



**INSTITUTO FEDERAL**  
Piauí



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO  
PIAUÍ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**LIDUÍNA SOARES DE CARVALHO MENDES**

**ESTUDO DO REFINAMENTO DO GRÃO DA LIGA Ti6Al4V APÓS TRATAMENTO  
TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO, RECOZIMENTO  
E TÊMPERA**

**TERESINA**

**2024**

**LIDUÍNA SOARES DE CARVALHO MENDES**

**ESTUDO DO REFINAMENTO DO GRÃO DA LIGA Ti6Al4V APÓS TRATAMENTO  
TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO, RECOZIMENTO  
E TÊMPERA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim

Coorientadora: Profa. Dra. Elizângela de Macêdo Brito

**TERESINA**

**2024**

### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD**

---

Mendes, Liduina Soares de Carvalho

M538e      Estudo do refinamento do grão da liga Ti-6Al-4V após tratamento térmico de envelhecimento, recozimento e têmpera / Liduina Soares de Carvalho Mendes. - 2024.

77 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, 2024.

Orientador : Prof Dr. Ayrton de Sá Brandim.

1. Titânio. 2. Microestrutura. 3. Tratamento térmico. I. Título.

CDD - 620.1

---

**Elaborado por Maria Rosismar Farias CRB 3/631**

LIDUÍNA SOARES DE CARVALHO MENDES

ESTUDO DO REFINAMENTO DO GRÃO DA LIGA Ti6Al4V APÓS TRATAMENTO  
TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO, RECOZIMENTO  
E TÊMPERA

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais do Instituto  
Federal do Piauí, como parte integrante dos  
requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 09/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ayrton Sá Brandim (Orientador)  
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

---

Profa. Dra. Elizângela de Macêdo Brito (Coorientadora)  
Instituto Federal do Triângulo Mineiro (IFTM)

---

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite  
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

---

Prof. Dr. João Rodrigues de Barros Neto  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Dedico este trabalho a Deus e minha família;  
sem eles eu não teria capacidade para  
desenvolver este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

Aos professores, Ayrton e Elizângela, pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional ao longo do curso.

A todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

Aos amigos/familiares por todo o apoio e pela ajuda, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

À instituição de ensino IFPI, essencial no meu processo de formação profissional, pela dedicação, e por tudo o que aprendi ao longo dos anos do curso.

Aos meus colegas de curso, com quem convivi durante os últimos anos, pela troca de experiências que me permitiram crescer não só como pessoa, mas também como formando.

Talvez não tenha conseguido fazer o  
melhor, mas lutei para que o melhor  
fosse feito. Não sou o que deveria ser,  
mas graças a Deus, não sou o que era  
antes.

Marthin Luther King

## RESUMO

O tratamento térmico de ligas de titânio, como a Ti-6Al-4V, é essencial para ajustar suas propriedades mecânicas e microestruturais. Desta forma os tratamentos térmicos são fundamentais para melhorar as propriedades das ligas de titânio. O presente trabalho tratou de investigar e caracterizar o efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento, recozimento e têmpera no refinamento do grão da liga Ti6Al4V. Através de tratamento térmico de envelhecimento, recozimento e têmpera foram analisadas a microestrutura e dureza de 7 amostras. As amostras analisadas foram preparadas para a análise de micrografia, microdureza, FRX, DRX e MEV através de técnica metalográfica após tratamento térmico. Suas microestruturas foram analisadas a partir de análise de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura. Os picos e suas fases foram identificados através do difratômetro de raio-x e a microdureza pelo microdurômetro Vickers. Esta pesquisa constatou uma transição de fase ocorrida acima da temperatura  $\beta$ -transus ( $1050^{\circ}\text{C}$ ) que resultou em duas microestruturas: martensita e widmanstätten, com resfriamento brusco e resfriamento lento respectivamente. Mais 3 amostras foram aquecidas abaixo da temperatura  $\beta$ -transus ( $550^{\circ}\text{C}$ ,  $650^{\circ}\text{C}$  e  $750^{\circ}\text{C}$ ), por 2h cada, e resfriadas em temperatura ambiente após tratamento de solubilização, que resultou na microestrutura bimodal. Ocorreu um aumento considerável da microdureza em relação a amostra base, ocorrendo uma diminuição apenas na estrutura bimodal a partir de  $650^{\circ}\text{C}$  devido ao superenvelhecimento. Os resultados para a microestrutura variaram conforme tratamento térmico. Puderam ser avaliadas diferentes estruturas, obtendo-se as estruturas tipo widmanstätten, martensita e bimodal. Constatou-se que a modificação na microestrutura da liga Ti-6Al-4V influencia na microdureza de forma específica para cada tratamento realizado.

**Palavras-chave:** titânio; microestrutura; tratamento térmico.



## ABSTRACT

Heat treatment of titanium alloys, such as Ti-6Al-4V, is essential to adjust their mechanical and microstructural properties. Therefore, heat treatments are essential to improve the properties of titanium alloys. The present work aimed to investigate and characterize the effect of aging, annealing and tempering heat treatments on the grain refinement of the Ti6Al4V alloy. Through thermal aging, annealing and tempering treatments, the microstructure and hardness of 7 samples were analyzed. The analyzed samples were prepared for micrographic, microhardness, XRF, XRD and SEM analysis using metallographic technique after heat treatment. Their microstructures were analyzed using optical microscopy and scanning electron microscopy. The peaks and their phases were identified using the x-ray diffractometer and the microhardness using the Vickers microhardness meter. This research found a phase transition occurring above the  $\beta$ -transus temperature (1050°C) that resulted in two microstructures: martensite and widmanstätten, with sudden cooling and slow cooling respectively. Three more samples were heated below the  $\beta$ -transus temperature (550°C, 650°C and 750°C), for 2h each, and cooled to room temperature after solubilization treatment, which resulted in the bimodal microstructure. There was a considerable increase in microhardness in relation to the base sample, with a decrease occurring only in the bimodal structure from 650°C due to overaging. The results for the microstructure varied depending on the heat treatment. Different structures could be evaluated, obtaining widmanstätten, martensite and bimodal structures. It was found that the modification in the microstructure of the Ti-6Al-4V alloy influences the microhardness in a specific way for each treatment carried out.

**Keywords:** titanium; microstructure; heat treatment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|            |                                                                           |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1:  | Subdivisão adicional em ligas quase alpha e beta metaestáveis.....        | 22 |
| Figura 2:  | Fenômeno da difração com relação de fases.....                            | 28 |
| Figura 3:  | Fenômeno da difração ondas dispersas.....                                 | 29 |
| Figura 4:  | Lei de Bragg.....                                                         | 30 |
| Figura 5:  | Fluxograma experimental da pesquisa.....                                  | 36 |
| Figura 6:  | Espectrômetro modelo Epsilon3-XL.....                                     | 36 |
| Figura 7:  | Processo de análise de FRX.....                                           | 37 |
| Figura 8:  | Microscópio Ótico.....                                                    | 42 |
| Figura 9:  | Microdurômetro.....                                                       | 44 |
| Figura 10: | Difratômetro de raio-x.....                                               | 45 |
| Figura 11: | Microscópio eletrônico de varredura.....                                  | 46 |
| Figura 12: | Espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....                         | 47 |
| Figura 13: | Imagens M.O liga Ti-6Al-4V com tratamento térmico.....                    | 50 |
| Figura 14: | DRX liga de Ti-6Al-AV sem tratamento térmico.....                         | 51 |
| Figura 15: | DRX liga de Ti-6Al-AV após tratamento térmico com tratamento térmico..... | 52 |
| Figura 16: | Micrografia de MEV amostra AB com ampliação de 1000x.....                 | 55 |
| Figura 17: | Micrografia de MEV amostra ASL com ampliação de 1000x.....                | 56 |
| Figura 18: | Micrografia de MEV amostra A550 com ampliação de 1000x.....               | 57 |
| Figura 19: | Micrografia de MEV amostra A650 com ampliação de 1000x.....               | 58 |
| Figura 20: | Gráfico método Williamson-Hall amostra AB.....                            | 59 |
| Figura 21: | Gráfico método Williamson-Hall amostra ASL.....                           | 60 |
| Figura 22: | Gráfico método Williamson-Hall amostra A550.....                          | 60 |
| Figura 23: | Gráfico método Williamson-Hall amostra A650.....                          | 61 |
| Figura 24: | Gráfico método Williamson-Hall amostra A750.....                          | 61 |
| Figura 25: | Gráfico método Williamson-Hall amostra AW.....                            | 62 |
| Figura 26: | Gráfico método Williamson-Hall amostra AT.....                            | 62 |
| Figura 27: | Microdureza Vickers das amostras AB, ASL, A550, A650, A750, AW e AT.....  | 65 |

## LISTA DE TABELAS

|           |                                                                                               |    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: | Nomenclatura das amostras e tratamento.....                                                   | 39 |
| Tabela 2: | Parâmetros utilizados na Ti-6Al-4V.....                                                       | 39 |
| Tabela 3: | Parâmetros utilizados na difração de raio X.....                                              | 45 |
| Tabela 4: | Composição da química da liga Ti6Al4V comparada com a norma ASTM F136.....                    | 48 |
| Tabela 5: | Valores de parâmetro de rede e volume de células de cada amostra de estrutura cristalina..... | 54 |
| Tabela 6: | Valores obtidos na metodologia Williamson-Hall.....                                           | 63 |
| Tabela 7: | Valores obtidos tamanho do cristalino de acordo com a equação de Scherrer.....                | 64 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|      |                                                              |
|------|--------------------------------------------------------------|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas                     |
| ASL  | Amostra Solubilizada                                         |
| ASTM | American Society for Testing and Materials                   |
| AT   | Amostra Temperada                                            |
| AW   | Amostra Widmanstätten                                        |
| CCC  | Cúbica de Corpo Centrado                                     |
| CFC  | Cúbica de Fase Centrada                                      |
| DRX  | Difração de Raio -X                                          |
| E550 | Amostra Envelhecida a 550°                                   |
| E650 | Amostra Envelhecida a 650°                                   |
| E750 | Amostra Envelhecida a 750°                                   |
| FRX  | Fluorescência de Raio-X                                      |
| FWHM | Full Width at Half Maximum                                   |
| IFPI | Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí |
| kgf  | Quilograma-força                                             |
| ppm  | Partes por Milhão                                            |
| W-H  | Williamson-Hall                                              |

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma_y$  Tensão de Escoamento

% Porcentagem

B Radiano da Largura a meia altura

k Constante

D Tamanho de Cristalito

Dm Tamanho Médio de Cristalito

$\epsilon$  Microdeformação

$2\theta$  Ângulo de Difração de Bragg

dhkl Espaçamento Interplanar para Planos com Índices de Miller h, k e l.

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                         | <b>14</b> |
| 1.1      | OBJETIVOS .....                                                                                | 16        |
| 1.1.1    | <b>Geral .....</b>                                                                             | <b>16</b> |
| 1.1.2    | <b>Específicos.....</b>                                                                        | <b>16</b> |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                                              | <b>18</b> |
| 2.1      | TITÂNIO .....                                                                                  | 18        |
| 2.1.1    | <b>Estrutura Cristalina.....</b>                                                               | <b>19</b> |
| 2.1.2    | <b>Ligas de Titânio .....</b>                                                                  | <b>19</b> |
| 2.1.2.1  | Liga quase $\alpha$ .....                                                                      | 21        |
| 2.1.2.2  | Liga $\alpha + \beta$ .....                                                                    | 21        |
| 2.1.2.4  | Metaestáveis $\beta$ .....                                                                     | 21        |
| 2.1.2.4  | Liga $\beta$ .....                                                                             | 24        |
| 2.1.2.5  | Liga Ti6Al4V .....                                                                             | 24        |
| 2.2      | TRATAMENTO TÉRMICO .....                                                                       | 25        |
| 2.3      | TRATAMENTOS TÉRMICOS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....                                              | 26        |
| 2.3.1    | <b>Tratamento de solubilização e envelhecimento em ligas <math>\alpha + \beta</math> .....</b> | <b>26</b> |
| 2.4      | DIFRAÇÃO .....                                                                                 | 27        |
| 2.4.1    | <b>Fenômenos de Difração .....</b>                                                             | <b>27</b> |
| 2.4.2    | <b>Lei de Bragg .....</b>                                                                      | <b>29</b> |
| 2.5      | EQUAÇÃO DE SCHERRER .....                                                                      | 31        |
| 2.5      | MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL.....                                                                 | 32        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                               | <b>35</b> |

|         |                                                                       |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1     | FLUORESCÊNCIA DE RAO X .....                                          | 36 |
| 3.2     | PREPARO DE AMOSTRA .....                                              | 38 |
| 3.2.1   | <b>Tratamento térmico</b> .....                                       | 38 |
| 3.2.2   | <b>Metalografia</b> .....                                             | 40 |
| 3.2.3   | <b>Micrografia</b> .....                                              | 42 |
| 3.2.3.1 | Microscópio óptico .....                                              | 42 |
| 3.2.4   | <b>Microdureza</b> .....                                              | 43 |
| 3.2.5   | <b>Difração de raios-X</b> .....                                      | 44 |
| 3.2.6   | <b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....                | 46 |
| 3.2.7   | <b>Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)</b> .....    | 47 |
| 4       | <b>RESULTADOS</b> .....                                               | 48 |
| 4.1     | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X .....                                        | 48 |
| 4.2     | MICROSCOPIA ÓPTICA .....                                              | 49 |
| 4.3     | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....                                              | 51 |
| 4.4     | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....                       | 55 |
| 4.5     | TAMANHO DO CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO.....                          | 59 |
| 4.5.1   | <b>Método Williamson-Hall</b> .....                                   | 59 |
| 4.5.2   | <b>Tamanho do cristalino de acordo com a equação de Scherer</b> ..... | 63 |
| 4.6     | MICRODUREZA VICKERS.....                                              | 65 |
| 5       | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                                     | 67 |
| 6       | <b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....                           | 68 |
|         | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                              | 69 |

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio é um elemento químico de símbolo Ti e número atômico 22. Este metal é classificado como de transição e conhecido por sua alta resistência, baixa densidade, e excelente resistência à corrosão, tanto em meios marinhos quanto em ambientes agressivos industriais. Descoberto em 1791 por William Gregor, o titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, representando cerca de 0,6% em massa (DONACHIE, 2000; LEYENS & PETERS, 2003). É um dos mais importantes elementos metálicos existentes, sendo de extrema importância para o desenvolvimento industrial e tecnológico.

A produção de titânio envolve a extração do mineral rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) ou ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), seguido por um processo de redução, geralmente pelo método Kroll, que converte o dióxido de titânio em titânio metálico (KROLL, 1940). Segundo o US Geological Survey (2021), a produção mundial de esponja de titânio foi de aproximadamente 210 mil toneladas em 2020, com a China, Japão, Rússia e Cazaquistão sendo os principais produtores.

O titânio é amplamente utilizado em diversas indústrias, na indústria aeroespacial, é valorizado por sua combinação de leveza e resistência, sendo utilizado em componentes estruturais de aeronaves e motores (LEYENS & PETERS, 2003). No setor biomédico, o titânio é o material preferido para implantes dentários e ortopédicos devido à sua biocompatibilidade e resistência à corrosão (GEETHA *et al.*, 2009). A sua excelente resistência à corrosão se dá por conta da formação de uma camada de óxido passiva na sua superfície, que o protege de ataques de ácidos e outros agentes corrosivos (GEETHA *et al.*, 2009).

Além do titânio puro, suas ligas também têm destaque, em diversas aplicações, tais ligas são desenvolvidas para melhorar ainda mais as propriedades do metal puro, combinando resistência mecânica, resistência à corrosão e ductilidade, as ligas de titânio incluem Ti-3Al-2.5V, utilizada em aplicações aeronáuticas, e Ti-Ni, conhecida por suas propriedades de memória de forma, e, entre todas as ligas de titânio usadas industrialmente, e de acordo com Sabban (2018), a liga Ti-6Al-4V é uma das mais utilizadas em decorrência da à sua excelente combinação de força e dureza.



A liga de Ti6Al4V, composta por 6% de alumínio e 4% de vanádio, é a mais comum e amplamente utilizada devido à sua combinação equilibrada de propriedades mecânicas e resistência a ambientes corrosivos (LUTJERING & WILLIAMS, 2007). Estas ligas são especialmente valorizadas por suas aplicações, em decorrência de sua relação resistência-peso, na indústria aeroespacial são usadas em componentes de motores e fuselagens de aeronaves devido à sua resistência à fadiga e à corrosão em altas temperaturas (LEYENS & PETERS, 2003). Suas aplicações abrangem diversas indústrias, destacando-se principalmente nas áreas aeroespacial, biomédica, automotiva e na engenharia marinha.

A liga Ti-6Al-4V, classificada como uma liga de titânio  $\alpha+\beta$ , inclui alumínio e vanádio em sua composição. O alumínio promove a estabilização da fase  $\alpha$ , enquanto o vanádio favorece a estabilização da fase  $\beta$ . Esta combinação torna a liga altamente sensível aos tratamentos térmicos, possibilitando uma ampla gama de propriedades mecânicas ajustáveis (LEYENS e PETERS, 2003). Os tratamentos térmicos, como recozimento, têmpera e envelhecimento, provocam mudanças na microestrutura do material, permitindo a otimização das propriedades mecânicas para aplicações específicas. Essas mudanças incluem a modificação do tamanho de grão, a distribuição de fases e a precipitação de compostos secundários, resultando em melhorias significativas na resistência à tração, dureza e resistência à fadiga (LUTJERING e WILLIAMS, 2007; AHMED e RACK, 1998).

Segundo Lutjering e Williams (2007), o tratamento térmico de ligas de titânio, como a Ti-6Al-4V, é essencial para ajustar suas propriedades mecânicas e microestruturais. O recozimento promove uma microestrutura homogênea e refinada, reduzindo tensões residuais e melhorando a ductilidade. A têmpera, seguida de envelhecimento, resulta em uma combinação otimizada de resistência à tração e tenacidade devido à formação de precipitados finos e estáveis nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  (LUTJERING e WILLIAMS, 2007).

Já Kauppila *et al.*, (2019), afirmam que as transformações de fase durante o resfriamento controlado de ligas  $\alpha+\beta$ , como a Ti-6Al-4V, são cruciais para o refinamento de grãos. Ainda de acordo com os pesquisadores, o controle preciso da temperatura e da taxa de resfriamento durante o tratamento térmico permite a manipulação da

morfologia e distribuição das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , resultando em melhorias substanciais na resistência mecânica e na estabilidade térmica da liga.

No que diz respeito ao envelhecimento, que também é um tratamento térmico aplicado a ligas de titânio para precipitar compostos secundários que fortalecem a matriz do material, para a liga Ti-6Al-4V, de acordo com Casadebaigt *et al.* (2020), o envelhecimento após a têmpera pode aumentar significativamente a resistência à tração e a dureza, enquanto mantém uma boa tenacidade e resistência à fadiga.

