

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

THIAGO DONATO JOAQUIM

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ENVELHECIMENTOS
SIMPLES E DUPLEX NO COMPORTAMENTO À
CORROSÃO DA LIGA Ti-6Al-4V
(Dissertação de Mestrado)

ITAJUBÁ
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

THIAGO DONATO JOAQUIM

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ENVELHECIMENTOS
SIMPLES E DUPLEX NO COMPORTAMENTO À
CORROSÃO DA LIGA Ti-6Al-4V

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Metais

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Correa

Itajubá
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, pois ao olhar para trás é possível ver nitidamente a misericórdia e os cuidados dEle para comigo todos os dias da minha vida.

À minha esposa, Andréia Carla, pelo suporte, confiança, apoio, amor e alegria, sem os quais eu fatalmente não teria chegado ao fim desse trabalho.

Aos meus pais, Manoel e Selma, que em todos os dias da minha vida acreditaram em mim e se doaram para que eu pudesse conquistar meus maiores sonhos.

Às minhas irmãs, Aline e Letícia e à minha sobrinha Manu, pela alegria demonstrada a cada ligação e, mesmo que de longe, por fazerem com que eu saiba que minhas alegrias são suas também.

À toda minha família e agregados, pelas orações, carinho e amor, sempre.

Aos meus colegas da pós-graduação da Universidade Federal de Itajubá, pelos momentos de aprendizado e incentivo.

Aos técnicos dos laboratórios da UNIFEI, em especial, Jonas Mendes pelos recursos disponibilizados e disposição pessoal.

Ao professor Doutor Elivelton Alves Ferreira da Universidade Federal Fluminense pelos recursos disponibilizados, pelos conhecimentos compartilhados e disposição em ajudar.

Ao meu orientador professor Doutor Edmilson Otoni Correa, pela paciência, conselhos e pulso firme quando foi preciso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável. ”

Galileu Galilei

RESUMO

JOAQUIM, T. D. (2020), *Estudo da Influência dos Envelhecimentos Simples e Duplex no Comportamento à Corrosão da Liga Ti-6Al-4V*, Itajubá, 70p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá.

Atualmente a liga Ti-6Al-4V, que representa 90% do titânio utilizado na indústria aeronáutica graças as combinações de propriedades atrativas como trabalhabilidade, usinagem e resistência em altas temperaturas. Utilizada principalmente para aplicações que exigem resistência à altas temperaturas, pois nessas condições possuem alta susceptibilidade à precipitação de fases, impactando diretamente em suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga devido às consideráveis alterações microestruturais. As ligas $\alpha + \beta$ apresentam uma relação propriedade/microestrutura muito sensível, suas propriedades são muito influenciadas pela morfologia, proporções e distribuição das fases α e β . As amostras desta liga foram solubilizadas e submetidas aos envelhecimentos simples e duplex, sendo essas condições analisadas quanto ao comportamento eletroquímico por meio de ensaio de corrosão em solução de 2M de HCl, resultando em queda da resistência à corrosão da liga com densidades de corrente de $2,8 \times 10^{-4}$ A.cm² (envelhecimento simples) e $3,08 \times 10^{-4}$ A.cm² (envelhecimento duplex). Foram utilizadas, também, técnicas de microscopia óptica onde foi possível observar a formação das fases α_p (alfa primário), β_t (beta transformado), β metaestável na solubilização das amostras e, nas amostras envelhecidas, a presença de α alotriomorfos, estrutura Widmanstätten, precipitação e crescimento de α no centro dos grãos. As amostras submetidas aos envelhecimentos apresentaram uma menor resistência à corrosão, sofrendo corrosão durante todo o ensaio e sem formação de camada passiva.

Palavras – chave: Liga de titânio, Ti-6Al-4V, Ti-64, curva de polarização, corrosão.

ABSTRACT

JOAQUIM, T. D. (2020), *Study of the Influence of Simple and Duplex Aging on Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V*, Itajubá, 70 pages, Master degree Dissertation, Federal University of Itajubá.

Currently the Ti-6Al-4V alloy, which represents 90% of the titanium used in the aeronautical industry thanks to combinations of attractive properties such as workability, machining and resistance at high temperatures. Mainly used for applications that require resistance to high temperatures, as these conditions have high susceptibility of phase precipitation directly impacting on its mechanical properties and resistance to corrosion of the alloy due to considerable microstructural changes. The $\alpha + \beta$ alloys have a very sensitive property/microstructure relationship, their properties are greatly influenced by the morphology proportions and distribution of the α and β phases. The samples of this alloy were solubilized and subjected to simple and duplex aging, and these conditions were analyzed for electrochemical behavior by means of corrosion testing in a 2M HCl solution, resulting in a drop in corrosion resistance of the alloy with current densities of $2.8 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^2$ (simple aging) and $3.08 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^2$ (duplex aging). Optical microscopy techniques were also used where it was possible to observe the formation of the α_p (primary alpha), β_t (transformed beta), β metastable phases in the solubilization of the samples and, in the aged samples, the presence of allotiomorphs α phase, Widmanstätten structure, precipitation and growth of α phase in the center of the grains. The samples submitted to aging showed less resistance to corrosion, suffering corrosion throughout the test and without formation of passive layer.

Keywords: Titanium alloys, Ti-6Al-4V, Ti-64, potentiodynamic polarization, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas das fases: a) fase α e b) fase β (transformação alotrópica do titânio).....	4
Figura 2 - Efeito dos elementos de ligas na transformação alotrópica do titânio.....	5
Figura 3 - Diagrama de fase pseudo-binário com elementos estabilizadores ilustrando a posição relativa das ligas de titânio.	9
Figura 4 - Micrografia mostrando a fase α (clara) nucleada ao longo e a partir de contorno de grão. Ampliação 500x.....	10
Figura 5 - Microestrutura da liga Ti-64 contendo 90% de alfa primária após tratamento térmico à 950 °C por 145 minutos e resfriamento lento em 105 minutos. Ampliação de 90x e 350x. .	11
Figura 6 - Micrografia A-6 da EETC2, fase clara é Ti – α , fase escura é Ti - β . Microestrutura Bimodal. Ampliação 250x.....	11
Figura 7 - Micrografia da amostra da liga Ti-6Al-4V tratada termicamente a 1000 C por 1 hora e resfriada no forno (20 C/min), observada por microscopia óptica. Ampliação 200x e 900x.	12
Figura 8 - Micrografia por microscopia ótica do titânio comercialmente puro, temperada à 1100 °C por 1 hora e envelhecida a 500 °C por 4 horas.....	13
Figura 9 - Microestrutura em forma de basket-wave formada através formação de placas de fase α nucleadas de forma intragranular. Ampliação 500x.....	14
Figura 10 - Variação microestrutural durante o processo de envelhecimento de uma liga de titânio solubilizada.....	16
Figura 11 - Ciclo termomecânico comumente utilizado nas ligas $\alpha + \beta$ e seus principais parâmetros.	17
Figura 12 - Maneiras de melhorar as propriedades mecânicas das ligas de titânio.....	19
Figura 13 - Porcentagem de titânio utilizado nas aeronaves Boeing.....	20
Figura 14 - Bulkhead F-22, forjado, liga Ti-64 de aproximadamente 3000 kg, 1,7 m de altura e 4 m de largura.....	21
Figura 15 - Diagrama de Fases Ti-Al	22
Figura 16 - Diagrama de Fases Ti-V	22
Figura 17 - Diagrama TTT (Tempo, Temperatura e Transformação) da liga Ti-64	23
Figura 18 - Formação da estrutura Widmanstätten na liga Ti-64.....	23
Figura 19 - Diagrama de Pourbaix para o titânio em meio aquoso	25
Figura 20 - Modelo clássico de montagem de uma célula eletrolítica	28
Figura 21 - Curva de polarização característica de materiais passiváveis.....	29
Figura 22 - Curvas de polarização para ligas de titânio em solução de 2mol/L de HCl.	30
Figura 23 - Dimensões do corpo de prova cilíndrico	31
Figura 24 - Forno com tubo de quartzo utilizado nos tratamentos térmicos das amostras.....	32
Figura 25 - Dispositivo gerador da atmosfera inerte de Argônio.	32
Figura 26 - Equipamento utilizado para polimento - Metprep3	34
Figura 27 - Microdurômetro utilizado para os ensaios de dureza.	35
Figura 28 - Célula eletroquímica.....	36
Figura 29 - Potenciostato PalmSens modelo EmStat ³	37
Figura 30 - Microestrutura das amostras solubilizadas à 1020 °C por 17 minutos, resfriadas em água, com ampliação de 200x. a) CPx; b) CP1; c) CP2 e d) CP3.	38

Figura 31 - Microestrutura das amostras solubilizadas à 1020 °C por 17 minutos, resfriadas em água, com ampliação de 500x. a) CPx; b) CP1; c) CP2 e d) CP3. Presença de agulhas de α (claras) e β (escuro).	39
Figura 32 - Micrografia da amostra CP2 submetida ao envelhecimento simples à 750°C por 33 minutos, resfriada ao ar, com ampliações de: a) 50x ; b) 100x; c) 200x e d) 500x.....	41
Figura 33 - Micrografias da amostra CP3 submetida ao envelhecimento duplex à 375 °C por 33 minutos, resfriada ao ar, com ampliações de: a) 50x; b) 100x.	42
Figura 34 - Micrografias da amostra CP3 submetida ao envelhecimento duplex à 375 °C por 33 minutos, resfriada ao ar, com ampliações de: a) 200x; b) 500x.	42
Figura 35 - Variação dos potenciais em circuito aberto ao longo do tempo (1h) das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 em solução de 2 mol/L de HCl à 25 °C.....	44
Figura 36 - Curvas de polarização das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 em solução de 2 mol/L de HCl à 25 °C.....	46
Figura 37 - Curvas de polarização das amostras CP0 e CP1 em solução de 2M de HCl.	47
Figura 38 - Curvas de polarização das amostras CP2 e CP3 em solução de 2M de HCl.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo das propriedades do titânio e outros metais.....	4
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de ligas de titânio.	6
Tabela 3 - Parâmetros definidos para a solubilização das amostras.....	33
Tabela 4 - Parâmetros definidos para o envelhecimento simples das amostras	33
Tabela 5 - Parâmetros definidos para o envelhecimento duplex das amostras	33
Tabela 6 - Parâmetros de polimento	34
Tabela 7 - Composição química do reagente Kroll.	35
Tabela 8 - Resultados de microdureza das amostras CP0, CP2 e CP3.....	43
Tabela 9 - Valores de $E_{inicial}$ e OCP das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 da liga Ti-64.	45
Tabela 10 - Valores de i_{corr} , i_{pass} , E_{corr} e E_{pass} das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 da liga Ti-64.	47

LISTA DE SÍMBOLOS

α	fase do tipo cúbica de corpo centrado (Fe - Ferrita)	
α	fase do tipo hexagonal compacta (Ti)	
β	fase do tipo cúbica de corpo centrado	
γ	fase do tipo cúbica de face centrada (Fe - Austenita)	
β_t	Fase beta transformada	
α_p	Fase alfa primária	
α'	estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto	
α''	estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico	
e^-	elétron	
d	subnível de energia de um átomo	
M_s	linha de Início da transformação martensítica	
M_f	linha do fim da transformação martensítica	
E	potencial	V
E_{corr}	Potencial de corrosão	V
I_{crit}	Corrente crítica	A
I_p	Corrente passiva	A
T	temperatura	°C
$E_{inicial}$	Potencial medido no início do ensaio em circuito aberto	V
i_{pass}	densidade de corrente de passivação	A.cm ²
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão	A.cm ²
E_{pass}	Potencial de passivação	V

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EUA	Estados Unidos da América
MG	Minas Gerais
GO	Goiás
MMC	Compósito de Matriz Metálica
HC	Hexagonal Compacta
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
Ti-CP	Titânio Comercialmente Puro
Ti-64	Liga Ti-6Al-4V
TTT	Tempo, Temperatura e Transformação
CP	Corpo de Prova
LMM	Laboratório de Metalurgia e Materiais
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
ASTM	American Society for Testing and Materials
HV	Dureza Vickers
OCP	Potencial em Circuito Aberto
UFF	Universidade Federal Fluminense
SEM	Scanning Electron Microscope
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivo	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivo específico.....	2
3. Revisão Bibliográfica	3
3.1 Titânio e suas ligas.....	3
3.1.1 Classificação das Ligas de Titânio	6
3.1.2 Microestrutura das ligas de titânio	10
3.1.3 Tratamento térmico do titânio e suas ligas	14
3.1.4 Propriedades Mecânicas	18
3.1.5 Aplicações das Ligas de Titânio	19
3.2 Liga Ti-64	20
3.3 Corrosão	24
3.3.1 Passividade	24
3.3.2 Ensaio Eletroquímicos	27
3.3.3 Polarização Potenciodinâmica.....	28
4. Materiais e Métodos	31
4.1 Tratamentos Térmicos	31
4.2 Preparação das Amostras	34
4.3 Ensaio de Microdureza.....	35
4.4 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	36
5. Resultados e Discussão	38
5.1 Análise microestrutural das amostras tratadas termicamente.....	38
5.1.1 Solubilização das amostras	38
5.1.2 Envelhecimento simples	40
5.1.3 Envelhecimento duplex	41
5.2 Ensaio mecânico - Microdureza	43
5.3 Ensaio de Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-64	43
5.3.1 Potenciais de Circuito Aberto (OCP x tempo).....	43
5.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica	45
6. Conclusão	50
7. Sugestões de Trabalhos Futuros	51
Referências Bibliográficas	52

1. Introdução

O titânio pode ser encontrado em toda crosta terrestre e é o nono colocado, com 0,6%, em abundância de elementos, atrás de oxigênio, silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, magnésio e potássio, e o quarto metal mais abundante, atrás apenas do alumínio, ferro e magnésio. Sua descoberta é creditada ao reverendo mineralogista Willian Gregor em 1791, porém, o nome titânio foi dado por Martin Heinrich Klaproth em 1795. Sua aplicação comercial teve início na década de 1950, sendo impulsionada pelo desenvolvimento da indústria aeroespacial (DONACHIE JUNIOR, 1988).

Em decorrência desse desenvolvimento da indústria aeroespacial, foi criada em 1954, por pesquisadores russos, a liga Ti-6Al-4V sendo a liga de titânio mais utilizada até os dias de hoje, representando cerca de 90% do titânio utilizado na indústria aeronáutica, graças a combinações de propriedades atrativas como trabalhabilidade, usinagem e resistência em altas temperaturas. Característica essa que lhe confere emprego em pás para turbinas de aeronaves e pás de turbinas a vapor, onde possuem alta susceptibilidade a precipitação de fases acarretando em consideráveis alterações microestruturais, impactando diretamente em suas propriedades mecânicas, pois as ligas $\alpha + \beta$ apresentam uma relação propriedade/microestrutura muito sensível, suas propriedades são muito influenciadas pela morfologia, proporções e distribuição das fases α e β .

Embora geralmente o Titânio apresente boa resistência à corrosão devido à camada de óxido formada na oxidação, Welsh e Kahveci (1988) mostram que esse é um dos principais fatores que limitam a utilização das ligas de titânio, decorrente de sua alta afinidade pelo oxigênio e essa oxidação tem como consequência o crescimento da camada de óxido em detrimento do material e dissolução do oxigênio, endurecendo a liga. É importante atentar-se para a natureza desta oxidação, pois pode exercer importante influência sobre as propriedades da liga nas temperaturas de operação. Uma camada fina de óxido normalmente conduzirá a um aumento de resistência mecânica, mas a penetração intergranular do óxido geralmente implica em um decréscimo no tempo de ruptura por fluência e fratura intergranular. A vida útil de um material é reduzida ao operar em atmosfera de gases quentes ou em meios corrosivos (REIS *et al.*, 2005).

Buscando ampliar o conhecimento em relação a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V, o presente trabalho tem como foco analisar, através de ensaios de polarização potenciodinâmica, o comportamento à corrosão da liga após tratamentos térmicos de envelhecimento simples e envelhecimento duplex, com o objetivo de compreender a influência desses tratamentos na resistência à corrosão da liga.

2. Objetivo

2.1 Objetivo geral

Compreender a influência dos tratamentos térmicos, de envelhecimento simples e envelhecimento duplex, na resistência à corrosão da liga de titânio Ti-6Al-4V. Estudando e analisando a influência dos tratamentos térmicos na microestrutura, propriedades mecânicas e superficiais.

2.2 Objetivo específico

- Compreender, através de ensaios de dureza, a influência dos tratamentos térmicos de solubilização, envelhecimento simples e envelhecimento duplex nas amostras da liga Ti-6Al-4V;
- Analisar as mudanças microestruturais da liga após a aplicação dos tratamentos térmicos e polarização potenciodinâmica;
- Analisar as curvas de polarização com o foco de compreender a influência dos precipitados, formados após os envelhecimentos, na resistência à corrosão da liga.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Titânio e suas ligas

A história do titânio teve início no ano de 1791 onde o mineralogista e químico britânico Willian Gregor, através de uma análise da areia magnética de um rio local, o descobriu presente no minério conhecido como Ilmenita (FeTiO_3). Quatro anos após esse fato, Martin Klaproth percebeu sua presença, através de uma análise similar, em outro minério conhecido como rutilo e deu-lhe o nome de titânio, que do latim (*titans*) significa filhos da terra. Mais de cem anos depois, Wilhelm Justin Kroll, de Luxemburgo, foi reconhecido como o pai do titânio e, em 1932, combinando TiCl_4 com cálcio, produziu quantidades significativas de titânio. Com o início da Segunda Guerra Mundial, fugiu para os EUA e demonstrou ao Departamento de Minas norte-americano que, alterando o agente redutor de cálcio para magnésio, o titânio poderia ser extraído comercialmente. Esse é o principal processo para obtenção de titânio comercialmente puro e, em 1948, foi utilizado pela primeira vez na DuPont Company (LEYENS & PETERS, 2003).

