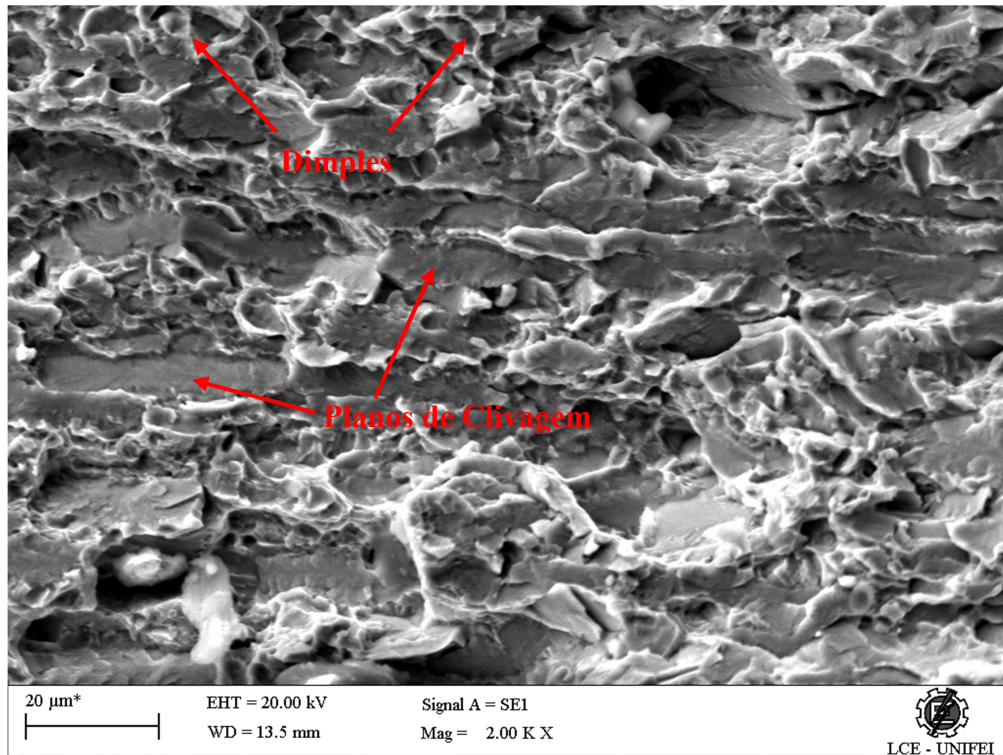


Figura 5.14 Micrografia de MEV de região periférica da superfície fraturada em amostra ED

