UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Estudo in-situ da solubilização e do envelhecimento da liga β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-
3Cr-1Zr usando difração de raio-x com luz síncrotron de alta energia

RAFAEL PAIOTTI MARCONDES GUIMARÃES

São Carlos

2017

RAFAEL PAIOTTI MARCONDES GUIMARÃES

Estudo in-situ da solubilização e do envelhecimento da liga β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr usando difração de raio-x com luz síncrotron de alta energia

Versão Corrigida, Original na Unidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto

São Carlos

2017

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

G963e Guimarães, Rafael Paiotti Marcondes
Estudo in-situ da solubilização e do envelhecimento da liga beta-metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr usando difração de raio-x com luz síncrotron de alta energia / Rafael Paiotti Marcondes Guimarães; orientador Haroldo Cavalcanti Pinto. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Ti-55531. 2. Metaestabilidade. 3. Envelhecimento. 4. Difração de raio-X de alta energia. 5. Refinamento Rietveld. 6. Ligas de titânio. 7. Transformação de fase em materiais metálicos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RAFAEL PAIOTTI MARCONDES GUIMARÃES**.

Título da dissertação: "Estudo in-situ da solubilização e do envelhecimento da liga β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr usando difração de raio-x com luz síncrotron de alta energia".

Data da defesa: 21/08/2017.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **Haroldo Cavalcanti Pinto**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Rubens Caram Junior**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Prof. Associado **Hugo Ricardo Zschommler Sandim**
(Escola de Engenharia de Lorena/EEL-USP)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto pela oportunidade e por acreditar em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Guillermo Requena e Dr. Pere Barriobero-Vila por terem cedido os dados e ajudado ao longo do trabalho. À Prof. Dr. Verona Biancardi pela ajuda fundamental.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) e a todos os funcionários pela ajuda imprescindível.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida.

Aos meus amigos Wagner Correr, Bruno Castilho, Mônica Guimarães, Nathaly Colmenares e Ricardo Buzolin pelas incotáveis horas de discussão de resultados, conselhos, companheirismo, ajuda, humildade de saber ouvir e o dom de ensinar e se doar ao próximo.

Aos meus colegas de grupo Bruna Callegari, Erenilton Pereira, Carlos Cunha, Maiara Moreno, Mauricio Kubota, Felipe Marques, Luis Pizetta e Leandro Guimarães.

Aos meus amigos de Pilar do Sul, São Carlos e Florianópolis.

Aos meus Familiares pelo amor, pelos conselhos e pelo suporte fundamental durante esses dois anos.

À minha futura esposa Mariana pelo amor, pela dedicação e por me ensinar algumas coisas que estavam além da minha compreensão.

À Música, à Literatura, aos que me ensinaram durante essa batalha sem ao menos ter trocado uma palavra comigo. À Razão, à Humildade, ao Correto, à Honestidade.

Em especial à minha sobrinha Luiza e as minhas avós Idalina e Julieta.

RESUMO

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

Recentemente introduzida no mercado, a liga a base de titânio β -metaestável Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr (Ti-55531) é um material estrutural para aplicações nos setores automotivo e aéreo, além de compor peças para centrífugas. A presente Dissertação de Mestrado tem como objetivo o estudo *in situ* das transformações de fase em estado sólido da liga Ti-55531 durante o envelhecimento a diferentes temperaturas e condições iniciais por meio de refinamento Rietveld. A ênfase do projeto será a análise qualitativa e quantitativa das principais fases presentes nesta liga, em especial aquelas β de estrutura cúbica de corpo centrado, alfa (α) e ômega (ω) de estrutura hexagonal e martensita (α'') de estrutura ortorrômbica. Os padrões de difração desta liga para os diferentes tempos de envelhecimento foram obtidas com o auxílio da técnica de difração de raio X de alta energia *in situ* utilizando luz síncrotron, enquanto que as respectivas análises das imagens dos anéis de difração a partir destes experimentos foram realizadas com o auxílio do programa de integração e calibração instrumental *FIT2D* e do programa de análise de materiais usando difração (*do inglês MAUD*).

Palavras-chave: Ti-55531. Metaestabilidade. Envelhecimento. Difração de Raio-x de alta energia. Refinamento Rietveld.

ABSTRACT

GUIMARÃES, R. P. M. **In situ study of the annealing and the ageing of the β -metastable Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr using synchrotron high energy x-ray diffraction.** 2017. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2016.

Recently introduced, the new Ti-55531 titanium based alloy has been developed aiming structural applications such as the automotive and aerospace ones. The present Thesis is focused on the assessment of Ti-55531 alloy *in situ* solid state transformations during ageing at different temperatures as well as initial conditions. In this sense, the study emphasis will deal with both quantitative and qualitative analysis of the main constitutive phases found in the alloy, namely the body-centered cubic β , both hexagonal α and ω and the martensitic α'' , this one orthorhombic, by means of Rietveld refinement. Concerning the data, it was obtained by high energy x-ray diffraction (HEXRD) technique in a synchrotron light source facility. All the Debye-Scherrer rings resulting from these *in situ* experiments were analyzed by both *FIT2D* and *MAUD* software.

Keywords: Ti-55531. Metastability. Ageing. High Energy x-Ray Diffraction. Rietveld Refinement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Diagrama de fase mostrando os limites da decomposição espinodal, e b) curva de energia livre versus composição química correspondente à temperatura T_2 (adaptado de [38]).	26
Figura 2. a) Variação composicional durante o processo de a) decomposição espinodal e b) nucleação e crescimento (adaptado de [40]).	27
Figura 3. <i>Sidebands</i> (indicadas pelas flechas) ao redor do plano (200) em padrão de raio-X da decomposição espinodal em uma liga de Cu-45Ni-10Cr (adaptado de [40]).	29
Figura 4. Configurações da nucleação simpática do tipo a) face a face, b) borda a face e c) borda a borda (adaptado de [42]).	30
Figura 5. a) Impulsor usado em motor de jato reginal confeccionado a partir da liga Ti-6242, e b) pás de turbina forjadas de ingote de Ti-64 (adaptado de [1]).	33
Figura 6. Estrutura hexagonal (α) e cúbica de corpo centrada (β) do Ti [2].	34
Figura 7. Categorias de diferentes diagramas de fase formados por elementos a) neutros, b) α -estabilizadores, e β -estabilizadores c) isomorfos e d) eutetóides (adaptado de [46]).	34
Figura 8. Ilustração esquemática do diagrama de fase pseudobinário de titânio em função da adição de elemento β -estabilizador [12].	35
Figura 9. Diagrama de fase esquemático mostrando os vários produtos das reações metaestáveis e seus respectivos campos de fase de ocorrência: $M\alpha'$ e $M\alpha''$ arremetem ao início das transformações martensíticas de α' e α'' , respectivamente, ω delimita a linha solvus de ω , onde ω_{ath} e ω_{iso} correspondem aos campos de ocorrência de ω atêrmico e isotérmico, e $\beta + \beta'$ o campo de ocorrência da decomposição espinodal coerente (adaptado de [48]).	36
Figura 10. a) Representação esquemática da transformação ($\beta \rightarrow \omega$) mostrando os planos $\{222\}\beta$ da rede cúbica de corpo centrado (adaptado de [1]), e b) representação das células cúbica de corpo centrado (β) e hexagonal (ω) (adaptado de [46]).	40
Figura 11. Modelo de mecanismo de nucleação e crescimento da fase α , onde a) ω age como sítio heterogêneo de nucleação, b) α cresce a partir do consumo de ω , c) ω desaparece e d) α cresce a partir de β (adaptado de [57]).	41
Figura 12. Diagrama temperatura, tempo, transformação de fase da ligas da classe β (adaptado de [8]).	42
Figura 13. Ilustração esquemática mostrando a) a combinação de quatro células unitárias cúbicas de corpo centrado, onde os átomos envolvidos na transformação martensítica são prerepresentados pelos círculos preenchidos, b) a célula unitária de α'' formada a partir de β , cujos parâmetros de rede de são a' , b' e c' , c) a projeção [001] de α'' onde os átomos maiores e menores correspondem às posições 4(c) dos planos localizados a $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ de b' , respectivamente, e d) os átomos localizados em (c) deslocados na direção y/b' (adaptado de [62], [63]).	44
Figura 14. a) Célula unitária da fase ω , b) célula unitária de β e c) célula unitária de β contendo α'' isotérmico em cinza, onde a'' , b'' e c'' correspondem aos parâmetros de rede dessa fase.	48
Figura 15. Imagem representativa do aparato experimental na <i>beamline</i> , onde o feixe de luz síncrotron impinge a amostra policristalina difratando e gerando os anéis de Debye-Scherrer que são gravados em um detector 2D [29], γ é o ângulo azimutal de difração e 2θ o ângulo de difração.	51
Figura 16. Padrões de difração da liga Ti-45Al-7.5Nb obtidos a: a) 675 °C, b) 850 °C e c) 1250 °C mostrando os anéis de Debye-Scherrer (adaptado de [77]).	52
Figura 17. Anel de Debye-Scherrer da liga de zircônio Zircaloy-4 sob pré-regime de deformação termomecânica a 1030 K, onde γ é o ângulo azimutal, q o vetor indicativo do espaço recíproco, e destacado em azul o espectro resultante da integração ao longo de γ (adaptado de [29]).	54