Os principais produtores de minério de titânio são: Austrália, Canadá, Noruega, África do Sul, Estados Unidos e Rússia. O Brasil passou a ser detentor da maior reserva mundial de titânio ao descobrir, no final da década de 60, as jazidas que vão desde Araxá (MG) até Catalão (GO) e sul do Pará.

Segundo Leyens e Peters (2003), após a Segunda Guerra mundial as ligas à base de titânio tornaram-se materiais chave para motores de aeronaves devido às características que apresenta como metal de transição, ou seja, material que possui ao menos um orbital “d” incompleto e, conseqüentemente, excelentes propriedades físicas, como: elevada dureza, elevado ponto de fusão (1668°C), elevado ponto de ebulição (3287°C), elevada condutividade térmica e elétrica, plasticidade, baixa massa específica ($4,54 \text{ g/cm}^3$) e módulo de elasticidade acima de 127 GPa. Segundo Braga *et al.*(2007), entre essas propriedades é importante destacar que a maioria dos aços apresentam massa específica em torno de $7,87 \text{ g/cm}^3$, ou seja, quase duas vezes maior do que a massa específica do titânio que, somado a isso, possui melhores propriedades mecânicas, como elevada dureza e maior alongamento, decorrente do menor módulo de elasticidade. A Tabela 1 apresenta um comparativo entre o titânio e outros materiais.

Tabela 1 - Comparativo das propriedades do titânio e outros metais

Propriedade	Ti	Fe	Ni	Al
Ponto de Fusão (°C)	1668	1538	1455	660
Ponto de Ebulição (°C)	3287	-	-	-
Densidade (g/cm ³)	4,51	7,9	8,9	2,7
Reatividade com Oxigênio	Muito alta	Baixa	Baixa	Alta
Custo de Material	Muito alto	Baixo	Alto	Médio
Módulo de Elasticidade (GPa)	115	215	200	72
Resistência à Corrosão	Muito alta	Baixa	Média	Alta
Tensão de Escoamento (MPa)	1000	1000	1000	500
Estrutura	HC → CCC à	CCC → CFC		
	882°C $\alpha \rightarrow \beta$	à 912°C $\alpha \rightarrow \gamma$	CFC	CFC

Fonte: LEYENS e PETERS (2003)

De acordo com Lütjering e Willians (2007), o titânio puro sofre transformação alotrópica a 882°C (temperatura β -transus), onde no aquecimento, transforma a estrutura hexagonal compacta da fase α na estrutura cúbica de corpo centrado da fase β , sendo que a temperatura β -transus sofre grande influência com a presença de impurezas ou elementos de liga adicionados. A Figura 1 mostra as estruturas cristalinas das fases α e β presentes na transformação alotrópica do titânio.

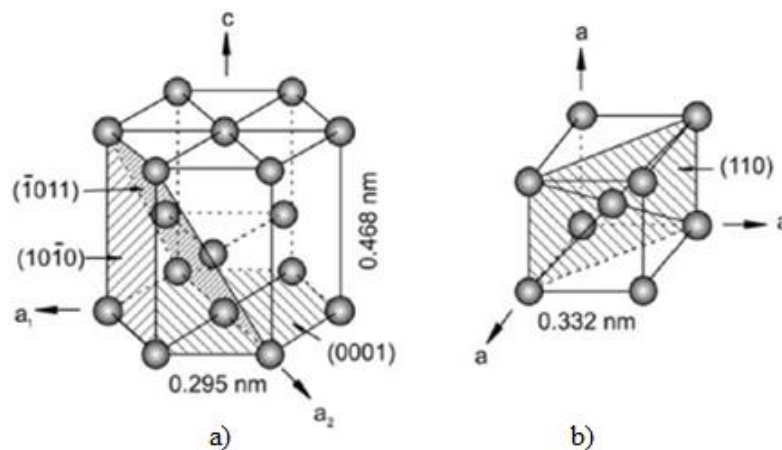


Figura 1 - Estruturas cristalinas das fases: a) fase α e b) fase β (transformação alotrópica do titânio).

Fonte: LEYENS e PETERS (2003).

Como já citado, a transformação alotrópica pode ter sua temperatura β -transus alterada através da adição de elementos de liga sendo possível até mesmo a estabilização da fase β em temperatura ambiente. Esses elementos de liga podem ser chamados, dependendo do efeito gerado na temperatura β -transus, de α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1993). Elementos como Al, Ga, Ge, C, O e N, são conhecidos como α -estabilizadores, pois estabilizam a fase α em temperaturas maiores, ou seja, tendem a aumentar a temperatura β -transus, já elementos β -estabilizadores podem ser divididos, dependendo da precipitação de fases intermetálicas, entre isomorfos (Mo, V, Ta, e Nb) e eutetóides (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H), todos eles estabilizam a fase β em temperaturas mais baixas e, com isso, tendem a diminuir a temperatura β -transus. Por fim, os elementos neutros (Zr, Hf e Sn) não interferem na temperatura β -transus (CORREA, 2017). A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático do efeito dos diferentes tipos de elementos de liga sobre a temperatura β -transus.

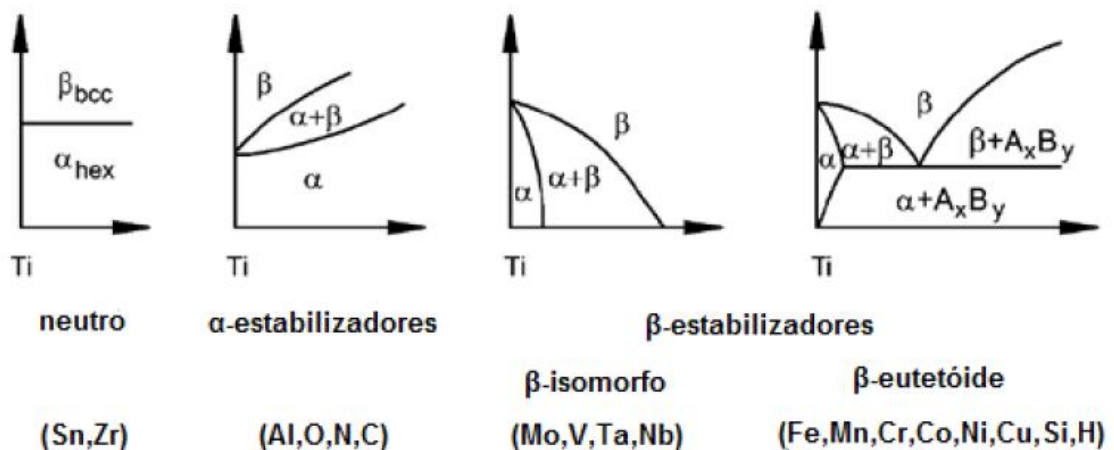


Figura 2 - Efeito dos elementos de ligas na transformação alotrópica do titânio.
 Fonte: LÜTJERING e WILLIANS (2007).

É importante dizer que a presença desses elementos influencia não apenas na temperatura onde ocorre a transformação alotrópica, mas também, conseqüentemente, resultam em mudanças nas propriedades mecânicas das ligas como demonstra a Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de ligas de titânio.

Material/ Composição Química	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
Ti Comercialmente Puro			
99,5% Ti	241	172	24
99,0% Ti	552	483	15
Ligas α de Ti			
5%Al - 2,5%Sn	862	779	15
Ligas β de Ti			
13%V - 11%Cr - 3%Al	1.289	1.213	5
Ligas $\alpha + \beta$ de Ti			
6%Al - 4%V	1.034	965	8

Fonte: ASKELAND e PHULÉ (2011) – Adaptado

3.1.1 Classificação das Ligas de Titânio

Conforme Leyens e Peters (2003) as ligas de titânio podem ser classificadas segundo as fases presentes em suas microestruturas, podendo ser classificada, de maneira mais simples, como liga α , $\alpha + \beta$ e β ou distinguindo-se como ligas α , *near-* α , $\alpha + \beta$, *near-* β e β .

Ligas α

Ligas α são, como o próprio nome indica, ligas compostas apenas de elementos α -estabilizadores, como o titânio comercialmente puro (Ti-CP), e/ou compostas de elementos neutros. Com isso, a fase α é predominante em sua microestrutura, apresentando apenas uma pequena fração volumétrica de fase β dispersa.

Lütjering e Willians (2007) mostram que, devido à pouca adição de elementos de liga, essa liga não responde ao tratamento térmico, ou seja, ao serem submetidas a esses tratamentos não apresentam alteração significativa em suas microestruturas e, conseqüentemente, em suas propriedades mecânicas. Essas ligas normalmente são tratadas termicamente (recozimento ou recristalização) para redução de tensão residual resultante de trabalho a frio e, mesmo na forma metaestável, não é possível a retenção de fase β à temperatura ambiente (OLIVEIRA, 2004; DONACHIE JUNIOR, 1988).

Com relação às propriedades mecânicas, essas ligas apresentam: boa tenacidade, alta tenacidade, boa resistência mecânica, alto módulo de elasticidade e baixa forjabilidade (ASM HANDBOOK, 1992). Além dessas características, apresenta também, elevada resistência à fluência, o que a torna excelente para aplicações em altas temperaturas (POLMEAR, 1995). Outra característica interessante destacada por Boyer *et al.* (1993), é a ausência, nessas ligas, da transição dúctil-frágil por sua estrutura cristalina ser hexagonal compacta (HC), sendo esse fenômeno comumente encontrado em estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado (CCC), ou seja, as ligas α também são indicadas em aplicações criogênicas.

Ligas *near* - α

Essas ligas são conhecidas pela pequena quantidade de elementos β -estabilizadores presentes em sua composição química, como diz Polmear (1995), essas ligas podem conter até 2% desses elementos resultando em uma pequena fração de fase β em sua microestrutura. Essa pequena fração de fase β presente, é suficiente para que haja uma expansão e estabilização do campo de fase $\alpha + \beta$ e a combinação da ótima resistência à fadiga das ligas α com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$, a torna excelente para aplicações em elevadas temperaturas (CRAWFORTH, 2014).

Além das características já citadas, Polmear (1995) também nos diz que, se comparada com as ligas α , as ligas *near*- α apresentam melhor resistência à tração. Essas características são responsáveis, segundo Boyer *et al.* (1993), pela utilização dessa liga em componentes de turbina e fuselagem de aeronave, apresentando-se em forma de tarugo, perfis extrudados, chapas e peças forjadas.

Ligas $\alpha + \beta$

Diferentemente das ligas anteriores, as ligas $\alpha + \beta$ possuem tanto elementos α -estabilizadores como elementos β -estabilizadores (acima de 2%). A combinação $\alpha + \beta$ de fases faz com que essa liga apresente propriedades interessantes em relação às demais, como: ótima resistência mecânica, boa ductilidade e melhor resistência à corrosão. Porém, não são adequadas para aplicações em temperaturas acima de 400 °C, pois apresentam diminuição da resistência à fluência e, também, da soldabilidade (POLMEAR, 1995). Segundo Boyer (2010) essas ligas apresentam a melhor combinação de propriedades de resistência, de durabilidade, de ductilidade, de produtividade, de moldagem, podem ser superplásticas, para aplicações estruturais são utilizadas em temperaturas até 315 °C, sendo que, para carregamentos mais baixos essa temperatura pode chegar aos 400 °C.

Essas ligas são as mais utilizadas na indústria aeroespacial, onde a principal delas é a liga Ti-6Al-4V, conhecida também como Ti-64, que representa 90% do titânio utilizado nesse mercado, sendo aplicada nas mais variadas formas de produtos, como por exemplo, chapa, folha, barra, peça forjada, peça fundida e extrudada (BOYER, 2010).

As ligas $\alpha + \beta$ podem ser moderadamente tratadas termicamente podendo apresentar microestruturas lamelar, equiaxial e duplex, onde contêm uma matriz lamelar $\alpha + \beta$ com fase α primária equiaxial (LÜTJERING e WILLIANS, 2007).

Ligas *near*- β

As ligas *near*- β são muito utilizadas na indústria aeroespacial, devido a sua alta resistência adquirida por etapas de envelhecimento, nas quais há uma fina precipitação de α na matriz β que conseqüentemente resultará em redução do tamanho dos grãos, tornando essa liga excelente para aplicações em componentes estruturais críticos, como por exemplo, trem de pouso para aeronaves que exigem alta resistência, resistência a trincas por fadiga e alta tenacidade à fratura (CRAWFORTH, 2014).

Essas ligas possuem quantidades de elementos β -estabilizadores capazes de manter a temperatura de transformação de $\alpha/\beta + \beta$ abaixo da temperatura β -*transus* e logo acima da temperatura de transformação martensítica. A Figura 3 nos mostra graficamente essa posição.

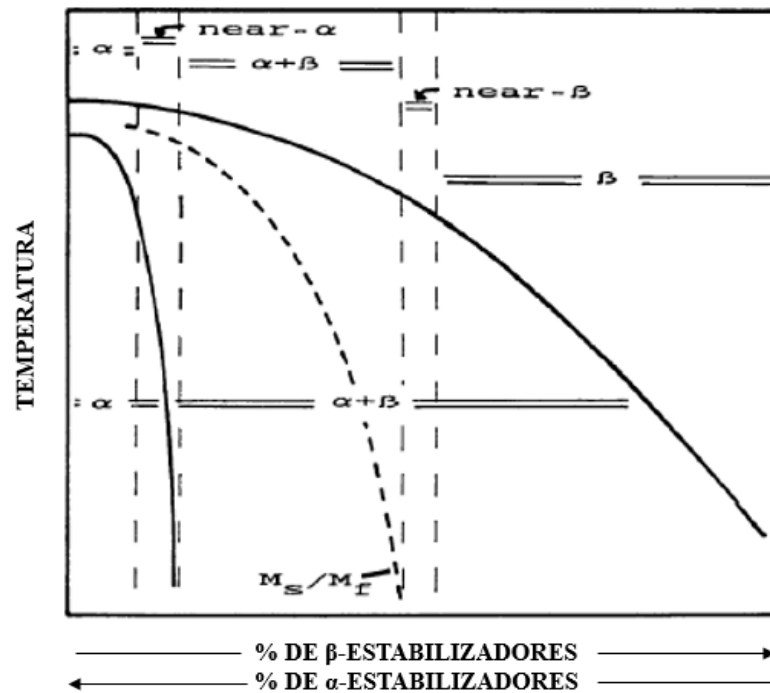


Figura 3 - Diagrama de fase pseudo-binário com elementos estabilizadores ilustrando a posição relativa das ligas de titânio.
Fonte: CRAWFORTH (2014).

Segundo Crawforth (2014), essas ligas não devem ser processadas acima da temperatura β-transus para que não ocorra a dissolução de α e, posteriormente, o crescimento excessivo dos grãos β, pois caso isso ocorra, a microestrutura será formada completamente de fase β.

Ligas β

As ligas β possuem em sua composição química elementos β-estabilizadores em grande quantidade, suficiente para resultar em uma microestrutura formada apenas de fase β, sendo termodinamicamente estável em temperatura ambiente. Essas ligas possuem alta resistência à fadiga, alta resistência à tração e são facilmente produzidas em chapa. Porém, em contrapartida, apresentam como desvantagens algumas limitações como: baixa tenacidade, baixa soldabilidade, baixa dureza a quente, não há precipitação de novas fases após tratamento térmico (BOYER e BRIGGS, 2005).

As mais recentes e significativas aplicações das ligas β são na indústria biomédica, onde foram desenvolvidas especificamente para aplicações ortopédicas (CRAWFORTH, 2014).

3.1.2 Microestrutura das ligas de titânio

A maioria das propriedades dos materiais está diretamente ligada ao tamanho, quantidade, forma, defeitos cristalinos e distribuição de fases em sua microestrutura que, por sua vez, é formada de acordo com a composição química da liga e tratamento termomecânico aplicado (PADILHA, 1997).

De acordo com ASM Handbook (v.2, p. 1821, 1992), a chave para a obtenção das mais variadas fases e microconstituintes presentes nas microestruturas do titânio e suas ligas, está na transformação de β para α durante o resfriamento, sabendo que essa transformação pode ocorrer, de forma martensítica ou por nucleação e crescimento, sendo determinada pela composição química da liga e por sua taxa de resfriamento. As figuras abaixo mostram os possíveis microconstituintes e diferentes microestruturas encontradas na liga Ti-64:

- **Alfa alotriomorfa de contorno de grão;**

Cristais formados em altas temperaturas correspondendo a uma nucleação e crescimento da fase α ao longo dos contornos de grãos primários da fase β , conforme Figura 4.



Figura 4 - Micrografia mostrando a fase α (clara) nucleada ao longo e a partir de contorno de grão. Ampliação 500x
Fonte: BANERJEE (2007).

- **Alfa primário;**

Fase alfa retida após trabalho em alta temperatura ou tratamento térmico de recozimento, cuja morfologia está condicionada ao histórico termomecânico da liga e caracterizado pelo formato globular equiaxial ou em formato de lâminas longas, conforme mostra a Figura 5;

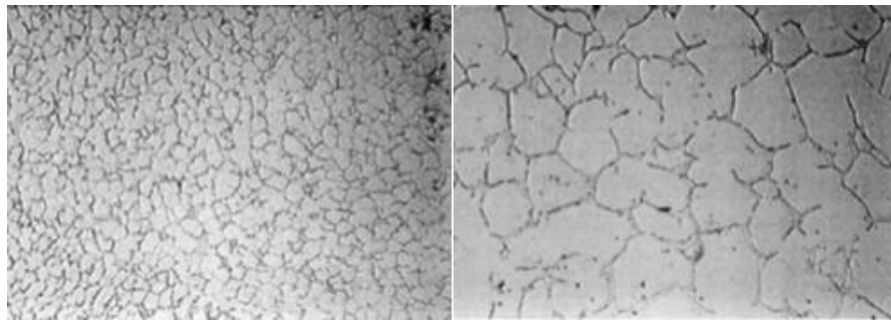


Figura 5 - Microestrutura da liga Ti-64 contendo 90% de alfa primária após tratamento térmico à 950 °C por 145 minutos e resfriamento lento em 105 minutos. Ampliação de 90x e 350x.