Desta forma os tratamentos térmicos são fundamentais para melhorar as propriedades das ligas de titânio, e no que se refere a liga Ti-6Al-4V, após tratamento térmico adequado, esta apresenta, de acordo com Cordeiro *et al.*, (2020); Ho *et al.*, (2019), uma microestrutura que favorece a biocompatibilidade e a integração óssea, essenciais para aplicações em implantes ortopédicos e dentários.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Geral

Investigar e caracterizar o efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento, recozimento e têmpera no refinamento do grão da liga Ti6Al4V, visando otimizar suas propriedades mecânicas e compreender os mecanismos de transformação microestrutural associados a cada processo térmico.

### 1.1.2 Específicos

- ✓ Realizar uma análise detalhada da microestrutura inicial da liga Ti6Al4V antes de qualquer tratamento térmico, utilizando técnicas de microscopia óptica e eletrônica para identificar a distribuição e o tamanho dos grãos e fases presentes;
- ✓ Implementar uma série de tratamentos térmicos de envelhecimento, recozimento e têmpera em amostras da liga Ti6Al4V, variando parâmetros como temperatura, tempo de manutenção e taxa de resfriamento;

- ✓ Investigar as mudanças microestruturais pós-tratamento térmico através de técnicas avançadas de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX);
- ✓ Medir as propriedades mecânicas das amostras tratadas, incluindo resistência à tração, dureza, e correlacionar esses resultados com as mudanças observadas na microestrutura;
- ✓ Estudar os mecanismos de transformação de fase que ocorrem durante os tratamentos térmicos, como a nucleação e crescimento de grãos e a formação de precipitados, para entender como esses processos influenciam o refinamento do grão e as propriedades finais da liga;
- ✓ Comparar a eficácia relativa dos diferentes tratamentos térmicos (envelhecimento, recozimento e têmpera) em termos de refinamento de grãos e melhoria das propriedades mecânicas, identificando quais métodos são mais adequados para aplicações específicas;
- ✓ Documentar os achados do estudo em publicações científicas e relatórios técnicos, fornecendo recomendações práticas para a indústria sobre a aplicação de tratamentos térmicos para otimizar as propriedades da liga Ti6Al4V.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TITÂNIO

O titânio é o nono elemento químico mais abundante e o quarto metal estrutural mais abundante na crosta terrestre depois do alumínio, ferro e magnésio, por esses motivos não é considerado uma substância rara. Porém, raramente é encontrado em altas concentrações e nunca em estado puro, o que torna seu processo difícil e consequentemente um metal caro. Geralmente ocorre em minerais contendo ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), encontradas nas montanhas Ilmen da Rússia, ou rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), nas areias das praias da Austrália, Índia e México. Além desses locais, outros depósitos minerais viáveis incluem locais nos Estados Unidos, Canadá, África do Sul, Serra Leoa, Ucrânia, Noruega e Malásia (LAYENS & PETERS, 2003).

Juntamente com suas ligas formam a terceira matéria prima mais usada no setor aeroespacial, por exemplo. Cerca de 75% da esponja de titânio de alta qualidade é usado na fabricação de componentes de aeronaves como: motores, pás, trem de pouso, fixadores e vigas de asa, etc. Também é bastante utilizado na indústria automotiva para aplicação em bielas, válvulas de motores, escapamentos, molas de suspensão, entre outros. Além disso, a crescente demanda por veículos utilitários desportivos e veículos leves, e o apoio governamental à produção e venda de veículos elétricos também devem estimular o mercado de ligas de titânio.

Este mercado é segmentado por indústria de usuário final (aeroespacial, automotiva e construção naval, química, energia e dessalinização e outras indústrias de usuário final) e geograficamente (Ásia-Pacífico, América do Norte, Europa, América do Sul e Oriente Médio e África) (MORDON INTELLIGENCE, 2023).

No cenário mundial pesquisas recentes apontam que em 2022, a China continuou a ser o principal produtor e consumidor de concentrados minerais de titânio com um terço da produção global de ilmenita, cerca de 3,4 milhões de toneladas em peso bruto. Na Arábia Saudita, foi retomado um projeto para produzir até 500.000 toneladas por ano de escória de titânio 2022 que estava prevista para 2021. Outros projetos de como a exploração de areias minerais pesadas estavam sendo desenvolvidos em outros países

como Austrália, Brasil, Canadá, China, Finlândia, Groenlândia, Quênia, Malawi, Moçambique, Noruega, Papua Nova Guiné, Rússia, Senegal e Tanzânia.

### **2.1.1 Estrutura Cristalina**

O titânio a exemplo de outros metais, como: Fe, Co, Zr, Sn, Ce e Hf, pode se transformar em várias estruturas cristalinas, sendo que cada estrutura permanece estável para determinadas faixas de temperatura. A transformação de uma estrutura em outra quando é completa é chamada de transformação alotrópica e a temperatura de transformação é chamada de temperatura  $\beta$ -transus (LAYENS & PETERS, 2003). Logo, ele possui duas estruturas cristalinas consideradas elementares, sendo elas: cúbica e hexagonal.

Na temperatura de 882 °C ( $\beta$ -transus) ocorre uma transformação de fase alotrópica da sua estrutura, quando uma estrutura cúbica de corpo centrado ou mais conhecida como fase  $\beta$ , seja um titânio puro ou ligado, que é encontrada em altas temperaturas (a não ser que o titânio esteja ligado a outros elementos estabilizadores que o faça se manter na estrutura cúbica mesmo em temperaturas baixas), pode transforma-se em uma estrutura hexagonal de corpo centrado, ou fase  $\alpha$ , que passa a existir apenas em baixas temperaturas, podendo ser um titânio puro ou ligado.

A temperatura de transformação da fase alotrópica depende da pureza do metal, já que a exata temperatura é fortemente influenciada por elementos intersticiais e substitucionais. As duas estruturas cristalinas do titânio ( $\alpha$  e  $\beta$ ) são de extrema importância para a grande variedade de propriedades alcançadas pelas ligas de titânio; e são a base para as quatro mais comumente aceitas classes de ligas de titânio:  $\alpha$ , quase  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$ . (DONAGIE, 2000; LUTJERIN & WILLIAMS, 2007).

### **2.1.2 Ligas de Titânio**

As ligas de titânio são consideradas versáteis, pois podem exibir uma ampla variedade de microestruturas, isso ocorre porque o titânio e suas ligas possuem uma grande variedade de transformação de fase dependendo da química da liga, processamento e tratamento térmico. Algumas dessas transformações estão relacionadas

com as transformações alotrópicas de  $\alpha$  para  $\beta$ , enquanto outras são reações de precipitação que envolve a formação de fases metaestáveis de transição e equilíbrio que ocorrem durante a decomposição das fases  $\alpha$  ou  $\beta$ -metaestáveis. As  $\beta$ -metaestáveis geralmente ocorrem mais em situações altamente ligadas, e as microestruturas resultantes são muito complexas em tais ligas. Além das várias transformações microestruturais que ocorrem devido às fases de transformação mais variações estruturais podem surgir devido mudanças morfológicas de fases constituinte ocasionadas por processos metalúrgicos, como recristalização, esferoidização, etc (JOSHI, 2006).

Vários elementos que formam solução sólida com titânio são classificados com base na maneira como influenciam na solubilidade das fases  $\alpha$  ou  $\beta$ . Dependendo de sua influência na temperatura  $\beta$ -transus (882 °C) os elementos de liga de titânio são classificados como neutros,  $\alpha$ -estabilizadores ou  $\beta$ -estabilizadores. Os elementos substitucionais e intersticiais são todos fortes  $\alpha$ -estabilizadores e aumentam a temperatura transus de acordo com o aumento do soluto. Os elementos  $\alpha$ -estabilizadores (Al, C, O e N) estendem o campo de fase para temperaturas mais altas, enquanto os elementos  $\beta$ -estabilizadores (V, Mo, Nb, Fe, Cr, Ni etc.) deslocam o campo de fase  $\beta$  para temperaturas mais baixas. Os elementos  $\beta$ -estabilizadores são subdivididos em elementos  $\beta$ -isomorfos (Mo, V, Nb e Ta e Re) e  $\beta$ -eutéticos (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, W, Pd, Bi e H).

Os elementos neutros (Sn, Hf e Zr) se comportam mais ou menos neutros, pois diminuem a temperatura de transformação  $\alpha/\beta$  apenas ligeiramente e, para em seguida, aumentar a temperatura de transformação novamente em maiores concentrações. Portanto, têm uma influência menor na temperatura do  $\beta$ -transus, já que não se estabilizam na fase  $\alpha$  ou  $\beta$ , mas conseguem entrar em solução sólida com o titânio. Além dos regulares elementos de liga, também existem principalmente elementos não metálicos da ordem de alguns 100 ppm presentes como impurezas (JOSHI, 2006; LAYENS & PETERS, 2003; LÜTJERING & WILLIAMS, 2007).

Entre os  $\alpha$ -estabilizadores, o elemento substitucional alumínio é o elemento de liga mais importante de titânio e seu teor é normalmente restrito a 7% ou equivalente a 9% nas ligas comerciais de titânio para evitar severa fragilização do material que ocorre devido à precipitação da fase  $Ti_3Al$ . (JOSHI, 2006). O alumínio é o único metal comum que

aumenta a temperatura de transição com grandes solubilidades em ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$  (LÜTJERING & WILLIAMS, 2007).

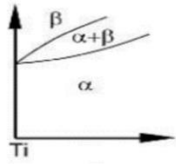
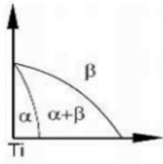
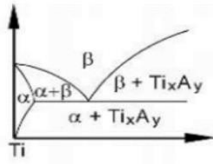
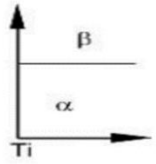
Os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono também pertencem a esta categoria. Entre eles, o oxigênio pode ser utilizado para obter o nível de força desejado sendo considerado como elemento de liga no titânio isto ocorre especialmente para os diferentes graus de titânio CP (JOSHI, 2006; LÜTJERING & WILLIAMS, 2007). Como um elemento de liga intersticial, o oxigênio aumenta a resistência consideravelmente, e de forma simultânea também diminui ductilidade (LAYENS & PETERS, 2003). Há outros estabilizadores  $\alpha$  como o B, Ga, Ge e as terras raras elementos, porém nenhum deles é usado como elemento de liga, pois possuem solubilidades sólidas mais baixas em comparação com alumínio ou oxigênio (JOSHI, 2006; LÜTJERING & WILLIAMS, 2007).

Os elementos  $\beta$ -isomórficos V, Mo e Nb são os mais usados em ligas de titânio e em níveis de concentrações suficientes podem estabilizar a fase  $\beta$  à temperatura ambiente. Os elementos Ta e Re também pertencentes a este grupo são raramente usados devido à sua densidade. De elementos formadores  $\beta$ -eutetóides, os mais utilizados em ligas de titânio são Cr, Fe e Si. Outros elementos deste grupo como Ni, Cu, Mn, W, Pd e Bi têm uso muito restrito, sendo usados apenas em uma ou duas ligas especiais. Também pertencente a esse grupo temos o hidrogênio que é capaz formar elementos através da combinação da baixa temperatura eutetóide de 300°C com a alta difusividade de hidrogênio levando a um processo especial de refinamento da microestrutura o chamado hidrogenação/desidrogenação. (LÜTJERING & WILLIAMS, 2004).

Os elementos Zr e Hf são isomórficos com titânio e ambos exibem a mesma transformação de fase alotrópica  $\beta$  para  $\alpha$ , possuindo solubilidades completas nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  do titânio, ao contrário do Sn que apesar de pertence aos elementos formadores de  $\beta$ -eutetóides não tem efeito na temperatura de formação de  $\alpha/\beta$  (LÜTJERING & WILLIAMS, 2007). Os elementos neutros Zr e Sn possuem uma importância em relação à força, por isso que nesse caso não são neutros, já que fortalecem principalmente a fase  $\alpha$  (LAYENS e PETERS, 2003). O Zr possui semelhança química com o titânio e o Sn substitui o alumínio na fase hexagonal Ti3Al ( $\alpha_2$ ) por essas características estão presentes e são considerados como elementos  $\alpha$ -estabilizadores em muitas ligas multicomponentes

comerciais. Quando presente com alumínio, Sn se comporta como  $\alpha$ -estabilizador (LÜJTERING & WILLIAMS, 2007). Com base nas adições de liga e fases presentes nas microestruturas, as ligas de Ti são classificadas como:  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e ligas  $\beta$ , com subdivisão adicional em ligas quase  $\alpha$  e  $\beta$ -metaestáveis (JOSHI, 2006; LAYENS & PETERS, 2003). Segue figura 1:

Figura 1 - Subdivisão adicional em ligas quase  $\alpha$  e  $\beta$  metaestáveis

| $\alpha$ -estabilizadores                                                         | $\beta$ -estabilizadores                                                          |                                                                                    | Neutros                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| (Al, O, C e N)                                                                    | $\beta$ -isomorfos<br>(V, Mo, Nb e Ta)                                            | $\beta$ -eutetóides<br>(Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si e H)                                | (Zr, Hf e Sn)                                                                       |

Fonte: Joshi, 2006

Estas são ligas monofásicas reforçada pela adição de  $\alpha$ -estabilizadores ou elementos de liga neutros. As ligas  $\alpha$  têm boa estabilidade e boas propriedades de alta temperatura graças a grande quantidade de alumínio que contribuem para a resistência a oxidação, mas não são passíveis de tratamento térmico para modificações de propriedades microestruturais por serem ligas monofásicas. Porém, quando adicionado certos elementos de liga ao titânio puro é possível que ligas resultantes possam ser tratadas termicamente desde que em uma faixa de temperatura bifásica ( $\alpha+\beta$ ), pois nessa condição a estrutura é refinada permitindo que algum  $\beta$  seja retido temporariamente em temperaturas mais baixas. (JOSHI, 2006; DONAGIE, 2000). O que difere os graus de titânio comercialmente puro (CP) é o teor de oxigênio, sendo que o oxigênio é intencionalmente ligado para atingir os diferentes níveis de resistência dos graus de titânio cp, enquanto elementos como carbono e ferro são considerados como impurezas provenientes do próprio processo de fabricação (LAYENS & PETERS, 2003).

#### 2.1.2.1 Liga quase $\alpha$



Ao contrário das ligas  $\alpha$ , as ligas quase  $\alpha$  são passíveis de tratamento em alta temperatura. Isso é possível porque esta liga combina o excelente comportamento de fluência das ligas com a alta resistência das ligas  $\alpha+\beta$ , podendo ser processadas com limites operacionais limitados em torno de 500° a 550° C (LAYENS & PETERS, 2003).

Segundo Joshi (2006) adições de 1% a 2% de  $\beta$ -estabilizadores melhoram a força e operacionalidade e são uma boa combinação entre a maior resistência das ligas  $\alpha+\beta$  e a fluência resistência de ligas  $\alpha$  simples. As ligas comerciais de Ti de alta temperatura que pertencem a esta classe são amplamente utilizadas em motores aeronáuticos. Elas são principalmente ligas  $\alpha$  contendo alguma quantidade de  $\beta$  retido na microestrutura final.

#### 2.1.2.2 Liga $\alpha+\beta$

Essas ligas contêm quantidades maiores de  $\beta$ -estabilizadores de 4% a 6%. As ligas  $\beta$  podem ser tratadas termicamente para desenvolver uma variedade de microestruturas e combinações de propriedades mecânicas como força e ductilidade (DONAGIE, 2000; JOSHI, 2006). Essas ligas possuem em sua composição adicionado ao titânio elementos  $\beta$ -estabilizadores em teor suficiente para que ocorra a estabilização da fase  $\beta$  com fração volumétrica entre 10% e 50% à temperatura ambiente resultando em um campo em que as  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem devido os efeitos dos elementos  $\alpha$  e  $\beta$  estabilizadores (AHMED e RACK, 1998).

#### 2.1.2.3 Metaestáveis $\beta$

Em ligas contendo 10 a 15% de  $\beta$ -estabilizadores, além disso, contêm pequenas quantidades de elementos  $\alpha$ -estabilizadores que agem como fortalecedores. Na fase  $\beta$ , o  $\beta$  é estabilizado à temperatura ambiente em uma condição metaestável. Este  $\beta$ -metaestável pode ser envelhecido para formar Widmanstätten  $\alpha$  muito fino na matriz de  $\beta$  enriquecido. Estas ligas possuem boas propriedades para uma ampla faixa de temperatura como: alta resistência, tenacidade, excelente temperabilidade e forjabilidade. As ligas  $\beta$  e quase  $\beta$  oferecem aumento da tenacidade à fratura em comparação às ligas  $\alpha+\beta$  em um dado nível de força. Eles estão encontrando uso crescente em aplicações estruturais em aeronaves (JOSHI, 2006).

#### 2.1.2.4 Liga $\beta$

Esta liga possui uma porcentagem grande de estabilizadores  $\beta$ , cerca de 30%, o que resulta adição muito grande (30%) de estabilizadores  $\beta$  o que resulta na fase  $\beta$  estável à temperatura ambiente. No que diz respeito a suas altas densidades e baixa ductilidade, as ligas betas assemelham-se a metais refratários e são usados para aplicações mais específicas que exija do metal resistência à queima e resistência à corrosão (DONAGIE, 2000). De acordo com Froes e Bomberger (1985), estas ligas também apresentam resistência mecânica elevada, boa conformabilidade, podem ser endurecidas através de tratamento térmico. Além do mais, podem combinar baixo módulo de elasticidade que ocorre devido a estabilização da fase cúbica de corpo centrado com elevada resistência mecânica. Essas ligas possuem adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores suficiente para que a linha  $\beta$ -transus posicione-se abaixo da temperatura de transformação alotrópica.

#### 2.1.2.5 Liga Ti-6Al-4V

A liga Ti-6Al-4V pertencente aos tipos de liga  $\alpha+\beta$  e é a mais utilizada dentre essas ligas. As ligas  $\alpha+\beta$  são mais fortes que as ligas  $\alpha$  ou as ligas  $\beta$ . Da mesma forma que as  $\alpha$ , a  $\alpha+\beta$  também possui alumínio como elemento principal em altas quantidades, porém a finalidade é estabilizar a fase  $\alpha$  (DONAGIE, 2000; JOSHI, 2006; QAZI et al., 2003). É classificada como liga  $\alpha+\beta$  por ser adicionado ao titânio os elementos de alumínio com teor de 6% e vanádio com teor de 4%. Os elementos de alumínio que é um  $\alpha$ -estabilizador favorecem a resistência a fluência à medida que melhora as propriedades de resistência a corrosão. Já o vanádio, por sua vez é um elemento  $\beta$ -estabilizador o que possibilita fortalecimento da dureza por meio de tratamento térmico (LAYENS e PETERS, 2003; MOISYEV, 2006)

Entre as ligas  $\alpha+\beta$ , Ti-6Al-4V é considerada a liga de titânio mais popular, sendo que mais de 50% de todas as ligas em uso hoje são desta composição. É uma das primeiras ligas de titânio desenvolvida no início dos anos 1950 nos Estados Unidos no Instituto de Tecnologia de Illinois. Inicialmente foi concebida para ser empregada na indústria da aeronáutica, vindo a torna-se um material de referência, tornando-se o

material a base de titânio mais utilizado na fabricação de dispositivos de implante dentário e ortopédicos. As duas principais razões para o sucesso do Ti-6Al-4V é o bom equilíbrio de suas propriedades e o fato de ser a liga de titânio mais intensamente desenvolvida e testada, o que é uma grande vantagem para o setor industrial em especial a indústria aeroespacial que é o maior usuário de Ti-6Al-4V (LAYENS & PETERS, 2003; LONG e RACK, 1998).