Figura 18. À esquerda encontra-se a extração da intensidade integrada de dois picos parcialmente sobrepostos acompanhado do correspondente resíduo gerado pelo refinamento, e à direita a ilustração de ambos os picos em diferentes raiais [93].	59
Figura 19. Representação esquemática do aparato experimental na <i>beamline</i> ID15-B do ESRF (adaptado de [27]).	62
Figura 20. Organograma contendo as atividades realizadas, arquivos gerados a partir destas e softwares utilizados para o refino das informações contidas nos padrões de difração, tratamento de imagens e interpretação dos resultados.	64
Figura 21. (a) Microscopia óptica da condição BWQ da liga Ti-55531; Imagens de TEM: (b) discordâncias encontradas pela matriz; (c) domínios periódicos associados a decomposição espinodal de β ; (d) padrão de difração de elétrons no eixo de zona $[0-11]\beta$ advindo da região circulada em (b); (e) e (f) imagens de campo escuro usando $(0-1-1)\omega$ e $(1-2-2)\omega$ – adaptado de [5].	67
Figura 22. a) Difractograma experimental comparativo entre as condições BWQ e 0 s a 500 °C, logo após o aquecimento a 300 °C/min da liga Ti-55531 e b) evolução do parâmetro de rede de β (a_β) em função da temperatura para o regime de aquecimento a 300 °C/min, respectivo coeficiente de expansão térmica (CET) e R^2 do ajuste linear.	69
Figura 23. Quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer obtidos ao longo do envelhecimento a 500 °C durante 3600 s e respectivas fases presentes.	71
Figura 24. Padrão de difração extraído do mesmo ponto do anel de Debye-Scherrer retratando a evolução das estrias difusivas (flecha branca), angulação característica dessas (linhas pontilhadas em branco) e o aparecimento de anéis duplos próximos a $\{110\}\beta$ resultantes de precipitação de α e α'' isotérmico (linhas pontilhadas vermelhas).	72
Figura 25. Evolução do padrão de difração ao longo do processo de envelhecimento para 20 entre a) 3.0 e 4.0° e b) 4.5 e 5.8 °, onde em ambos a flecha (I) indica a precipitação de ω -isotérmico e (II) ponto de maior intensidade de $\{110\}\beta$ e $\{200\}\beta$.	74
Figura 26. Evolução cronológica dos padrões de difração baseado em códigos de cores ao longo do envelhecimento da liga Ti-55531, a) entre 3.1 e 3.9° e b) entre 4.5 e 5.8 °.	75
Figura 27. Evolução das frações volumétricas ao longo do tratamento de envelhecimento a 500 °C por 3600 s da liga Ti-55531.	76
Figura 28. a) Evolução dos parâmetros de rede e da b) fração volumétrica ao longo do tratamento de envelhecimento a 500 °C por 3600 s da liga Ti-55531.	77
Figura 29. A influência do tempo de envelhecimento na FWHM dos picos $\{110\}\beta$ e $\{200\}\beta$ e em a_β .	79
Figura 30. Evolução microestrutural ao longo do envelhecimento aos 500 °C, onde se observa-se os grãos de β aos a) 150 s, b) 500 s, c) 1500 s e d) o contorno de grão de um grão de c), onde (α WGB + α GB) corresponde a α -Widmstätten (α WGB) no contorno de grão (α GB) de α . As flechas brancas em a), b) e c) correspondem às microestruturas em desenvolvimento e a vermelha em (b) ao crescimento de α no contorno de grão de β .	82
Figura 31. Imagens de MEV que mostram aos 1500 s a) grão de β , b) a fase α precipitada a partir do sub-contorno de grão (α -scg) e em morfologia triangular (α -t), e aos 2300 s c) as duas anteriores somada à morfologia estrelada (α -e), e d) o contorno de grão em detalhe mostrando α -Widmstätten (α WGB), α no contorno de grão (α GB) e a soma de ambas (α WGB + α GB).	84
Figura 32. Sequência de transformação proposta, onde tem-se em a) nucleação de α GB ou alotriomórfico, b) crescimento de α GB, c) aparecimento de α WGB e d) crescimento α WGB (adaptado de [118]).	86
Figura 33. Imagem de MEV correspondente aos 3600 s, onde a) mostra o grão e b) α e algumas morfologias encontradas em a).	86

Figura 34. a) Imagem de microscopia óptica, e imagens de MEV em modo b) elétrons retroespalhados (BSE), e c e d) elétrons secundários (SE). Em a), c e d) as amostras foram polidas e atacadas, ao passo que em b) permaneceram apenas polidas. A legenda β_{trans} se refere a matriz de β transformada, α_p e α_s a fase α primária e secundária, respectivamente, e $GB\alpha$ ao contorno de grão dessa fase.	88
Figura 35. Quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer mostrando a evolução das fases ao longo do aquecimento para a condição AR840.	89
Figura 36. Evolução dos padrões de difração do intervalo 2θ de 4.5 a 5.8° ao longo do aquecimento, onde em (a) tem-se o mesmo em perspectiva 3D e em (b) na escala $2\theta \times$ temperatura, ao passo que (c) exibe a variação do FWHM das famílias de planos $\{102\}\alpha$ e $\{200\}\beta$	90
Figura 37. Representação gráfica ao longo do aquecimento dos valores (a) da variação das frações volumétricas comparativas entre AR780 e AR840, (b) da variação dos parâmetros de rede na condição AR840, e (c) de δa_β e c/a	92
Figura 38. Comparação entre o difractograma experimental da amostra AR840 na condição inicial a temperatura ambiente (linha preta) e o teórico (linha vermelha), considerando a mesma fração mássica em ambos os casos. Os intervalos em 2θ são de 3 a 3.7 e 5.1 a 6°	93
Figura 39. Representação da Eq. 6 para o cálculo do coeficiente de Avrami durante a etapa de aquecimento para a condição AR.	95
Figura 40. Quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer mostrando a evolução das fases ao longo do envelhecimento a 840°C (AR840).	96
Figura 41. Evolução dos padrões de difração do intervalo 3.45 a 3.75° ao longo do envelhecimento a 840°C , onde em (a) tem-se o mesmo em 3D e em (b) na escala $2\theta \times$ tempo. Em (c) observa-se a variação do FWHM e da área do pico $\{110\}\beta$ ao longo dos 1800 s de envelhecimento.	98
Figura 42. Representação gráfica comparativa entre os envelhecimentos conduzidos a 840°C (AR840) e 780°C (AR780), onde (a) exibe a variação da fração volumétrica para ambos os casos e (b) a dos parâmetros de rede.	99
Figura 43. Imagens de MEV em modo SE, onde tem-se em a) microestrutura aos 0 s e b) a 0 e aos 1200 s de envelhecimento a 780°C . Nessa imagem α_p corresponde à fase α primária e β à matriz.	100
Figura 44. Imagens de MEV em modo BSE onde tem-se em a) instante inicial do envelhecimento contendo as fases α primário (α_p) e β , b) 600 s de envelhecimento onde se vê a matriz de β recristalizada (β_{recr}) e as bandas de deformação, c) 1200 s de envelhecimento com presença de crescimento de subgrão (β_{csg}) e d) comparativo entre região recristalizada e o crescimento de subgrão dentro da banda de deformação aos 1200 s.	101
Figura 45. Imagem de MEV em modo BSE onde é possível observar os grãos resultantes da recristalização após os 1800 s de envelhecimento a 840°C	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de n adotados para a equação de Avrami, Eq. 4, em função do tipo de transformação (adaptado de [36]).	32
Tabela 2. Composição da liga Ti-55531 [5].	61
Tabela 3. Condições, respectivos tempos de envelhecimento e justificativa para cada congelamento microestrutural visando às análises microscópicas <i>ex-situ</i> .	61
Tabela 4. Parâmetros experimentais utilizados durante a aquisição de medidas [5].	62
Tabela 5. Informações cristalográficas das fases empregadas no refinamento Rietveld da liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr [5].	65
Tabela 6. Passo a passo do Refinamento Rietveld executado pelo programa <i>MAUD</i> .	65
Tabela 7. Intervalos, frações volumétricas e transformações predominantes ao longo dos 3600 s de envelhecimento a 500 °C.	77