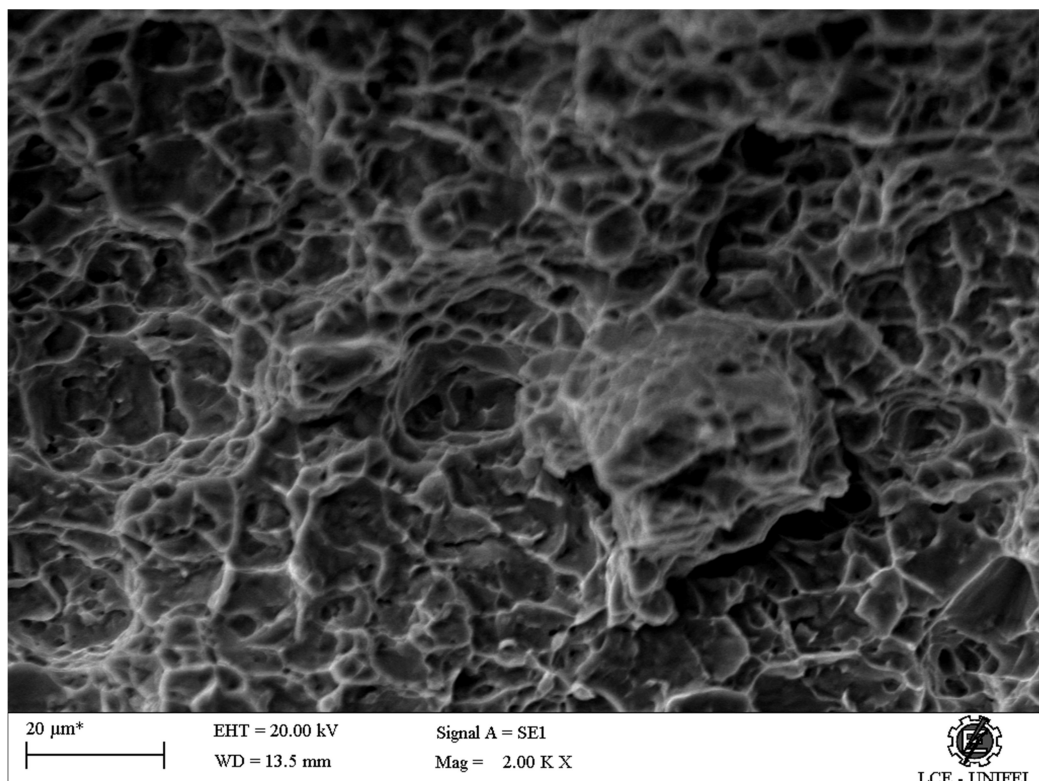


Figura 5.15 Micrografia de MEV de região central da superfície fraturada em amostra ED

Por fim, foram analisadas, com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), regiões da superfície dos corpos de prova, próximas ao local da fratura, com o

objetivo de identificar trincas de corrosão sob tensão, e assim analisar seu caminho preferencial de propagação na microestrutura e os mecanismos e regiões de nucleação.

Uma desvantagem da realização de ensaio de corrosão sob tensão com carga constante em corpos de prova entalhados, em comparação à realização do mesmo ensaio em corpos de prova sem entalhes ou outros mecanismos artificiais de concentração de tensões é a menor incidência de trincas no primeiro método em comparação com o segundo. Nos ensaios de corrosão sob tensão com aplicação de tensão-tração em corpos de prova entalhados, a tensão aplicada fica em regiões próximas à tensão de escoamento apenas na região do entalhe, o que leva a não ocorrência de corrosão sob tensão no restante do material. Por isso, após rompimento, os corpos de prova com entalhes não apresentam tantas trincas, tornando a análise dos caminhos preferenciais de propagação das trincas mais difícil.

É apresentada na Figura 5.16 uma pequena trinca com origem em região próxima à região da fratura, nesta micrografia destaca-se a propagação intergranular (no interior dos grãos) da trinca, nota-se também uma aparente preferência de propagação pelo interior dos grãos β (regiões claras). Como é corriqueiro em materiais submetidos a corrosão sob tensão, as trincas se propagaram em direção perpendicular à tensão aplicada, com nucleação próxima à superfície e propagação na direção do interior do material.