## 2.2 TRATAMENTO TÉRMICO

O emprego das ligas metálicas nos vários setores da engenharia e da indústria é baseado principalmente nas suas propriedades mecânicas; ou seja, na sua capacidade de suportar as cargas impostas pelos processos a que são submetidas. Além dessas propriedades, outras importantes características devem ser consideradas, tais como resistência a corrosão, resistência ao calor, propriedade elétrica e magnética etc. Essas características e propriedades dependem grandemente da estrutura cristalina ou granular e a ligação íntima relacionadas com sua composição química e condições de fabricação. Desse modo, o controle da estrutura metálica passa a ser um fator decisivo para a correta seleção e aplicações dos materiais metálicos. (CHIAVERINI, 2012).

Para o controle e modificações de suas propriedades os materiais metálicos têm como principal recurso os tratamentos térmicos que quando aplicados aos materiais transformam as fases (transformação alotrópicas) e/ou sistemas com solubilidade dos elementos em função da temperatura. Essas transformações ocorrem porque com a aplicação de ciclos de aquecimento e resfriamento controlados faz com que os materiais tenham a sua estrutura e propriedades alteradas, e conseqüentemente seu comportamento adequado a diferentes situações (ABBASCHIAN & REED-HILL, 2009).

O tratamento térmico ainda é considerado o mais seguro e eficiente, logo, o mais utilizado para controlar a estrutura dos metais; uma vez que, o tratamento térmico pode fixar a composição química do material e determinar definitivamente a estrutura desejada. Quanto maior a complexidade das ligas utilizadas e mais críticas as condições de serviços mais necessárias é o tratamento térmico. Metais e ligas não-ferrosas como cobre, alumínio, níquel e o próprio titânio; são submetidos a tratamentos térmicos para atingir propriedades que atendam às necessidades relativas à sua aplicação. Portanto, a

execução correta do tratamento térmico é de suma importância para que os resultados sejam alcançados e se tenha maior confiabilidade nas propriedades dos materiais a serem utilizados (CHIAVERINI, 2012).

## 2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Titânio e suas ligas são tratados termicamente por várias razões, dentre elas estão: reduzir as tensões residuais desenvolvidas durante fabricação (alívio de estresse); produzir combinações aceitáveis de ductilidade, usinabilidade e estabilidade estrutural, especialmente em ligas alfa beta (recozimento); aumentar a força por tratamento de solução e envelhecimento; melhorar propriedades especiais, como tenacidade à fratura, resistência à fadiga e resistência à fluência em alta temperatura.

A resposta do titânio e suas ligas ao tratamento térmico depende da composição do metal, ou seja, a resposta do tratamento térmico é determinada pela química da liga. As ligas básicas  $\alpha$ , quase- $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ou  $\beta$  têm respostas de tratamento térmico de acordo com a microestrutura (fases e distribuição) que podem se formar para uma determinada liga. É importante ressaltar que nem todos os ciclos de tratamentos térmicos são aplicáveis a todas as ligas de titânio. O tratamento térmico deve refletir o uso, propósito ou processos que serão empregados nas ligas, já que as ligas formadas servem para atender diferentes objetivos.

### 2.3.1 Tratamento de solubilização e envelhecimento em ligas $\alpha+\beta$

Níveis máximos de resistência são alcançados em ligas de titânio por tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento. Através desses processos uma ampla gama de níveis de resistência pode ser obtida em ligas  $\alpha+\beta$  ou  $\beta$ . Com exceção de ligas como Ti-2.5Cu, as respostas de tratamento térmico de ligas de titânio para tratamento de solubilização e envelhecimento ocorrem devido à instabilidade da fase  $\beta$  de alta temperatura em temperaturas mais baixas. Aquecendo uma liga  $\alpha+\beta$  a temperatura de tratamento da solução produz uma maior proporção da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ . Esta divisão de fases é mantida por têmpera; no envelhecimento subsequente, ocorre decomposição da fase  $\beta$  instável e da martensita (se houver) proporcionando alta resistência.

Solubilização de tratamento de ligas de titânio normalmente envolve o aquecimento a temperaturas ligeiramente acima ou ligeiramente abaixo do  $\beta$ -transus de uma liga. Se o  $\beta$ -transus for excedido, propriedades de tração (especialmente ductilidade) são reduzidas e não podem ser totalmente restaurados por posterior tratamento térmico. A escolha de um tratamento de solução para as ligas  $\alpha+\beta$  deve ser realizada a partir da combinação de propriedades mecânicas que se deseja alcançar através do tratamento de envelhecimento. Uma mudança na temperatura utilizada na solução influencia na quantidade de fase  $\beta$  e conseqüentemente altera a resposta ao envelhecimento.

Na maioria dos tratamentos de solução de liga  $\alpha+\beta$  é necessário realizar um resfriamento rápido após o tratamento. Para o resfriamento de ligas de  $\alpha+\beta$  é mais indicado Água, salmoura a 5% ou uma solução de soda cáustica. A resposta máxima ao envelhecimento é alcançada quando a decomposição da fase beta que está presente no final do tratamento de solução é minimizado.

## 2.4 DIFRAÇÃO

### 2.4.1 Fenômenos de Difração

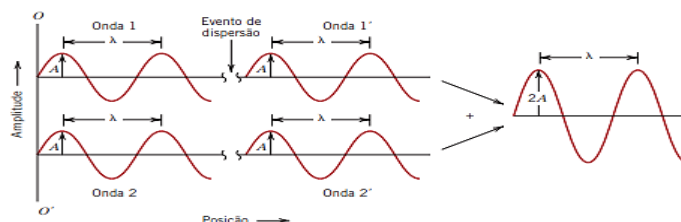
A difração de raios-X resulta da interação entre os raios X e a geometria dos cristais. Por décadas, mineralogistas e cristalógrafos têm investigado cristais através da medição de ângulos interfaciais, análise química e determinação de propriedades físicas.

Embora esses estudos tenham elucidado várias características externas dos cristais, a compreensão detalhada de sua estrutura interna permaneceu limitada. No entanto, já se especulava que os cristais eram formados por uma repetição periódica de unidades básicas, como átomos ou moléculas, separados por distâncias na ordem de 1 a 2 Å. (CULLITY e STOCK, 2001; GIACOVAZZO, 2011).

Difração ocorre quando uma onda interage com uma série de obstáculos regularmente separados que podem dispersar a onda, com espaçamentos na ordem de magnitude do comprimento de onda. Além disso, a difração resulta de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas dispersas pelos obstáculos (GIACOVAZZO, 2011). A difração é uma consequência de relações de fases específicas

estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelo obstáculo. Para melhor entendimento da relação de fases (CALLISTER, 2016). Segue figura 2:

Figura 2 - Fenômeno da difração com relação de fases

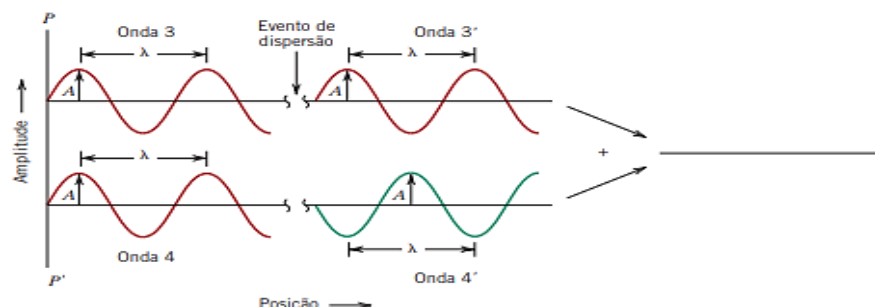


Fonte: Callister, 2016

Considere as ondas 1 e 2 na Figura 3, que possuem o mesmo comprimento de onda ( $\lambda$ ) e que estão em fase no ponto O-O. Agora, supõe-se que ambas as ondas sejam dispersas de tal maneira que elas percorram trajetórias diferentes. É importante a relação de fases entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença nos comprimentos das trajetórias. Uma possibilidade resulta quando essa diferença no comprimento das trajetórias é um número inteiro de comprimentos de onda. Ainda de acordo com a figura 3, essas ondas dispersas (agora identificadas como 1 e 2) ainda estão em fase. Diz-se que elas se reforçam mutuamente (ou interferem de maneira construtiva uma com a outra). Quando as amplitudes são somadas, o resultado é a onda que está mostrada no lado direito agora identificada com 4. Isso é uma manifestação da difração, e nos referimos a um feixe difratado como aquele formado por muitas ondas dispersas que se reforçam mutuamente.

Outras relações de fases são possíveis entre ondas dispersas que não levarão a esse reforço mútuo. O outro extremo é aquele demonstrado na Figura 3:

Figura 3 - Fenômeno da difração ondas dispersas



Fonte: Callister, 2016

A diferença entre os comprimentos das trajetórias após a dispersão é algum número inteiro de meios comprimentos de onda. As ondas dispersas estão fora de fase — isto é, as amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam mutuamente, ou interferem de maneira destrutiva (isto é, a onda resultante possui uma amplitude igual a zero) como está indicado no lado direito da figura. Obviamente, existem relações de fase intermediárias entre esses dois extremos e que resultam em um reforço apenas parcial.

#### 2.4.2 Lei de Bragg

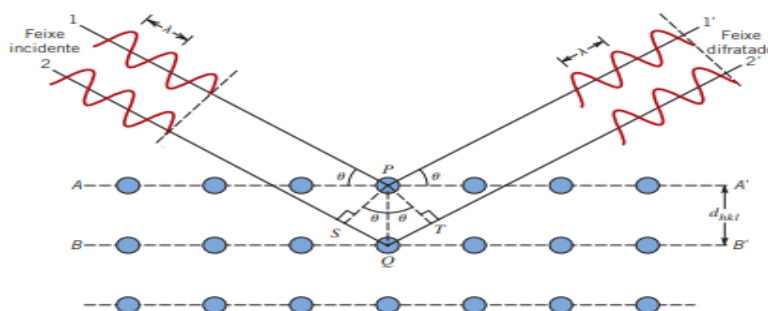
De acordo com Cullity e Stock (2001), "A Lei de Bragg estabelece a base para a análise estrutural de materiais cristalinos, permitindo a identificação precisa de distâncias inter planárias e a determinação da simetria cristalina.

As experiências voltadas para o fenômeno de difração despertaram o interesse de dois físicos ingleses, W.H. Bragg (1862-1942) e seu filho W.L. Bragg (1890-1971). Porém, foi W.L. Bragg que analisou com sucesso o experimento de Laue e foi capaz de encontrar uma expressão matemática mais simples para expressar a necessária condição de difração. No ano seguinte conseguiu resolver o problema de estrutura cristalina utilizando até então recente ferramenta de difração de raios-X, determinou as estruturas de NaCl, KCl, KBr e KI, todos com a estrutura NaCl, sendo estas as primeiras determinações completas da estrutura cristalina já feita (CULLITY, 1979).

De acordo com a Lei de Bragg para entender as condições necessárias para a difração de raios X por um arranjo periódico de átomos, podemos considerar dois planos atômicos paralelos A-A' e B-B' na figura 5, os quais possuem os mesmos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ , separados por um espaçamento interplanar, supondo que um feixe de raios X

paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda  $\lambda$ , incide sobre esses dois planos segundo um ângulo  $\theta$ . Os raios que são identificados como 1 e 2, são dispersos pelos átomos P e Q. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias 1–P–1' e 2–Q–2' (isto é, SQ + QT) for igual a um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' também ocorrerá em um ângulo  $\theta$  em relação aos planos. Segue figura 4:

Figura 4 - Lei de Bragg



Fonte: Callister, 2016

A Lei de Bragg, representada pela Equação 1 será satisfeita quando a ordem da reflexão representada por  $n$ , for qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...) concordando com o fato de que  $\sin\theta$  não pode exceder a unidade. Trata-se de uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Se a Lei de Bragg não for satisfeita, será considerada de natureza destrutiva, resultando em um feixe difratado de muito baixa intensidade. De acordo com a Equação 2 o final é a ausência de alguns feixes difratados que, deveriam estar presentes.

$$n\lambda = SQ + QT \quad \text{Equação 1}$$

ou

$$\begin{aligned} n\lambda &= dhklsin\theta + dhklsin\theta \\ &= 2dhklsin\theta \end{aligned} \quad \text{Equação 2}$$



É importante ressaltar que a Lei de Bragg é uma condição necessária, porém insuficiente, para a difração por cristais reais, visto que, especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Em casos em que os átomos se encontram situados em outras posições (por exemplo, em posições nas faces e no interior das células unitárias, como ocorre nas estruturas CFC e CCC) funcionam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg, onde alguns feixes não serão difratados.

## 2.5 EQUAÇÃO DE SCHERRER

Equação de Scherrer, apresentada como equação 3, fornece informação acerca da policristalinidade do material investigado, permitindo uma análise quantitativa do tamanho médio do cristalito de cada fase presente. Em situação como, por exemplo, em materiais consistindo em mais de uma fase é possível que picos de difração de fases diferentes estejam sobrepostos.

O tamanho de um cristalito é uma medida do tamanho de um aglomerado que difrata coerentemente. Em 1918, Scherrer observou que materiais com tamanhos de cristalitos pequenos poderiam dar origem a alargamento de picos de difração. A partir dessa observação relacionou o tamanho de cristalito com a largura a meia altura do pico e expressou esta relação através da seguinte equação

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 3}$$

Esta equação foi derivada da Lei de Bragg representada pela Equação 4 onde multiplica-se por  $n$ , que representa um número inteiro qualquer, sendo assim temos:  $n\lambda = D$ :

$$n\lambda = 2nd\sin\theta \Rightarrow \lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 4}$$

Derivando ambos os lados da Equação 4 em relação a  $D$  e a  $\theta$ , temos:

$$0 = -2\delta D \sin\theta + 2D \cos\theta \delta\theta,$$

Ou ainda:

$$D = \delta D \sin\theta / \cos\theta \delta\theta$$

O menor incremento para D é o espaçamento interplanar  $d$ , portanto aceitar que  $\delta D = d$ , e já que para Lei de Bragg temos  $d \sin\theta = \lambda/2$ . Assim temos a Equação 5:

$$D = \frac{\lambda}{2\delta\theta \cos\theta} = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5}$$

Esta expressão é essencialmente a equação de Scherrer, a menos da ausência do fator multiplicativo K é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (normalmente, usa-se K fixo em um valor entre 0.85 e 1.0), e existe para descontar a contribuição do equipamento de medida para o alargamento do pico;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e B é a largura a meia altura do pico com centro localizado na posição  $2\theta$  e, é medido em radianos que, em geral, é determinado ajustando o pico a uma função que pode ser Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt, ou uma combinação destas.

## 2.6 O MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL

O método de Williamson-Hall consiste em construir um gráfico de  $B \cos\theta / \lambda$  em função  $\sin\theta$ , para os diferentes picos de difração de uma mesma fase, ou, para uma dada família de planos com o objetivo de obter uma reta (caso o microstrain seja uniforme) que permite extrair informações estruturais tais como o tamanho do cristalito (pelo inverso da interseção com o eixo das ordenadas) e o microstrain (pelo coeficiente angular da reta). A análise do gráfico Williamson Hall é quantitativa, através do ajuste linear para obtenção dos parâmetros D e  $\epsilon$ .

O gráfico de Williamson-Hall é um método simples para obter informações estruturais e, devido a essa simplicidade tornou-se muito utilizado, principalmente em

análise de tamanhos e *microstrain*, sabendo que a largura do pico possui influência na contribuição do tamanho do cristal e do *microstrain*. Logo, de acordo com a Equação 6, a largura do pico é a largura devido ao tamanho dos cristalitos somada à largura devido à deformação:

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $\beta_T$  é o alargamento total,  $\beta_D$  está se alargando devido ao tamanho do cristalito e  $\beta_\varepsilon$  é o alargamento devido à tensão. A partir da equação de Scherer, sabemos que,

$$D = K\lambda/(\beta_D \cos\theta)$$

Ou,

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $\beta_D$  é o FWHM (alargamento do pico) em radianos,  $K=0.9$  é o fator de forma,  $\lambda=0,15406$  nm é a onda de fonte de raio X,  $D$  é o tamanho dos cristalitos e  $\theta$  é a posição de pico em radianos.

Da mesma forma, o alargamento do pico DRX devido à micro deformação é dado por,

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $\beta_\varepsilon$  está se alargando devido à tensão,  $\varepsilon$  é a tensão e  $\theta$  é a posição de pico em radianos. Substituindo a equação 7 e 8 na equação 6, nós percebemos,

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta$$

Como sabemos que,

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta}$$

Portanto, Equação 9 pode ser escrito como,

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + \frac{4\epsilon\sin\theta}{\cos\theta} \quad \text{Equação 9}$$

Multiplicando ambos os lados por  $\cos\theta$ ,

$$\cos\theta \cdot \beta_T = \frac{\cos\theta \cdot K\lambda}{D\cos\theta} + \frac{\cos\theta \cdot 4\epsilon\sin\theta}{\cos\theta}$$

Ou,

$$\beta_T \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta \quad \text{Equação 10}$$

Equação 10 representam uma linha reta, em que  $\epsilon$  é o gradiente (inclinação) da linha e  $K\lambda/D$  é o intercepto Y. Considere a equação padrão de uma linha reta:

$$Y = mx + c \quad \text{Equação 11}$$

Onde "m" é a inclinação da linha e "c" é o intercepto Y. Comparando a Equação 10 com a Equação 11, temos,

$$Y = \beta_T \cos\theta \quad \text{(i)}$$

$$m = \epsilon \quad \text{(ii)}$$

$$x = 4\sin\theta \quad \text{(iii)}$$

$$c = \frac{K\lambda}{D} \quad \text{(iv)}$$

Para obter o gráfico W-H usa-se " $4\sin\theta$ " no eixo x e " $\beta_T \cos\theta$ " no eixo y. O valor de "m" que representa o gradiente (inclinação) da linha é o valor do strain " $\epsilon$ ". Então, o valor da tensão é a razão entre dois comprimentos, portanto, é uma quantidade adimensional.