SUMÁRIO

1. Introdução e justificativas.....	21
2. Objetivos.....	23
3. Revisão Bibliográfica	24
3.1. Transformações de fase em estado sólido	24
3.1.1. Decomposição espinodal e nucleação	25
3.1.2. Nucleação simpática	29
3.1.2.1. Cinética de transformação de fase	31
3.2. Ligas a base de titânio	33
3.2.1. Ligas de titânio do tipo β	37
3.2.1.1. Ligas à base de titânio do tipo β -metaestáveis: comportamento termo-mecânico, mecanismos de endurecimento e metaestabilidade das fases	37
3.2.1.1.1. A liga de titânio β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr.....	48
3.2.2. Difração de raio-x de alta energia (HEXRD) e seu emprego no estudo dos materiais policristalinos	50
3.2.2.1. O uso da difração de raio-x de alta energia (HEXRD) para o estudo das transformações de fase em ligas de titânio do tipo β -metaestável.....	54
3.2.3. O método de refinamento Rietveld.....	56
4. Materiais e Métodos	60
4.1. Material.....	60
4.2. Tratamentos térmicos de envelhecimento ex-situ	61
4.3. Tratamentos térmicos de envelhecimento usando luz síncrotron de alta energia. 62	
4.4. Análise dos dados de HEXRD obtidos in situ.....	63
5. Resultados e Discussão.....	66
5.1. Ti-55531 na condição BWQ.....	67
5.1.1. Condição inicial da amostra pré-envelhecimento.....	67
5.1.2. Influência do aquecimento até os 500 °C na transformação de fase	68
5.1.3. Abertura e leitura dos anéis de Debye-Scherrer referentes ao envelhecimento 71	
5.1.4. Evolução cronológica das reflexões e transformações de fase ao longo do envelhecimento a 500 °C.....	73
5.1.5. Procedimentos adotados para o refinamento Rietveld	76
5.1.6. Refinamento Rietveld da condição BWQ envelhecida a 500 °C	76
5.1.7. A transformação ω -atérico $\rightarrow$ ω -isotérico ao longo do envelhecimento a 500 °C 78	
5.1.8. O comportamento de β ao longo do envelhecimento a 500 °C.....	78
5.1.9. O comportamento de α' isotérico: precipitação e decomposição ao longo do envelhecimento a 500 °C.....	80
5.1.10. O comportamento de α : precipitação e decomposição ao longo do envelhecimento a 500 °C 81	
5.2. Ti-55531 na condição AR	87
5.2.1. Condição inicial AR	87
5.2.2. Influência do aquecimento a 300 °C/min na transformação de fase	88
5.2.2.1. Análise dos anéis de Debye-Scherrer referentes ao aquecimento	88
5.2.3. Solubilização no campo β a 840 °C	96
5.2.3.1. Análise dos anéis de Debye-Scherrer referentes ao envelhecimento	96
5.2.3.2. Refinamento Rietveld.....	98
6. Conclusões.....	104
7. Sugestão para trabalhos futuros.....	106
8. Referências	107

1. Introdução e justificativas

Cada vez mais, a busca por materiais estruturais e produtos que apresentem tecnologia e qualidade avançada leva em consideração características tais como relação resistência/peso, resistência à corrosão, custo e versatilidade durante o processamento. Existem diversos materiais que atendem simultaneamente a estas características, em maior ou menor grau, quando em serviço, incluindo muitas das ligas metálicas a base de titânio. Em aplicações cirúrgicas (implantes ortopédicos, por exemplo) e nas indústrias aeronáutica e automobilística, as ligas a base de titânio do tipo β são altamente empregadas por apresentarem baixo módulo de elasticidade, densidade baixa, boa conformabilidade, presença de elementos biocompatíveis (Mo, Nb, Zr, Ta), além de elevada resistência à fadiga e à propagação de trincas [1–3].

A liga Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-10-2-3), pertencente a classe das β -metaestáveis, ocupa um lugar de liderança entre os materiais estruturais de maior resistência mecânica disponíveis. Contudo, sua aplicação sofre limitações por exigir processamentos termo-mecânicos complexos – os quais são compostos basicamente por homogeneização química a temperaturas próximas ou acima da β -transus, trabalho mecânico (em alguns casos), pré-envelhecimento e envelhecimento, i.e., a gama de parâmetros ajustáveis é imensa – e apresentar elevada sensibilidade a leves mudanças composicionais e de temperatura [1].

Dessa maneira, desenvolveu-se a partir da pioneira russa VT-22 (Ti-6Al-5V-5Mo-1Cr-1Fe) [4] a também β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr (Ti-55531), relativamente nova no mercado e relevante por apresentar uma ampla janela de processamento termomecânico, a partir da qual é possível alcançar melhorias consideráveis em suas propriedades mecânicas [5–7]. Por ampla janela de processamento entende-se que esta liga é menos sensível a variações térmicas e à taxa de deformação que, por exemplo, a largamente empregada Ti-10-2-3 [5].

Em parceria com o *German Aerospace Center* (DLR) e a *Vienna University of Technology* (TU-Wien), está sendo possível estudar a estreita relação entre propriedades mecânicas e as mudanças microestruturais *in situ* de diversas ligas à base de titânio, incluindo a liga Ti-55531, a partir de diferentes condições iniciais e sob diferentes taxas de aquecimento/resfriamento e temperaturas/tempos de envelhecimento.

Por exemplo, a microestrutura da liga β -metaestável Ti-55531 na condição como-temperada (contendo as fases β e ω) foi investigada durante o aquecimento sob duas diferentes taxas [5]. Neste estudo evidenciou-se que a fase metaestável α'' , martensítica de estrutura ortorrômbica, precipita a partir da fase ômega ω ($\omega \rightarrow \alpha''$) entre $\sim 400 - 450^\circ\text{C}$ e $\sim 500 - 550^\circ\text{C}$ durante aquecimento contínuo a 5 e 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente. Isto é, a cinética de precipitação da fase α'' na liga Ti-55531 temperada é mais lenta para superiores taxas de aquecimento.