Fonte: PEDERSON (2002) - Adaptado.

- **Microestrutura Bimodal;**

Caracterizada pelo arranjo entre as fases alfa primária e beta transformado, sendo esta, a fase beta que se transformou em alfa e beta presente em temperatura ambiente, ou seja, na microestrutura podem existir alfas primários e alfas resultantes de betas transformados, que podem assumir forma serrilhadas, aciculares, em placas, Widmanstätten e martensita hexagonal (α'), a Figura 6 traz um exemplo dessa microestrutura;

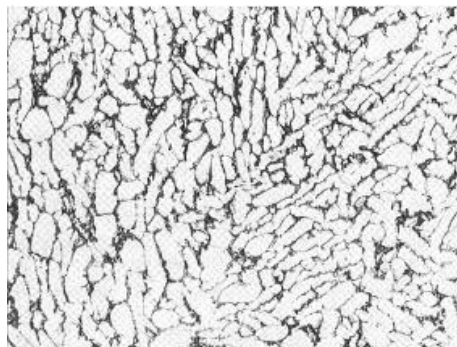


Figura 6 - Micrografia A-6 da EETC2, fase clara é Ti - α , fase escura é Ti - β . Microestrutura Bimodal. Ampliação 250x

Fonte: AZEVEDO (2003).

- **Widmanstätten;**

Obtida através de baixa taxa de resfriamento após tratamento térmico, o que, segundo Brooks (1982), favorece a formação de colônias de lâminas alfa alinhadas paralelamente em matriz beta, conforme mostra a Figura 7.

O microconstituente alfa acicular, geralmente é sinônimo de alfa Widmanstätten e desenvolve-se através de nucleação e crescimento dos grãos ao longo dos planos preferenciais da matriz beta sendo a forma mais comum de beta transformado durante o resfriamento e, dependendo das condições, os longos grãos de alfa acicular podem assumir forma de placas ou serrilhado.

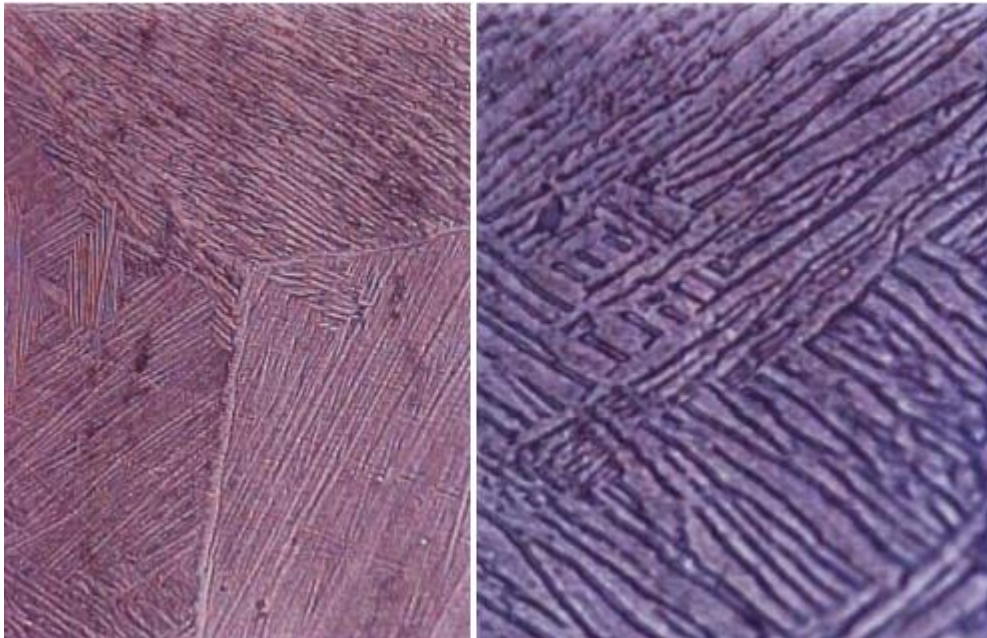


Figura 7 - Micrografia da amostra da liga Ti-6Al-4V tratada termicamente a 1000 C por 1 hora e resfriada no forno (20 C/min), observada por microscopia óptica. Ampliação 200x e 900x.

Fonte: COUTO (2006)

- **Martensítica;**

Semelhante a transformação martensítica dos aços, se forma por transformação sem difusão de β , sendo uma estrutura α supersaturada em forma de agulhas refinadas (beta transformada), oferecendo aumento de resistência ao material (CHRISTIAN, 2002). Para seções finas, devido à baixa condutividade do titânio e à rápida formação da microestrutura Widmanstätten, torna-se difícil obter a estrutura martensítica pura.

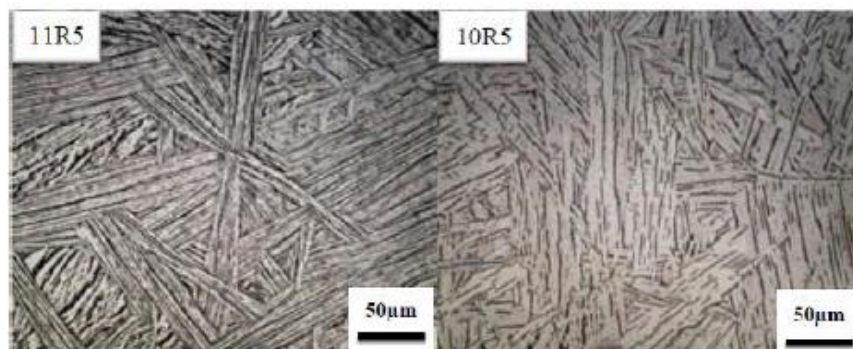


Figura 8 - Micrografia por microscopia ótica do titânio comercialmente puro, temperada à 1100 °C por 1 hora e envelhecida a 500 °C por 4 horas.
Fonte: MACÊDO (2012).

Nessa transformação é possível o surgimento de dois tipos de fases martensíticas diferenciadas pela estrutura cristalina: martensita hexagonal (α') e martensita ortorrômbica (α''), sendo que esta possui ripas menores e mais finas.

- ***Basket wave;***

Analisando o que diz Suzuki (2018), semelhantemente ao zircônio, a nucleação da fase α a partir de uma matriz β de uma liga de titânio, pode ocorrer de três formas: alotriomórfica, em placas de Widmanstätten e em precipitados intragranulares. Os dois primeiros já foram descritos nesse trabalho e o último se dá como consequência da nucleação de fase α no interior dos grãos de fase β . Essas possibilidades permitem se obter a fase α de duas maneiras: a separação dos grãos β em volumes cada vez menores e a formação de colônias de placas intergranulares, dando origem à estrutura chamada *basket-wave*, mostrada na Figura 9.

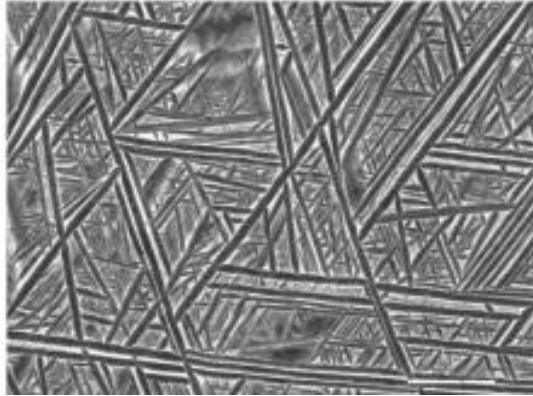


Figura 9 - Microestrutura em forma de *basket-wave* formada através formação de placas de fase α nucleadas de forma intragranular. Ampliação 500x.
Fonte: BANERJEE (2007).

3.1.3 Tratamento térmico do titânio e suas ligas

Inicialmente, as propriedades de um aço são dependentes apenas de sua estrutura o que também ocorre para o titânio e suas ligas, porém o tratamento térmico, que nada mais é do que o conjunto de aquecimento e resfriamento com controle sob a temperatura, tempo, velocidade de resfriamento e atmosfera, tem o poder de modificar as estruturas dos metais resultando em mudanças em suas propriedades (CHIAVERINI, 1988).

De acordo com Gilbert (1985), os principais objetivos dos tratamentos térmicos do titânio e suas ligas, são: alívio de tensão; obtenção da melhor combinação de ductilidade, usinabilidade e estabilidade dimensional e estrutural; aumento de resistência mecânica; melhor tenacidade à fratura, resistência à fadiga e resistência à fluência em alta temperatura.

É importante lembrar que nem todas as ligas de titânio são tratadas termicamente com o objetivo de obter aumento de resistência, como por exemplo as ligas alfa e *near-alfa*, são tratadas apenas para alívio de tensão. Em contrapartida, as ligas comerciais beta podem ser tratadas termicamente buscando todos os objetivos citados anteriormente, sendo passíveis de aumento de resistência e endurecimento quando submetidos ao envelhecimento à medida que o beta retido se decompõe (ASM HANDBOOK, v.2, p. 1849, 1992).

As ligas alfa-beta são as mais versáteis, pois possuem características de tratamento térmico entre as ligas alfa e as ligas beta, também são passíveis de endurecimento e aumento de resistência (em menor grau do que as ligas beta) quando submetidas à envelhecimento (ASM HANDBOOK, 1992).

Segundo Boyer (2010) existem vários tipos de tratamentos térmicos que podem ser aplicados nas ligas de titânio, tal como: alívio de Tensão, Recozimento (duplo, triplo, etc), Recristalização, Solubilização, Envelhecimento e outros. Porém, Crawforth (2014) diz que os ciclos do processo termomecânico das ligas de titânio são divididos nas seguintes etapas:

- **Homogeneização;**

Ocorre acima da temperatura β -*transus* obtendo como resultado uma microestrutura composta por β em sua totalidade, onde esses grãos β poderão crescer na ordem de vários milímetros;

- **Deformação:**

Geralmente ocorre em temperatura abaixo de β -*transus*, ou seja, na região $\alpha + \beta$, porém essa etapa também pode ocorrer acima da temperatura β -*transus*, visando a quebra de grãos que cresceram em grande quantidade. A deformação é importante para que haja um refinamento dos grãos, tornando a liga mais tenaz;

- **Recristalização;**

Nessa etapa é importante o controle da temperatura para que se possa obter com precisão a fração volumétrica desejada de alfa primário (α_p), que crescem a partir dos pontos triplos entre os grãos β . Obviamente, a taxa de resfriamento também deve ser controlada para obter a largura desejada nas lamelas que serão formadas;

- **Envelhecimento;**

Os tratamentos de solubilização e precipitação foram descobertos por Alfred Wilm em 1911, Wilm observou que quando aquecidas, as ligas estudadas mesmo sendo resfriadas bruscamente não endureciam e com o decorrer do tempo as propriedades se modificavam, ou seja, a dureza e o limite de resistência aumentavam mais rapidamente logo após o resfriamento reduzindo a velocidade com o tempo, enquanto ocorria uma diminuição da ductilidade com redução do alongamento. A esse fenômeno, semelhante a uma têmpera de efeito retardado, deu-se o nome envelhecimento (PEREIRA, 1963).

Durante essa etapa é necessário controle do tempo e da temperatura em que o material estará exposto, pois é nessa etapa que se estabelece as propriedades finais da liga. O tamanho dos grãos α dentro das colônias de α é o que dita a tenacidade à fratura das ligas $\alpha + \beta$, pois assim como nos aços, quanto menor o tamanho de grão, mais barreiras (contornos dos grãos) irão existir à propagação de trincas, ou seja, melhor a tenacidade do material.

O envelhecimento de uma liga de titânio solubilizada resulta na decomposição da martensita α' e, como consequência, produzirá um refinamento das fases α e β , onde a fase α será formada em forma de placas em uma matriz β (DONACHIE, 2000). Essa decomposição causa uma divisão do grão aumentando à dureza do material e melhor tenacidade, como pode ser observada na Figura 10.

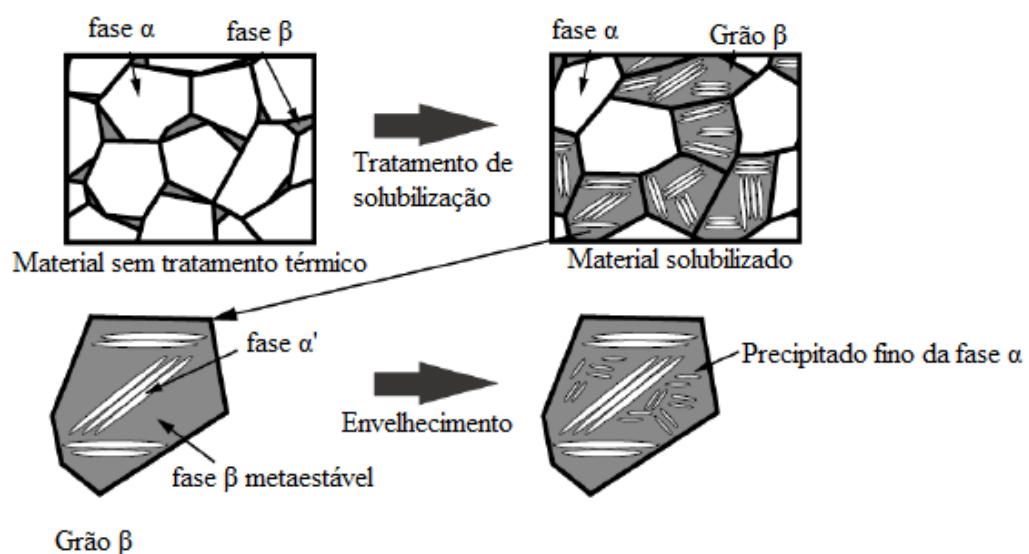


Figura 10 - Variação microestrutural durante o processo de envelhecimento de uma liga de titânio solubilizada.

Fonte: TANAKA (2013).

Em relação às transformações martensíticas citadas anteriormente, Joshi (2006) nos diz que α' e α'' , após tratamento térmico de envelhecimento, se decompõem resultando em um aumento da resistência da liga.

A Figura 11, mostra graficamente esses ciclos de tratamentos térmicos aplicados às ligas $\alpha + \beta$, podendo variar o momento em que se aplica a deformação e a solubilização da liga.

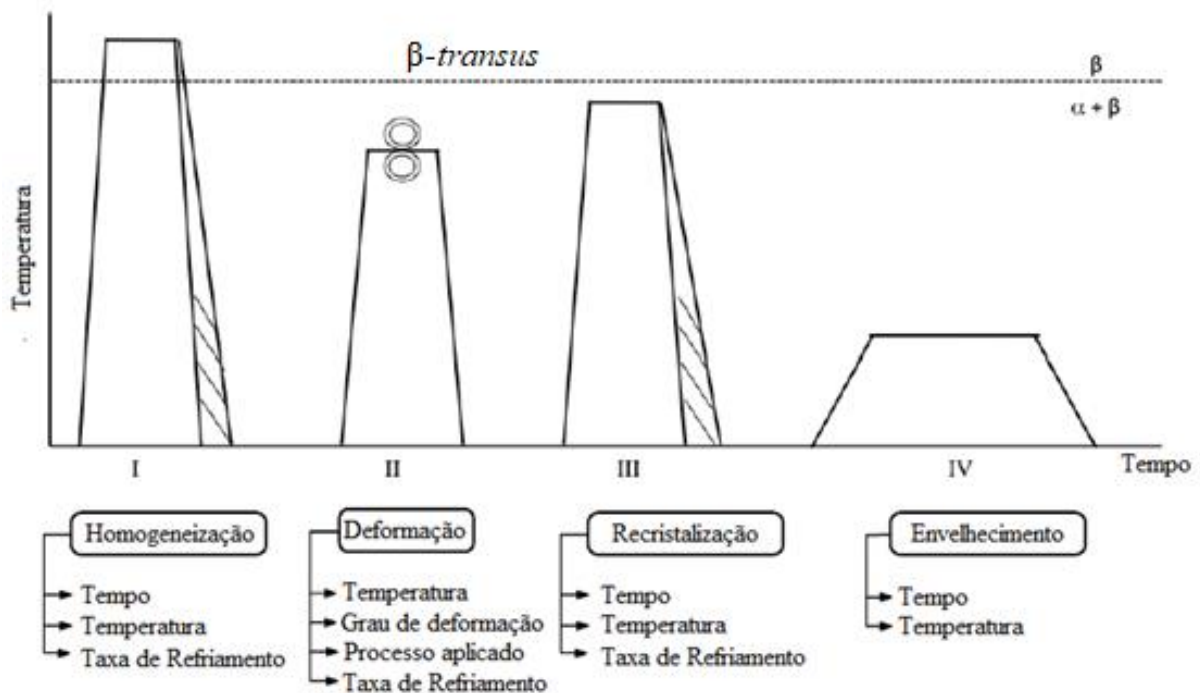


Figura 11 - Ciclo termomecânico comumente utilizado nas ligas $\alpha + \beta$ e seus principais parâmetros.

Fonte: CRAWFORTH (2014) – Adaptado

Azevedo (2003) nos chama a estar atentos a dois pontos, sendo que o primeiro deles é com relação à generalização do termo recozimento quando diz respeito ao tratamento térmico das ligas de titânio, esse termo é utilizado referindo-se ao alívio de tensões, solubilização, recozimento para recristalização e, por isso, é importante estar atentos ao interpretar textos referentes ao assunto. O segundo ponto de atenção, de acordo com Azevedo (2003), é que todo tratamento térmico aplicado às ligas de titânio em temperaturas acima de 427 °C, precisa ser realizado sob uma atmosfera protetora, evitando assim, formação de camadas de óxidos indesejáveis através da absorção de oxigênio ou nitrogênio da atmosfera ambiente.