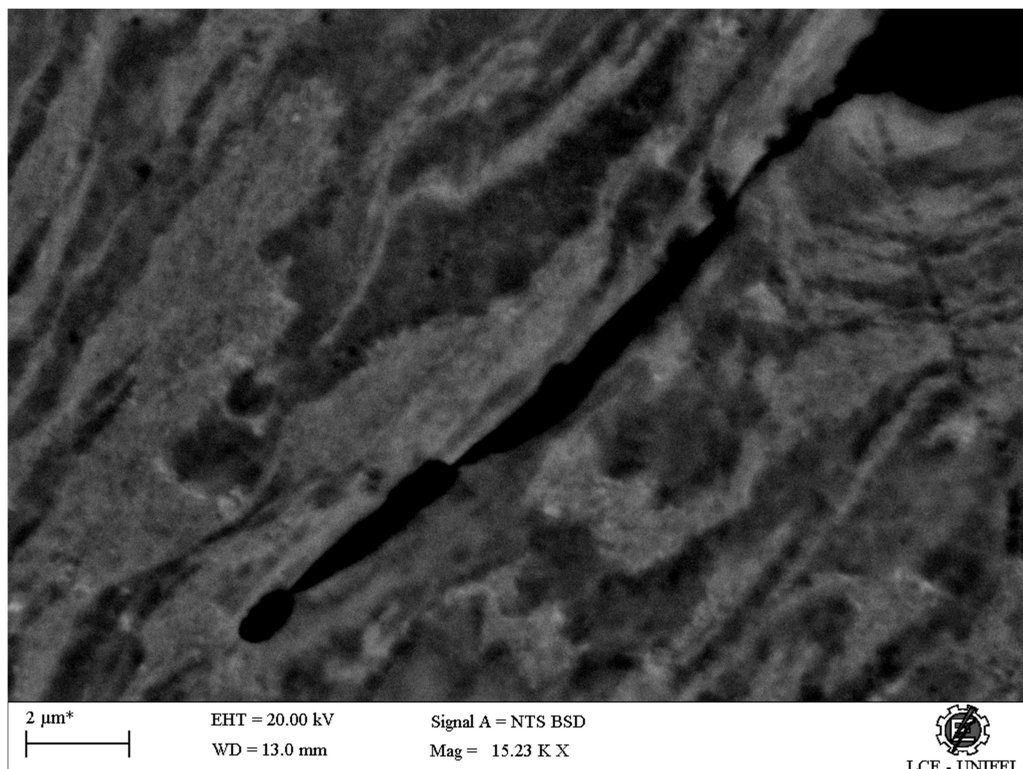


Figura 5.16 Trinca de CST em corpo de prova submetido à envelhecimento simples

A Figura 5.17 apresenta uma trinca já em maior estágio de desenvolvimento, também com direção de propagação tendendo a perpendicular ao sentido de aplicação da tensão de tração. Nesta imagem, pode-se observar com maior precisão a propagação intergranular e a preferência de propagação pelo interior dos grãos β primários (regiões claras). A propagação das trincas pelos grãos com maior porcentagem de fase β aponta na mesma direção do observado na discussão dos tempos para fratura no ensaio de CST com carga constante, quando observou-se uma maior susceptibilidade à falha por CST em materiais com maior proporção de fase β .

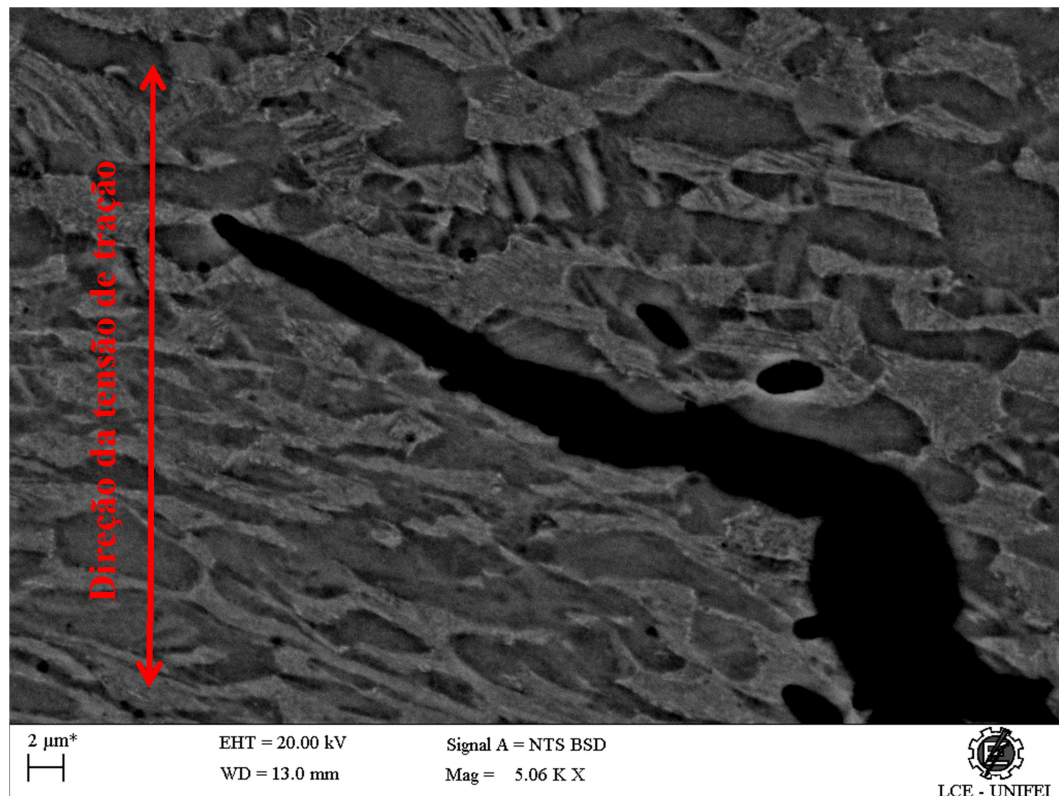


Figura 5.17 Trinca de CST em corpo de prova submetido à envelhecimento duplex

A Figura 5.18 exibe microcavidades (*pits*) nas regiões próximas à superfície fraturada, a existência de tais estruturas indica o mecanismo de formação de trincas com nucleação a partir de *pits*, as paredes internas dos *pits* tornam-se anódicas às demais por efeito dos mecanismos de corrosão galvânica apresentados em detalhe no Capítulo 2, com a maior deterioração das paredes interiores de microcavidades próximas entre si, estas coalescem e dão origem a trincas de CST.