Depois foi calculado o tamanho dos cristalitos a partir do intercepto Y-intercept  $K\lambda/D$  ou “c”. Sabendo que Y-intercept = c =  $k\lambda/D$ , sendo assim, colocando a Equação 12 em termos de D, encontramos a equação:

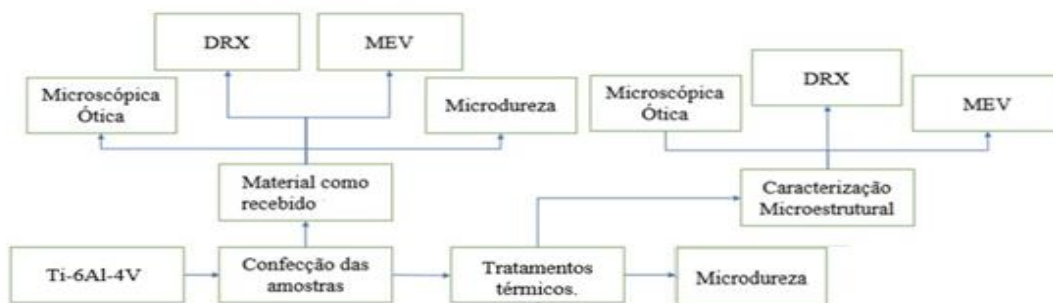
$$D = \frac{K\lambda}{\alpha} \quad \text{Equação 12}$$

Enfim, a partir das análises de difratograma de raio-x usando a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall, é possível obter informações importantes acerca da microestrutura do material analisado. Porém, é importante ressaltar que devido à simplicidade do método é possível que haja incertezas nos resultados, principalmente aqueles devido a microdeformação. Apesar das incertezas, se comparamos microdeformação de amostras diferentes, os resultados são satisfatórios no caso de análises qualitativas. Como se pode ver, o gráfico de Williamson-Hall é um método direto onde se podem extrair parâmetros estruturais pelos coeficientes (linear e angular) da reta obtida.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste estudo é investigar o efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento, recozimento e têmpera no refinamento dos grãos da liga Ti6Al4V. Este estudo será realizado utilizando técnicas avançadas de caracterização microestrutural e análise mecânica para avaliar as mudanças na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga após os tratamentos térmicos, a figura 5 apresenta o fluxograma experimental da pesquisa:

Figura 5 - Fluxograma experimental da pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

### 3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Primeiramente foi realizada uma análise química com o objetivo de comprovar que o material está em conformidade com a norma ASTM F136. A análise foi realizada por meio do espectrômetro modelo Epsilon3-XL da marca PANalytical pertencente ao laboratório LABMAT-IFPI (Figura 6).

Figura 6 - Espectrômetro modelo Epsilon3-XL



Fonte: Malvern PANalytical. Disponível em : <https://www.malvernpanalytical.com/br>.

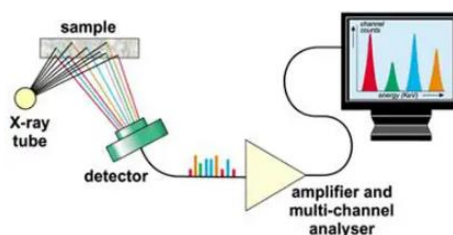
A difração de fluorescência normalmente é difratada por um cristal sob diferentes ângulos para superar os comprimentos de ondas dos raios X e identificar cada elemento químico. As concentrações são determinadas pela intensidade dos picos (BRUNDLE, EVANS, WILSON, 1992; GANDOLFI et al, 2007). A FRX é uma análise amplamente utilizada no controle de qualidade e de processos. Especificamente na metalurgia, a FRX garante a integridade das ligas confirmando sua composição (PANALYTICAL, 2024).

Um instrumento de FRX contém um tubo de que produz raios X onde os elétrons são acelerados e colidem com um anodo (geralmente um metal como Rh e Ag) e produzem raio X de alta energia. Os raios X gerados são direcionados para a amostra que está sendo analisada. Quando esses atingem a amostra, eles interagem com os átomos da amostra e emitem raios X exclusivos para cada elemento.

O instrumento contém um detector que identifica e mede a energia dos raios X característicos emitidos pela amostra. A intensidade desses raios X é proporcional à concentração dos elementos correspondentes na amostra.

A análise dos espectros de energia de raio X detectado são analisados pelo software do instrumento. O software utilizado pelo LABMat-IFPI é o EPILSON que compara as energias de raios X característicos com uma base de dados conhecida de energias de raio X para diferentes elementos. Com base nessa comparação, o software determina a composição e a concentração elementar na amostra. O software apresenta todos os elementos e concentração em uma tabela de fácil leitura que é transmitida para um computador externo. A Figura 7 representa como ocorre o processo de análise de FRX:

Figura 7 - Processo de análise de FRX



Fonte: Malvern PANalytical. Disponível em : <https://www.malvernpanalytical.com/br>

### 3.2 PREPARO DE AMOSTRA

Para este estudo foi utilizado um cilindro de 10 mm de diâmetro e 103 mm de comprimento de liga Ti6Al4V.

Após a análise da composição química iniciou-se o preparo das amostras para os ensaios subsequentes: micrografia, microdureza e difração de raios-X. Primeiramente, foram cortadas 7 peças a partir do cilindro de titânio. Para realizar o corte das amostras foi utilizada uma cortadora de precisão modelo CPT-25 da marca TECLAGO com disco diamantado também da marca TECLAGO com rpm de 800 do Laboratório de Mecânica do LABMAT-IFPI. Das amostras cortadas uma foi utilizada como amostra base para identificação de microestrutura e dureza da barra conforme foi recebida com o objetivo de comparar os dados iniciais com os resultados após o tratamento térmico.

### **3.2.1 Tratamento térmico**

Para o tratamento térmico foi utilizado o forno programável JUNG LT6.3013 do laboratório de análises térmicas do LABMAT-IFPI, com atmosfera inerte utilizando gás de argônio para evitar contato com oxigênio e nitrogênio, pois acima da temperatura de 400°C em ligas de titânio ocorre a formação acelerada de óxidos e nitretos indesejáveis (DONACHIE, 2000).

As amostras receberam nomenclatura conforme especificado na tabela 1. Foram realizados três tipos de tratamento térmico com o objetivo de obter microestruturas diferentes. O primeiro tratamento térmico foi realizado em duas etapas. Para a primeira etapa foi separada 4 amostras para serem solubilizadas. A solubilização consiste em aquecer as amostras a 950°C por 1 hora e depois resfriá-las em água. Posteriormente, das quatro amostras uma foi separada para análise de fase intermediária entre amostra base e as amostras envelhecidas. As três amostras foram envelhecidas durante 2h em temperaturas diferentes de 550°C, 650°C e 750°C para obtenção da fase bimodal.

O segundo tratamento térmico tinha como objetivo obter a microestrutura Widmanstätten. Para isso, uma amostra foi aquecida a 1050°C por 30 min e depois resfriada por 6°/min ao forno. O terceiro tratamento consistiu em submeter uma amostra a uma têmpera. Nesse tratamento a amostra foi aquecida a 1050°C e depois resfriada em água.



Tabela 1 - Nomenclatura das amostras e tratamento

| Nomenclatura das Amostras | Tratamento                                                                                                           |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AB</b>                 | Amostra retirada do cilindro como recebida                                                                           |
| <b>ASL</b>                | Aquecida a 950°C/1h e resfriada em água.                                                                             |
| <b>A550</b>               | 1ª Etapa: Aquecida a 950°C/1h e resfriada em água<br>2ª Etapa: Aquecida a 550°C/2h e resfriada temperatura ambiente. |
| <b>A650</b>               | 1ª Etapa: Aquecida a 950°C/1h e resfriada em água<br>2ª Etapa: Aquecida a 650°C/2h e resfriada temperatura ambiente. |
| <b>A750</b>               | 1ª Etapa: Aquecida a 950°C/1h e resfriada em água<br>2ª Etapa: Aquecida a 750°C/2h e resfriada temperatura ambiente. |
| <b>AW</b>                 | Aquecimento a 1050°C/30 min;<br>Resfriamento 6 °C/min ao forno.                                                      |
| <b>AT</b>                 | Aquecimento a 1050 °C/1h;<br>Resfriamento em água.                                                                   |

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As temperaturas e tempos foram definidos de acordo com parâmetros encontrados na literatura e também em trabalhos semelhantes que já foram desenvolvidos por outros autores. Os trabalhos científicos cujos parâmetros se aproximam dos que foram utilizados neste trabalho e serviram como base para o mesmo se encontram na Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros utilizados na Ti-6Al-4V

| Tratamento     | Autores                              | Parâmetros                                                 |
|----------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Solubilização  | Fedrico e Wolfart Jr. (2017)         | Aquecimento a 950°C/1h e resfriada em água                 |
| Solubilização  | Santos et. al (2012)                 | Aquecimento a 1020°C/1h e resfriada em água                |
| Envelhecimento | Fedrico e Wolfart Jr. (2017)         | Aquecimento a 550°C/2h e resfriada em temperatura ambiente |
| Envelhecimento | Santos et. al (2012)                 | Aquecimento a 750°C/2h e resfriada em temperatura ambiente |
| Têmpera        | Pessanha (2020) e Yogi et. al (2008) | Aquecimento a 1050°C/1h e resfriada em água                |

|             |                    |                                                                 |
|-------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Recozimento | Yogi et. al (2008) | Aquecimento a 1050°C/30 min;<br>Resfriamento 6 °C/min ao forno. |
|-------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Além dos autores citados acima, outras referências na literatura também corroboraram com o estudo. Para Donachie (2000), o tratamento térmico para as ligas  $\alpha+\beta$  pode ser feito acima ou abaixo da temperatura  $\beta$ -transus, que é a temperatura mínima em que o material é 100%  $\beta$ . Para a liga Ti-6AL-4V a temperatura  $\beta$ -transus é de 995°C. Sendo assim, aplica-se o processo de solubilização feito abaixo da  $\beta$ -transus seguindo de resfriamento. Após a solubilização é aplicado tratamento de envelhecimento que resulta na decomposição da martensita  $\alpha'$ , obtendo uma mistura fina das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo que a fase  $\alpha$  é formada em placas em uma matriz  $\beta$ , assim, obtendo a microestrutural bimodal. Já para obter as microestruturas widmastatten e têmpera é recomendado na literatura estudada o tratamento de recozimento e têmpera respectivamente. Segundo Pessanha (2020), a temperatura de 1050°C é indicada, pois nessa temperatura se encontra o campo monofásico de estabilidade da fase de altas temperaturas (fase  $\beta$ ). No recozimento é realizado um resfriamento lento no interior do forno para que ocorra transformações de fases pelo mecanismo difuso, havendo uma aproximação do estado de equilíbrio termodinâmico (PORTER et al apud PESSANHA, 2020). Já durante a têmpera, o resfriamento é feito de forma rápida o suficiente para inibir os processos difusos (NOVIKOV, 1994). No resfriamento rápido obtém-se uma estrutura lamelar muito fina, já no resfriamento lento, é obtida uma estrutura lamelar grossa (LEYENS; PETERS, 2003).

### 3.2.2 Metalografia

O processo de metalografia consistiu em quatro etapas: embutimento da amostra, lixamento, polimento e ataque químico. O embutimento foi realizado com resina e polimerizante, numa proporção de duas partes de resina para cada parte de polimerizante. Depois de embutidas as amostras foram lixadas na politriz/lixadeira. Para o lixamento foram utilizadas lixas de carvão de silício de granulometria de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. As peças foram lixadas sucessivamente, diminuindo a granulometria das lixas, mudando de direção (90°) a cada troca de lixa, sendo que a troca de lixa era feita depois os traços da lixa anterior fossem eliminados.

Para o polimento foi utilizada a mesma politriz/lixadeira também com o pano de polimento de (em duas etapas) e alumina suspensa. O polimento foi feito em duas etapas, a primeira usou-se 10gr nº1 alumina diluída em 50ml de água, com velocidade do disco de 300 rpm durante aproximadamente 15 min. Para a segunda etapa utilizou-se abrasivo composto de 10gr de alumina nº 3 diluído com 1,5ml de ácido nítrico e mais 1,5ml de ácido fluorídrico. O objetivo da adição de ácido fluorídrico é a obtenção de uma superfície menos distorcida, tornando essa etapa menos demorada.

O ataque químico foi feito por imersão e o tempo de ataque variaram entre 10 e 20 segundos. Para tanto, foi utilizado o reagente químico composto por 85% H<sub>2</sub>O (água destilada), 10% HF (ácido fluorídrico) e 5% de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico). O ácido fluorídrico é o reagente mais utilizado para ligas de titânio, porém, tem a tendência de produzir manchas, por esse motivo a adição de ácido nítrico serviu para remover manchas e promover uma superfície mais brilhante. O ataque químico tem como finalidade revelar a microestrutura, já que pequenos sulcos são formados em torno dos contornos de grãos em consequência do ataque químico. Isso ocorre porque os átomos localizados na região de contorno dos grãos apresentam maior reatividade do que aqueles localizados no interior dos grãos, por isso se dissolvem em uma taxa maior (CALLISTER, 2016).

É importante ressaltar que por se tratar de uma microestrutura de uma liga bifásica a ser examina foi selecionado um reagente que produza uma textura diferente para cada fase, de tal modo que as diferentes fases puderam ser distinguidas umas das outras (ASTM E407-7, 1999). Durante o lixamento das amostras foi utilizado um microscópio metalográfico da marca Olympus para a observação das amostras, assim certificando-se que cada etapa da preparação eliminou a influência da etapa anterior na microestrutura do material. Todas as etapas da técnica metalográfica, assim como os equipamentos estão localizados no Laboratório de Modificações de Materiais do LabMAT-IFPI.

### **3.2.3 Micrografia**

A micrografia é uma das técnicas para investigação da microestrutura dos materiais que empregam equipamentos fotográficos em conjunto com o microscópio gerando uma fotografia na qual imagens microestruturais são geradas e/ou retocadas com o auxílio de computadores. A micrografia é utilizada para assegurar que as associações entre as

propriedades e a estrutura (e os defeitos) sejam compreendidas da forma correta, além de prever as propriedades dos materiais; determinar se um material foi tratado termicamente da maneira correta (CALLISTER, 2016).

#### 3.2.3.1 Microscópio óptico

O microscópio óptico é o instrumento usado para estudar a microestrutura na micrografia tendo os sistemas ópticos e de iluminação como elementos básicos, devendo ser usado no modo reflexão para estudar a superfície dos materiais opacos. As imagens geradas possuem contrastes resultantes da refletividade das várias regiões da microestrutura. Após a superfície do material se submetida à técnica de metalografia com o ataque químico a microestrutura pode ser revelada. Os sulcos formados aos longos dos contornos de grãos devido à reação ao ataque químico refletem a luz em ângulos diferentes, assim, foi possível a identificação das microestruturas quando observadas sob o microscópio (CALLISTER, 2016). Para esta etapa foi utilizado o microscópio da marca Olympus, modelo CX31, situado no Laboratório de Microscopia Óptica localizado no LabMAT-IFP ( Figura 8).

Figura 8 - Microscópio Ótico



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

#### 3.2.4 Microdureza

O ensaio de microdureza Vickers é muito utilizado para pesquisas e estudos, especificamente para determinação de profundidade de têmpera nos metais, profundidade de camada de proteção superficial, para ensaios de metais muito duros ou muito mole etc. É um ensaio demorado em comparação a outros, como Brinel e Rockel, mas

apresenta muitas vantagens como: escala contínua; impressões extremamente pequenas que não danificam as peças; grande precisão de medida; deformação nula do penetrador; aplicação para toda gama de dureza encontrada nos diversos materiais; aplicação em qualquer espessura de material; utiliza apenas uma escala de dureza.

Para dureza Vickers o penetrador utilizado é uma pirâmide de base quadrada com ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas. O penetrador de diamante é praticamente indeformável. A dureza Vickers varia a carga de 1 até 100 ou 120 kgf. A mudança da carga é necessária para se obter uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível para as medidas de suas dimensões no visor da máquina; isso depende naturalmente da natureza da dureza do material que se está ensaiando. A forma da impressão é um losango regular, ou seja, quadrada e pela média de suas diagonais tem-se conforme a expressão seguinte à dureza Vickers.

A área deve ser medida com precisão e para este fim existe um microscópio acoplado à máquina para a determinação das diagonais  $L$  com grande precisão, cerca de 1 micron. A carga foi aplicada levemente na superfície plana da amostra por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida por cerca de dezoito segundos. Depois foi retirado e o microscópio foi movido manualmente até focalizar a impressão. O microdurômetro utilizado foi o modelo HMV-2T da marca Shimadzu do LabMICRO-IFPI (Figura 9). A medida de dureza foi realizada nas amostras tratadas termicamente com o objetivo de constatar a influência dos ciclos térmicos realizados na resistência mecânica da liga. Após obter as medidas, foram calculados a média, o desvio padrão.

Figura 9 - Microdurômetro



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

### 3.2.5 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica amplamente utilizada para determinar a estrutura e a quantidade de fases em materiais cristalinos. Uma de suas principais aplicações é a determinação da estrutura cristalina, que inclui o tamanho e a geometria da célula unitária, informações que podem ser obtidas a partir das posições angulares dos picos de difração (CULLITY e STOCK, 2001). Além disso, a intensidade relativa dos picos de difração indica o arranjo dos átomos dentro da célula unitária, fornecendo uma imagem detalhada da estrutura atômica (GIACOVAZZO, 2011).

A técnica de difração padrão geralmente é aplicada em amostras pulverizadas ou policristalinas, que consistem em inúmeras partículas finas orientadas aleatoriamente e expostas a radiação X monocromática. Cada uma dessas partículas pulverizadas (ou grãos) é considerada um cristal. A presença de um grande número de cristais com orientações aleatórias aumenta a probabilidade de que algumas partículas estejam orientadas de forma adequada para que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estejam presentes para difração (YOUNG, 2013)

Esta abordagem garante que a difração possa ser observada de todos os planos cristalográficos, fornecendo um espectro completo que pode ser analisado para deduzir a estrutura cristalina do material. A técnica é vital não apenas para identificar e quantificar fases em materiais complexos, mas também para analisar a microestrutura e estudar fenômenos de transformação de fase (JENKINS e SNYDER, 1996).

Para este trabalho a difração de raio x foi realizada com o objetivo de identificar as fases presentes nas amostras obtidas a partir do corpo de prova das ligas tratadas por recozimento, têmpera e envelhecimento. A identificação incluiu a determinação da posição

e da intensidade dos picos difratados e respectivos planos cristalográficos, comparando os dados com as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados (ISCD). O difratômetro utilizado, da marca PANalytical e do modelo XRD Empyrean Series 2, pertencentes ao programa de pós-graduação em engenharia de materiais do IFPI (FIGURA 10).