3.1.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas desejadas nas ligas de titânio dependem da microestrutura, que por sua vez dependerá da temperatura de tratamento térmico, da temperatura de laminação ou forjamento e da composição química da liga, ou seja, como nos diz Leyens e Peters (2003), existem três maneiras de obter uma melhor propriedade mecânica das ligas de titânio: adicionando elementos de liga, através de processamento e através da produção de materiais compósitos.

A adição de elementos de liga é a base para que se possa alcançar uma melhoria na resistência nas ligas de titânio, pois esses elementos permitem o endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação, através do envelhecimento, e formação de compostos intermetálicos. Os elementos de liga também determinam algumas propriedades físicas e químicas como: densidade, coeficiente de expansão térmica, módulo de elasticidade, corrosão e oxidação (LEYENS & PETERS, 2003).

O processamento permite atingir as propriedades finais desejadas para as mais variadas aplicações e assim, a aplicação e tratamentos termomecânicos é capaz de, através de diferentes microestruturas resultantes, otimizar propriedades como ductilidade, tenacidade, superplasticidade, corrosão sob tensão, resistência à fluência e outros. Outras técnicas como solidificação rápida e liga mecânica, também podem ser utilizadas para obter aumento de resistência das ligas de titânio, assim como a prensagem isostática a quente utilizada na metalurgia do pó ou em fundidos (LEYENS & PETERS, 2003).

A última opção para melhorar as propriedades mecânicas das ligas de titânio é através da utilização de compósitos de matriz metálica (MMC), onde diferentes materiais são combinados buscando-se obter uma soma das melhores propriedades de cada um deles. No caso das ligas de titânio, um exemplo são as ligas de aluminetos de titânio fortalecidos com partículas ou fibras, tornando-se um MMC. Parâmetros como orientação das fibras, fração volumétrica, material da matriz e limite entre reforço matriz e reforço são extremamente importantes para se obter o comportamento mecânico desejado (LEYENS & PETERS, 2003).

A Figura 12 nos mostra essas maneiras de melhorar as propriedades mecânicas das ligas de titânio.



Figura 12 - Maneiras de melhorar as propriedades mecânicas das ligas de titânio
 Fonte: LEYENS E PETERS, 2003.

3.1.5 Aplicações das Ligas de Titânio

As ligas de titânio são aplicadas nos mais variados setores, graças ao seu baixo peso, grande faixa de temperatura de trabalho, sua resistência à corrosão e outras características, o titânio tem se tornado cada vez mais importante.

Essas ligas estão presentes em muitos setores, como: indústria aeronáutica, de energia, marítima, *offshore*, biomédica, automotiva, construção civil, joias, equipamento esportivo, instrumentos musicais, equipamentos de segurança pessoal e outros (ASM HANDBOOK, v. 2, p. 1774, 1992).

Entre os setores, o setor aeronáutico tem se destacado na utilização dessas ligas, segundo Boyer (2010), como mostra a Figura 13, de 1950 à 2010 o aumento na utilização dessas ligas neste setor, ocorreu de maneira significativa.

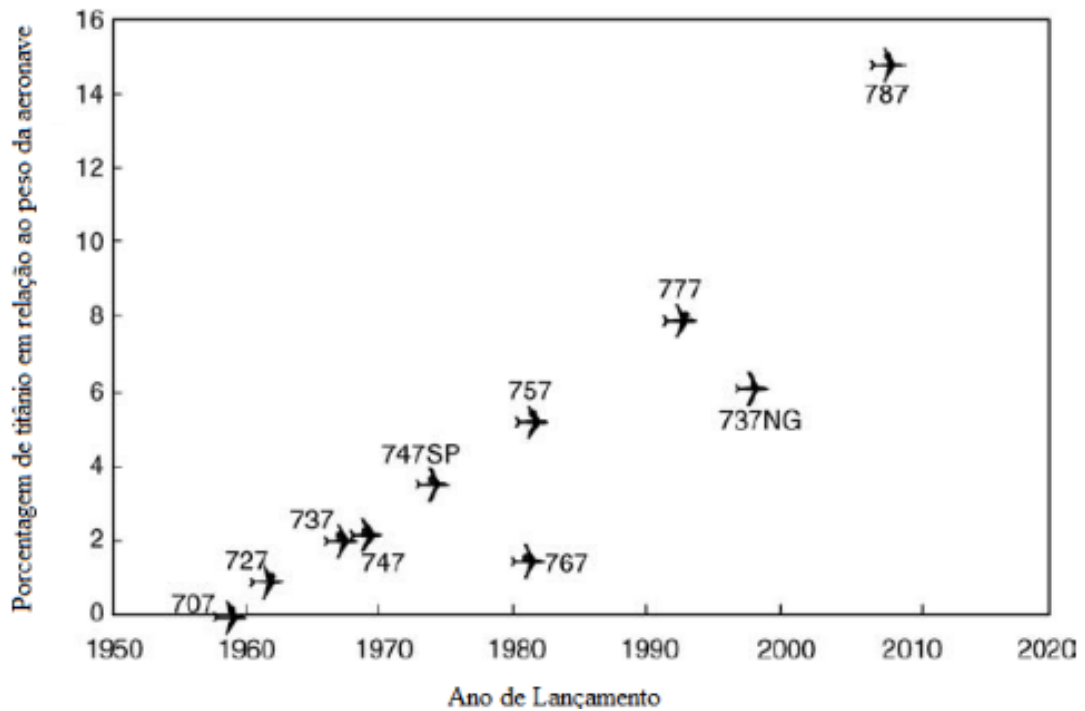


Figura 13 - Porcentagem de titânio utilizado nas aeronaves Boeing
 Fonte: BOYER, 2010 - Adaptado

A liga Ti-64 (Ti-6Al-4V) representa aproximadamente 90% das ligas de titânio utilizada na indústria aeronáutica, sendo utilizada de várias formas: forjada, extrudada, barra, placa, fundida, etc. Essa liga está presente na fuselagem, asas, trem de pouso, turbinas e outras partes da aeronave.

3.2 Liga Ti-64

Assim como Boyer (2010), Crawford (2014) também afirma que a liga Ti-64 é a liga mais importante na indústria aeronáutica, sendo utilizada em praticamente todas as peças de uma aeronave. Por ser uma liga $\alpha + \beta$, combina de maneira muito satisfatória, produtividade, resistência, ductilidade, durabilidade e soldabilidade, características já citadas na seção 3.1.1 dessa dissertação. A Figura 14, traz um exemplo de uma peça de titânio da liga Ti-64 forjada.



Figura 14 - Bulkhead F-22, forjado, liga Ti-64 de aproximadamente 3000 kg, 1,7 m de altura e 4 m de largura
Fonte: BOYER, 2010

Além das características citadas acima, esta é uma liga tratável termicamente e pode atingir resistência à tração de 1100 MPa através de tratamentos térmicos por envelhecimento, deixando claro mais uma vez a razão de sua larga faixa de utilização na indústria aeronáutica.

Segundo Lütjering e Willians (2007), o alumínio é o principal elemento α -estabilizador, contudo deve-se ter cautela, pois com o aumento no teor de alumínio a partir de 5% (em torno de 500 °C), inicia-se a formação de Ti_3Al (Titânio Alumineto) ocasionando fragilização da liga, por esse motivo, evitando grande quantidade de precipitados de Ti_3Al , limita-se o teor deste elemento em torno de 6%. A Figura 15 traz o diagrama de fases das ligas Ti-Al, nos mostrando a influência do alumínio, onde podemos perceber que com o teor de alumínio em 6% a temperatura β -*transus* se eleva de 882 °C a temperaturas em torno de 1000 °C:

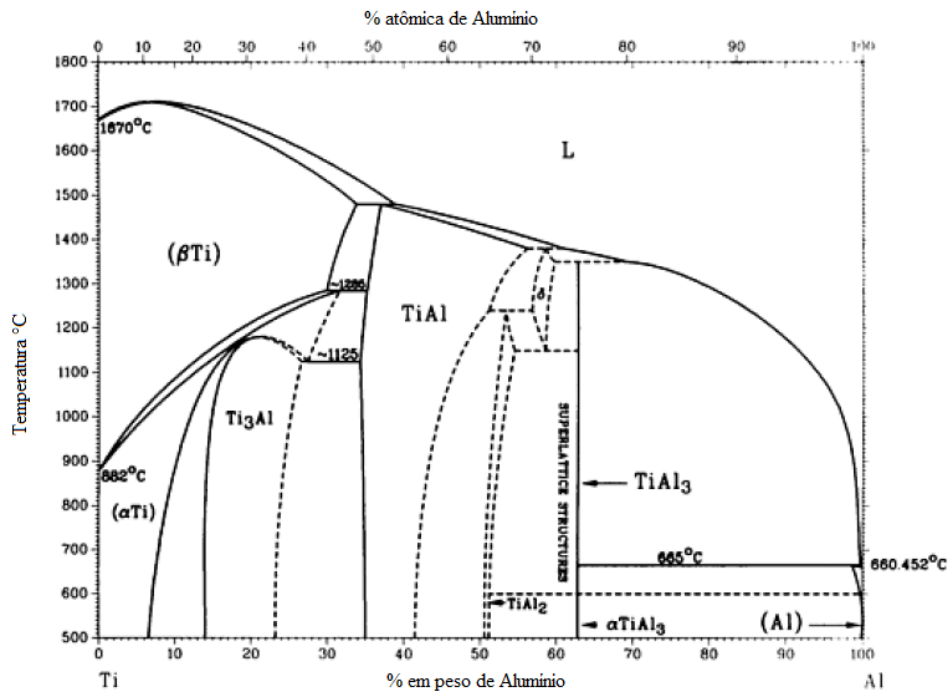


Figura 15 - Diagrama de Fases Ti-Al
 Fonte: ASM HANDBOOK (v.3, p. 327, 1992)

Com relação à concentração de Vanádio, podemos observar pela Figura 16 o comportamento desse elemento β -estabilizador que cumpre seu papel de reduzir a temperatura β -transus, até a concentração de 20% em peso de Vanádio onde atinge 700 °C e possui solubilidade máxima em fase α à 680 °C.

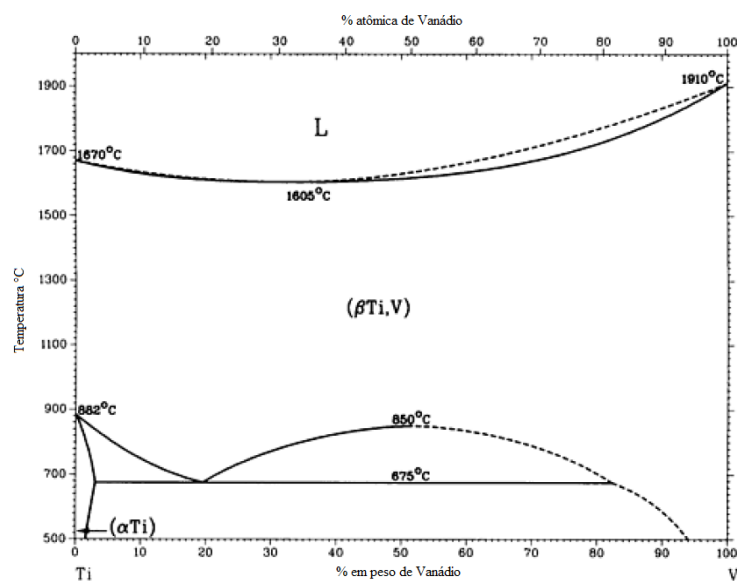


Figura 16 - Diagrama de Fases Ti-V
 Fonte: ASM HANDBOOK (v.3, p. 1469, 1992)

A chave das variações microestruturais da liga Ti-64, assim como em outras ligas de titânio, está na temperatura de transformação alotrópica e da taxa de resfriamento aplicada a partir desta. Quando tratadas termicamente acima da temperatura β -transus apresentam-se como monofásicas e, dependendo da taxa de resfriamento aplicada, é possível obterem-se outras várias fases (em equilíbrio ou não). A Figura 17 mostra o diagrama TTT da liga Ti-64.

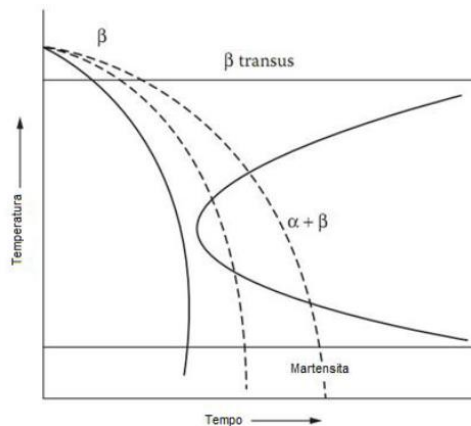


Figura 17 - Diagrama TTT (Tempo, Temperatura e Transformação) da liga Ti-64
Fonte: JOSHI (2006)

Quando submetidas a altas taxas de resfriamento ocorre, na liga Ti-64, a precipitação da fase α' que resultará na estrutura Widmanstätten que em elevadas taxas, impedem a difusão atômica resultando em uma microestrutura martensítica. A estrutura Widmanstätten apresenta-se como agulhas paralelas em matriz β , como mostra a Figura 18 abaixo:

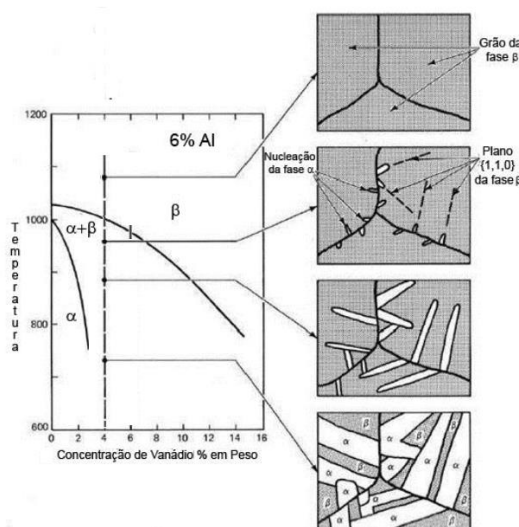


Figura 18 - Formação da estrutura Widmanstätten na liga Ti-64
Fonte: BROOKS (1982)

Ao elevar a temperatura da liga à temperatura β -*transus* obtemos como resultado uma grande quantidade de fase β e, no resfriamento a divisão das fases será mantida. Com o envelhecimento aplicado na sequência, a fase instável β irá se decompor causando um aumento de resistência mecânica à liga (ASM HANDBOOK, 1981). Geralmente, para se obter o aumento de resistência mecânica desejado, ao tratar termicamente, a liga Ti-64 é rapidamente resfriada de temperaturas acima da temperatura β -*transus* até a temperatura ambiente (25°C), sendo a resposta ao tratamento térmico uma função da taxa de resfriamento na solubilização que pode ser influenciada pelo tamanho da seção (PEREZ, 2004).

3.3 Corrosão

Gentil (1996) e Nascimento (2005), definem corrosão como a deterioração do material através de processos químicos eletroquímicos ou espontâneos, aliados ou não a esforços mecânicos, tendendo a reverter o material à sua forma mais estável e, caso não seja controlada, irá acarretar na completa destruição do material.

Nascimento (2005) ainda reforça a importância da corrosão apontando que os países modernos destinam 5% da renda bruta anual para aplicações direta ou indiretamente ligadas a manter, reparar ou repor materiais deteriorados. Mesmo que não seja muito representativo em alguns setores, a corrosão inúmeras vezes acarreta em fraturas, ou seja, falhas catastróficas envolvendo perda de vidas e, por isso, deve ser estudada e tratada com a severidade demandada por uma questão de segurança (GENTIL, 1996).

3.3.1 Passividade

A passivação é um fenômeno que ocorre com a formação de uma camada de óxido formada sobre o metal impedindo seu contato com o meio corrosivo e, por isso, diz-se que possui caráter protetor visto que aumenta a resistência à corrosão do material (GENTIL, 1996). Essa fina camada de óxido de difícil dissolução ocorre de maneira espontânea.

De acordo com Marcus (1998), defeitos como os de lacunas podem contribuir para a quebra localizada do filme passivante, pois podem servir de sítio preferenciais para interação entre íons de cloretos e superfície passiva. Composição química, espessura, rugosidade, cristalinidade e presença de defeitos são fatores fundamentais para o crescimento, estabilidade e quebras das camadas passivantes.

Para que ocorra a passividade do metal base, Batista (2002) lista algumas propriedades necessárias ao filme de óxido: baixa condutividade iônica; boa condutividade eletrônica para reduzir a diferença de potencial através do filme; baixa solubilidade no eletrólito e uma dissolução lenta; estabilidade sobre uma ampla faixa de potencial; boas resistências mecânica e aderência ao metal.

Segundo Greenwood (1984), o titânio apresenta três estados de oxidação 2+, 3+ e 4+, e com isso, os óxidos mais comuns formados são: TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$. Entre esses o dióxido de titânio (TiO_2) forma-se espontaneamente quando o metal é exposto ao ar ou em meios aerados e é o óxido mais comum e estável em diversas condições. Uma maneira de prever as condições sob as quais esses óxidos, a passividade e a imunidade do titânio irá ocorrer é através do diagrama de Pourbaix, como mostra a Figura 19.