Sequencialmente, esta fase α'' se transforma na fase α estável entre $\sim 600 - 650$ °C ($\alpha'' \rightarrow \alpha$). Neste caso, a cinética de precipitação da fase α é fortemente influenciada pela difusão dos elementos β -estabilizadores da fase α'' para a fase β , o que explica a condição de metaestabilidade durante os estágios iniciais de precipitação de α nesta liga nessas condições.

Empregou-se também 100 °C/min como taxa de aquecimento e a precipitação de α ocorreu a partir de 650 °C e diretamente de β , pois tal taxa minimizou o fluxo dos elementos de liga durante o aquecimento, inibindo qualquer precipitação até a referida temperatura. Em outros estudos em que a transformação de fase em ligas β -metaestáveis também na condição inicial como-temperada foi explorada pela óptica da taxa de aquecimento, evidenciou-se que o aumento dessa taxa torna a distribuição das fases α'' e α mais homogênea ao longo da matriz β [6,8–11], além de minimizar a precipitação durante o aquecimento. Em especial Ivasishin *et al.* [8] esclareceu que tanto a morfologia microestrutural, sua distribuição na matriz e sequência de precipitação resultantes do tratamento térmico de envelhecimento estão intimamente ligadas às condições iniciais da amostra, a taxa de aquecimento a que ela é submetida até a temperatura inicial de tratamento e a microestrutura nesse instante inicial.

Particularmente a fase β , metaestável à temperatura ambiente, forma-se durante têmpera em ligas metálicas à base de titânio contendo elevados teores de elementos β -estabilizadores. Em função de suas características esta fase pode ser, posteriormente à têmpera, submetida a diferentes combinações de temperatura e trabalho mecânico no campo de fases $\alpha + \beta$ objetivando a precipitação da fase α em diferentes quantidades, tamanhos, morfologia e distribuição. Esses precipitados de α funcionam como barreira ao movimento de discordâncias em razão de sua organização do tipo hexagonal compacta, cujos planos de deslizamento são pouco numerosos ou demandam alta energia para se tornarem ativos. A consequência é o aumento significativo na resistência mecânica do material [12].

Da mesma maneira, a fase metaestável ω , do tipo hexagonal e de transição cristalográfica entre as fases α e β , quando precipitada de maneira dispersa e coerente pode funcionar como reforço mecânico, aprimorando as propriedades destas ligas [13–16]. Porém, quando grosseira pode fragilizar o material comprometendo sua aplicação. Por isso, comumente a fase ω é utilizada como sítio de nucleação para a fase α em condições de aquecimento controlado ou envelhecimento dentro do campo $\alpha + \beta$ [17–21].

Por outro lado, as fases α' e α'' , ambas martensíticas cuja quantidade de soluto cresce da primeira para a segunda, são possíveis de precipitação em ligas com baixa quantidade de β -estabilizadores mediante têmpera ou aquecimento controlado a partir de uma matriz β -

metaestável. Podem se decompor mediante aquecimento, dando origem à transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ característica das ligas com memória de forma (ou *shape memory alloys*), e durante o aquecimento controlado ou envelhecimento acima da temperatura *solvus*, servindo de sítio de precipitação para α como será visto adiante. Vale frisar que tanto α' como α'' não são efetivas como reforço mecânico da matriz, visto que sua dureza é menor que a da fase β e suas estruturas cristalinas são significativamente menos distorcidas que a martensita tetragonal presente no aço [7,17,22,23].

Embora importantes estudos sobre a sequência das transformações de fase no estado sólido em ligas de titânio do tipo β , em especial a liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr, já tenham sido realizados, ainda são bastante limitados os conhecimentos sobre os reais fundamentos que governam os mecanismos responsáveis pela formação e decomposição das fases, tanto estáveis como metaestáveis, possíveis nesta liga. É importante destacar que nos mais diversos trabalhos sobre mudanças microestruturais, a cinética das transformações de fase é geralmente caracterizada por meio de diferentes técnicas convencionais, tais como dilatométrica, calorimetria exploratória diferencial (DSC), resistividade elétrica e difração de raio-x convencional [27–29].

Nem sempre as análises por meio destas técnicas são completas, de fácil desenvolvimento e/ou interpretação. Porém, novas descobertas podem ser obtidas nos dias de hoje devido ao avanço no desenvolvimento dos métodos de caracterização de materiais. Isto inclui técnicas que permitem observar a evolução da microestrutura *in situ*, como, por exemplo, experimentos de difração de raio-x de alta energia advindo de luz síncrotron (do inglês *High Energy X-Ray Diffraction* - HEXRD) [8,27–29]. A técnica de difração de raio-x de alta energia permite acompanhar em tempo real a evolução das transformações de fase durante o processamento termo-mecânico do material usando curtos tempos (≤ 1 s) de aquisição de dados. Tal efetividade e acuracidade permitem a obtenção de dados únicos e esclarecedores com respeito aos fenômenos de transformação da fase, motivo pelo qual essa técnica vêm ganhando força no segmento metalúrgico [28,28–30]. Além disso, a literatura apresenta poucos resultados detalhados sobre a cinética de transformação de fase *in situ* na liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr em função da temperatura e tempo de envelhecimento.

2. Objetivos

Fundamentado no que foi explicitado anteriormente, pretende-se aqui, com base em HEXRD, investigar a precipitação, a evolução e a decomposição das fases estáveis e metaestáveis na liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr ao longo de seu aquecimento e envelhecimento partindo-se de diferentes condições iniciais. Para isso o material foi empregado nas condições

1) solubilizado no campo β a 900 °C e temperado, apresentando inicialmente as fases β e ω -atômico; e 2) como recebido, onde a liga foi deformada no campo ($\alpha + \beta$) e submetida a recozimento abaixo da temperatura β -*transus*, apresentando α e β em sua condição inicial. Em ambos os casos empregou-se uma taxa de aquecimento de 100 °C/min desde a temperatura ambiente até a de envelhecimento. Os tratamentos de envelhecimento foram analisados a 500 °C com tempo de patamar de 3600 s para a liga temperada a partir de β , e 780 e 840 °C com tempos de 1200 e 1800 s, respectivamente, para a liga na condição como recebida. Em todos os casos se fez uso de HEXRD para o estudo *in situ* do processo, cujos anéis de Debye-Scherrer foram analisados com a ajuda dos programas *FIT2D* [31] e *ImageJ* [32], e os padrões de difração correspondentes pelo método de Rietveld com base no programa *MAUD* [33]. Em complemento empregou-se microscopia óptica e eletrônica, onde se visou acompanhar a evolução microestrutural ao longo dos tratamentos térmicos supracitados.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Transformações de fase em estado sólido

Em linhas gerais, Carter e Norton [34] definem transformação de fase como a mudança de estrutura cristalina ou composicional que ocorre no material quando este é sujeito à mudança de temperatura ou à reação química devido ao contato com outro material. Em termos de energia livre, a formação de uma nova fase a partir de uma existente tende a levar o sistema a um estado de equilíbrio termodinâmico, visto a estabilidade da fase recém formada e a diminuição de

energia livre atribuída à sua formação. O estado inicial da transformação também é de suma importância: quando se inicia em meio líquido e transcorre à solidificação a transformação de fase pode envolver a de estado. Por outro lado, quando a transformação se dá inteiramente em meio sólido, o rearranjo atômico provê meios para que se forme uma nova estrutura cristalina, esta, também em estado sólido [35]. O último caso, a transformação de fase em estado sólido, é o foco do presente trabalho.

3.1.1. Decomposição espinodal e nucleação

De acordo com Campbell [36], a decomposição espinodal é uma reação que não envolve nucleação e crescimento; em oposição, ela envolve a separação de fases ou o agrupamento atômico baseado na difusão. O que acontece é a decomposição homogênea de uma fase supersaturada em duas outras que possuem essencialmente a mesma estrutura cristalina, porém, com composições diferentes da fase que as originou. Devido à essa diferença, na decomposição espinodal há flutuações composicionais ao longo de todo o volume, as quais possuem natureza senoidal e podem evoluir em face ao tratamento térmico imposto ao material. É interessante mencionar que a decomposição espinodal pode ocorrer por todo o volume do material caso as condições termodinâmicas sejam providas, ainda que as mudanças que ocorrem são de baixo grau de magnitude, porém, grandes em extensão, i.e., flutuações composicionais relativamente pequenas se espalham através de um grande volume de material [37].