A Figura 5.19 demonstra o efeito da tensão no desencadeamento da fratura por CST; Na imagem nota-se uma concentração claramente superior de microcavidades em regiões

próximas à região de fratura, onde a tensão resultante da carga aplicada era maior, devido à menor área de seção transversal na região entalhada.

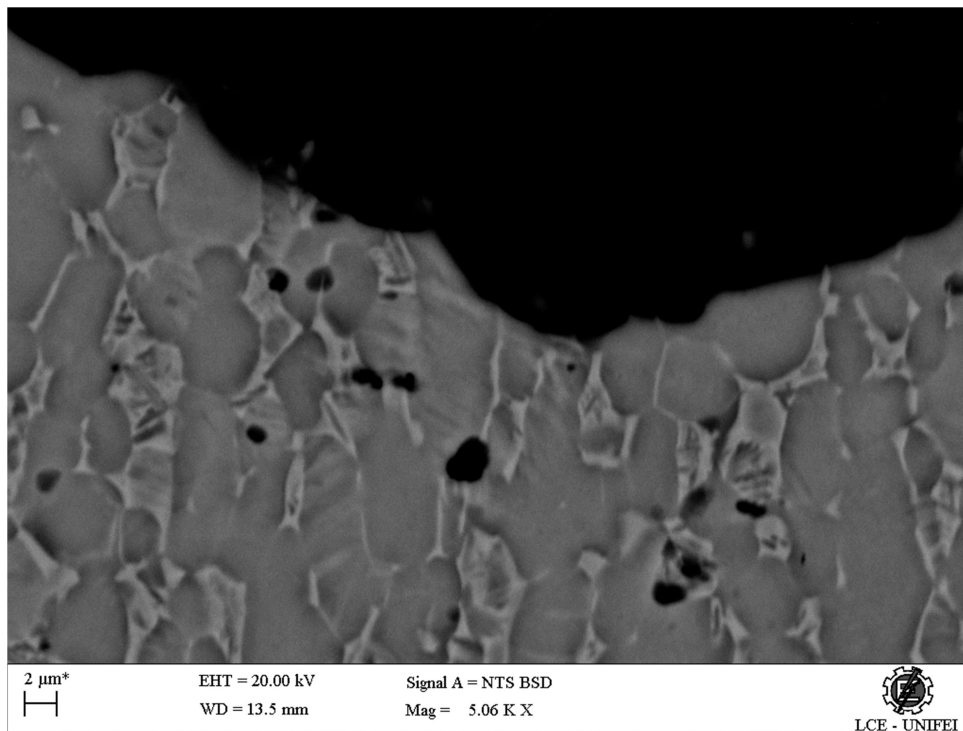


Figura 5.18 Microcavidades em regiões próximas à região de fratura em amostra CR

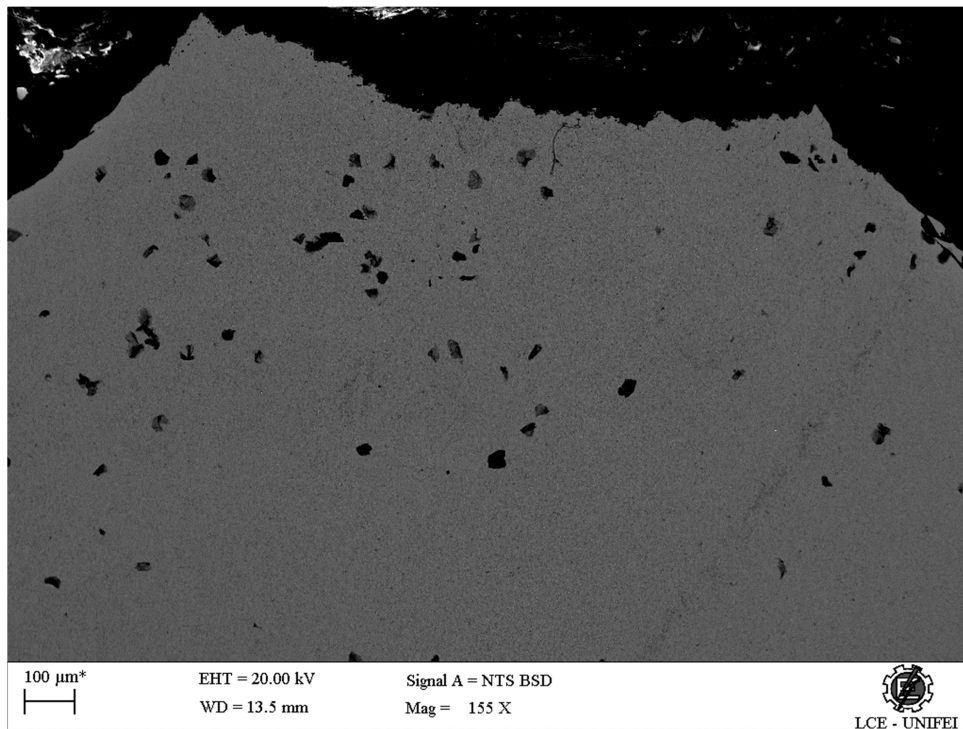


Figura 5.19 Microcavidades próximas à região de maior tensão resultante em amostra CR

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

A partir das análises e observações acerca do efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento simples e duplex nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão sob tensão da liga Ti-6Al-4V, conclui-se que:

- O segundo estágio de envelhecimento fornece um nível bastante superior de decomposição da fase β presente nos grãos β primários (diminuição de 63% para 45% na proporção de grãos martensíticos), sem prejuízo do tamanho de grão, que não apresentou crescimento em consequência do segundo estágio de envelhecimento.
- As amostras submetidas à envelhecimento duplex apresentam resistência mecânica similar às amostras submetidas à envelhecimento simples, quando avaliadas por meio de correlação empírica com os dados de dureza.
- A presença de regiões de fratura dúctil circundadas por regiões com fraturas de aspecto misto (dúctil/frágil), principalmente nas amostras termicamente tratadas por solubilização e envelhecimento, comprova a ocorrência do fenômeno de corrosão sob tensão.
- É evidente a ação devastadora do metanol na liga Ti-6Al-4V, principalmente quando submetida a tensões próximas a tensão de escoamento. Os corpos de prova do material em questão sofreram fratura em tensões inferiores à tensão de escoamento para as três condições testadas: Em estado recozido, após envelhecimento simples e após envelhecimento duplex.