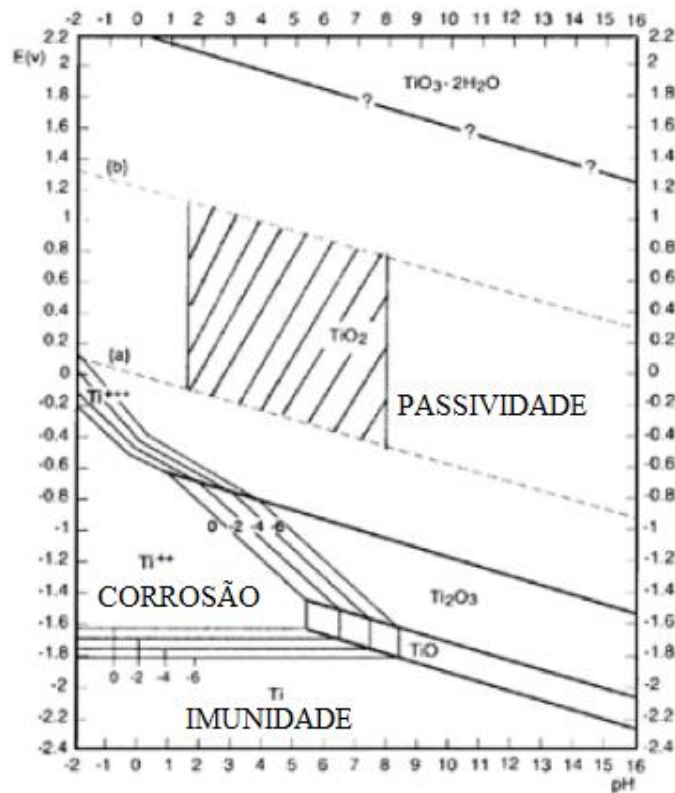


Figura 19 - Diagrama de Pourbaix para o titânio em meio aquoso

Fonte: POURBAIX (1971) – Adaptado.

Analisando o diagrama de Pourbaix, podemos dizer que a região de imunidade é aquela onde não haverá corrosão do metal, pois é uma região de estabilidade. Na região de passividade, como já dito anteriormente, é a região onde os óxidos TiO, TiO₂ e TiO₃ são estáveis, sendo que na presença de água é mais provável o surgimento de TiO₂, onde sua estabilidade é indicada em uma ampla faixa de potenciais e por toda a escala de pH.

Os filmes formados naturalmente nas ligas de titânio, possuem espessura menor do que 10 nm e, por isso, não são visíveis a olho nu, porém apresentam grande resistência e estabilidade termodinâmica sendo atacados por uma pequena gama de substâncias como: HCl, H₂SO₄ e principalmente HF ou soluções muito alcalinas de NaOH (SHUTZ, 1987).

As formas de corrosão do titânio estão relacionadas de maneira direta ao meio e a existência, ou não, de esforços mecânicos. Seguem as principais:

- Corrosão generalizada: ocorre de maneira uniforme quando se expõe o metal a meios muito agressivos como ácidos redutores fortes e temperaturas elevadas. Essa exposição acarreta na deterioração do óxido protetor, atingindo a superfície do metal e liberando íons trivalentes segundo a reação $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$. Com a presença de oxigênio dissolvido no meio ácido, o íon trivalente oxida formando Ti^{4+} que ao sofrer hidrólise forma TiO₂ (SHUTZ, 1987);
- Corrosão por pites: assim como nos aços inoxidáveis, esse tipo de corrosão ocorre de forma localizada devido as imperfeições na camada de óxido protetora resultante de íons agressivos do meio ou inclusões de outro metal no óxido oriundo do processo de fabricação.

Além das formas apresentadas, as ligas de titânio podem sofrer corrosão-erosão, corrosão por frestas, corrosão-sob-tensão, corrosão por fadiga e dano por hidrogênio.

3.3.2 Ensaio Eletroquímico

Segundo Gentil (1996), a corrosão eletroquímica ocorre através da formação de uma pilha resultante da transferência de elétrons cedidos e recebidos em regiões distintas e, conforme Dutra (1987), esse mecanismo só ocorre na presença de um eletrólito que em contato com o metal, segundo Gemelli (2001), irá gerar uma diferença de potencial elétrico, acarretando na dissolução dos íons metálicos ou penetração dos íons da solução no metal. Existem três maneiras desse processo ocorrer:

- Processo anódico: fluxo de íons para a solução;
- Deslocamento dos elétrons e íons: fluxo, pelo circuito elétrico, de elétrons da região anódica para a região catódica com presença de cátions e ânions na solução;
- Processo catódico: na área catódica os íons ou moléculas, presentes na solução, recebem elétrons.

Entre os vários métodos existentes para análise e estudo da corrosão eletroquímica, a polarização tem fundamental importância e consiste na eletrólise do metal (eletrodo) e o meio (eletrólito).

Segundo Gentil (1996), a Figura 20 traz um modelo de montagem clássico para célula eletroquímica, composta por: eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada), eletrodo de referência, eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, fonte de tensão variável, potenciostato ou galvanostato e amperímetro ou voltímetro.

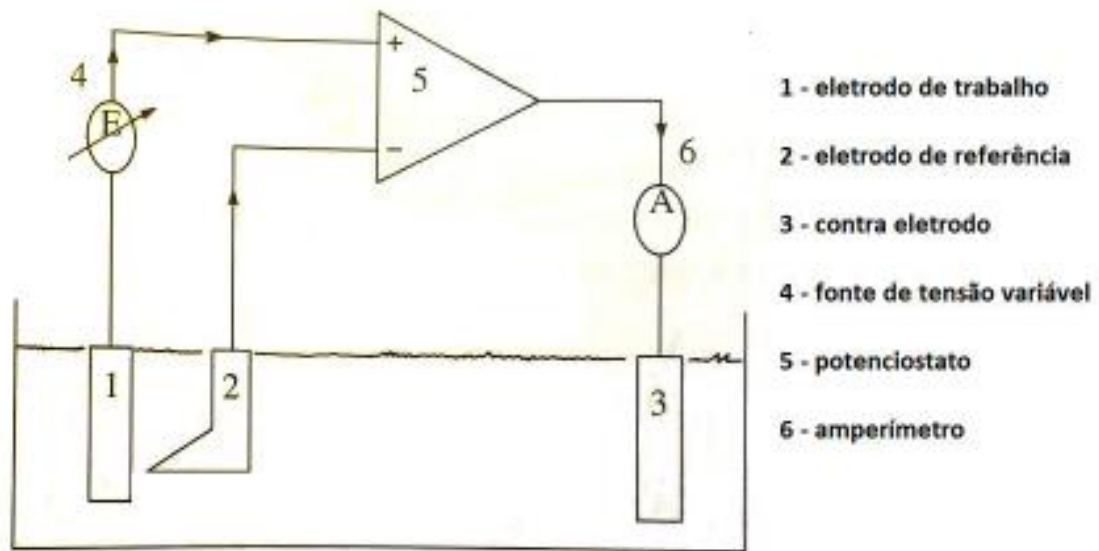


Figura 20 - Modelo clássico de montagem de uma célula eletrolítica
 Fonte: GENTIL (1996)

O controle dos ensaios de polarização é realizado através dos potenciostatos ou galvanostatos. Com o potenciostato, varia-se o potencial ao longo do tempo e observa-se a resposta através da corrente do sistema, em contrapartida, com o galvanostato, varia-se a corrente e observa-se a resposta através do potencial do sistema (GENTIL, 1996).

3.3.3 Polarização Potenciodinâmica

Para entender a dinâmica do ensaio de polarização potenciodinâmica, será utilizado o modelo clássico de uma célula eletrolítica demonstrado na Figura 20. Gentil (1996) descreve o funcionamento desse sistema da seguinte forma: com o objetivo de conhecer o potencial do eletrodo de trabalho (1), que será medido pelo eletrodo de referência (2) com um valor constante de E , um potenciostato é conectado de acordo com o modelo clássico da Figura 20.

A fonte de tensão variável (4) deve ser ajustada no valor E desejado e, imediatamente, uma corrente irá circular do potenciostato (5) ao contra-eletrodo (3) em direção ao eletrodo de trabalho (1) e, essa corrente, irá aumentar até que não haja mais diferença de potencial no potenciostato (5).

As variações de potencial no eletrodo de trabalho (1), em relação ao valor de E fixado na fonte de tensão variável (4), serão detectadas pelo potenciostato que irá variar o valor da corrente (medida pelo amperímetro (6)) que irá circular do contra-eletrodo (3) ao eletrodo de trabalho (1), buscando manter o potencial constante.

O diagrama a seguir ilustra uma curva de polarização característica de materiais passiváveis, como o titânio, alumínio, aço inoxidável, níquel e etc. A Figura 21 mostra uma curva de polarização dividida em duas regiões, conhecidas como anódica, subdividida em ativa, passiva e transpassiva, e catódica.

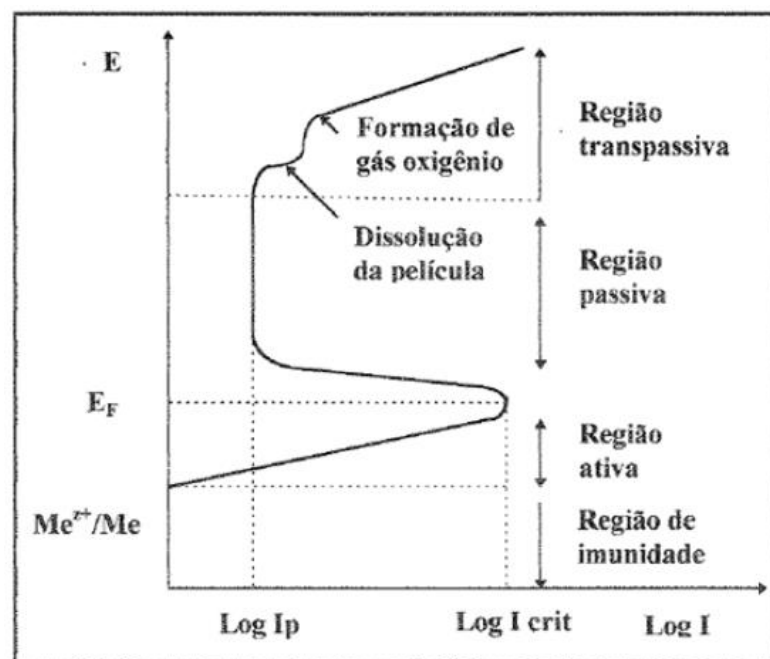


Figura 21 - Curva de polarização característica de materiais passiváveis
Fonte: PANOSSIAN (1993)

Analisando a curva da Figura 21, observa-se que para potenciais baixos a corrosão não irá ocorrer pois encontram-se na região de imunidade, ao entrar na região ativa inicia-se a dissolução do metal, onde a corrente aumenta de maneira exponencial com o aumento do potencial, acarretando na corrosão ativa do metal. Quando atingido o conhecido como potencial de Frade (E_F) ou potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente alcança um valor crítico (I_{crit}), ou máximo, seguida de uma considerável diminuição na de corrente até atingir o valor de corrente passiva (I_p) iniciando assim a passividade do metal.

Seguindo com o aumento de potencial, após a região passiva, tem-se a região transpassiva. Nessa região a densidade de corrente pode voltar a aumentar, segundo Gentil (1996) e Shreir, (1994), devido a alguns fenômenos, como: ocorrência de corrosão localizada, início de uma nova reação anódica (liberação de O_2 resultante da oxidação da água), ou a transpassividade, que é a transformação de um óxido, que possivelmente formou-se sobre o metal, em um íon solúvel ou em outro óxido solúvel.

Contudo, às ligas de titânio não apresentam dissolução de película juntamente com a evolução de O_2 , ou seja, não existe região de transpassivação para as ligas de titânio (OLIVEIRA e GUASTALDI, 2006). Geralmente o aumento de potencial indica a formação e estabilização do filme passivo, enquanto uma queda no potencial indica uma quebra ou não formação desse filme. A Figura 22 traz alguns exemplos de curvas de polarização para algumas ligas de titânio.

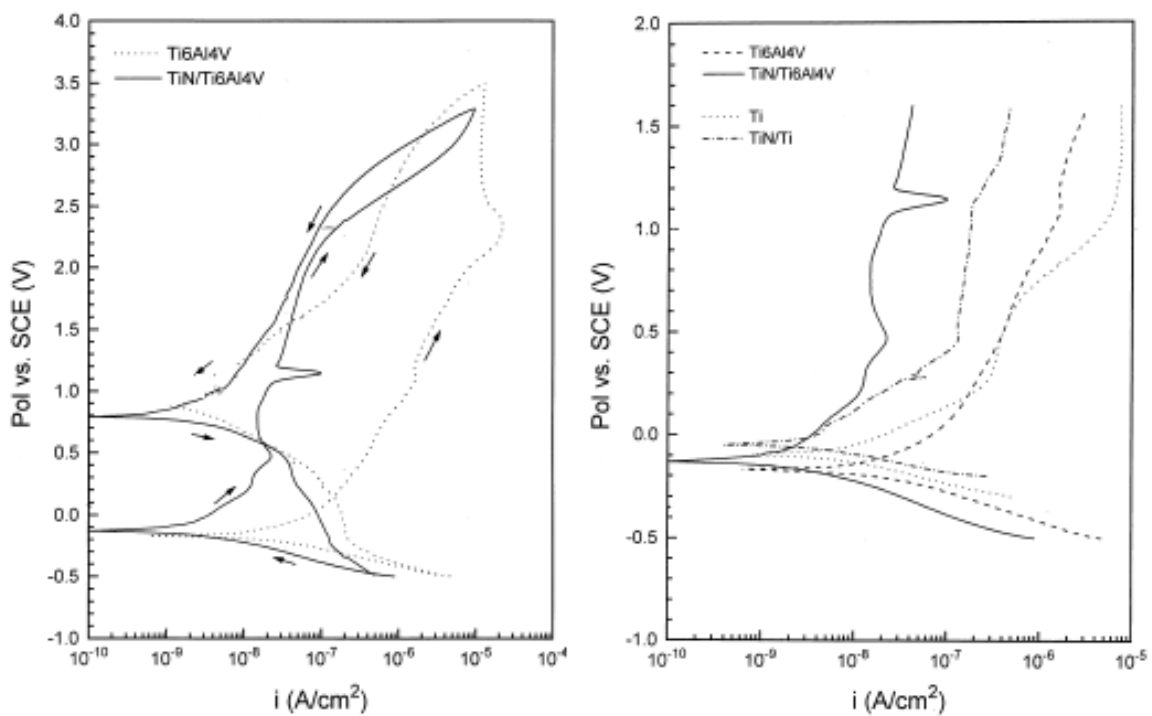


Figura 22 - Curvas de polarização para ligas de titânio em solução de 2mol/L de HCl.
Fonte: GARCIA e DE DAMBORENEA (1998).

A curva de polarização nos permite analisar se o metal é ou não susceptível à corrosão localizada (também conhecida como corrosão por pite) e em qual faixa de potencial é possível que o metal seja susceptível a esse tipo de corrosão (GENTIL, 1996).

4. Materiais e Métodos

O material foi recebido na forma de barra cilíndrica com diâmetro (D) de 14 mm e cortado, utilizando uma cortadora metalográfica com disco diamantado refrigerado à água da Discotom Struers, cinco amostras (CP0, CPx, CP1, CP2 e CP3) em formato cilíndrico com altura (h) de 5 mm, como mostra a Figura 23.

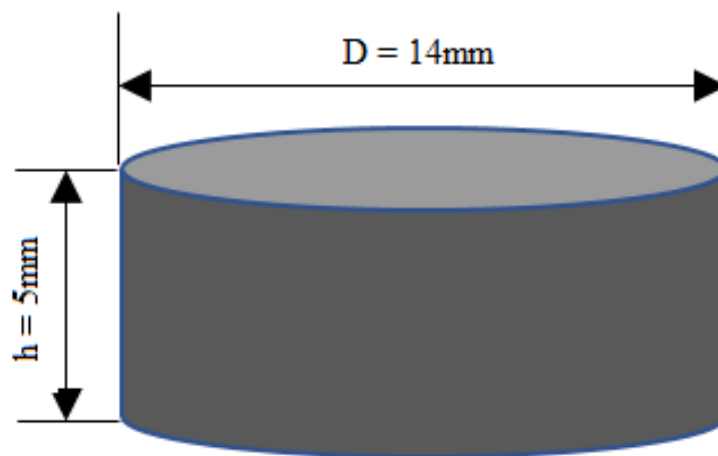


Figura 23 - Dimensões do corpo de prova cilíndrico
Fonte: Autor.

4.1 Tratamentos Térmicos

Após a obtenção das amostras, foram realizados três tratamentos térmicos no forno Jung com tubo de quartzo, localizado no Laboratório de Metalurgia e Materiais (LMM) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), em atmosfera inerte de Argônio. O forno, o tubo de quartzo e o dispositivo utilizado para gerar a atmosfera inerte, estão mostrados nas Figuras 24 e 25.

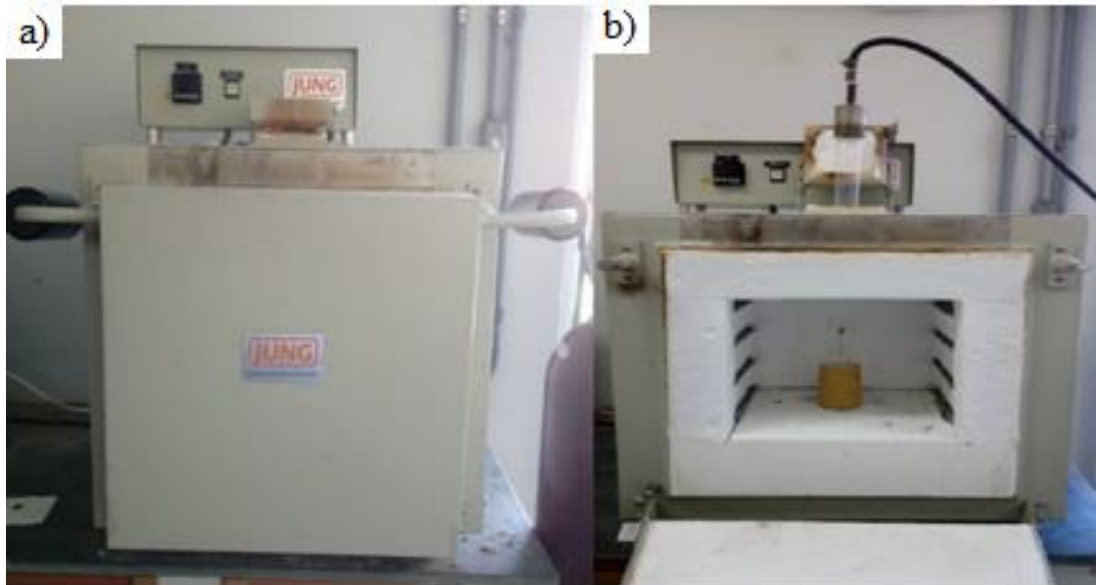


Figura 24 - Forno com tubo de quartzo utilizado nos tratamentos térmicos das amostras.
Fonte: Autor.