A decomposição espinodal ocorre em sistemas que possuem um intervalo de solubilidade, ou *gap* de solubilidade. Na Figura 1.a é possível observar esse *gap* indicado pela legenda “espinodal química”, cujos limites delimitam o campo de coexistência de duas fases α_1 e α_2 , ambas com composições diferentes de α e mesma estrutura cristalina de α , a fase originária. A delimitação do *gap* de solubilidade é determinada pelos pontos de inflexão na curva de energia livre versus composição, indicados na Figura 1.b por $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$, ou os denominados *pontos espinodais*.

Figura 1. a) Diagrama de fase mostrando os limites da decomposição espinodal, e b) curva de energia livre versus composição química correspondente à temperatura T_2 (adaptado de [38]).

Considerando então o diagrama mostrado na Figura 1.a, se uma liga com composição X_0 é solubilizada na temperatura T_1 e então temperada até temperatura T_2 , a composição inicialmente será a mesma por todo o volume do material, ao passo que sua energia livre, vista na Figura 1.b, será dada por G_0 . No entanto, o sistema entrará em instabilidade termodinâmica devido às pequenas flutuações composicionais, estas, visando a formação de regiões pobres e ricas em B de composições X_1 e X_2 , respectivamente. Esta segregação acaba por diminuir a energia livre do sistema, mesmo que a mínima formação de contornos de fase seja necessária. Devido a isto, não há necessidade de sobreposição de barreira energética, portanto, o estágio inicial de nucleação comum aos processos de transformação de fase termicamente ativados é ausente. O que ocorre então é que as duas fases, α_1 e α_2 , podem começar a se separar sem a necessidade de nuclearem previamente, visando alcançar as composições de equilíbrio X_1 e X_2 , respectivamente. Em oposição à nucleação e crescimento que necessitam de um “tempo de incubação”, a decomposição espinodal ocorre espontaneamente por todo o volume do material e sua modulação é amplificada até que o equilíbrio seja alcançado [36,38,39].

Para que essa separação seja possível e as composições finais sejam alcançadas, a difusão é fundamental. Assim, como mostra a Figura 2.a, na decomposição espinodal a difusão ocorre de maneira a aumentar o gradiente de concentração no processo chamado de “*up-hill diffusion*” (do inglês difusão morro acima), contrário ao “*down-hill diffusion*” (do inglês difusão morro abaixo), pelo qual o gradiente de concentração é reduzido.

Figura 2. a) Variação composicional durante o processo de a) decomposição espinodal e b) nucleação e crescimento (adaptado de [40]).

No caso de a composição da liga ser X'_0 e a temperatura de têmpera for T_2 , Figura 1.a, o material estacionará fora dos limites da decomposição espinodal. Nesse caso, pequenas variações composicionais contribuem para o aumento da energia livre do sistema e, portanto, a liga acaba progredindo para o estado da metaestabilidade. A diminuição da energia livre apenas será possível caso haja a formação de núcleos com composição diferente da matriz, logo, nucleação e crescimento serão necessários – a “*down-hill diffusion*”, Figura 2.b, ocorrerá neste caso [36], [38].

Em oposição ao processo de nucleação e crescimento, durante a decomposição espinodal os contornos de interfase se afinam ao invés de se mover, como mostrado na Figura 2 [36]. No primeiro processo, o contorno interfase está sempre presente e é fino, mesmo durante o estágio de crescimento, quando se movem. Já no caso da decomposição espinodal, esse contorno é difuso nos primórdios da reação, mas acaba se afinando a medida que a separação progride – a amplitude da modulação aumenta em função do tempo, mas o comprimento de onda da flutuações composicionais crescentes permanece essencialmente constante, por isso eles não se movem. Portanto, a distinção entre as morfologias da nucleação e crescimento e da decomposição espinodal é limitada às morfologias dos estágios iniciais dessas transformações [41].

A taxa de transformação espinodal é controlada pelo coeficiente de interdifusão D – que expressa a difusão de uma espécie metálica em outra –, o qual, quando dentro da região espinodal, é negativo. Ainda dentro dessa região, as flutuações aumentarão a uma razão exponencial ao longo do tempo, cuja constante característica é intimamente ligada ao comprimento de onda característico da modulação composicional (assumindo-se o caso

unidimensional) λ , e ao coeficiente de interdifusão. Assim, a taxa de transformação pode se tornar muito alta acarretando em um valor muito baixo de λ . Por isso, o valor mínimo de λ é limitado para que a decomposição espinodal ocorra [38].

O cálculo do comprimento de onda da flutuação composicional deve ser feito com base em três premissas: considerar a) mudança composicional, b) os efeitos relacionados à energia interfacial e c) os efeitos da energia de deformação devido à coerência. A soma das energias livres associadas às mudanças composicionais, interfaciais e de deformação leva à energia livre total que acompanha a formação da flutuação composicional para que uma solução sólida se decomponha espinodalmente devido à sua instabilidade. Dessa maneira, a condição para que a modulação composicional se desenvolva dentro do campo *coerente espinodal* é dada por

$$\lambda^2 > \frac{-2K}{\left(\frac{d^2G}{dX^2}\right) + 2\eta^2 E' V_m} \quad (1)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade dependente da diferença entre as energias de ligação dos pares de átomos de diferente e semelhante natureza, η a magnitude da mudança fracional $\left(\frac{da}{dX}\right)$ de parâmetro de rede a devido à variação composicional X , $E' = \frac{E}{(1-\nu)}$, onde ν é Razão de Poisson e E o módulo de Young, e V_m o volume molar. O menor comprimento de onda possível diminuirá conforme se aumenta o super-resfriamento abaixo do campo espinodal coerente [38]. De acordo com Findik [40], para materiais metálicos a periodicidade característica (λ) desenvolvida durante a decomposição espinodal é da ordem de 2-10 nm.

Dentre os *gaps* de miscibilidade espinodais, o incoerente (químico) e o coerente merecem atenção. O segundo reside dentro do campo do primeiro no diagrama de fases, porém, se distingue daquele pelo fato de considerar os efeitos da deformação advindos da coerência entre as fases em separação. Dessa maneira, por exemplo, quando houver similaridade entre os tamanhos atômicos, parâmetros e tipo de rede, há pouca contribuição da energia elástica de deformação advinda da coerência, o que acaba aproximando os domínios dos dois *gaps*. A diferença na temperatura entre esses dois tipos de *gap* é dependente da magnitude da mudança fracional de parâmetro de rede devido à variação composicional $\left(\frac{da}{dX}\right)$. Quando há uma grande diferença de tamanho atômico, $\left(\frac{da}{dX}\right)$ também é grande, o que requer um grande super-resfriamento para que a energia de deformação seja superada. Em metais cúbicos, valores altos de $\left(\frac{da}{dX}\right)$ podem ser amenizados se a deformação devido ao desajuste nos contornos interfase é acomodada nas direções $\langle 100 \rangle$, as mais flexíveis em termos elásticos. Assim, a modulação

composicional se construirá perpendicularmente aos planos $\{100\}$ [38]. As mudanças periódicas composicionais nas soluções sólidas decompostas induzem efeitos característicos na difração chamados de “*side bands*” (do inglês bandas laterais) ou satélites, indicados por flechas na Figura 3.

Figura 3. *Sidebands* (indicadas pelas flechas) ao redor do plano (200) em padrão de raio-X da decomposição espinodal em uma liga de Cu-45Ni-10Cr (adaptado de [40]).