Figura 10 - Difratômetro de raio-x



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O equipamento foi configurado para analisar as amostras de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para difração de raio X

| <b>Parâmetros</b>    | <b>Condições</b>               |
|----------------------|--------------------------------|
| Tubo utilizado       | Cobre (Cu)                     |
| Ângulos de varredura | 0° a 100°                      |
| Tensão               | 40 Kv                          |
| Corrente             | 45 mA                          |
|                      | CuK $\alpha$                   |
| Radiação             | ( $\lambda=1,5405\text{\AA}$ ) |

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

### 3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para obtenção de imagens tanto de superfícies polidas como rugosas, com grande profundidade de alta resolução. Essa análise permite captar os elétrons retroespehados da matéria, permitindo identificar a orientação cristalina e a diferença de fases, variando a através de contraste de tons de cinza em razão do número atômico médio Z (MANNHEIMER, 2002). Da mesma forma que a microscopia ótica, a MEV possui a indicação de observação superficial e visualização de defeitos, mas com um poder de resolução muito maior, podendo alcançar trezentos mil vezes com resolução de ordem nanométrica (BRUNDLE, EVANS, WILSON, 1992).

Cada um dos sinais produzidos pelo feixe de elétrons ao interagir com a matéria (elétrons secundários, retroespehados, fótons, raios X, calor) requer um detector apropriado para aquisição e transformação em sinais elétricos (MANNHEIMER, 2002). As amostras precisam ser resistentes ao vácuo e quando não condutoras precisam ser recobertas (carbono ou ouro) antes do escaneamento (BRUNDLE, EVANS, WILSON, 1992). As micrografias foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Quanta FEG 250 (Figura 11).

Figura 11 - Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

### 3.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)



A espectroscopia de dispersão de energia (EDS) é uma técnica complementar à MEV e permite uma análise da composição das amostras examinadas e sua combinação com MEV é considerada de grande importância em várias aplicações científicas e industriais (HODOROABA, 2020; MARGUÍ; QUERALT; DE ALMEIDA, 2022). A EDS funciona pela detecção dos raios-X característicos emitidos pelos átomos na amostra quando são excitados pelo feixe de elétrons da MEV, na qual cada elemento químico emite raios-X em comprimentos de onda específicos, permitindo a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes (HODOROABA, 2020). Em uma análise de materiais, a EDS pode identificar impurezas ou defeitos em ligas metálicas, polímeros, cerâmicas e compósitos (MARQUÍ; QUERALT; E ALMEIDA, 2022). As análises de EDS foram feitas com equipamento da Bruker, modelo Quantax EDS (Figura 12).

Figura 12 - Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise de fluorescência de raios-X (XRF) da liga Ti-6Al-4V revelou que a liga possui composição química em maior quantidade dos elementos titânio (Ti), alumínio (Al) e vanádio (V), com menores quantidades de outros elementos de liga que incluíram ferro (Fe), oxigênio (O), nitrogênio (N) e carbono (C), os valores apresentados pela referida análise corrobora com esses valores confirmam as especificações padrão da liga Ti-6Al-4V conforme estabelecido pelas normas ASTM F136, conforme podemos constatar através da tabela 4:

Tabela 4 - Composição da química da liga Ti6Al4V comparada com a norma ASTM F136.

|                  | N           | C           | H            | Fe          | O           | Al              | V              | Ti           |
|------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|--------------|
| <b>ASTM F136</b> | <b>0,05</b> | <b>0,08</b> | <b>0,012</b> | <b>0,25</b> | <b>0,13</b> | <b>5,5-6,50</b> | <b>3,5-4,5</b> | <b>-</b>     |
| <b>Barra</b>     | <b>-</b>    | <b>-</b>    | <b>-</b>     | <b>0,28</b> | <b>-</b>    | <b>5,74</b>     | <b>4,48</b>    | <b>89,48</b> |

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A alta porcentagem de titânio é a base das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da liga. O titânio, com sua estrutura hexagonal compacta (HCP) em temperatura ambiente, confere excelente resistência específica e biocompatibilidade (GEETHA *et al.*, 2009).

O alumínio é adicionado à liga para estabilizar a fase  $\alpha$  (alfa), que é responsável por melhorar a resistência à tração e reduzir a densidade da liga. O alumínio também contribui para a resistência à corrosão e a manutenção de propriedades mecânicas a altas temperaturas (LUTJERING & WILLIAMS, 2007).

O vanádio, por outro lado, estabiliza a fase  $\beta$  (beta), que é uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A presença da fase  $\beta$  confere à liga uma combinação de ductilidade e resistência, além de melhorar a resposta ao tratamento térmico, como envelhecimento e têmpera, que podem refinar a microestrutura e aumentar a resistência mecânica (AHMED & RACK, 1998).

Os elementos em traços, como ferro, oxigênio, nitrogênio e carbono, embora presentes em pequenas quantidades, também desempenham papéis cruciais. O ferro

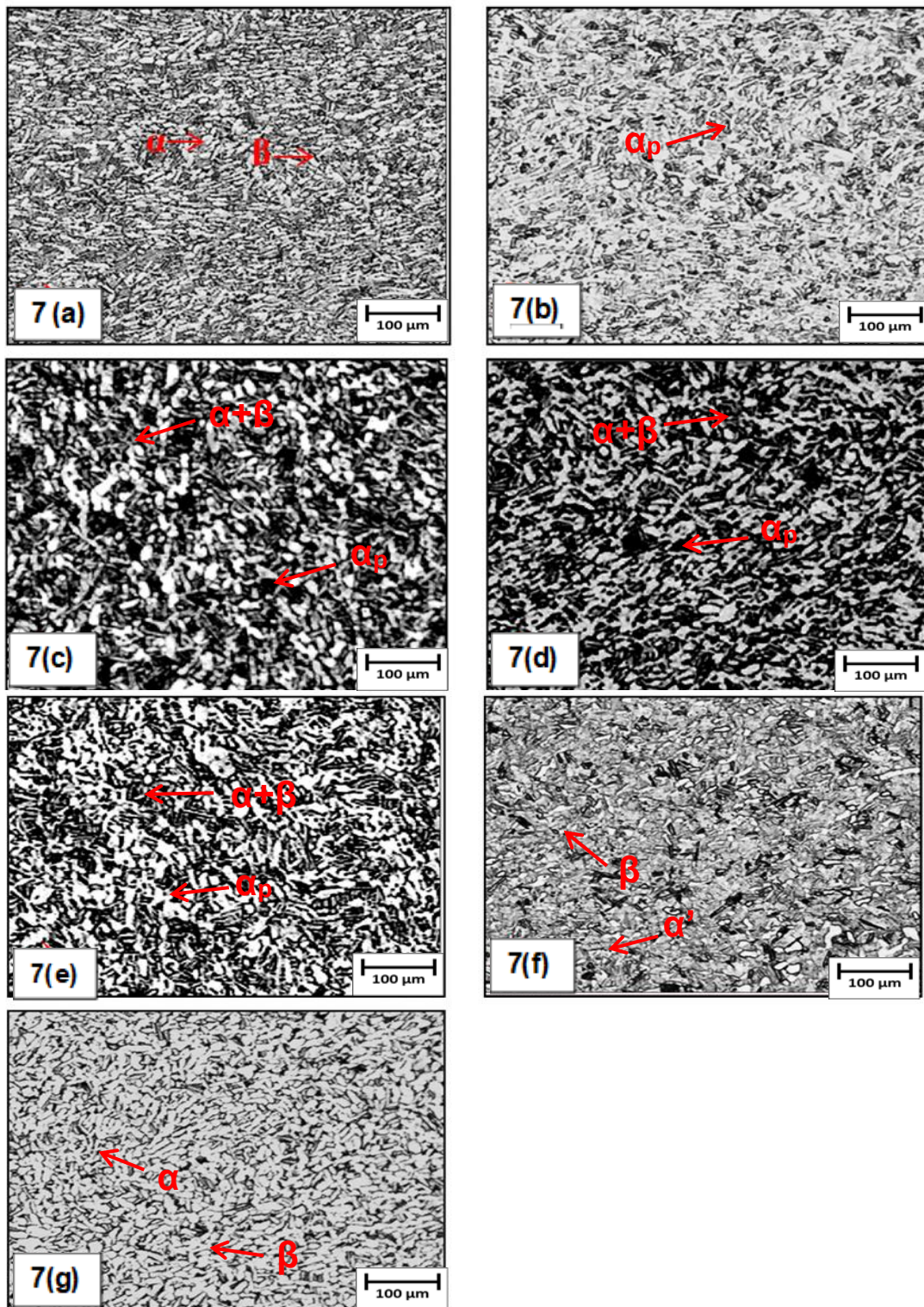
pode melhorar a resistência mecânica, mas em excesso pode prejudicar a ductilidade (DONACHIE, 2000). O oxigênio, nitrogênio e carbono são intersticiais que podem aumentar a dureza e a resistência ao desgaste, mas também podem tornar a liga mais quebradiça se não forem controlados dentro de limites especificados (LUTJERING & WILLIAMS, 2007).

## 4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

A Figura 13(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), demonstram as imagens do microscópio óptico, obtidos para diferentes condições que foram submetidas às amostras. A Figura 13(a), apresenta a microestrutura da amostra como recebida que apresenta a fase  $\alpha+\beta$ , onde a fase  $\beta$  se encontra nos contornos de grão  $\alpha$ . A Figura 13(b), representa a microestrutura após tratamento térmico de solubilização onde ocorre a formação de grãos equiaxial de alfa primário  $\alpha_p$  em uma matriz de martensita  $\alpha'$  devido ao aquecimento ocorrer abaixo da temperatura  $\beta$ -transus seguido de resfriamento em água (LUTJERING; WILLIAMS, 2007).

A Figura 13(c), (d), (e), apresenta a microestrutura bimodal resultante do tratamento térmico de envelhecimento. A estrutura bimodal é formada por  $\alpha_p$  (alpha primário) equiaxial com decomposição da fase martensita  $\alpha'$  em uma matriz lamelar  $\alpha+\beta$  (DONACHIE, 2000; LEYENS e PETERS, 2003). A Figura 13(f) mostra a microestrutura proveniente da solubilização acima de  $950^\circ$  e posteriormente a têmpera resultante de resfriamento brusco em água. Devido ao resfriamento rápido e próximo da temperatura  $\beta$  transus que é de  $995^\circ$  é possível observar a transformação da fase  $\beta$  em martensita  $\alpha'$  com a presença de  $\alpha_p$  primário equiaxial. A fase  $\alpha'$  ocorre no interior dos grãos da fase  $\beta$  primária devido a presença do elemento  $\beta$ -estabilizador desta liga ficar situado antes da composição crítica para a formação da fase martensítica  $\alpha''$  (ABBAS et al., 2017).

Figura 13(a). (b), (c), (d), (e), (f), (g) - Imagens M.O. liga Ti-6Al-4V com tratamento térmico



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na figura 13(g) mostra a microestrutura Widmanstätten que consiste em uma estrutura fina acicular. Esta microestrutura foi obtida a partir de do aquecimento a 1050°

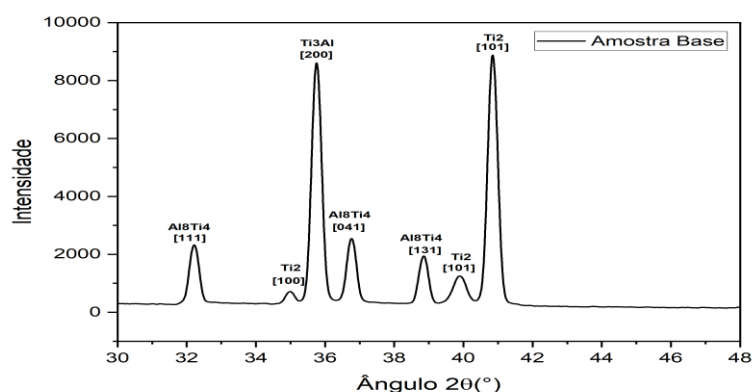
e seguido de resfriamento lento ( $6^{\circ}/\text{min}$  ao forno). Em um resfriamento mais lento,  $\beta$  tende a se transformar por nucleação e ter um crescimento para a fase Widmanstätten  $\alpha$ . Na estrutura Widmanstätten ocorre uma mudança da morfologia da fase  $\alpha$  que consiste em uma colônia de grãos alinhados de forma semelhante para um arranjo de cestaria. Essa mudança ocorre de acordo com a taxa de resfriamento. À medida que a taxa de resfriamento é aumentada a estrutura lamelar torna-se mais fina. No caso de resfriamento mais lento é possível perceber a presença da fase  $\alpha$  nos contornos de grão  $\beta$  (JOSHI, 2006).

### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com base nos dados obtidos no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) identificou-se as fases presentes para sete amostras que foram realizados tratamentos térmicos e uma amostra onde analisou-se a liga Ti-6Al-4V sem tratamento térmico.

A difração de raio-X foi realizada em sete amostras com tratamento térmico e uma amostra da liga sem tratamento térmico, buscando analisar a influência da temperatura na transformação de fases da liga Ti-6Al-4V. A figura 14 mostra o perfil da difração da liga Ti-6Al-4V obtida experimentalmente da amostra sem tratamento térmico:

Figura 14 - DRX liga de Ti-6Al-4V sem tratamento térmico



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

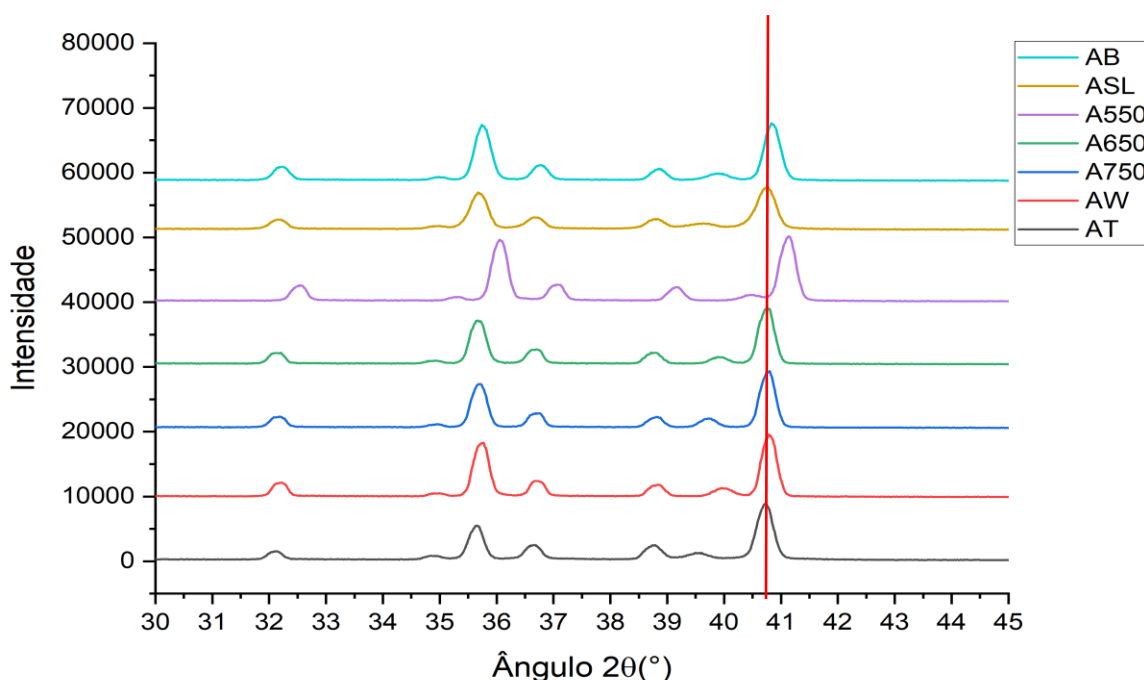
Os padrões de DRX da liga Ti-6Al-4V revelaram picos característicos que correspondem às fases  $\alpha$  (alfa) e  $\beta$  (beta). A fase  $\alpha$ , que tem uma estrutura hexagonal compacta (HCP), é predominantemente estabilizada pelo alumínio, enquanto a fase  $\beta$ ,



com uma estrutura cúbica de corpo centrado (BCC), é estabilizada pelo vanádio (LÜTJERING & WILLIAMS, 2007). A presença de picos correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$  confirma a natureza bifásica da liga Ti-6Al-4V. Estudos mostram que a fase  $\alpha$  contribui para a resistência mecânica e a resistência à corrosão, enquanto a fase  $\beta$  oferece maior ductilidade e capacidade de resposta ao tratamento térmico (LEYENS & PETERS, 2003).

Também lançando mão dos dados obtidos no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) identificou-se as fases presentes, conforme figura 15, apresentando o perfil de difração de raios X das 7 amostras que foram realizados tratamento térmico:

Figura 15 - DRX liga de Ti-6Al-4V após tratamento térmico com tratamento térmico



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Realizou-se uma varredura nos ângulos de 20° a 45° na configuração  $\theta$ -2 $\theta$ . Posteriormente ajustou-se a curva, para tanto é necessário utilizar uma função matemática como a função Gaussiana, Lorentziana e/ou Pseudo-Voigt. Para este trabalho optou-se por utilizar a Pseudo-Voigt que é a soma das curvas Lorentzianas e

Gaussianas, sendo ela a equação com a qual se obtém a largura a meia altura de cada pico de difração. Ao analisar os difratogramas observou-se que não houve diferenças significativas nos posicionamentos dos principais picos entre as amostras, exceto, para a A550 que apresentou um deslocamento dos picos para a direita. Em relação a FWHM, constatou-se que ocorreu o alargamento das amostras ASL e AT em relação a amostra base, enquanto, que, para AW, A550, A650 e A750 ocorreu o estreitamento da largura dos picos. O alargamento para ASL e AT indica diminuição no tamanho do cristalito e o alargamento para AW, A550, A650 e A750 evidencia o aumento do tamanho dos cristalitos.

O tamanho de grão pode ser estimado a partir do alargamento dos picos de difração utilizando a equação de Scherrer. Um refinamento dos grãos após tratamentos térmicos como recozimento e envelhecimento pode ser observado, resultando em picos mais definidos e estreitos, o que indica uma microestrutura mais homogênea e refinada (CULLITY & STOCK, 2001).

Assim, com os dados foi possível calcular o tamanho do cristalito por meio da equação de Scherrer, posteriormente os resultados foram comparados com os dados que foram obtidos utilizando do método Williamson-Hall, também foi realizado o cálculo das micro deformações pelo método Williamson-Hall.