Figura 25 - Dispositivo gerador da atmosfera inerte de Argônio.
Fonte: Autor.

Primeiramente foi realizada a solubilização de quatro amostras (CPx, CP1, CP2 e CP3) seguidas de têmpera, com agitação moderada, em água à temperatura ambiente (25°C), sendo que CPx foi solubilizada sem atmosfera controlada. Em seguida foi realizado o envelhecimento simples de duas amostras (CP2 e CP3) e, por fim, o terceiro e último tratamento térmico foi a aplicação de envelhecimento duplex em uma das amostras (CP3), sendo esta, resfriada ao ar. As temperaturas (T) e tempos (t) praticadas nos tratamentos realizados estão descritas nas Tabelas 3, 4 e 5 a seguir:

Tabela 3 - Parâmetros definidos para a solubilização das amostras

Solubilização seguida de têmpera em água				
Amostras	CPx	CP1	CP2	CP3
T [°C]	1020	1020	1020	1020
t [min]	17	17	17	17

Fonte: Autor.

Tabela 4 - Parâmetros definidos para o envelhecimento simples das amostras

Envelhecimento Simples – resfriamento ao ar		
Amostras	CP2	CP3
T [°C]	750	750
t [min]	33	33

Fonte: Autor.

Tabela 5 - Parâmetros definidos para o envelhecimento duplex das amostras

Envelhecimento Duplex - resfriamento ao ar	
Amostras	CP3
T [°C]	375
t [min]	33

Fonte: Autor.

4.2 Preparação das Amostras

As amostras tratadas termicamente, foram embutidas com resina termofixa de cura a quente (baquelite), lixadas sequencialmente com lixas de granulometrias de 220, 320, 400, 600, 800 e 1200, em seguida polidas com pasta de diamante de A1/2 μm , adicionando a cada minuto lubrificante (detergente) e água. A etapa de polimento foi realizada em um equipamento semiautomático Metprep3 (Figura 26) utilizando os parâmetros descritos na Tabela 7.



Figura 26 - Equipamento utilizado para polimento - Metprep3
Fonte: Autor.

Os parâmetros definidos e utilizados para a realização do polimento estão descritos na Tabela 6:

Tabela 6 - Parâmetros de polimento

Componente	Rotação	Força	Tempo
Prato	400 rpm	-	25 min
Cabeçote	40 rpm	100 N	25 min

Fonte: Autor.

Para realização do ataque químico das amostras foi utilizado o reagente Kroll, conforme ASTM E-407, cuja composição química se encontra na Tabela 7, imergindo-as separadamente, evitando a formação de bolhas e garantindo uniformidade no ataque da superfície.

Tabela 7 - Composição química do reagente Kroll.

Reagente	Concentração
Ácido Fluorídrico (HF)	2%
Ácido Nítrico (HNO ₃)	6%

Fonte: Autor.

4.3 Ensaio de Microdureza

Após a preparação das amostras, com o auxílio do equipamento ilustrado na Figura 27, o microdurômetro HVS-1000 Micro Vickers Hardness Tester, foi realizado o ensaio de microdureza, conforme Aoki *et.al* (2004), com uma carga de 4,904 N aplicada por 15 s, para medição da microdureza Vickers. As medidas foram realizadas a 30, 60, 90, 120, 150 e 200 μm em relação à borda das amostras e por meios estatísticos (média) foram obtidos os valores finais.



Figura 27 - Microdurômetro utilizado para os ensaios de dureza.

Fonte: Autor.

4.4 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização foram obtidas seguindo o modelo clássico de célula eletroquímica apresentada no item 3.3.2. deste trabalho, através de um sistema composto de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ como eletrodo de referência, fio de platina como contra eletrodo e o eletrodo de Ti-64 com área exposta de $0,28 \text{ cm}^2$ como eletrodo de trabalho. Uma solução aquosa aerada com 2 mol/L de HCl foi preparada usando água deionizada. A Figura 28 mostra a célula eletroquímica pronta para ser utilizada.

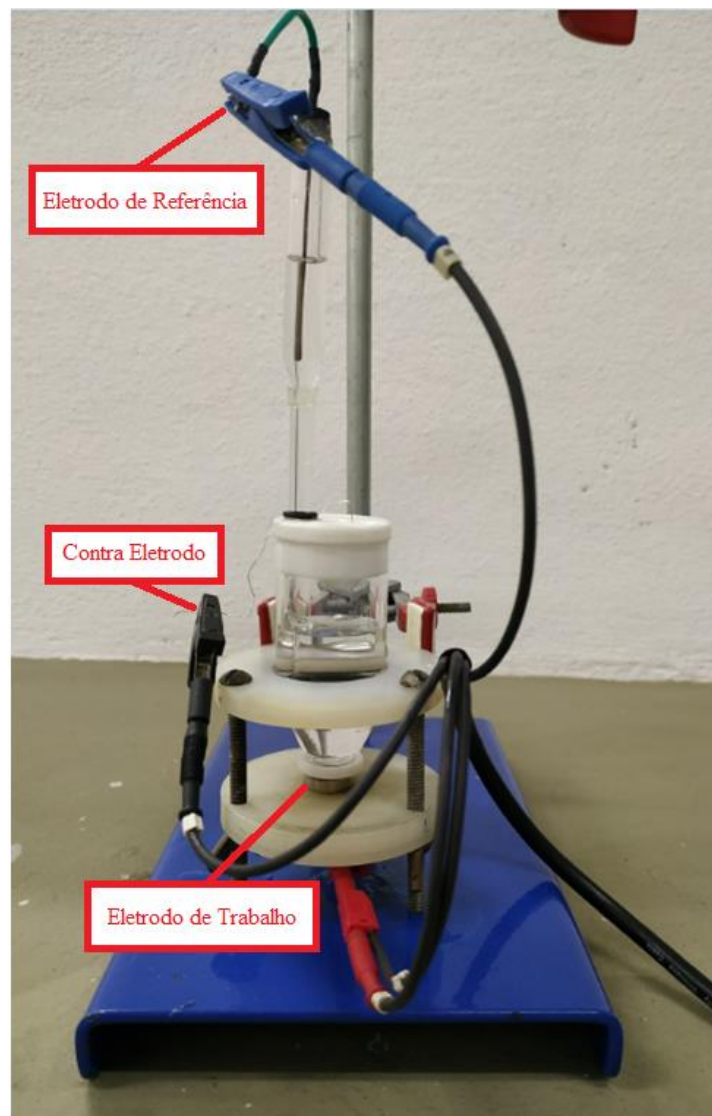


Figura 28 - Célula eletroquímica.
Fonte: Autor.

As amostras foram retiradas da baquelite, para que fosse possível o posicionamento dentro da célula, polidas à mão com pasta de diamante A1/2 μm e lavadas com água deionizada.

Para coleta dos dados e plotagem das curvas de polarização foi utilizado o potenciostato da marca PalmSens modelo EmStat³ (Figura 29) e o software PSTrace 4.2, onde os parâmetros utilizados foram: velocidade de varredura de $0,001\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, faixa de potencial aplicada de $-0,1\text{ V}$ a $4,0\text{ V}$ com medidas iniciadas no potencial de circuito aberto (OCP), após 3600 s de estabilização.



Figura 29 - Potenciostato PalmSens modelo EmStat³.
Fonte: Autor.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (UFF) localizada em Volta Redonda no estado do Rio de Janeiro.

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise microestrutural das amostras tratadas termicamente

5.1.1 Solubilização das amostras

As primeiras imagens a serem apresentadas (Figura 30 e 31), correspondem às microestruturas das amostras solubilizadas à 1020 °C por 17 min. As imagens nos mostram a parte centrais das amostras com aumentos de 200 e 500x.

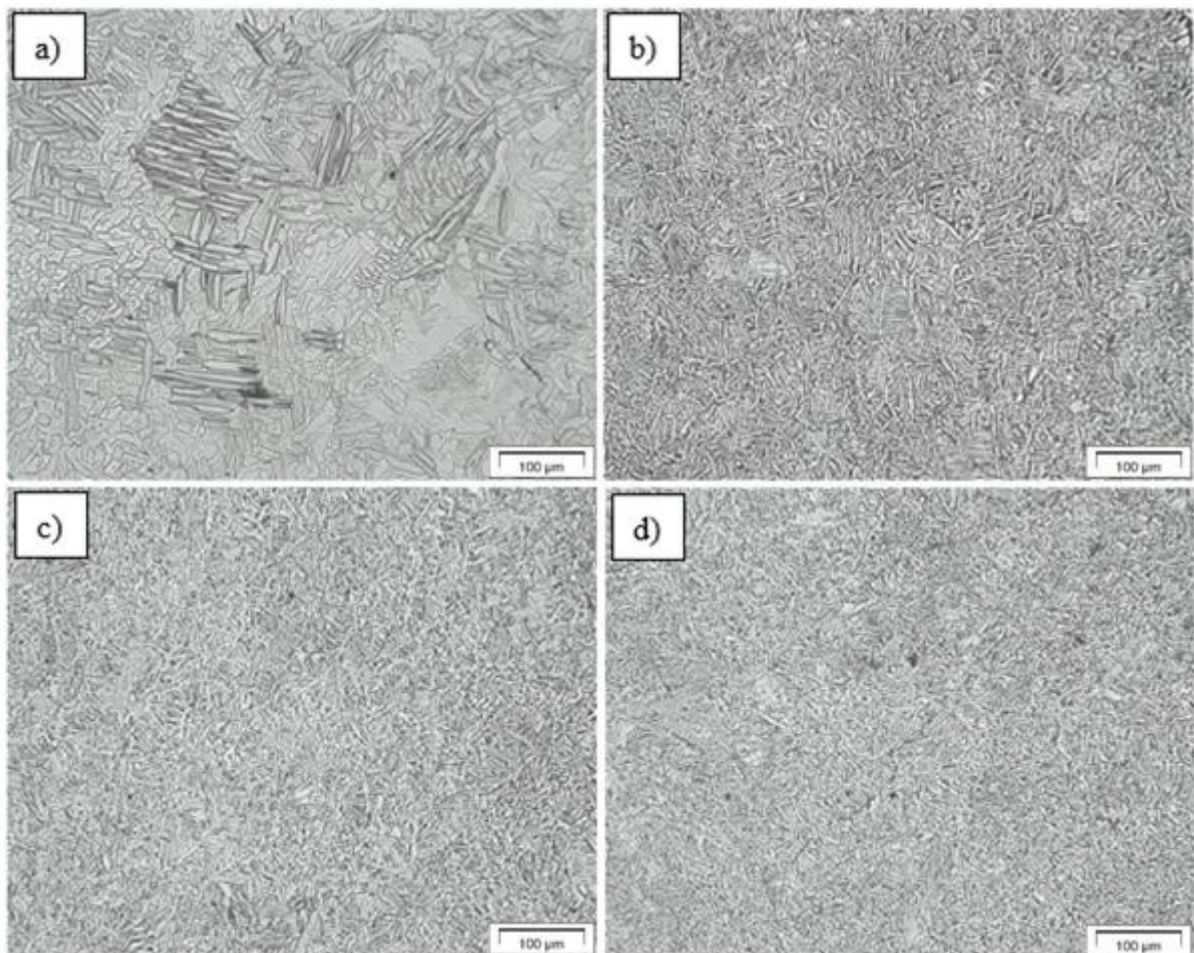


Figura 30 - Microestrutura das amostras solubilizadas à 1020 °C por 17 minutos, resfriadas em água, com ampliação de 200x. a) CPx; b) CP1; c) CP2 e d) CP3.

Fonte: Autor.

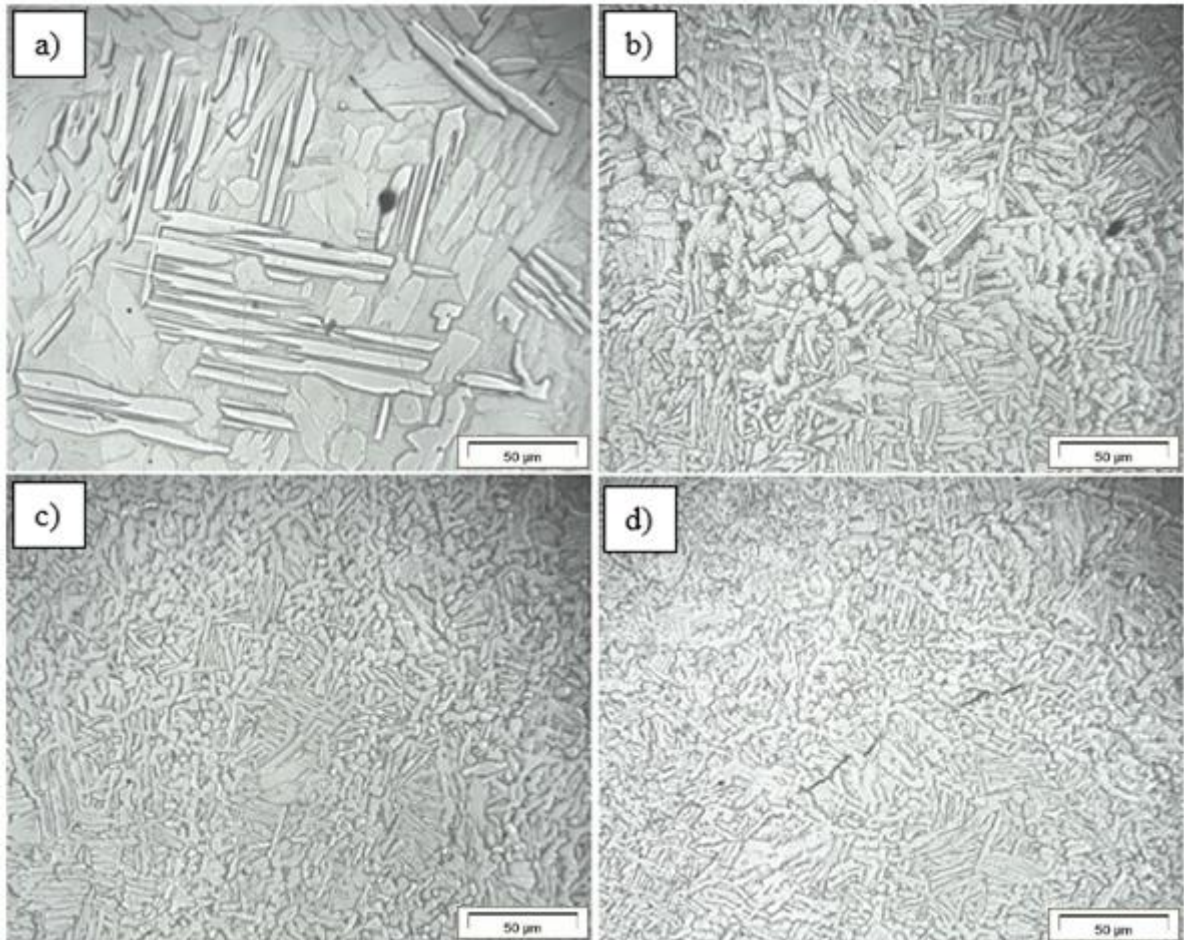


Figura 31 - Microestrutura das amostras solubilizadas à 1020 °C por 17 minutos, resfriadas em água, com ampliação de 500x. a) CPx; b) CP1; c) CP2 e d) CP3. Presença de agulhas de α (claras) e β (escuro).

Fonte: Autor.

Ao observarmos as microestruturas solubilizadas, percebemos que a amostra CPx apresenta um resultado que difere das amostras CP1, CP2 e CP3, devido à tentativa, frustrada, de realização do tratamento térmico sem atmosfera controlada. Após dezessete minutos de tratamento térmico ao retirar o tubo de quartzo do forno, verificou-se que a amostra estava inteiramente oxidada, essa camada de óxido é formada em temperaturas elevadas e age como isolante térmico, o que pode ter retardado o resfriamento da amostra no momento da tempera, ocasionando o crescimento anormal dos grãos.

Para as amostras CP1, CP2 e CP3, a solubilização foi realizada com atmosfera controlada de argônio e, assim como mostrou Brooks (1982), observamos que ao realizarmos a solubilização acima da temperatura β -*transus* (1000 °C) com tempera subsequente obtemos uma microestrutura com agulhas martensíticas (β_i) formadas devido à alta taxa de resfriamento em água, grãos α_p (globular e alongada) e β metaestável. Essas fases juntas constituem a microestrutura bimodal.

5.1.2 Envelhecimento simples

Após a solubilização as amostras CP2 e CP3 foram submetidas ao envelhecimento simples e, em concordância com Donachie (2000) e Tanaka *et al.* (2013) que demonstraram, através da Figura 10 mostrada no item 3.1.3 deste trabalho, o tratamento térmico resultou em um refinamento de α e transformação de β metaestável em α' e α'' , duas fases martensíticas diferenciadas pela estrutura cristalina, onde α' possui estrutura hexagonal compacta enquanto α'' , de morfologia com ripas menores e mais finas, possui estrutura ortorrômbica, conforme mostra a Figura 32.

Nas Figuras 32b) pode-se observar a formação de estruturas alotriomorfas nos contornos de grãos e dessas estruturas, como mostra a Figura 32c), nucleiam estruturas Widmanstätten de maneira que as lâminas α sejam direcionadas para o centro dos grãos, enquanto no centro desses grãos, como mostra a Figura 32d), existem lâminas α em direções variadas indicando a presença da microestrutura *Basket Wave*.