As reflexões no espaço recíproco da matriz sem modulação composicional tem ao seu lado satélites, e o espaçamento entre esses satélites e essas reflexões aumenta inversamente com o comprimento de onda da modulação composicional. Esse espalhamento difuso aparece devido às diferenças periódicas dos parâmetros de rede. Os domínios nos quais a deformação atua são significantes ao redor da origem do espaço recíproco. Assim, raio-x de baixo ângulo e espalhamento de nêutrons podem ser empregados para investigar a cinética de reação observando-se as alterações na distribuição da intensidade ao redor do feixe incidente em decorrência das variações modulacionais do fator estrutural [40].

3.1.2. Nucleação simpática

Nesse modelo de nucleação, considera-se um precipitado de fase α cuja composição difere em todos os estágios de seu crescimento da matriz de β , através da qual α nucleia criando contornos incoerentes (desordenados) entre ambas as fases. Sob essas circunstâncias, a concentração de soluto em β nos contornos α/β deveria, portanto, estar próximo da concentração de equilíbrio dada pelo diagrama de fases a determinada temperatura. A supersaturação, e portanto a mudança de energia livre atrelada à variação de volume para a nucleação de outro cristal de α em β nesse contorno α/β , deveria ser próximo à zero, i.e., a nucleação de α não deveria ocorrer [42].

Ainda, mesmo que essa energia livre seja suficientemente negativa, o movimento contínuo dos contornos α/β acabaria por aniquilar os embriões antes mesmo que eles atingissem o raio

crítico, especialmente nos estágios iniciais de crescimento. Em adição a isso, mesmo essa energia associada ao volume seja suficientemente negativo, o movimento contínuo dos contornos incoerentes α/β acabaria por aniquilar os embriões antes mesmo que eles atingissem o raio crítico, especialmente nos estágios iniciais de crescimento [37]. No entanto, mesmo sob tais desvantagens a nucleação da fase α pode, de fato, ocorrer com frequência suficiente nos contornos de interfase α/β , o que aparentemente demonstra a “simpatia” do sistema por esse tipo de nucleação. Eis o motivo pelo qual a nucleação de um cristal de α nos contornos α/β , mesmo quando α e β diferem contínua e significativamente de composição, é chamada de nucleação simpática [42].

Com respeito às configurações morfológicas formadas a partir da nucleação simpática, estas são listadas na Figura 4 de acordo com Aaronson *et al.* [42].

Figura 4. Configurações da nucleação simpática do tipo a) face a face, b) borda a face e c) borda a borda (adaptado de [42]).

A morfologia face a face, Figura 4.a., é um dos tipos mais encontrados em reações da fase α proeutetóide em ligas de titânio. Tal morfologia resulta da nucleação de uma placa na face plana ou paralela a outra placa. Dessa maneira, quando a nucleação simpática ocorre sucessivamente, o empilhamento visto é possível. No caso da morfologia borda a face, Figura 4.b, esta é encontrada intergranularmente dispersa, com placas amplamente distribuídas, onde placas ou grupos de placas servem como substrato. Como exemplo, as “estrelas de Widmastätten” podem ser citadas. Por fim, a morfologia borda a borda, frequentemente encontrada em ligas de titânio, ocorre quando, durante o alongamento de uma placa (ou agulha), o suprimento de *ledges* na borda de crescimento se esgota, ou seja, avanço da interface de crescimento é impedida. Então, a nucleação simpática tem a oportunidade de ocorrer nessa interface coerente parcialmente estacionária, na qual a supersaturação, mesmo que temporariamente, não é diminuída pela depleção de soluto à frente da região de avanço [42].

Via de regra, algumas observações merecem atenção: a) a nucleação simpática ocorre mais facilmente em sistemas cuja geometria do diagrama de fase permite grandes

supersaturações, como por exemplo durante uma reação proeutetóide, mas ocorre também, apesar da menor frequência, em sistemas propícios ao envelhecimento. Isso se dá porque a perda de uma parcela de supersaturação tem efeitos mais significativos sobre a energia de ativação para a nucleação heterogênea, portanto, afetando diretamente a formação de núcleos nesse tipo de sistema; b) com o aumento da supersaturação, configurações (em termos morfológicos) de alta energia podem ocorrer, como por exemplo a face a face ser substituída paulatinamente pela borda a face. Já no caso borda a borda, esse é impelido tanto pela supersaturação como por fenômenos ligados à energia interfacial; c) quando a transformação isotérmica é conduzida primeiramente a altas temperaturas e, posteriormente, concluída a temperatura menor, o aumento temporário da nucleação simpática conduzido pela supersaturação pode ser atingido a essa temperatura menor. Isso permite que a nucleação simpática se complete mais efetivamente com o crescimento continuado, contanto que o tempo de incubação para a formação de núcleos com raio crítico seja relativamente curto se comparado ao necessário para que haja a redução da supersaturação ao valor característico da baixa temperatura em frente às interfaces de crescimento [42].

3.1.2.1. Cinética de transformação de fase

Como um modelo básico para a determinação da taxa de transformação, pode-se considerar a transformação celular, onde a fase final é continuamente nucleada ao longo de todo o processo, ou $\alpha \rightarrow \beta$. Leva-se em conta a) taxa de nucleação constante dada por N , b) células com o formato esférico crescendo e se desenvolvendo a uma taxa constante v , c) o volume v dessa célula nucleada no instante t . Considerando então que se a taxa de nucleação $\dot{N}$ seja mantida constante, a fração transformada pode ser dada por

$$f(t) = \frac{\pi}{3} \dot{N} v^3 t^4 \quad (2)$$

A Eq. 2 pode ser aplicada ao caso em que $f \ll 1$ e não há interação entre as partículas em crescimento. Porém, ao final da transformação celular o crescimento de β e a interação entre as partículas dessa fase é inevitável, o que faz com que a taxa de crescimento diminua. Logo, considerando uma distribuição aleatória de núcleos e o tempo de transformação, a equação para a fração de fase transformada assume a forma

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v^3 t^4\right) \quad (3)$$

que é conhecida como a equação de *Johnson-Mehl-Avrami* [38]. Dependendo do tipo de transformação que ocorre ao longo do processo, a Eq. 3 assume a seguinte forma geral

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4)$$

onde $k = \frac{\pi}{3} \dot{N} v^3$ e n é conhecido como expoente de Avrami. O fato de o parâmetro k depender tanto da taxa de nucleação $\dot{N}$ como de crescimento v faz com que ele seja sensível à temperatura. Por outro lado, caso não haja mudança nos mecanismos de nucleação, o valor de n permanece constante ao longo da transformação *isotérmica*.

Quanto aos seus valores, dependendo do tipo de transformação (celular ou de precipitação), estes se encontram no intervalo entre 1 e 4, aos quais atribui-se um tipo de nucleação, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de n adotados para a equação de Avrami, Eq. 4, em função do tipo de transformação (adaptado de [36]).

Tipo de Transformação		n
Celular	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa de nucleação nula	3
	Nucleação nos cantos dos grãos	2
	Nucleação nos contornos dos grãos	1
	Partícula crescendo a partir de pequenas dimensões	
Precipitação	Taxa de nucleação constante	2.5
	Taxa de nucleação nula	1.5
	Engrossamento de agulhas	1
	Engrossamento de placas	0.5

Tratando-se de transformação de fase durante o aquecimento a taxas constantes, ou transformação *isócrona*, a adaptação da Eq. 4 se faz necessária. Dessa maneira, adotando a metodologia proposta por Zhang *et al* [43] e Krüger [44], tem-se que a fração de fase transformada ao longo do aquecimento é dada por

$$f(t(T)) = 1 - \exp \left[- \left\{ \sum_{i=1}^m k_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT_i} \right) \Delta t \right\}^n \right] \quad (5)$$

onde $f(t(T))$ é a fração de fase transformada após o tempo $m\Delta t$, Q a energia de ativação da transformação envolvendo nucleação e crescimento, n o expoente de Avrami, k_0 a constante pré-exponencial, R a constante universal dos gases, Δt o intervalo de tempo, T_i a temperatura do i -ésimo passo de tempo e m o número de intervalos de tempo. O valor da energia de ativação Q pode ser determinado ou encontrado na literatura, porém, os valores de k_0 e n precisam ser definidos. Assim, lineariza-se a Eq. 5 de modo que

$$\ln \{ -\ln(1 - f) \} = n \ln s + n \ln k_0 \quad (6)$$

onde

$$s = \sum_{i=1}^m \Delta t \cdot \exp \left(- \frac{Q}{RT_i} \right) \quad (7)$$

Dessa maneira, os valores de k_0 e n podem ser determinados pelo intercepto e pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln\{-\ln(1 - f)\}$ vs $\ln s$, respectivamente.