- Não observou-se a formação de quaisquer óxidos ou fases deletérias com o segundo estágio de envelhecimento, por conta da temperatura relativamente baixa neste estágio adicional de envelhecimento.
- A maior decomposição da fase β e o consequente aumento proporcional de fase α (não é susceptível à CST) causados pelo tratamento térmico de envelhecimento duplex aumentaram substancialmente a resistência à corrosão sob tensão da liga, aumentando de 591,4 minutos para 634,4 minutos (ganho de 7%). As amostras não termicamente

tratadas sofreram fratura em tempos inferiores devido à sua menor resistência mecânica.

- Análises micrográficas evidenciaram a propagação transgranular (no interior dos grãos) das trincas de CST em Ti-6Al-4V. A observação das trincas mostrou que o caminho preferencial de propagação das trincas é através dos grãos β primários.
- A presença de pequenas cavidades nas regiões próximas à região da fratura evidenciou o mecanismo de nucleação de trincas a partir de *pitts* e do coalescimento de microcavidades.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do efeito da temperatura na susceptibilidade a CST da liga Ti-6Al-4V em metanol.
- Avaliação da susceptibilidade a CST de juntas soldadas de Ti-6Al-4V em metanol.
- Avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento simples e duplex na tensão crítica para CST da liga Ti-6Al-4V em metanol.
- Avaliação da susceptibilidade a CST em metanol da liga Ti-6Al-4V obtida por sinterização.
- Avaliação do efeito de tratamento térmico de envelhecimento duplex na resistência ao desgaste da liga Ti-6Al-4V.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, Y. M.; Welding of Titanium (Ti-6Al-4V) Alloys: A Review. Proceedings National Graduate Conference 2012. Universiti Tenaga Nasional, Putrajaya Campus, 8-10 Nov 2012.

ANTUNES, P. D.; Influência dos Parâmetros de Soldagem e do Tratamento Térmico sobre a Suscetibilidade a Corrosão Sob Tensão de Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Austenítico AISI 317L usado na Indústria de Petróleo e Gás Natural. UNIFEI. Tese (Doutorado). 2016.