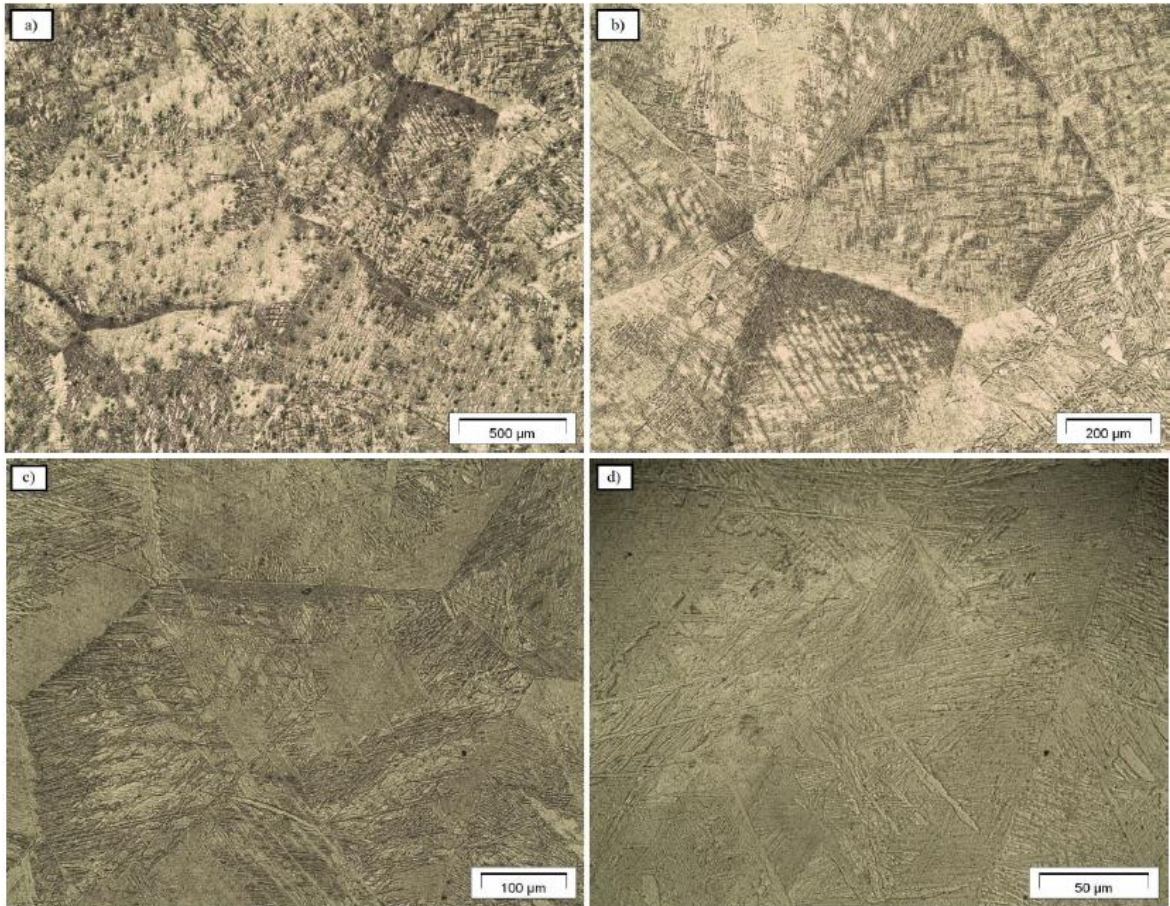


Figura 32 - Micrografia da amostra CP2 submetida ao envelhecimento simples à 750°C por 33 minutos, resfriada ao ar, com ampliações de: a) 50x ; b) 100x; c) 200x e d) 500x.

Fonte: Autor.

5.1.3 Envelhecimento duplex

A análise da amostra CP3 após ser submetida ao envelhecimento duplex, nos mostra que, assim como observado por Couto *et.al* (2006), a microestrutura resultante é de grãos grosseiros com a presença das fases α' e α'' nos contornos e no interior dos grãos. Através das Figuras 33a, 33b é possível verificar com mais detalhes os grãos e o aumento da área de fase α'' .

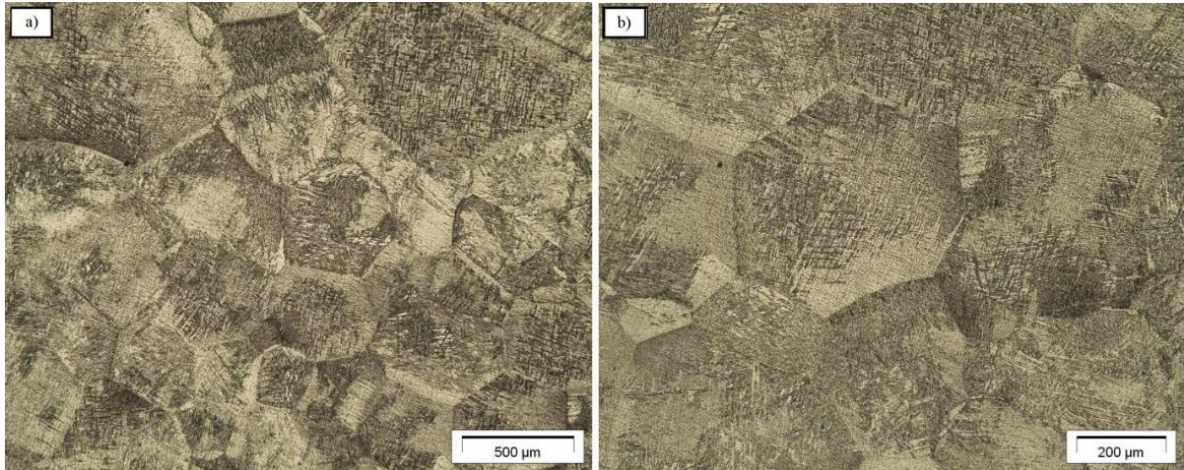


Figura 33 - Micrografias da amostra CP3 submetida ao envelhecimento duplex à 375 °C por 33 minutos, resfriada ao ar, com ampliações de: a) 50x; b) 100x.

Fonte: Autor.

Através das Figuras 34a e 34b, é possível observar a predominância das microestruturas Widmanstätten e *Basket Wave*, a primeira nucleada nos contornos de grão (α alotriomorfa) e, a segunda, identificada no centro dos grãos.

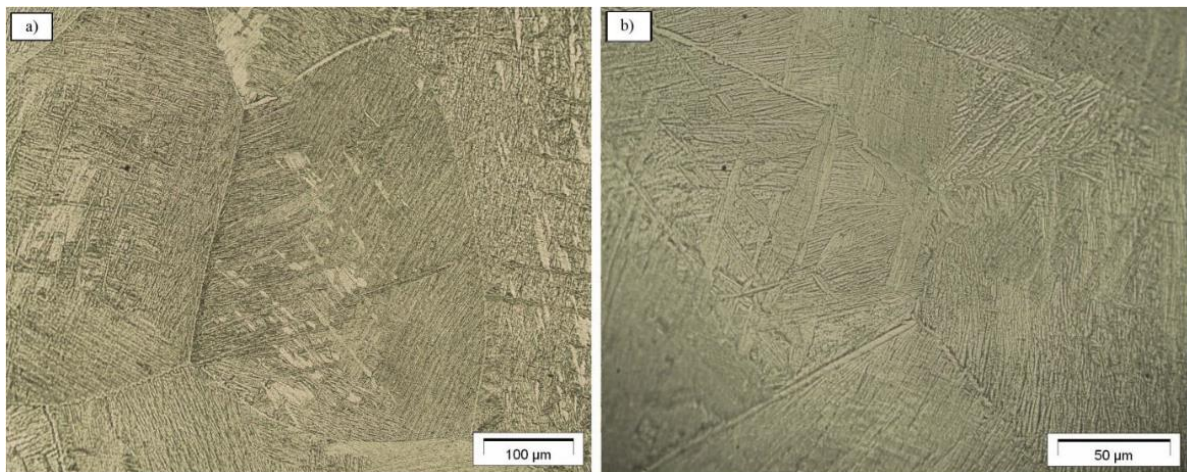


Figura 34 - Micrografias da amostra CP3 submetida ao envelhecimento duplex à 375 °C por 33 minutos, resfriada ao ar, com ampliações de: a) 200x; b) 500x.

Fonte: Autor.

5.2 Ensaio mecânico - Microdureza

Os resultados dos ensaios de microdureza das amostras CP0, CP2 e CP3, como mostra a Tabela 8, revelam que as amostras envelhecidas, CP2 (simples) e CP3 (duplex), resultaram em valores médios de dureza consideravelmente acima da amostra CP0, demonstrando a eficiência dos tratamentos térmicos em endurecer a liga, evidenciando que as fases martensíticas α' e α'' possuem uma dureza superior à fase α_p .

Tabela 8 - Resultados de microdureza das amostras CP0, CP2 e CP3

Amostra	Microdureza (HV)
CP0	304,5
CP2	335,5
CP3	336,5

Fonte: Autor

Entretanto, ao compararmos os valores de microdureza das amostras CP2 e CP3, verificamos um pequeno aumento de dureza na amostra CP3 submetida ao envelhecimento duplex à 350 °C por 33 minutos, resfriado ao ar. Essa pequena variação, indica que a maior proporção de α alotriomorfa nos contornos de grãos e o pequeno aumento na região da fase α'' de CP3 não foi suficiente para resultar em um aumento significativo de dureza.

5.3 Ensaio de Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-64

5.3.1 Potenciais de Circuito Aberto (OCP x tempo)

As curvas apresentadas na Figura 35, mostram as variações dos potenciais em circuito aberto (OCP) das amostras CP0 (como recebida), CP1 (solubilizada à 1020 °C por 17 minutos e resfriada à água), CP2 (envelhecida à 750 °C por 33 minutos e resfriada ao ar) e CP3 (submetida ao envelhecimento duplex à 375 °C por 33 minutos e resfriada ao ar), ao longo do tempo.

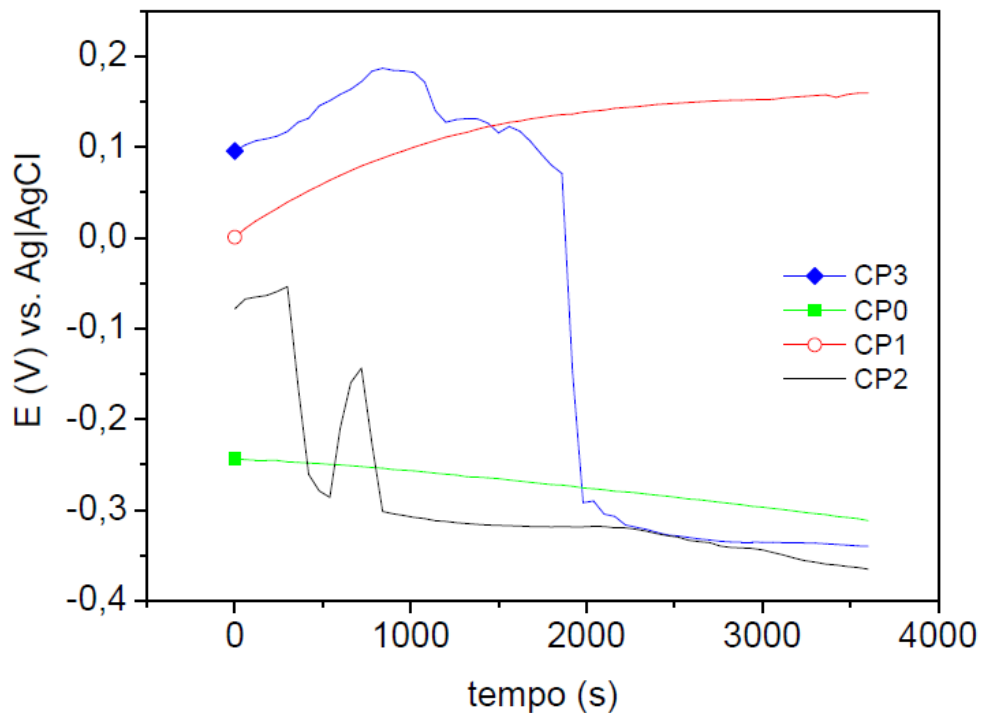


Figura 35 - Variação dos potenciais em circuito aberto ao longo do tempo (1h) das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 em solução de 2 mol/L de HCl à 25 °C.

Fonte: Autor

Analisando as curvas dos potenciais em circuito aberto, presentes na Figura 35, observa-se que apenas a amostra CP1 demonstrou um comportamento onde ocorreu um aumento contínuo do potencial para valores mais nobres, indicando a formação e crescimento de um filme passivo e estável.

O comportamento dos potenciais em circuito aberto das amostras CP0, CP2 e CP3 apresentaram-se de maneira diferente, em todas elas houve uma diminuição do potencial para valores menos nobres indicando um comportamento ativo nas amostras, ou seja, dissolução da camada passiva e quebra na passividade do material iniciando o processo de corrosão. A amostra CP0 sofreu uma diminuição progressiva do potencial, enquanto as amostras CP2 e CP3 demonstraram inicialmente uma tendência de estabilização do filme passivo, porém ao longo do tempo sofreram quebras abruptas na passividade. A Tabela 9 traz os valores dos potenciais inicial ($E_{inicial}$) de cada amostra no início dos ensaios e dos potenciais em circuito aberto (OCP), mostrando numericamente os aumentos e quedas presentes na Figura 34.

Tabela 9 - Valores de $E_{inicial}$ e OCP das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 da liga Ti-64.

Amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica				
Amostras	CP0	CP1	CP2	CP3
$E_{inicial}$ (V)	- 0,24	0,00	0,08	0,10
OCP (V)	- 0,31	0,16	-0,37	-0,34

Fonte: Autor.

De acordo com Armstrong *et al.* (1970) e Souza & Robin (2007), após a dissolução de toda a camada passiva, naturalmente formada de TiO_2 , inicia-se a formação de Ti^{3+} , que se forma sem intermediários, através de dissolução ativa da liga Ti-64, sendo que o íon H^+ atua como catalizador dessa formação. Porém a solução de 2 mol/L utilizada nesse trabalho não é tão agressiva quanto à solução de 1 mol/L de H_2SO_4 utilizada por eles.

De maneira similar, Atapour *et al.* (2011) também verificaram um comportamento ativo da liga Ti-64 em solução de HCl e o atribuiu à formação de óxidos de vanádio, sendo estes solúveis em soluções ácidas, resultando em altas taxas de corrosão na fase β , contribuindo assim, para a corrosão da liga Ti-64. A presença dos elementos estabilizadores de α e β permite o surgimento de um par galvânico entre as duas fases, tornando a liga menos resistente à corrosão nas interfaces α/β .

5.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas através do ensaio realizado em solução de 2 mol/L de HCl, nas amostras CP0 (como recebida), CP1 (solubilizada à 1020 °C por 17 minutos e resfriada em água), CP2 (submetida ao envelhecimento à 750 °C por 33 minutos e resfriada ao ar) e CP3 (submetida ao envelhecimento duplex à 375 °C por 33 minutos e resfriada ao ar), estão apresentadas na Figura 36.

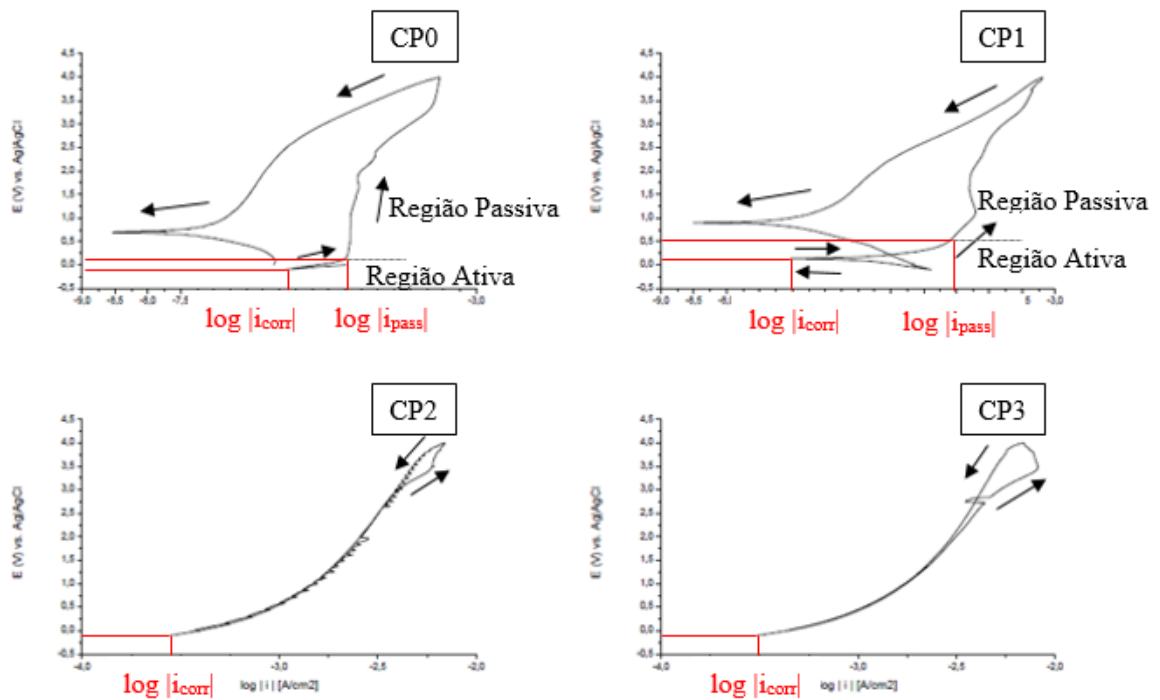


Figura 36 - Curvas de polarização das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 em solução de 2 mol/L de HCl à 25 °C.

Fonte: Autor.

Através da análise dos dados das curvas de polarização das amostras, é possível identificar os potenciais de corrosão (E_{corr}) e ao analisar esses valores, observa-se que para as amostras CP0, CP2 e CP3 os potenciais de corrosão foram os mesmos.

A Tabela 10 mostra os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), de passivação (i_{pass}) e o potencial de passivação (E_{pass}) das amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica.