3.2. Ligas à base de titânio

Titânio e suas ligas vêm sendo amplamente empregadas nas últimas décadas em inúmeros campos de suma importância ao desenvolvimento humano, como as indústrias aeronáutica e química, além de terem grande importância como materiais biologicamente compatíveis. Tal sucesso é decorrente de características intrínsecas tanto ao metal puro como suas ligas, tais como uma notável resistência específica, biocompatibilidade, resistência a fadiga e estabilidade a temperaturas que chegam a 500 °C dependendo da constituição da liga (não considerando o caso dos intermetálicos a base de titânio) [1,2]. Aliado a todas essas características positivas, sua baixa densidade (4.5 g/cm³ se comparada a materiais estruturais tradicionais como o ferro, 7.8 g/cm³) o torna um elemento indispensável em aplicações estruturais quando se visa um consumo energético mais eficiente. Isso leva à diminuição da emissão de poluentes, respeito ao meio ambiente e menores custos financeiros [1,2,45]. Na Figura 5 um exemplo clássico da aplicação de ligas a base de titânio na indústria aeronáutica.

Figura 5. a) Impulsor usado em motor de jato regional confeccionado a partir da liga Ti-6242, e b) pás de turbina forjadas de ingote de Ti-64 (adaptado de [1]).

Duas são as principais estruturas cristalinas: a fase α de estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp) e a fase β de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), como mostrado na Figura 6.

Figura 6. Estrutura hexagonal (α) e cúbica de corpo centrada (β) do Ti [2].

A temperatura de transformação de fase β -transus é conhecida como a temperatura acima da qual toda a fase α é transformada na fase β . Neste caso e como pode ser visto na Figura 7, os elementos de liga presentes nas ligas à base de titânio geralmente são classificados em α -estabilizadores, β -isomorfos ou β -eutetóides, todos responsáveis por alterar de modo específico T_β .

Figura 7. Categorias de diferentes diagramas de fase formados por elementos a) neutros, b) α -estabilizadores, e β -estabilizadores c) isomorfos e d) eutetóides (adaptado de [46]).

Os elementos Zr e Sn são designados neutros por apresentarem pouca ou nenhuma influência na T_β , pois possuem alta solubilidade em ambas as fases. O elemento Al é o mais importante da classe dos α -estabilizadores, os quais não só estendem o campo α para temperaturas maiores, bem como propiciam o aparecimento de um campo duplo constituído por $\alpha + \beta$. A ampliação do campo β para temperaturas menores é possível graças à incorporação de elementos β -estabilizadores, esses, divididos em isomorfos e eutetóides. Os primeiros – dentre os quais V é o mais utilizado –, possuem largo emprego devido a sua ampla solubilidade no titânio, ao passo que os eutetóides (onde se encontra o Fe, o β -estabilizador de maior efetividade) são responsáveis pela formação de compostos intermetálicos mesmo quando adicionados em baixas frações [1,2]. Por isso, as ligas à base de titânio comerciais são divididas em α , quase α , $\alpha + \beta$, quase β , β e intermetálicos, com diferentes proporções das fases α e β em suas microestruturas. As relações molibdênio equivalente [Mo_{eq}] e alumínio equivalente [Al_{eq}] (% em peso de cada um dos elementos estabilizadores) expressam individualmente os efeitos

de cada elemento β e α -estabilizador, respectivamente, e permitem avaliar a constituição microestrutural em equilíbrio esperada para determinada liga dada a sua composição química [1,2]. Ambas as relações são expressadas adiante:

$$[Mo_{eq}] = [Mo] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.6[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad (5)$$

$$[Al_{eq}] = [Al] + 1/3 [Sn] + 1/6[Zr] + 10.(O + C + 2.N) \quad (6)$$

A literatura reporta um valor mínimo de $[Mo_{eq}] = 10\%$ requerido para estabilizar β durante a têmpera em ligas a base de titânio. A Figura 8 ilustra esquematicamente a classificação da estabilidade microestrutural das ligas do tipo β em função dos seus valores de elementos de liga β -estabilizadores. Neste caso, β_c e β_s representam as composições crítica e mínima necessárias para a retenção parcial e total da fase β a temperatura ambiente, respectivamente, e M_s a temperatura de início de transformação martensítica. Leyens e Peters [2] defendem que para valores de Mo_{eq} entre 3.6 e 7.49% (até β_c) a liga é dita ser rica em β , entre 7.49 e 29% (entre β_c e β_s) a liga é dita ser β -metaestável e acima de 29% (acima de β_s) a liga é classificada como β -estável. A maioria das ligas comerciais a base de titânio do tipo β pertence à classe metaestável devido a versatilidade de tratamentos térmicos que essa classe oferece [1,2].

Figura 8. Ilustração esquemática do diagrama de fase pseudobinário de titânio em função da adição de elemento β -estabilizador [12].

Dependendo dos parâmetros de processamento e/ou serviço utilizados e a quantidade de elementos β -estabilizadores, algumas destas ligas estão sujeitas também à outras reações no estado sólido como mostrado na Figura 9. Como pode se observar, a transformação martensítica para a fase α' e/ou α'' , cujo início é demarcado por $M_s \alpha'$ e $M_s \alpha''$, respectivamente, ocorre quando a partir do campo de fase β o material é resfriado muito rapidamente [7]. A fase ω também pode ser formada, cujo campo de ocorrência, demarcado por ω na Figura 9, se situa

além de $M_s \alpha''$ e está parcialmente contido nos domínios da decomposição espinodal $\beta + \beta'$. Assim, quanto mais próxima a liga se encontra da estabilidade da fase β (i.e., quanto maior a quantidade de elementos β estabilizadores), mais favorável é a formação de ω . Essa formação também pode acontecer sob condições envolvendo pressão elevada, porém, a temperatura partindo do campo β , que resulta na formação de ω -atérico (ω_{ath} na Figura 9), ou o envelhecimento dentro do campo compreendido pelas fases $\alpha + \beta$, onde ω -isotérico (ω_{iso} na Figura 9) se forma a partir de ω -atérico, são os meios mais empregados para obtê-la. Quanto ao envelhecimento em $\alpha + \beta$, esse pode ser precedido tanto pelo aquecimento a partir de uma condição inicialmente metaestável à temperatura ambiente, bem como a partir do resfriamento de maneira controlada a partir do campo β até temperatura localizada abaixo da solvus de ω_{iso} [26,47].

Figura 9. Diagrama de fase esquemático mostrando os vários produtos das reações metaestáveis e seus respectivos campos de fase de ocorrência: $M_s \alpha'$ e $M_s \alpha''$ arremetem ao início das transformações martensíticas de α' e α'' , respectivamente, ω delimita a linha solvus de ω , onde ω_{ath} e ω_{iso} correspondem aos campos de ocorrência de ω atérico e isotérico, e $\beta + \beta'$ o campo de ocorrência da decomposição espinodal coerente (adaptado de [48]).