Pode-se observar as estruturas cristalinas presentes em cada amostra em decorrência dos tratamentos térmicos aos quais foram submetidos. A partir da AB (amostra conforme foi recebida), que como esperado apresenta predominância de estrutura hexagonal, podemos perceber as mudanças de estruturas para as outras amostras analisadas, para ASL, que passou por tratamento acima da temperatura de transformação onde podemos constatar a formação de estrutura cristalina cúbica. Para a AT por ter sido tratada termicamente acima da temperatura  $\beta$  transus sofrendo resfriamento rápido (têmpera em água), a fase  $\beta$  se transformou martensiticamente em  $\alpha'$  (hcp) e  $\alpha''$  (ortorrômbica). Já a AW da mesma forma da AT foi tratada com temperatura acima da  $\beta$  transus, porém com taxa de resfriamento lento que ocasionou a transformação da fase  $\beta$  por nucleação e crescimento para a fase widmstätten. Por meio da tabela, também é possível observar que houve um aumento considerável do volume da célula em relação a amostra base, isso ocorre devido ao fenômeno de alotropia que é típica do

titânio e suas ligas, já que na maioria das vezes uma transformação alotrópica é acompanhada de aumento de volume. A tabela 5, apresenta os valores de parâmetro de rede e volume de células de cada amostra de estrutura cristalina:

Tabela 5 - valores de parâmetro de rede e volume de células de cada amostra de estrutura cristalina

| Amostra      | Estrutura   | a(Å)  | b(Å)   | c(Å)   | Volume  |
|--------------|-------------|-------|--------|--------|---------|
| <b>AB</b>    | Hexagonal   | 2,937 | 2,937  | 4,652  | 40,128  |
|              | Ortorrônica | 3,959 | 12,094 | 4,032  | 193,053 |
|              | Hexagonal   | 5,764 | 5,764  | 4,664  | 154,955 |
| <b>ASL</b>   | Tetragonal  | 3,905 | 3,905  | 29,196 | 445,211 |
|              | Cúbica      | 3,307 | 3,307  | 3,307  | 36,166  |
| <b>AT</b>    | Tetragonal  | 3,923 | 3,923  | 16,535 | 254,472 |
|              | Tetragonal  | 3,905 | 3,905  | 29,196 | 445,211 |
|              | Ortorrônico | 3,962 | 4,026  | 4,026  | 64,219  |
|              | Hexagonal   | 5,768 | 5,768  | 4,642  | 154,439 |
| <b>AW</b>    | Tetragonal  | 3,923 | 3,923  | 16,535 | 254,472 |
|              | Hexagonal   | 5,768 | 5,768  | 4,642  | 154,439 |
|              | Tetragonal  | 3,905 | 3,905  | 29,196 | 445,211 |
|              | Hexagonal   | 2,937 | 2,937  | 4,652  | 40,128  |
| <b>AE550</b> | Tetragonal  | 3,923 | 3,923  | 16,535 | 254,472 |
|              | Hexagonal   | 5,768 | 5,768  | 4,642  | 154,439 |
|              | Ortorrônico | 3,959 | 12,094 | 4,032  | 193,053 |
|              | Cúbico      | 3,165 | 3,165  | 3,165  | 31,705  |
| <b>AE650</b> | ortorrônico | 3,959 | 12,094 | 4,032  | 193,053 |
|              | hexagonal   | 2,906 | 2,906  | 4,667  | 39,412  |
|              | Tetragonal  | 3,905 | 3,905  | 29,196 | 445,211 |
| <b>AE750</b> | Tetragonal  | 3,905 | 3,905  | 29,196 | 445,211 |
|              | hexagonal   | 2,937 | 2,937  | 4,652  | 40,128  |
|              | tetragonal  | 3,923 | 3,923  | 16,535 | 254,472 |

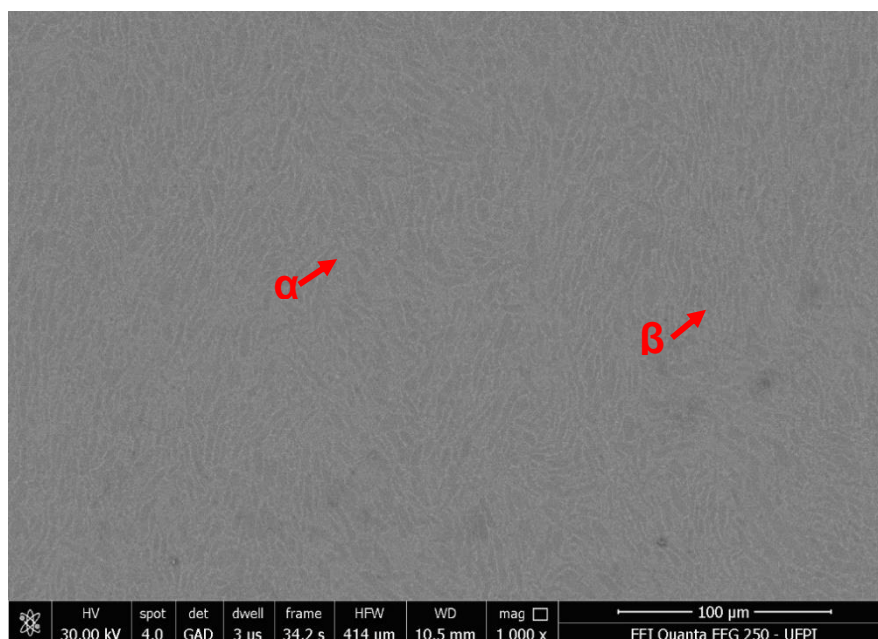
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.4 MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na imagem de MEV, a fase  $\alpha$  é representada pelas regiões mais claras enquanto a fase  $\beta$  está em cinza mais escuro, segue Figura 16, apresentando a microestrutura da liga de Ti6Al4V como recebida:



Figura 16 - Micrografia de MEV amostra AB com ampliação de 1000x

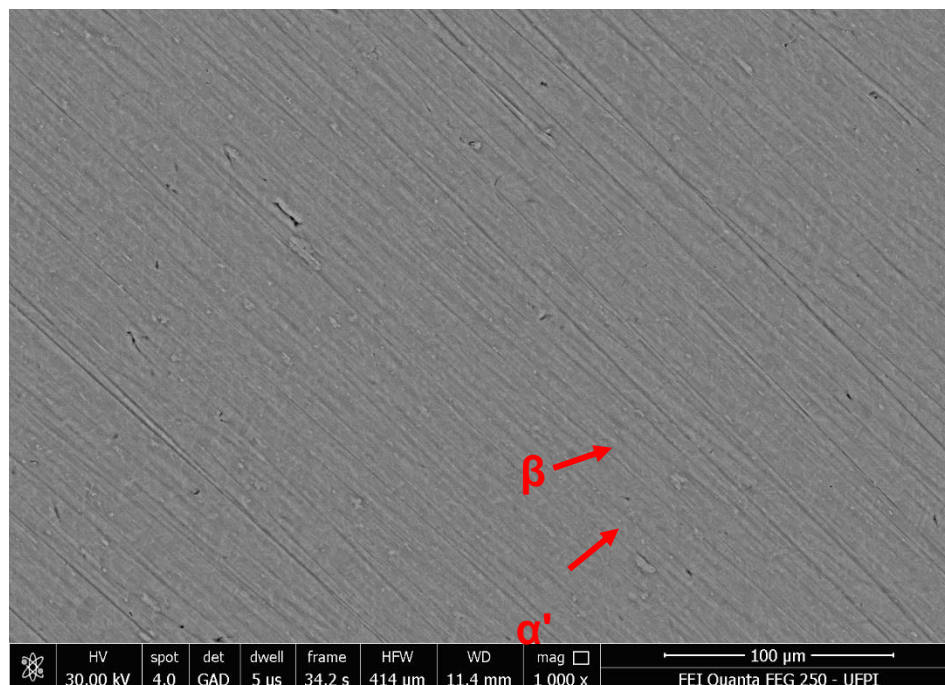


Fonte: Autora (2024)

No estado como recebido, a liga Ti6Al4V apresentou segundo a Figura 16 uma microestrutura típica, composta por uma matriz de fase  $\alpha$  com grãos equiaxiais em uma matriz de fase  $\beta$ . Segundo Guo *et al.* (2005), essa microestrutura bipartida ocorre naturalmente devido à combinação de elementos estabilizadores de fase  $\alpha$  (Al) e  $\beta$  (V).

Analisaram-se que nas três condições após tratamento térmico foi possível verificar a formação de microestruturas similares, com estruturas aciculares de colônias  $\alpha$ , com  $\beta$  em seus contornos. Nas micrografias MEV das amostras temperadas, observa-se uma estrutura acicular, onde os grãos são alongados e finos devido à rápida transformação martensítica. Essas agulhas são indicativas de uma microestrutura que foi rapidamente resfriada, resultando em uma fase  $\alpha'$  com alta densidade de defeitos cristalográficos, segue Figura 17:

Figura 17 - Micrografia de MEV amostra ASL com ampliação de 1000x

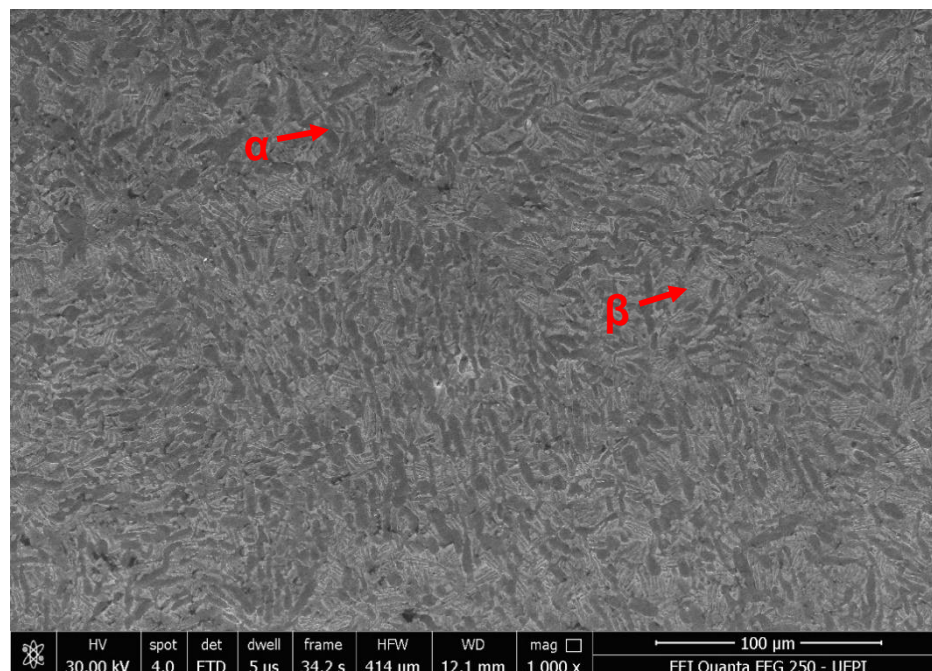


Fonte: Autora (2024)

A têmpera da liga Ti6Al4V foi realizada a partir de um aquecimento até a região beta ( $\beta$ ), seguida por um rápido resfriamento. Esse processo resultou na formação da microestrutura martensítica ( $\alpha'$ ). Nas micrografias obtidas, a estrutura característica é acicular. Segundo Boyer *et al.* (1994), a têmpera dessa liga tende a aumentar a resistência mecânica devido à transformação martensítica, embora possa reduzir a ductilidade devido à rápida formação de fases não-equilibradas. O resfriamento rápido na têmpera suprime a difusão e forma a martensita  $\alpha'$ , que é uma solução sólida supersaturada da fase  $\beta$ . Esta fase acicular é formada sem a difusão atômica, resultando em uma microestrutura que maximiza a dureza e resistência. A transformação martensítica ocorre rapidamente, resultando em uma estrutura acicular que proporciona alta resistência, mas a falta de difusão durante o resfriamento rápido resulta em baixa ductilidade. (SRINIVASU *et al.*, 2010). Também foi possível identificar a presença das agulhas da fase  $\alpha'$ -Ti - regiões claras - que se formaram no interior dos grãos da fase  $\beta$ -Ti primária - regiões escuras (COUTO *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2010; ABBAS *et al.*, 2017). Durante a têmpera, o resfriamento rápido pode inibir o crescimento excessivo dos grãos (ABBAS *et al.*, 2017).

Na Figura 18, é possível identificar a presença da fase  $\alpha$ -Ti (HC) em grãos aproximadamente equiaxiais - regiões escuras - e da fase  $\beta$ -Ti (CCC) - regiões claras - nos contornos de grãos da fase  $\alpha$ -Ti (Li *et al.*, 2007; Couto *et al.*, 2006):

Figura 18 - Micrografia de MEV amostra A550 com ampliação de 1000x



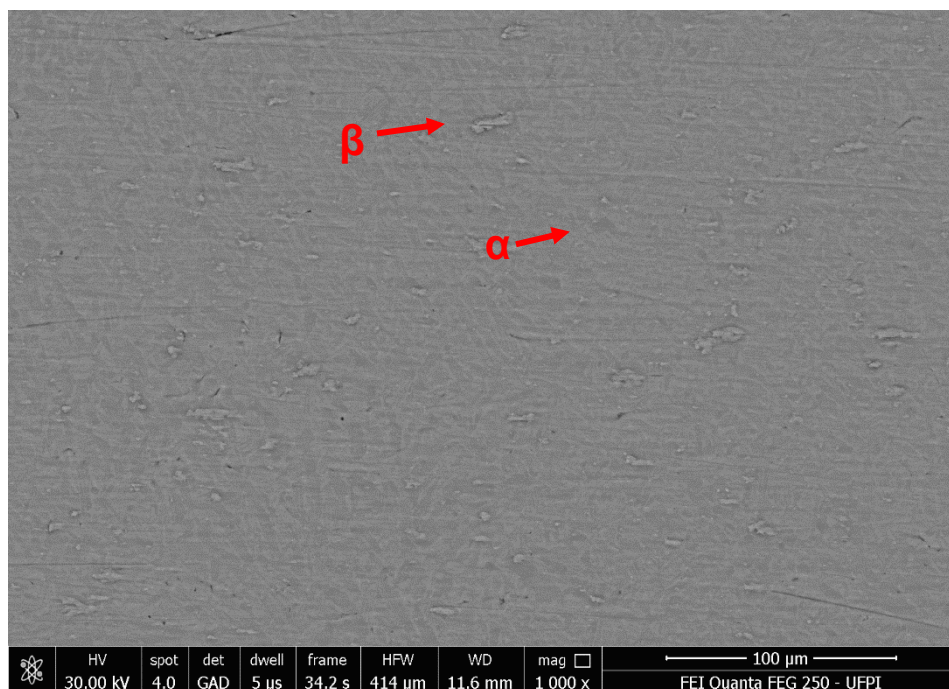
Fonte: Autora (2024)

No recozimento, a amostra foi aquecida a uma temperatura moderada e mantida por um certo período, seguida de um resfriamento lento. Este tratamento resultou em uma redução do tamanho de grão e no aumento da homogeneidade da microestrutura. Wang *et al.* (2005) indicam que o recozimento pode refinar a microestrutura, promovendo um equilíbrio entre resistência e ductilidade através da remoção das tensões internas e recristalização das fases presentes. As micrografias apresentaram uma estrutura composta por grãos equiaxiais, com uma distribuição equilibrada das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . O recozimento leva à recristalização, promovendo a formação de grãos equiaxiais e refinados, que melhoram a ductilidade e tenacidade da liga (Donachie, 2000). No que tange as propriedades mecânicas a estrutura recristalizada melhora significativamente a ductilidade e tenacidade ao custo de uma leve diminuição na dureza e resistência.

Donachie (2000) destacou que o recozimento controlado pode refinar os grãos, melhorando a cinética de recristalização e, conseqüentemente, a tenacidade e ductilidade.

Após a têmpera, a liga Ti6Al4V pode ser submetida a um processo de envelhecimento a temperaturas intermediárias (450-650°C), promovendo a decomposição da fase martensítica  $\alpha'$  em uma combinação de fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A Figura 19 ilustra a micrografia MEV após envelhecimento, mostrando partículas de fase  $\beta$  precipitando nas fronteiras:

Figura 19 - Micrografia de MEV amostra A650 com ampliação de 1000x



Fonte: Autora (2024)

Durante o envelhecimento, a fase martensítica  $\alpha'$  decompõe-se em partículas finas da fase  $\beta$  ao longo das fronteiras dos grãos  $\alpha$ , por um processo de difusão atômica. O fenômeno de endurecimento por precipitação ocorre, resultando em um aumento da resistência e dureza devido à presença de finas partículas da fase  $\beta$  que impedem o movimento das discordâncias. Entretanto, há uma diminuição na ductilidade e tenacidade (Chen *et al.*, 2015).

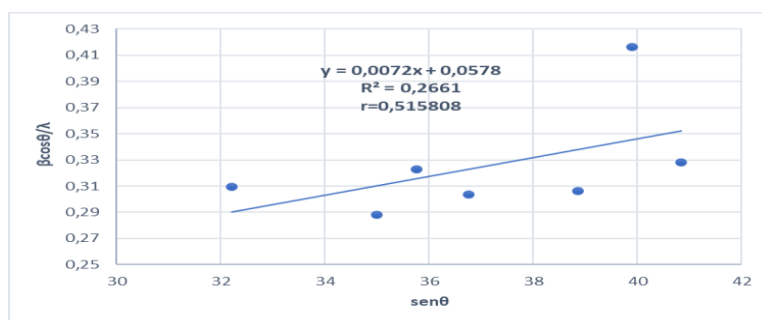
Verificou-se que os tratamentos térmicos modificam substancialmente a microestrutura da liga Ti6Al4V e, por consequência, suas propriedades mecânicas. Em estado in natura, a liga apresenta uma estrutura bipartida com grãos equiaxiais. A têmpera transforma esses grãos em uma estrutura acicular, aumentando significativamente a resistência, mas reduzindo a ductilidade. O envelhecimento subsequente equilibra essas propriedades através da precipitação de fases secundárias. Finalmente, o recozimento promove uma recristalização que resulta em uma estrutura de grãos refinada e equiaxial, equilibrando resistência e ductilidade.