Tabela 10 - Valores de i_{corr} , i_{pass} , E_{corr} e E_{pass} das amostras CP0, CP1, CP2 e CP3 da liga Ti-64.

Valores retirado dos Gráficos				
Amostras	CP0	CP1	CP2	CP3
$\log i_{corr} $ (A.cm ⁻²)	-5,90	-7,03	-3,55	-3,51
$\log i_{pass} $ (A.cm ⁻²)	-4,99	-4,61	-	-
E_{corr} (V)	-0,10	0,14	-0,10	-0,10
E_{pass} (V)	0,15	0,51	-	-
Valores das densidades de corrente				
i_{corr} (A.cm ⁻²)	$1,25 \times 10^{-6}$	$9,26 \times 10^{-8}$	$2,80 \times 10^{-4}$	$3,08 \times 10^{-4}$
i_{pass} (A.cm ⁻²)	$1,03 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	-	-

Fonte: Autor.

Observando os valores da Tabela 10, verifica-se que CP1 é a amostra cuja densidade de corrente de corrosão possui o menor valor, indicando mais uma vez uma maior resistência à corrosão dessa amostra, enquanto as amostras CP2 e CP3 demonstram, pelos valores de densidade de corrente de corrosão, que possuem os maiores valores e, portanto, demonstram que a aplicação do envelhecimento reduziu a resistência à corrosão da liga Ti-64, mesmo que o envelhecimento duplex tenha causado um pequeno aumento na corrente de corrosão da liga.

As Figuras 37 e 38 trazem graficamente, através das curvas de polarização, os valores até aqui apresentados, tornando mais visual a análise.

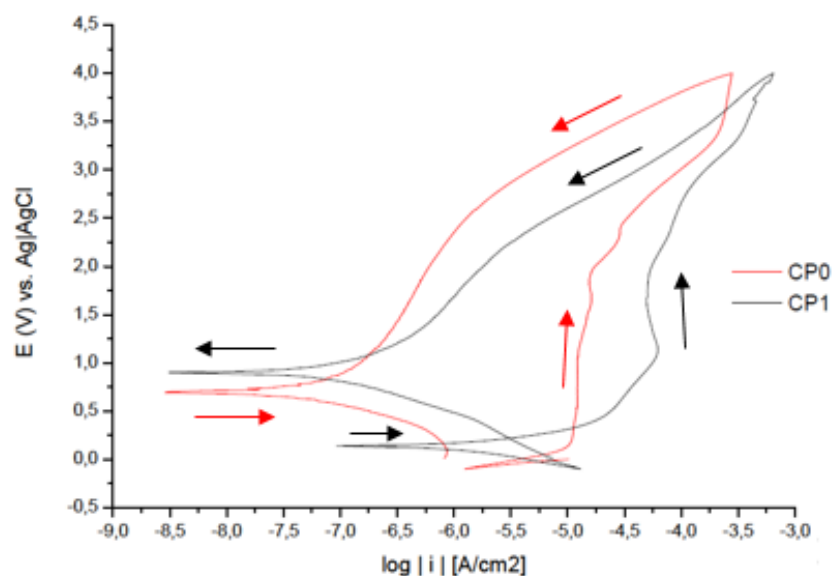


Figura 37 - Curvas de polarização das amostras CP0 e CP1 em solução de 2M de HCl.

Fonte: Autor.

Como podemos observar, as curvas de polarização das amostras CP0 (como recebida) e CP1 (solubilizada à 1020 °C por 17 minutos e resfriada a ar) são curvas com formatos bem característicos da liga Ti-64. Ambas curvas iniciam com uma queda de corrente até que o potencial e a corrente de corrosão (E_{corr} e i_{corr}) sejam atingidos, neste ponto a curva inicia a reversão e aumenta seu valor de corrente até atingir a corrente e o potencial de passivação (i_{pass} e E_{pass}). É possível observar que para CP0 a passivação ocorre de maneira mais estável, enquanto a amostra CP1 demonstra instabilidade na formação da camada passiva.

Com a reversão da varredura, após a formação da camada passiva de óxido é possível visualizar que as densidades de correntes foram menores que as da varredura direta indicando que estas amostras são resistentes à corrosão por pites (FERREIRA *et al.*, 2013).

Pode-se observar também, na Figura 37, que devido às mudanças superficiais acarretadas pela formação do filme passivo, sobre as amostras, os potenciais de corrosão e densidade de correntes de corrosão se tornaram mais altas e menores, respectivamente.

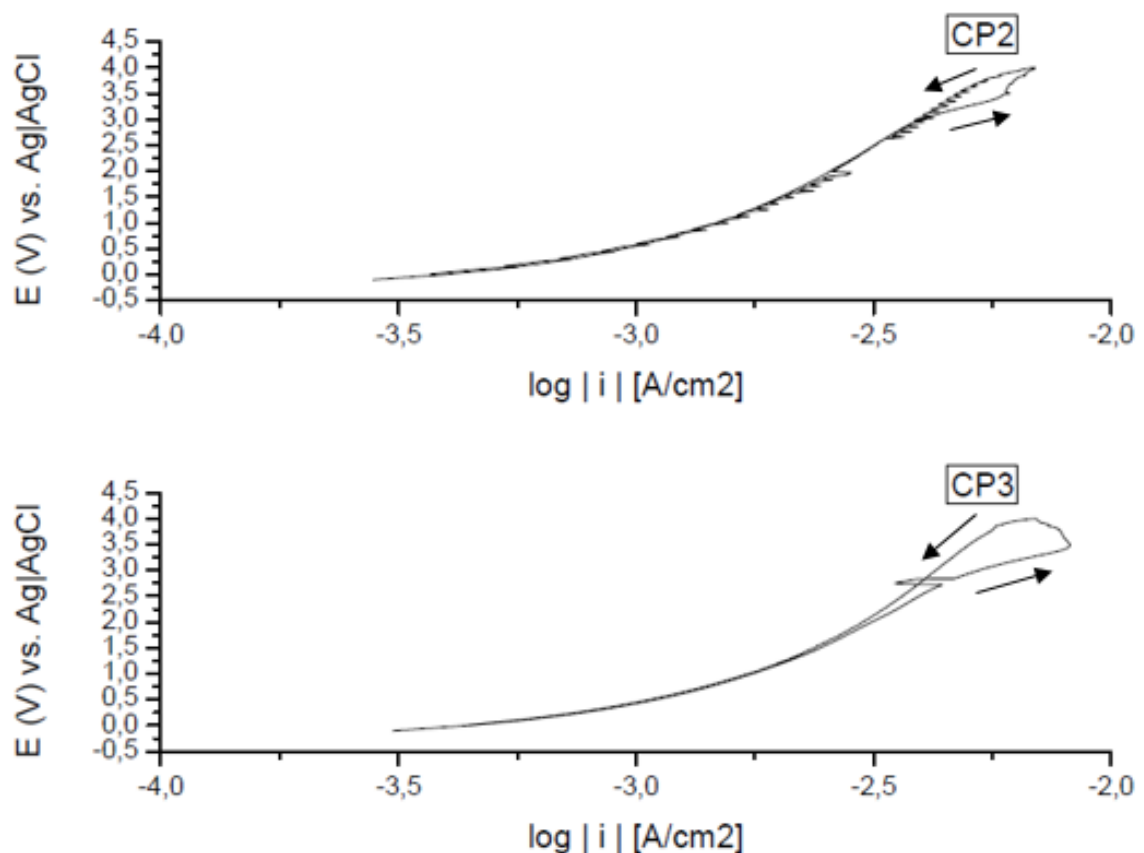


Figura 38 - Curvas de polarização das amostras CP2 e CP3 em solução de 2M de HCl.
Fonte: Autor.

Diferentemente das curvas das amostras CP0 e CP1, as curvas de polarização das amostras CP2 e CP3 demonstram um comportamento pouco usual. É possível notar que não existe passivação das amostras. Em ambas amostras, ocorreram oxidação da liga, demonstrando uma redução drástica na resistência à corrosão após submetida a envelhecimento simples e duplex nas condições definidas para esse trabalho.

A amostra CP2 mostra, logo após a inversão da varredura, possíveis quebras na camada superficial formada com a oxidação, enquanto a amostra CP3 indica apenas uma quebra de camada ainda no primeiro sentido da varredura. Porém, é necessário analisar esses resultados juntamente com SEM, EDS e microestruturas das amostras para propor a razão dessa menor resistência.

6. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo estudar a corrosão eletroquímica da liga Ti-64 submetida aos envelhecimentos simples e duplex. Comparando as informações dos trabalhos de referência, os resultados obtidos no presente trabalho nos permitem concluir que:

- a. Com exceção a tentativa de solubilização e têmpera da amostra CPx sem atmosfera inerte de argônio, os parâmetros e condições dos tratamentos térmicos e dos ensaios de corrosão eletroquímica demonstraram-se assertivos de acordo com os resultados esperados;
- b. As análises microestruturais permitiram observar na solubilização seguida de resfriamento em água das amostras, a presença de α_p , β_i , β metaestável, constituindo a microestrutura bimodal. Para as amostras submetidas aos envelhecimentos simples e duplex resfriadas ao ar, verificou-se a presença de α alotriomorfos nos contornos de grãos, estruturas Widmanstätten em direção ao centro dos grãos e precipitação de α no centro dos grãos, formando a microestrutura *basket-wave*. O envelhecimento duplex apresentou mais claramente a presença de α'' .
- c. O ensaio de microdureza apresentou, como esperado, um aumento de dureza nas amostras envelhecidas, porém, os envelhecimentos aplicados às amostras não causaram uma grande diferença microestrutural, acarretando em durezas muito próximas das amostras CP2 (submetida ao envelhecimento simples) e CP3 (submetida ao envelhecimento duplex).
- d. As análises das curvas de potencial de circuito aberto indicaram comportamento ativo para as amostras envelhecidas, quando ensaiadas em solução de 2M de HCl à 25 °C. As densidades de corrente encontradas nas cuvas de polarização, para as amostras envelhecidas, foram altas e sem a presença de passivação, indicando uma baixa resistência à corrosão da liga Ti-64 nessas condições.

7. Sugestões de Trabalhos Futuros

- a. Realizar análise por difração de raios X para melhor identificação das fases presentes;
- b. Realização de análises em MEV para melhor caracterização da superfície das amostras submetidas ao ensaio de corrosão eletroquímica;
- c. Realizar ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para todas as condições estudadas no presente trabalho.

Referências Bibliográficas

AOKI T; OKAFOR ICI; WATANABE I; HATTORIM; ODA Y; OKABE T. Mechanical properties of cast Ti-6Al-4V-XCu alloys. J Oral Reha, Vol. 31, No. 11, p. 1109-1114, 2004.

ARMSTRONG, R. D.; HARRISON, J. A.; THIRSK, H. R.; WHITFIELD, R. The anodic dissolution of titanium in sulfuric acid. Journal of Electrochemistry Society, v. 117, p. 1003-1006, 1970.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Ciência e Engenharia dos Materiais. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

ASM HANDBOOK. Alloy Phases. ASM International, v. 3, p. 327, 1992

ASM HANDBOOK. Alloy Phases. ASM International, v. 3, p. 1469, 1992

ASM HANDBOOK. Alloy Phases. ASM International, v. 3, p. 1742, 1992.

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials. ASM International, v. 2, p.1771-1849, 1992.

ASTM. E-407: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. United States: ASTM International, 2007.

ATAPOUR, M.; PILCHAK, A. L.; SHAMANIAN, M.; FATHI, M. H. Corrosion behavior of Ti-8Al-1Mo-1V alloy compared to Ti-6Al-4V. Materials and Design, v. 32, p. 1692-1696, 2011.

AZEVEDO, C. R. F. – Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos. Revista Metalurgia e Materiais., p.445 – 447. Julho, 2003.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys. p. 840, 2007.

BATISTA, S. R. F. Resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex fundidos, em ambientes contendo íons cloretos e CO₂. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). São Carlos: Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, 2002. p. 171.

BOYER, R. R. Titanium and Its Alloys: Metallurgy, Heat Treatment and Alloy Characteristics. Encyclopedia of Aerospace Engineering, p. 1–12, 2010.

BOYER, R. R.; BRIGGS, R. D. The Use of β Titanium Alloys in the Aerospace Industry. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 14, n. December, p. 681–685, 2005.

BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. . Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. Columbus: ASM International, 1993.

BRAGA N. A; FERREIRA N. G.; CAIRO C. A. A – Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó - Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, p. 450-457, 2007.

BROOKS, C. R., Heat treatment, Structure and properties of Nonferrous alloys, ASM, 1982.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. Editora Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 6ed, São Paulo, 1988.

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

CORREA, D. R. N.; GRANDINI, C. R.; ROCHA, A. R., Modificação Microestrutural e Superficial de Ligas Biomédicas de Titânio por Tratamento Térmico. Revista Industrial Heating Brasil. 4ed (Out – Dez), p. 42, 2017.

COUTO A. A.; FALDINI S. B.; ALMEIDA G. F. C.; SEKERES T. S.; KUNIOSHI C. T.; MORCELLI A. E.; LIMA N. B. Caracterização Microestrutural da Liga Ti-6Al-4V Comercial Utilizada como Biomaterial. In: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17º, 2006, Foz do Iguaçu – PR, p. 4365 – 4376.

CRAWFORTH, P. Towards a Micromechanistic Understanding of Impacted Subsurface Deformation During Machining of Titanium Alloys. Tese (Doctor of Philosophy), The University of Sheffield, Sheffield. 281 f. 2014.

DONACHIE JUNIOR, Matthew J. Titanium: A Technical guide. Metals Park: ASM Internacional, 1988.

DONACHIE JUNIOR, Matthew J. Titanium: A Technical Guide. 2. ed. USA: ASM International, 2000.

DUTRA, A. C; NUNES, L. P. Protecao Catodica: Técnica de Combate a Corrosão. Rio de Janeiro: Jr. Ed. Tecnica, 1987.

FERREIRA, E. A.; NOCE, R. D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Influence of Ethanol, Acidity and Chloride Concentration on the Corrosion Resistance of AISI 316L Stainless Steel. Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso), v.24, p.397 - 405, 2013.

GARCIA, I.; DE DAMBORENEA, J. J. Corrosion Properties of TiN Prepared by Laser Gas Alloying of Ti and Ti6Al4V. Corrosion Science, v. 40, nº 8, p. 1411-1419, 1998.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro. LTC editora, 2001.

GENTIL, V. Corrosão. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

GILBERT, J. R. B. The Uses of Titanium, Materials Science and Technology, v. 1, p. 257 – 262, April, 1985.

GREENWOOD, N.N. & EARNSTAN, A. Chemistry of the Elements. *Pergamon Press Ltda*, 1984.

JOSHI, V. A. Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features. 227 pages. 2006.

LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications. DLR - German Aerospace Center - Institute of Materials Research, WileyVCH, Köln, Germany, 2003.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Titanium. 2 ed, Berlim, Springer, 2007.

MACÊDO, H. R. A. Tratamento térmico do titânio e suas consequências sobre as propriedades físico-químicas e de biocompatibilidade. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MARCUS, P. Surface science approach of corrosion phenomena. *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 1-2, p. 109-118, 1998.

METALS HANDBOOK. Heat Treating; American Society for Metals Park Ohio 44073, 9 ed, v. 4, 1981.

NASCIMENTO, A. M. Mudanças microestruturais e resistência a corrosão de aços inoxidáveis duplex após tratamentos superficiais por refusão a laser. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI A. C. Estudos Eletroquímicos de Ligas Ti-Mo de Interesse para Biomateriais. *Corros. Prot. Mater.*, v. 26, n° 2, p. 46-52, 2006.

OLIVEIRA, V. M. Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestruturais e propriedades mecânicas e de corrosão. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo. p. 109, 2004.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedade. Editora Hemus. São Paulo. 1997.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v.2, cap 2: Corrosão Eletroquímica. p. 17-102, 1993.

PEDERSON, R. Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V. Tese (Doutorado) - Curso de Engineering Materials, Lulea University Of Technology, Lulea, 2002.

PEREIRA, R. L.; Curso de Tratamentos Térmicos dos Metais; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, pp.55-56, pp. 311-312. 1963.

PEREZ, E. A. C. Dissertação de Mestrado, Influência da Microestrutura no Comportamento em Fluência da Liga Ti-6Al-4V, FAENQUIL-DEMAR, pp. 14-59, 2004.

POLMEAR, I. J. Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals. 3°. ed. London: Arnold Ed., 1995.

POURBAIX, A; MAREK, M.; HOCMAN, R. F. Comportement electrochimique du titane a bas pH et a bas potentiel d'eletrode. CEBELCOR, RT 197, 1971.

REIS, D.A.P.; SILVA, C. R. M.; NONO, M. C. A.; BARBOZA, M. J. R.; PIORINO NETO, F.; PEREZ, E. A. C.; Effect of Environment on the Creep Behavior of the Ti-6Al-4V Alloy. Materials Science and Engineering A, 399, p. 276-280, 2005.

SHUTZ, R. W. Corrosion of titanium and titanium alloys. Metals Handbook. 9ed. NY: ASM-International, v.13, p.669-706. 1987.

SOUZA, K. A.; ROBBIN, A. Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solution. Materials Chemistry and Physics, v. 103, p. 351-360, 2007.

SUZUKI, A. K. Dissertação de Mestrado, Evolução Microestrutural e Propriedades Mecânicas das Ligas Biomédicas do Sistema Zr-Mo. Universidade Estadual de Campinas, p. 28-29, 2018.

TANAKA, S.; MORITA, T.; SHINODA, K. Effects of Short-Time Duplex Heat Treatment on Microstructure and Fatigue Strength of Ti-6Al-4V Alloy. International Conference On Fracture. China. jun. 2013.

WELSCH G., KAHVECI A. I. IN T. GROBSTEIN AND J. DOYCHAK, , Oxidation of High
- Temperature Intermetallics TMS, Warrendale, p. 207, 1988.