ANURAG, R. K.; ROY, S.; JOSHI, K. K.; SAHOO, A. K.; DAS, R. K. Machining of Ti-6Al-4V ELI Alloy: A brief review. The 3rd International Conference on Materials and Manufacturing Engineering 2018.

ARACI, K.; MANGABHAI, D.; AKHTAR, K. Production of titanium by the Armstrong Process. Titanium Powder Metallurgy. 2015.

ASHRAFIZADEH, A.; ASHRAFIZADEH, F. Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium. Journal of Alloys and Compounds. V. 480, p. 849-852. 2009.

BARROS, C.D.R. AVALIAÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NITI MODIFICADAS. Tese (Doutorado). Instituto Alberto Luiz Coimbra - UFRJ. 2014.

BECK, T. R.; Stress Corrosion Cracking of Titanium Alloys. Journal of Electrochemical Society. 1967.

BONORA, R.G. FADIGA E CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL CUSTOM 465. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Engenharia (Campus de Guaratinguetá). 2011.

BROSSIA, C. S.; CRAGNOLINO, G. A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium. Corrosion Science. V. 46, p. 1693-1711. 2003.

CAROU, D.; RUBIO, E.M.; AGUSTINA, B.; MARÍN, M.M. Experimental study for the effective and sustainable repair and maintenance of bars made of Ti-6Al-4V alloy. Application to the aeronautic industry. Journal of Cleaner Production V. 164, p. 465-475. 2017.

CHEN, G.Z.; FRAY, D.J.; FARTHING, T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. Nature. V. 407, p. 361-364. 2000.

DOLGANOV, A.; BISHOP, M.T.; TOMATIS, M; CHEN, G.Z.; HU, D.. Environmental Assessment of the Near-net-shape Electrochemical Metallisation Process and the Kroll – Electron Beam Melting Process for Titanium Manufacture. *Green Chemistry*. V. 20, p. 1919-2160. 2020.

DONACHIE, M.J.. Titanium - A Technical Guide. ASM International. 1988.

DU, Z.; YAN, M.; LIU, F.; ZHAO, X.; CHEN, Y.; LI, G.; LIU, G.; CHEN, Y.. Improving mechanical properties of near beta titanium alloy by high-low duplex aging. *Materials Science & Engineering A*. V. 754, p. 702-707. 2019.

DUCATO, A.; FRATINI, L.; CASCIA, M.; MAZZOLA, G.. An Automated Visual Inspection System for the Classification of the Phases of Ti-6Al-4V Titanium Alloy. *Università degli Studi di Palermo*. 2013.

FERNANDES, J. C.; Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Suscetibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico. UNIFEI.

FONTANA, M.G.. CORROSION ENGINEERING. McGraw-Hill. 3 ed. 1987.

FROES, F. H.; MASHL, S.J.; MOXSON, V. S.; HEBEISEN, J. C.; DUZ, V.A.. The Technologies of Titanium Powder Metallurgy. *JOM*. 2004.

GAO, F.; NIE, Z.; YANG, D.; SUN, B.; LIU, Y.; GONG, X.; WANG, Z.. Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China. *Journal of Cleaner Production*. V. 174, p. 771-779. 2018.

HOUSTON, W.A.. STRESS-CORROSION CRACKING OF Ti-6Al-4V ALLOY IN METHANOL. Westinghouse Electric Corporation. 1973.

ILLARIONOV, A. G.; POPOV, A. A.; GRIB, S. V.; ELKINA, O. A.. SPECIAL FEATURES OF FORMATION OF OMEGA-PHASE IN TITANIUM ALLOYS DUE TO HARDENING. *Metal Science and Heat Treatment*. V. 52, p. 493-498. 2010

INRESLLC. MeltFlow: MeltFlow-VAR. [2020]. Disponível em <<https://inresllc.com/products/meltflow/meltflow-var.html>>. Acesso em: 04 Abr. 2020.

IVASISHIN, O. M.; SAVVAKIN, D. G.; FROES, F.; MOKSON, V. C.; BONDAREVA, K.A.. SYNTHESIS OF ALLOY Ti – 6Al – 4V WITH LOW RESIDUAL POROSITY BY A POWDER METALLURGY METHOD. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. V.41, p. 382-390. 2002.

JOHNSTON, R. L.; JOHNSON, R. E.; ECORD, G. M.; CASTNER, W. L.. STRESS-CORROSION CRACKING OF Ti-6Al-4V ALLOY IN METHANOL. NASA. 1967.