## 4.5 TAMANHO DO CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO

### 4.5.1 Método Williamson-Hall

Para obter o tamanho do cristalito e a microdeformação da rede foi utilizado o método Williamson-Hall, esse método separa o alargamento dos picos de difração em componentes devido ao tamanho finito dos cristalitos e às microdeformações na rede cristalina, primeiramente são identificados os picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos (hkl) do material, em seguida foi medido a largura total à meia altura (FWHM) de cada pico de difração, onde a largura do pico deve ser corrigida pela largura instrumental utilizando um padrão de referência. Assim, montaram-se os gráficos com os resultados saídos do GSAS, após aplicação do referido método foi realizado a verificação da consistência dos resultados obtidos comparando-se os valores conhecidos e os existentes na literatura. Seguem figuras 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26:

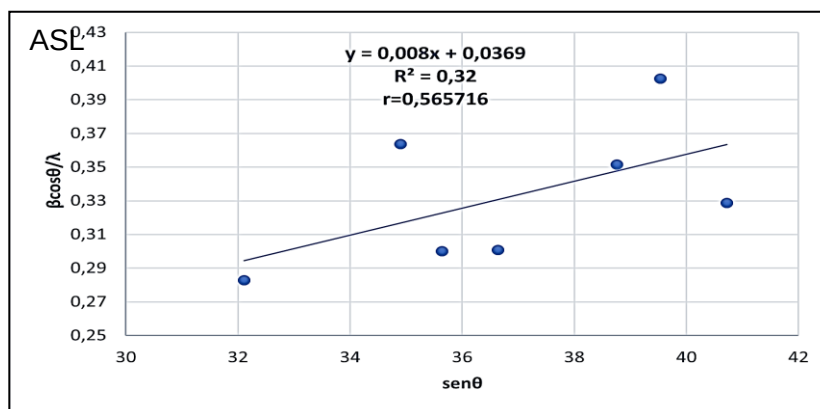
Figura 20 - Gráfico método Williamson-Hall amostra AB



Fonte:Elaborada pela autora (2024)

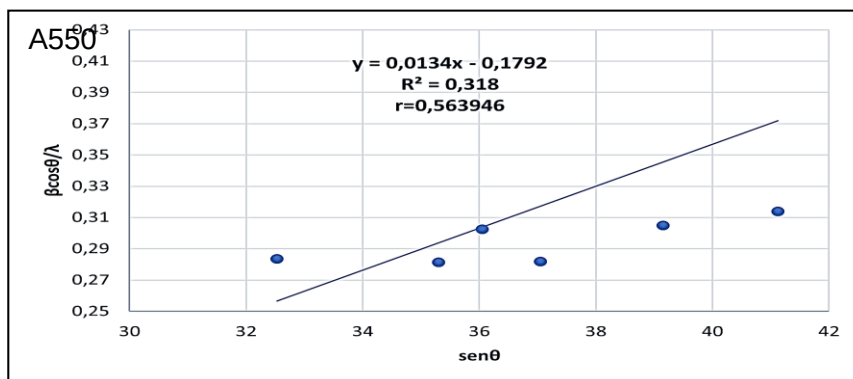


Figura 21 - Gráfico método Williamson-Hall amostra ASL



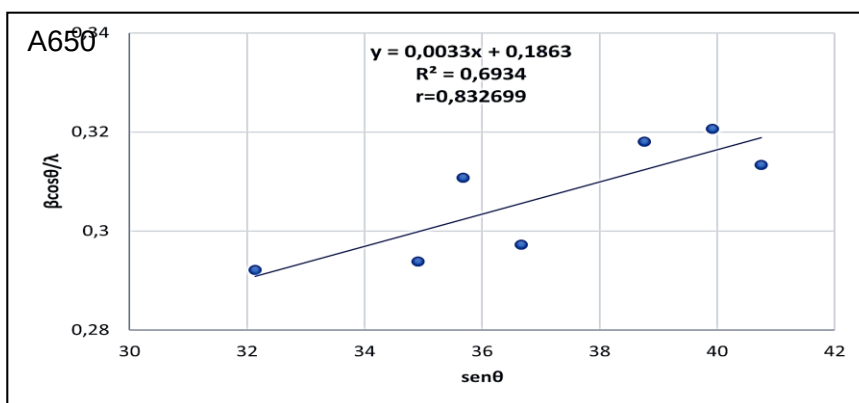
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 22 - Gráfico método Williamson-Hall amostra 550



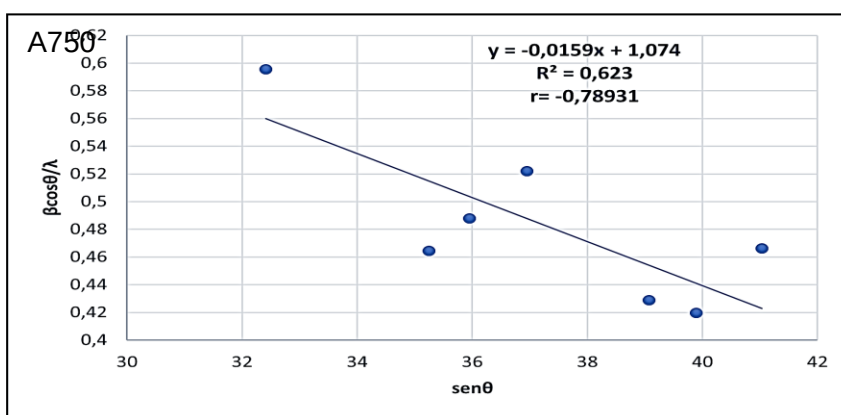
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 23 - Gráfico método Williamson-Hall amostra A650



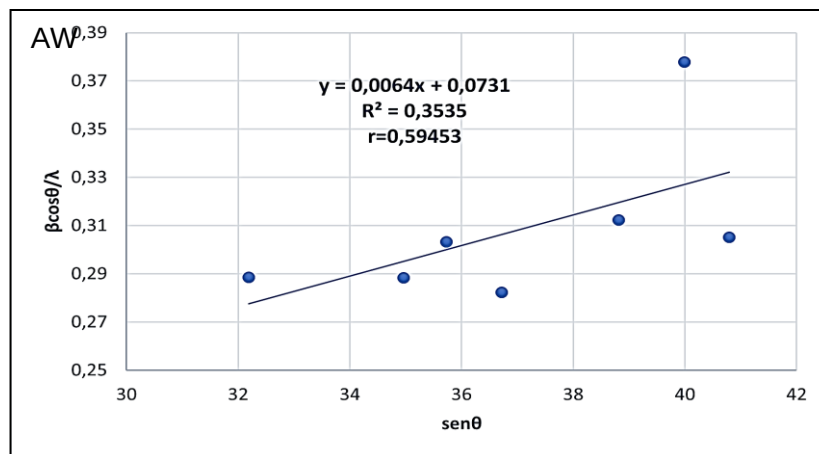
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 24 - Gráfico método Williamson-Hall amostra A750



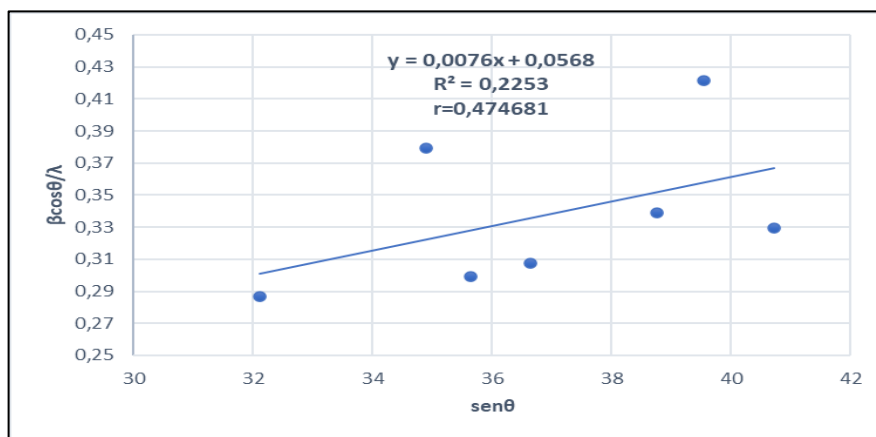
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 25 - Gráfico método Williamson-Hall amostra AW



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 26 - Gráfico método Williamson-Hall amostra AT



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Analisando-se os gráficos 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26 pode-se verificar que nas amostras que foram recozidas, houve o aumento do tamanho dos cristalitos, devido ao material ter sido aquecido a uma temperatura elevada, e mantido por um período e resfriado lentamente, esse processo permitiu que os defeitos cristalinos se recomponham e os grãos cresçam. O recozimento reduz as tensões internas e as microdeformações. Os picos de difração tornam-se mais estreitos e definidos, indicando uma estrutura mais homogênea (CULLITY & STOCK, 2001). Nas amostras que foram realizadas



envelhecimento, como este processo envolve aquecer a liga a uma temperatura intermediária e mantê-la por várias horas, resultou na precipitação de fases secundárias, assim houve um leve refinamento dos cristalinos, onde a microestrutura de homogeneíza e ocorre o aumento da resistência mecânica. Como na têmpera a liga foi aquecida a uma alta temperatura seguida de um resfriamento rápido, verificou-se a formação da microestrutura martensítica, que é caracterizada por alta dureza e resistência, em decorrência do resfriamento rápido, há uma alta densidade de defeitos e microdeformações, resultando em picos de difração mais amplos (RAFI *et al.*, 2013).

Como já mencionado acima, através dos gráficos pode-se obter os tamanhos do cristalito, com o intercepto da curva, como também a microdeformação, com a inclinação da curva, tais valores são apresentados na tabela 6 apresentando os valores obtidos pela metodologia de Williamson-Hall:

Tabela 6 - Valores obtidos na metodologia Williamson-Hall

| <b>Amostras</b> | <b>Williamson-Hall(nm)</b> | <b>Microdeformação(nm)</b> |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| AB              | 19,228                     | 0,007                      |
| ASL             | 17,289                     | 0,008                      |
| AT              | 18,220                     | 0,008                      |
| AW              | 21,834                     | 0,006                      |
| A550            | 10,346                     | 0,013                      |
| A650            | 42,614                     | 0,003                      |
| A750            | -8,740                     | -0,016                     |

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 4.5.2 Tamanho do Cristalino de acordo com a equação de Scherrer

Os dados obtidos através do gráfico de Williamson-Hall foram comparados com aqueles calculados através da equação Scherrer, onde o tamanho da partícula D em uma dada direção (hkl) é calculado através da largura a meia altura, segue tabela 7:

Tabela 7 - Valores obtidos tamanho do cristalino de acordo com a equação de Scherrer

| Amostras | Williamson-Hall(nm) | Scherrer(nm) |
|----------|---------------------|--------------|
| AB       | 19,228              | 26,103       |
| ASL      | 17,289              | 25,498       |
| AT       | 18,220              | 25,201       |
| AW       | 21,834              | 27,406       |
| A550     | 10,346              | 26,434       |
| A650     | 42,614              | 27,362       |
| A750     | -8,740              | 27,490       |

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

A tabela 6, mostra uma significativa variação entre os valores obtidos pelos dois métodos. A discrepância se dá devido a equação de Scherrer não levar em consideração a influência da microdeformação, na variação do tamanho do cristalito.

O recozimento promove a recristalização e o crescimento dos grãos, resultando em cristalitos maiores. O aquecimento a temperaturas elevadas seguido de um resfriamento lento permite que os grãos cresçam e reduz as tensões internas, resultando em picos de difração mais estreitos. A largura dos picos de difração ( $\beta$ ) diminui, levando a um valor maior de D conforme calculado pela equação de Scherrer (CULLITY & STOCK, 2001).

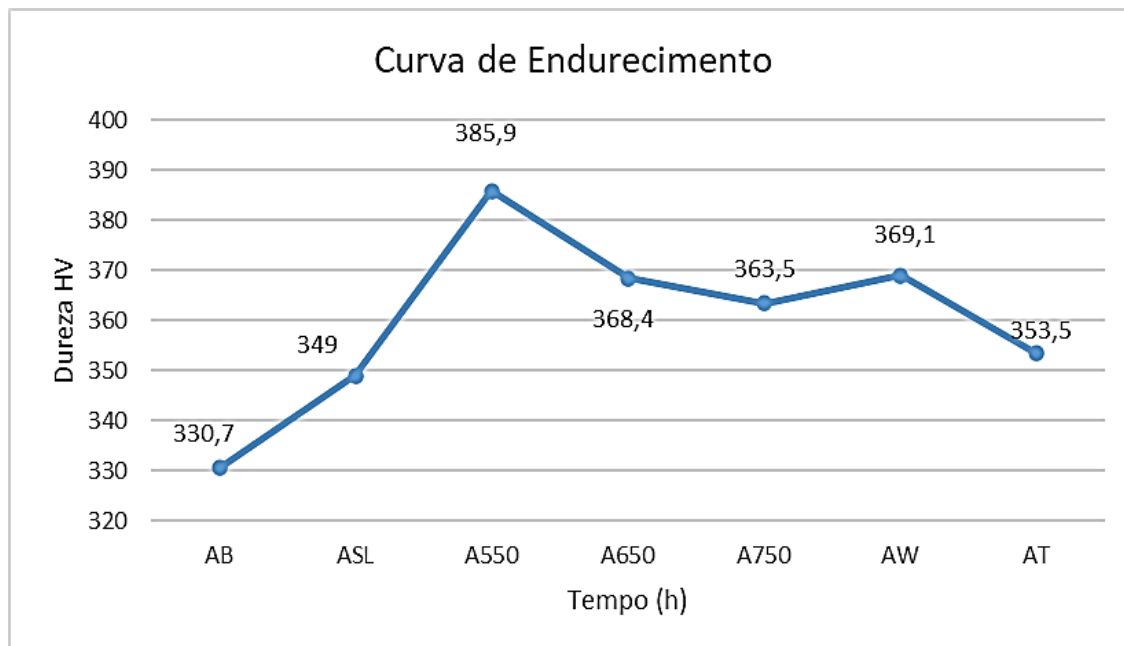
O envelhecimento tende a precipitar fases secundárias sem causar um aumento significativo no tamanho dos cristalitos primários. Este processo envolve manter a liga a uma temperatura intermediária, resultando na homogeneização da microestrutura sem um crescimento significativo dos grãos. A largura dos picos de difração ( $\beta$ ) pode permanecer quase inalterada ou diminuir ligeiramente, indicando um tamanho de cristalito relativamente constante (AHMED & RACK, 1998).

A têmpera envolve aquecer a liga a uma alta temperatura e resfriá-la rapidamente, o que pode resultar na formação de uma estrutura martensítica com cristalitos muito pequenos. Este resfriamento rápido evita o crescimento dos grãos e pode até mesmo resultar em cristalitos mais finos. A largura dos picos de difração ( $\beta$ ) aumenta devido ao refinamento dos cristalitos, resultando em valores menores de DDD conforme calculado pela equação de Scherrer (RAFI *et al.*, 2013).

#### 4.6 MICRODUREZA VICKERS

A dureza da amostra base é de 330,7 HV. Os resultados obtidos com os tratamentos térmicos nas amostras AB, ASL, A550, A650, A750, AW e AT são representados na figura 27:

Figura 27: Microdureza Vickers das amostras AB, ASL, A550, A650, A750, AW e AT



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Após a solubilização é realizado o tratamento de envelhecimento nas amostras A550, A650 e A750 onde observa-se que ocorre um aumento de dureza em comparação a amostra solubilizada e amostra base. Este aumento justifica-se pela formação da fase  $\alpha_2$  onde ocorre a formação de precipitados coerentes  $Ti_3Al$ , já que a formação dos precipitados coerentes acontece na temperatura solvus que é em torno de  $550^{\circ}C$  na matriz  $\alpha$ . A formação deste precipitado na fase  $\alpha_2$  ocasiona a formação de uma barreira que dificulta o deslizamento das bandas cristalinas causando um aumento na dureza do material (LÜTJERING, 1998). Além da formação dos precipitados coerentes acontece a formação da microestrutura bimodal que é resultante da decomposição da martensita  $\alpha'$  que produz uma mistura fina de  $\alpha$  e  $\beta$  com a fase  $\alpha$  formada em placas em uma matriz  $\beta$  que restringe o deslocamento dos planos cristalinos (DONACHIE, 2000).

Pode-se observar também que houve uma diminuição na dureza das amostras

A650 e A750 em relação a A550. Esse decréscimo na dureza ocorre devido ao fato de que em temperaturas acima de 600°C ocorre o fenômeno de super envelhecimento o que resulta em alívio de tensão (LÜTJERING, 1998).

A amostra AW apresenta uma dureza maior sobretudo na fase  $\alpha$  devido a pequena escala de lamelas e a distribuição homogênea das fases. A fase  $\beta$  é mais dúctil e tem uma dureza menor comparada com a fase  $\alpha$  (BOYER e ROSENBERG, 2001; KISHITAKE et al., 1998).

A amostra AT apresenta um maior valor em relação a AB, isso ocorre devido a microestrutura martensítica formada no tratamento de têmpera proporcionar distorções na rede cristalina que impedem o movimento de discordâncias o que aumenta o valor da dureza (ARRUDA, 2019). A ser aquecida a elevada temperatura e sofrer resfriamento brusco a liga mantém à temperatura ambiente defeitos em valores estabilizados na alta temperatura. Esses defeitos criam tensões na rede cristalina que tem efeito de aumentar moderadamente a dureza da liga (PESSANHA, 2020).

O desvio padrão calculado de 17,6 indica uma heterogeneidade nos resultados, que significa que houve uma variação considerável no aumento da microdureza entre as amostras.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Serão apresentadas algumas conclusões conforme os resultados e discussões apresentado nesse trabalho.

1. A análise de fluorescência de raios-X sem tratamento térmico forneceu uma visão precisa da composição química da liga Ti-6Al-4V, confirmando suas especificações padrão e revelando a importância de cada elemento em sua microestrutura e propriedades mecânicas. A compreensão detalhada da composição permite a otimização dos tratamentos térmicos;
2. Os resultados do método Williamson-Hall para a liga Ti-6Al-4V variam conforme o tratamento térmico aplicado: Recozimento: resultou em aumento do tamanho do cristalito e redução das microdeformações; Envelhecimento: Não alterou significativamente o tamanho do cristalito, mas alterou a microdeformação por conta da precipitação de fases secundárias; Têmpera: Reduziu o tamanho do cristalito e aumentou as microdeformações devido à formação de microestruturas martensíticas;
3. Os resultados obtidos através da equação de Scherrer para a liga Ti-6Al-4V após diferentes tratamentos térmicos foram: Recozimento: Aumentou o tamanho do cristalito devido ao crescimento dos grãos, no envelhecimento: aumentou ligeiramente o tamanho do cristalito, dependendo da precipitação de fases secundárias e a têmpera reduziu o tamanho do cristalito devido à rápida formação de martensita e à prevenção do crescimento dos grãos;

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. **Influência da Atmosfera de Tratamento Térmico na Liga Ti-6Al-4V:** Estudo dos efeitos de diferentes atmosferas (vácuo, argônio, nitrogênio) durante os tratamentos térmicos de recozimento, envelhecimento e têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V;
2. **Efeitos do Tratamento Térmico Cíclico na Liga Ti-6Al-4V:** Investigação da influência de ciclos repetidos de aquecimento e resfriamento na estabilidade da microestrutura e nas propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V;
3. **Nanocristalinidade Induzida por Tratamento Térmico na Liga Ti-6Al-4V:** Análise do potencial de tratamentos térmicos rápidos (como têmpera em óleo e água) para induzir a formação de nanocristalitos e melhorar as propriedades mecânicas da liga;
4. **Desenvolvimento de Tratamentos Térmicos para Melhoria da Resistência à Corrosão em Ambientes Agressivos:** Estudo dos efeitos de tratamentos térmicos específicos na resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V em ambientes de água salgada e ácidos industriais;
5. **Avaliação de Métodos de Têmpera com Resfriamento Controlado na Liga Ti-6Al-4V:** Análise comparativa dos métodos de têmpera com resfriamento controlado (como têmpera em banho de óleo, ar forçado e misturas de polímeros) e seus efeitos nas propriedades da liga.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, Abdelrahman et al. Microstructure and Hardness of Subzero Quenched and Heat Treated Ti-6Al-4V Alloy. **Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress**, p.379-391, 2017. Springer International Publishing

ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; HILL, R.E.R. **Physical**

AFSARI, A.; RANAEI, M.A. **Equal Channel Angular Pressing to Produce Ultrafine Pure Copper with Excellent Electrical and Mechanical Properties**. J. Nanosci. Nanotechnol., Vol. 10, No. 4, Dec. 2014, pp. 215-222, 2014.

AHMED, T.; RACK, H. J. **Phase transformations during cooling in alpha + beta titanium alloys**. Materials Science and Engineering: A, 243(1-2), 206-211. (1998).

ALATEYAH, A. I. *et al.* **Experimental and Numerical Investigation of the ECAP Processed Copper: Microstructural Evolution, Crystallographic Texture and Hardness Homogeneity**. Metals, v. 11, n. 4, pág. 607, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E407-07**: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. West Conshohocken: ASTM International, 1999. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F136**: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). West Conshohocken: ASTM International, 2008. 4 p.

ARRUDA, M. S. T. **Análise microestrutural e de microdureza da liga Ti-6Al-4V ELI em diferentes tratamentos térmicos**. 2019, 49 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14733 – **Vergalhão de cobre para uso elétrico**. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COBRE. **Anuário Brasileiro do Cobre**. São Paulo, dez. 2022.

ATRIBUTOS DO COBRE. **Associação Brasileira do Cobre**. Disponível em: <https://abccobre.org.br/atributos-do-cobre/>. Acesso em: 25 de março de 2024.

AYYAPPADAS, C. et al. **An investigation on the effect of sintering mode on various properties of copper-graphene metal matrix composite**. Advanced Powder Technology, v. 28, n. 7, p. 1760–1768, 2017.

AZUSHIMA, A.; KOPP, R.; KORHONEN, A. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 57, n. 2, p. 716–735, 2008.

BARBOUR, R. **Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.** Tese (Doutorado), Universidade Federal da Bahia – UFB, Salvador, Bahia, 2011.

BEAUSIR, B.; FUNDENBERGER, J. J. **Analysis Tools For Electron And X-ray diffraction, ATEX - software**, www.atex-software.eu, Université de Lorraine - Metz, 2017.

BEAUSIR, B. *et al.* **Analysis of texture evolution in magnesium during equal channel angular extrusion.** Acta Materialia, v. 56, n. 2, p. 200–214, 2008.

BERNARDI, H. H. **Processamento e caracterização microestrutural de nióbio deformado plasticamente por extrusão em canal angular.** Tese de Doutorado — São Paulo, SP: Universidade de São Paulo (USP). Escola de Engenharia de Lorena, 17 abr. 2009.

BLUM, W. *et al* **Dynamic grain coarsening in creep of pure Cu at 0.42T<sub>m</sub> after predeformation by ECAP.** Mater. Sci. Eng. A (2018), 731, 520–529.

BOYER, R.; ROSENBERG, H. S. **Atlas of Fatigue Curves.** ASM International, 2001.

BOYER, RODNEY, WELSCH, GERHARD, & COLLINGS, ERHARD W. **Manual de propriedades dos materiais: Ligas de titânio.** ASM Internacional, 1994.

BRUNDLE, C.R., EVANS, C.A., WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films.**, Stoneham: Butterworth-Heinemann; 1992.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction.** 10. ed. New York: J. Wiley & Sons, 2020.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 9. ed. LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2016.

CAMURRI, C. P.; LÓPEZ, M. J.; LEÓN, R. C. **Rheology and metal forming of fire-refined copper.** 47 (3-4), Department of Metallurgy, University of Concepción, Edmundo Larenas 270, Casilla 53-C, Concepción, Chile.

CASADEBAIGT, A. *et al.* **Effect of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of additively manufactured Ti-6Al-4V parts.** *Materials Science and Engineering: A*, 784, 139283. (2020).

CELEBI EFE, G. *et al.* **An investigation of the effect of SiC particle size on Cu-SiC composites. Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1813–1822, (2012).  
CHEN, Q., *et al.* (2015). **Efeitos do envelhecimento na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti6Al4V.** *Jornal de Ligas e Compostos*, 646, 911-919.



CHIAVERINI, Vicente. **Tratamento térmico das ligas metálicas**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

CIEMIOREK, M.; CHROMINSKI, W.; JASIŃSKI, C. **Microstructural changes and formability of Al–Mg ultrafine-grained aluminum plates processed by multi-turn ECAP and upsetting**. *Materials Science and Engineering: A* Vol. 831,13. 2022.

COBRE COMERCIALMENTE PURO E COBRE LIGADO (SÉRIE C 1XX). **INFOMET**. Disponível em: <<https://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php?codAssunto=62>>; Acesso em: 04 de novembro de 2022.

CORDEIRO, C. A. **Introduction to Crystallography and Crystal Defects**. Wiley, 2020.

COSTA, F. R. P. **Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6351 e 7075 submetidas ao processo de extrusão em canal angular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Piauí, Brasil.

COUTO, A. A. *et al.* 17° CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. **Caracterização Microestrutural da Liga Ti-6Al 4V Comercial utilizada como Biomaterial**. São Paulo: Sociedade Brasileira Sociedade Brasileira de Física, 2017.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Prentice Hall. (2001). DALY, R.; ZGHAL, S.; NJEH, N. **Effects of annealing on the microstructure and properties of Cu1copper processed by equal channel angular extrusion**, *Phys. Procedia*, (2009), No. 3, p. 677.

DENG, G.Y.; LU, C.; SU, L.H. **Modeling texture evolution during ECAP of copper single crystal by crystal plasticity FEM**. *Mater. Sci. Eng. A* 2012, 534, 68–74.

DOBATKIN, S.V. *et al.* **Effect of the route and strain of equal-channel angular pressing on structure and properties of oxygen-free copper**, 462(1-2), 132–138. (2007). doi:10.1016/j.msea.2006.04.156.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**. ASM International. (2000).

EBRAHIMI, M.; GODE, C. **Severely deformed copper by equal channel angular pressing**. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2017, 27, 244–250.

ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to Texture Analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

FARIAS, F. A. **Processamento de aço inoxidável dúplex por extrusão em canal angular**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2009.

FEDRIGO, Ghisana; WOLFART JR, Mario. **Avaliação da microestrutura da liga de titânio ti6al4v após tratamento térmico de envelhecimento**. p. 21-29, 2017.

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

FURUNO, K.; AKAMATSU, H.; OH-ISHI, K. **Microstructural development in equal-channel angular pressing using a 60° die**. Acta Materialia, Fukuoka, v. 52, n. 9, p. 2497-2507, 17 May 2004.

GANDOLFI, M.G. et al. **New tetrasilicate cements as retrograde filling material: an in vitro study on fluid penetration**. J Endod 2007.

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

GEOLOGICAL Survey. Disponível em: <http://www.usgs.gov/>. Acesso em: 16 abr. 2024.

GIACOVAZZO, C. **Fundamentals of Crystallography**. Oxford University Press, 2002.

GOFORTH, R. E; HARTWIG, K.T; CORNWELL L. R. **Severe plastic deformation of materials by equal channel angular extrusion (ECAE)**. In: Lowe TC, Valiev R. Z, editors. Investigations and applications of severe plastic deformation. Dordrecht: Springer Netherlands; 2000. p. 3 – 12.

GUO, T. *et al*. **Texture evolution and strengthening mechanism of single crystal copper during ECAP**. Materials Science & Engineering A 759 (2019) 97–104. doi:10.1016/j.msea.2019.05.042.

HIGUERA, O. F.; CABRERA, J. **Texture analysis in ultrafine grained coppers processed by equal channel angular pressing**. Materials Research, SciELO Brasil, v. 16, p. 619–624, 2013.

HIGUERA-COBOS, O. F.; CABRERA, J. M. **Evolução mecânica, microestrutural e elétrica do cobre comercialmente puro processado por extrusão angular de canais iguais**. Ciência e Engenharia de Materiais: A, 571(), 103–114, (2013). doi:10.1016/j.msea.2013.01.076

HO, D. T. **Crystallography and Structure of Materials**. Springer, 2019.

HODOROABA, V.-D. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Em: **Characterization of Nanoparticles**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 397–417.

HOSSEINI, S.; DANESHMANESH, H. **High strength, high conductivity commercial ultrafine grain pure copper produced by the ARB process**. (2009) Mate. Des. 30, 2911–2918. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.01.012

HUANG, R. *et al.* **Effect of ecap process and subsequent annealing on microstructure and properties of cu-0.25 se-0.25 te alloy.** *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 49, n. 4, p. 2617–2624, 2020.

HUANG, W. H. *et al.* **The effect of strain path and temperature on the microstructure developed in copper processed by ECAE,** *Mater. Sci. Eng. A*, 366 (2004), No. 2, p. 221. DOI:10.1016/j.msea.2003.08.033.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Informações e análises da economia mineral brasileira.** Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002788.pdf>. Acesso em 01 de dezembro de 2022.

IRFAN, O. M. *et al.* **Effect of equalchannel angular pressing (ecap) on erosion-corrosion of pure copper.** *Applied Sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 12, p. 1250, 2017.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L.. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry.** Wiley, 1996.

JOSHI, V.A. **Titanium alloys:** an atlas of structures and fracture features. Nem Yorg: Taylor & Francis Group, 2006.

KAPOOR R. **“Severe Plastic Deformation Of materials”**, *Materials Under Extreme Conditions*, p. 717–754, (2017), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801300-7.00020-6>.

KAUPPILA, J. *et al.* **Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by laser powder bed fusion and the effect of heat treatments.** *Additive Manufacturing*, 29, 100796. (2019).

KHABUSHAN, J.K.; BONABI, S.B., **Investigating of the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Based Composite Reinforced with Nano-Trioxide Tungsten via Accumulative Roll Bonding Process**, *Open Journal of Metal*, v.7, p.9-23, 2017.

KISHITAKE, K.; HAYASHI, K.; UMEMOTO, M. **Effect of Aging Treatment on Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy.** *Materials Science and Engineering: A*, 1998.

L. M, Yogi *et. al.* **Efeito do tratamento térmico na fluência da liga ti-6al-4v.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 27, n. 4, p. 189-194, 2008.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications.** Wiley-VCH. (2003).

LEYENS, CHRISTOPH., & PETERS, MANFRED. **Titânio e ligas de titânio: fundamentos e aplicações.** John Wiley & Filhos, 2003.

LI, RUI *et al.* **Análise metalúrgica e caracterização de nanoindentação de peças e cavacos de Ti-6Al-4V em perfuração de alto rendimento.** *Ciência e Engenharia de Materiais*, 115-124, 2008.

LONG, M.; RACK, H. J.. Titanium alloys in total replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, v.19, p. 1621-1639, 1998.

LÜTJERING, G. **Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha+\beta$ ) titanium alloys.** *Materials Science and Engineering*. 1998; 243: 32-45.

LUTJERING, G., WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Springer. (2007).

MAGALHAES, H. A. Y.; *et al.* **Hardness and Texture of Electrolytic Copper Processed by ECAP at Cold and Warm Temperatures.** *Vetor*, Rio Grande, vol. 31, no. 2, pp. 74–87, (2021), doi: <https://doi.org/10.14295/vetor.v31i2.13743>.

MALVERN Panalytical | Analytical Instrumentation. Disponível em: <https://www.googleadservices.com/pagead/aclk>. Acesso em: 23 maio 2024.

MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos materiais**., Rio de Janeiro: E-paper; 2002.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; DE ALMEIDA, E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, v. 303, p. 135006, set. 2022.

MARIN, Tanai. *et al.* World Intellectual Property Organization. **Method of Continuous fire refining of copper**. Int C22B 15/14. Den. AU2005282475B2. 6 september 2005, 16 march 2006. International Application Published Under Cooperation Treaty (PCT), New York, P 14.

MARKET Research Company - Mordor Intelligence™. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/>. Acesso em: 17 abr. 2024.

**Metallurgy Principles**. 4. ed. Stamford: Cengage Learning, 2009.

MISHRA, A. *et al.* **Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis**. *Acta Materialia*, 55(1), 13–28. (2007). doi:10.1016/j.actamat.2006.07.008.

MIYAJIMA, Y.; OKUBO, S.; ABE, H. **Dislocation density of pure copper processed by accumulative roll bonding and equal-channel angular pressing**. *Materials Characterization*, 104(), 101–106. (2015). doi:10.1016/j.matchar.2015.04.009

MOISYEV, Valentin N.. **Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Application**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

MOLODOVA, X, *et al.*, **Thermal stability of ECAP processed pure copper**. 460-461(none), 204–213, 2007. doi:10.1016/j.msea.2007.01.042.

National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH. **Copper and compounds**. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0162.html>. Acesso em: 22 janeiro 2024.

NEMATİ, J. *et al.* **Improvements in the microstructure and fatigue behavior of pure copper using equal channel angular extrusion**. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 21(6), 569–576, (2014), doi:10.1007/s12613-014-0943-4.

NETO BARROS, J.R. **Evolução da Microestrutura e da Textura Cristalográfica Durante a Etapa de Aquecimento do Recozimento de um Aço IF**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2013.

NOVIKOV, Ilia. **Teoria dos Tratamentos Térmicos dos Metais**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1994.

OKA, M.M. **Medida de Quatro Pontas**. Comunicação interna, Laboratório de Sistema Integráveis, Universidade de São Paulo, EPUSP, São Paulo, SP, 2000.

PADILHA, A.; SILICIANO, F.; **Encruamento, recristalização, crescimento de grão**. Terceira Ed. ABM, 2005.

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.

PESSANHA, E. C. **Análise de estrutura, estabilidade e de propriedades físicas e mecânicas das ligas Ti-6Al-4V e AISI 4130 submetidas à recozimento e têmpera**. 2020, 158 p. Dissertação (Mestrado de Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2020.

POPS, H. **Influence of oxygen in copper**. Tech News Magazine.; 5: 230-232. (2010).

QAZI, J.I. *et. al.*. Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys. **Materials Science and Engineering:A**, v. 359, n. 1-2, p. 137-149, 2003.

RAFI, H. K. *et al.* **Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting**. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(12), 3872-3883. (2013).

RANDLE, V.; ENGLER, O. **Introduction to Texture: Analysis Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping**. Second ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

ROODPOSHTI, P. S. *et al.* **Microstructural approach to equal channel angular processing of commercially pure titanium - A review**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 25, n. 5, pp. 1353-1366, 2015.

SABBAN, R. *et al.* **Globularization using Heat Treatment in Additively Manufactured Ti-6Al-4V for High Strength and Toughness**, Acta Materialia (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.064>

SALEH, Joseph. World Intellectual Property Organization. **High Strength, High Conductivity Alloys and Electrical Cinductors Made Therefrom Field and Background of the Invention**. Int C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01). WO2012074572A1. 29 march 2011, 7 june 2012. WIPO/ PCT.

SANTOS, A. P. R. **Análise de textura cristalográfica por difração de raios x em aços if com diferentes adições de titânio, nióbio e fósforo**. Dissertação (mestrado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

SEGAL, V.M. Equal Channel Angular Extrusion: From Macromechanics To Structure Formation. **Materials Science And Engineering: A**, V.271, p.322-333, 1999.

SILVA, B. P; QUINTÃO, V. M; CARIA. M. F. In: **7º Seminário de trefilação: arames, barras e tubos de metais ferrosos e não ferrosos**: 2016, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: ABM Week, 2016, p.10-18.

SILVA, I. A. **Mecanismo associados ao refino de grão em ligas de alumínio após processamento pela técnica de prensagem em canais equiangulares (PCE)**. Tese (Doutorado), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo. 2020

SILVA, P. D. DA. **Projeto de medidor de condutividade para soluções eletrolíticas utilizando o método de quatro pontas de Van Der Pauw**. TCC (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

SOUSA, T. G. DE; SORDI, V. L.; BRANDÃO, L. P. **Dislocation Density and Texture in Copper Deformed by Cold Rolling and Ecap**. Materials Research, 21(1), (2017). doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0515

SRINIVASU, D. S., *et al.* **Microestrutura e comportamento mecânico de Ti-6Al-4V após fusão da superfície do laser**. Materiais e Design, 31(1), 274-280, 2010.  
SUWAS, S., RAY, R. K., **Crystallographic Texture of Materials**. Springer, 2014.

SVERDRUP, H. U.; RAGNARSDOTTIR, K. V.; KOCA, D. **On modelling the global copper mining rates, market supply, copper price and the end of copper reserves**. Resources, Conservation and Recycling, 87(), 158–174. (2014). doi:10.1016/j.resconrec.2014.03.007

VALIEV, R. Z., MURASHKIN, M., GANEEV, A. V., **“Superstrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation”**, Phys. Met. Metallography, v. 113, n. 13, pp. 1193-1201, 2012.

VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Report of International NanoSPD Steering Committee and statistics on recent NanoSPD activities. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 63, p. 12, (2014).

VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. **Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement**. Progress in Materials Science, 51(7), 881-981, (2006).

VIANA, C. S. D. C.; PAULA, A. D. S. Texturas de deformação. In: PADILHA, A. M., et al. **Textura e Relações de Orientação: deformação plástica, recristalização e crescimento de grão**. São Paulo: TWA Studio Gráfico, 2003, 45-47 p.

VIEIRA DOS SANTOS, Silvando *et al.* Estudo da microestrutura e comportamento em fadiga da liga ti-6al-4v aplicada como biomaterial. In: 67° CONGRESSO INTERNACIONAL ABM, 2012, Rio de Janeiro. **67° Congresso Internacional ABM**. Rio de Janeiro: ABM, 2012. p. 1577-1587. ISBN 1516-392X.

WANG, H.; BAN, C.; ZHAO, N.; ZHU, Q.; CUI, J. **Effective grain refinement of pure Cu processed by new route of equal channel angular pressing**. Mater. Sci. Eng. A. 751, 246–252, (2019).

WANG, KAI. **O uso de titânio para aplicações médicas nos EUA**. Ciência e Engenharia de Materiais: A, 213(1-2), 134-138, 2005.

WITHERS, P. J., BHADESHIA, H. K. D. H. **Residual stress part 1—measurement techniques**. *Materials Science and Technology*, 17(4), 355-365. (2001).

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1993.

ZHANG, M., LIU, L., LIANG, S. **Evolution in Microstructures and Mechanical Properties of Pure Copper Subjected to Severe Plastic Deformation**. Met. Mater. Int. 26, 1585–1595 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00395-z>.

ZHU, C.F.; DU, F.P.; JIAO, Q.Y. et al. **Microstructure and strength of pure Cu with large grains processed by equal channel angular pressing**. Mater. Des. (2013), 52, 23–29.