KARIMZADEH, F.; HEIDARBEIJY, M.; SAATCHI, A. Effect of heat treatment on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldments. *Journal of materials processing technology*. V. 206, p. 388-394. 2008.

KASSAB, E.J. AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL TITÂNIO EM SOLUÇÕES DE CLORETO E FLUORETO DE SÓDIO. Tese (Doutorado). Instituto Alberto Luiz Coimbra - UFRJ. 2009.

LIU, C.; CHUL, P. K.; LIN, G.; YANG, D. Effects of Ti/TiN multilayer on corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic brackets in artificial saliva. *Corrosion Science*. V. 49, p. 3783-3796. 2007.

LIU, X.; KOPEC, M.; FAKIR, O. E.; QU, H.; WANG, Y.; WANG, L.; LI, Z. Characterisation of the interfacial heat transfer coefficient in hot stamping of titanium alloys. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. V. 113. 2020.

LUO, S.; WANG, Q.; ZHANG, P.; LI, J.; LIU, Q. Effect of friction conditions on phase transformation characteristics in hot forging process of Ti-6Al-4 V turbine blade. *Journal of Materials Research and Technology*. V. 9, p. 2107-2115. 2019.

MACHADO, A. Machining of titanium and its alloys: A review. *Journal of Engineering Manufacturing*. V. 204, p. 53-60. 1990.

MAES, M. A.; WEI, X.; DILGER W.H. Fatigue reliability of deteriorating prestressed concrete bridges due to stress corrosion cracking. *Canada Journal of Civil Engineer*. V. 28, 2001.

MASETE, S.; MUTOMBO, K.; SIYASIYA, C.; STUMPF, W. Effect of Ageing Treatment on the Microstructure and Hardness of the Ti6Al4V Alloy. *Materials Science Forum*, 2015.

MCCRACKEN, C. G.; MOTCHENBACHER, C.; BARBIS, D. P. REVIEW OF TITANIUMPOWDER- PRODUCTION METHODS. *International Journal of Powder Metallurgy*. V. 46, p.19-26. 2010.

MEIERFRANKENFELD, D.; BURY, A.; THOENNESSEN, M. Discovery of Scandium, Titanium, Mercury, and Einsteinium Isotopes. Michigan State University. 2011.

MYERS, J. R.; BOMBERGER, H. B.; FROES, F. H. Corrosion Behavior and Use of Titanium and Its Alloys. *Journal of Metals*. 1984.

NACE. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. Nace International. 2016.

NASTAC, L.; GUNGOR, M. N.; UCOK, I.; KLUG, K.L.; TACK, W.T. Advances in investment casting of Ti-6Al-4V alloy: a review. *International Journal of Cast Metals Research*. V. 19, p. 73-93. 2006.

NORTH STEEL. Seamless Titanium Tube Production Life-Cycle. Disponível em: <<https://www.northsteel.com/products/titanium-tube/>>. Acesso em: 04 Abr. 2020.

ONO, K.; SUZUKI, R.O. A New Concept for Producing Ti Sponge: Calciothermic Reduction. *JOM*. 2002.

PAL, U.B.; WOOLLEY, D.E.; KENNEY, G.B. Emerging SOM Technology for the Green Synthesis of Metals from Oxides. *Emerging technologies*. 2001.

PEDERSON, R. Microstructure and phase transformation of Ti-6Al-4V. Lulea University of Technology. 2002.

PEIXOTO, E.M.A. Titânio. *Química Nova na Escola*. V. 23. 2006.

POPOVA, M.A.; ROSSINA, N.G.; PETROVA, K.I. PRECIPITATION OF α_2 -PHASE IN TITANIUM-ALUMINUM ALLOYS. *Metal Science and Heat Treatment*. V. 57, p. 22-25. 2015.

POSEY, F. A.; BOHLMANN, E. G. Pitting of titanium alloys in saline waters. Second European Symposium on Fresh Water From The Sea. 1967.

PRANDO, D.; BRENNAN, A.; DIAMANTI, M. V.; BERETTA, S.; BOLZONI, F.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. Corrosion Behavior and Use of Titanium and Its Alloys. *JABFN*. 2017.

RADECKA, A.; COAKLEY, J.; VORONTSOV, V.A.; MARTIN, T.L.; BAGOT, P. A. J.; MOODY, M. P.; RUGG, D.; DYE, D. Precipitation of the ordered α_2 phase in a near- α titanium alloy. *Scripta Materialia*. V. 117, p. 81-85. 2016.

REN, L.; XIAO, W.; HAN, W.; MA, C.; ZHOU, L. Influence of duplex ageing on secondary α precipitates and mechanical properties of the near β -Ti alloy Ti-55531. *Materials Characterization*. V.144, p. 1-8. 2018.

ROACH, M.; WILLIANSOM, R.; ZARDIACKAS, L. Comparison of the Corrosion Fatigue Characteristics of CP Ti-Grade 4, Ti-6Al-4V ELI, Ti-6Al-7Nb, and Ti-15Mo. *Journal of ASTM International*. V. 7, p.1-19. 2005.

SALEM, A. A.; GLAVICIC, M. G.; SEMIATIN, S. L. The effect of preheat temperature and inter-pass reheating on microstructure and texture evolution during hot rolling of Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering A*. V. 496, p. 169-176. 2008.

SANTOSH, R.; GEETHA, M.; SAXENA, V. K.; NAGESWARARAO, M. Studies on single and duplex aging of metastable beta titanium alloy Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 605, p. 222-229. 2014.

SHMIDT, P.; EL CHAIKH, A.; CHRIST, H. J. Effect of Duplex Aging on the Initiation and Propagation of Fatigue Cracks in the Solute-rich Metastable b Titanium Alloy Ti 38-644.

SIRVIN, Q.; VELAY, V.; BONNAIRE, R.; PENAZZI, L. Mechanical behaviour modelling and finite element simulation of simple part of Ti-6Al-4V sheet under hot/warm stamping conditions. *Journal of Manufacturing Processes*. V. 38, p.472-482. 2019.

TANAKA, S.; MORITA, T.; SHINODA, K. Effects of short-time duplex heat treatment on microstructure and fatigue strength of Ti-6Al-4V alloy. 13th International Conference on Fracture 2013. 01 Jan 2013.

TANE, M.; OKUDA, Y.; TODAKA, Y.; OGI, H.; NAGAKUBO, A. Elastic properties of single-crystalline α phase in titanium. *Acta Materialia*. V. 61, p. 7543-7554. 2013.

TIMETAL. Properties and processing of TIMETAL 6-4. TIMET. Catálogo de produto. 2000.

TITANIUM EXPOSED. Titanium industries - one metal, a thousand possibilities. [2009]. Disponível em: <<https://www.titaniumexposed.com/titanium-industries.html>>. Acesso em: 30 mar. 2020.

WANG, H.; FANG, Z.Z.; PEI, S. A CRITICAL REVIEW OF MECHANICAL PROPERTIES OF POWDER METALLURGY TITANIUM. *International Journal of Powder Metallurgy*. V. 46, p. 45-57. 2010.

WANHILL,, R. J. H. Stress corrosion cracking (SCC) in aerospace vehicles. Defence Science and Technology Organisation (DSTO), Australia. 2011.

YU, H.; YAN, M.; LI, J.; GODBOLE, A.; LU, C.; TIEU, K.; LI, H.; KONG, C. Mechanical properties and microstructure of a Ti-6Al-4V alloy subjected to cold rolling, asymmetric rolling and asymmetric cryorolling. *Materials Science & Engineering A*. V. 710, p. 10-16. 2018.

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

ZHANG, X.; CHEN,Y.; HU, J. Recent advances in the development of aerospace materials. *Progress in Aerospace Sciences*. V.97, p.22-34. 2018.

ZHANG, Y.; FANG, Z.Z.; SUN, P.; ZHANG, T.; XIA, Y.; ZHOU, C.; HUANG, Z. Thermodynamic Destabilization of Ti-O Solid Solution by H₂ and Deoxygenation of Ti Using Mg. *Journal of the American Chemical Society*. V. 138, p. 6916-6919. 2016.

ZHENG, H.; ITO, H.; OKABE, T.H. Production of Titanium Powder by the Calciothermic Reduction of Titanium Concentrates or Ore Using the Preform Reduction Process. *Materials Transactions*. V. 48, p. 2244-2251. 2007.

ZHEREBTSOV, S.; MAZUR, A.; SALISHCHEV, G.; LOJKOWSKI, W. Effect of hydrostatic extrusion at 600–700 °C on the structure and properties of Ti–6Al–4V alloy. *Materials Science and Engineering A*. V.485, p. 39-45. 2008