Quanto à decomposição espinodal, esta aparece em ligas que apresentam tendência de separação de fases (entalpia de mistura positiva) quando o material é resfriado rapidamente pra dentro de seu campo de ocorrência, indicado por $\beta + \beta'$ na Figura 9. Vale ressaltar que todas essas fases metaestáveis – com exceção de α' – serão discutidas mais amplamente na subseção correspondente às ligas β -metaestáveis, posto que são de suma importância para alguns dos procedimentos adotados no trabalho presente.

A multiplicidade de maneiras propícias à precipitação destas fases metaestáveis faz expandir as combinações de processamentos termo-mecânicos das ligas à base de titânio, ampliando a combinação de propriedades finais destes materiais. Portanto, cada liga à base de

titânio possui um balanço adequado da quantidade destas fases (e também daquelas estáveis) e, conseqüentemente, aperfeiçoadas combinações de propriedades mecânicas e físico-químicas, o que as tornam mais adequadas para aplicações tais como tubos trocadores de calor, próteses coxo-femorais e rotores de turbinas aeronáuticas [2].

3.2.1. Ligas de titânio do tipo β

As ligas de titânio do tipo β são caracterizadas por apresentarem em sua composição química suficiente quantidade de elementos estabilizadores da fase β de maneira a retardar ou até mesmo evitar a formação das fases metaestáveis α' e/ou α'' a partir da fase β durante o resfriamento rápido. Isto significa que a temperatura de início da transformação martensítica, M_s , destas ligas pode ser diminuída até abaixo da temperatura ambiente [15]. Dessa forma, é possível reter a fase β , mais dúctil, numa condição de metaestabilidade e muitas vezes combinada com precipitados da fase ω , esta, sítio de nucleação de α . Esta microestrutura (do inglês *β -quenched microstructure*) pode ser posteriormente processada termo-mecanicamente proporcionando materiais altamente resistentes, e por este motivo, as ligas à base de titânio do tipo β vêm sendo bastante comercializadas nos últimos anos. Suas principais vantagens incluem baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à fadiga, alta tenacidade e elevada resistência específica [1]. Soma-se a isso a bastante versátil manufatura destas ligas quando comparada às demais classes de materiais metálicos à base de titânio, isto é, estes materiais são passíveis de serem trabalhados (sem sofrerem ruptura/fratura) dentro de uma ampla faixa de temperatura que, dependendo da liga (ou seja, do teor de elementos β estabilizadores), pode ser de até 300 °C [1,12]. Outra característica importante é a expressiva capacidade das ligas de titânio do tipo β em sofrer endurecimento por precipitação¹ (ou, do inglês, *age hardening*), além de apresentarem boa conformabilidade a frio e excelente forjabilidade. Contudo, a instabilidade microestrutural, o alto custo relacionado à elaboração e fabricação destas ligas e a menor relação resistência/peso com relação as outras classes de liga a base de titânio são desvantagens que limitam a ampla utilização destes tipos de materiais [50].

3.2.1.1. Ligas à base de titânio do tipo β -metaestáveis: comportamento termo-mecânico, mecanismos de endurecimento e metaestabilidade das fases

O principal aspecto metalúrgico desta classe de ligas metálicas à base de titânio é a possibilidade destes materiais apresentarem uma ampla variedade de combinações de

¹ O endurecimento por precipitação é resultado da introdução de tensão na rede cristalina em decorrência da coerência entre matriz e precipitado. Isso leva a restrição do movimento das discordâncias e conseqüente ganho nas propriedades mecânicas [49].

propriedades comparáveis às da classe ($\alpha + \beta$), incluindo tenacidade a fratura, ductilidade e resistência mecânica [1]. Isso é possível graças à viabilidade de realização de inúmeros tratamentos térmicos e termo-mecânicos dentro de uma ampla faixa de temperatura, o que, por sua vez, permite o desenvolvimento de microestruturas finais favoráveis em termos de propriedades mecânicas [20]. Dentre tais tratamentos inclui-se a solubilização, a deformação plástica (a frio ou a quente) e o envelhecimento. Diferentes fenômenos termicamente ativados, incluindo recuperação, recristalização (dinâmica e estática) e crescimento de grão (normal e anormal), são decorrentes destes tipos de processamentos nessa classe de ligas. Por isso, as propriedades finais destes materiais são criticamente dependentes do histórico termo-mecânico incluindo os tipos de tratamentos e suas combinações, taxas de aquecimento/resfriamento empregadas pós-solubilização e sua composição química [1].

Por exemplo, é possível precipitar a fase α a partir da fase β nas ligas do tipo β -metaestáveis a temperaturas mais baixas quando comparada às ligas do tipo bimodal ($\alpha + \beta$). Neste caso, a cinética de precipitação da fase α é demasiada lenta prevalecendo a fase β , mais dúctil, o que permite o fácil forjamento e consequente endurecimento por precipitação. Em suma, os tratamentos térmicos são mais simplificados e efetivos [5], [51]. A precipitação da fase α durante tratamento isotérmico de envelhecimento ou aquecimento lento dentro do campo de fase $\alpha + \beta$ é a maneira mais efetiva de se aumentar a resistência mecânica das ligas do tipo β -metaestáveis. Sítios favoráveis à nucleação da fase α , tais como fases metaestáveis ω e α'' , interfaces do tipo ω/β [17], partículas intermetálicas e defeitos como discordâncias [25,52], além de locais favoráveis à difusão de soluto como discordâncias, contornos de grão e vacâncias, favorecem o desenvolvimento dessa fase com morfologias aptas a suportarem tensões de escoamento de até 1250 MPa [6]. Isso é possível graças ao equilíbrio entre difusão e nucleação; a difusão atômica ocorre a longo alcance, porém, de forma lenta devido à restrição imposta pelos átomos substitucionais β -estabilizadores, tais como Mo, V e Zr, o que restringe o crescimento dos precipitados da fase α . Simultaneamente, a taxa de precipitação dessa fase é facilitada devido a grande quantidade de sítios favoráveis à sua nucleação. A taxa alta de nucleação e a baixa de crescimento levam a um grande número de pequenas partículas de α distribuídas na matriz da fase β . Consequentemente, cria-se um grande número de contornos entre fases α/β que atuam como barreiras ao movimento das discordâncias [2,3,6].

Aspectos envolvendo tamanho, forma, morfologia e distribuição ao longo da matriz das fases precipitadas regulam, portanto, o comportamento mecânico dessa classe de materiais. Esse comportamento microestrutural é mais efetivo quando o material é solubilizado dentro do

campo de fase β seguido pelo tratamento de envelhecimento no campo $\alpha + \beta$, uma vez que uma estrutura totalmente transformada, estável e endurecida pela precipitação se desenvolve [8]. O endurecimento por precipitação é empregado em inúmeras ligas metálicas e amplamente na classe de ligas β -metaestáveis, compreendendo o principal meio de melhoria das propriedades mecânicas [3]. Contudo, a precipitação de α em camadas contínuas ao longo do contorno de grão de β pode ser deletéria às propriedades mecânicas destas ligas devido ao aparecimento das zonas livres de precipitação, ou PFZ (do inglês *precipitation free zones*). Tais zonas possuem locais ausentes da precipitação de α adjacentes a elas, configurando um elo de menor resistência mecânica entre α e β . Consequentemente o tratamento térmico adequado destas ligas atua como uma maneira de se evitar esse fenômeno por meio do crescimento controlado de α [1]. Por isso, a correta compreensão dos fundamentos responsáveis pela maneira como as transformações de fase podem ocorrer é o caminho mais inteligente para otimizar processos industriais e desenvolver produtos avançados [20,24].

A primeira etapa do tratamento de solubilização acima da temperatura β -transus é realizada para se ter um melhor controle do tamanho de grão inicial de β e, diretamente, sobre a precipitação de α , além de permitir melhor distribuição de soluto através da matriz [8]. Quando solubilizada e resfriada, dependendo da constituição química da liga e da taxa de resfriamento, três fases metaestáveis são passíveis de precipitação: ω , β' e α'' [7,14,53] - as duas primeiras, além de possuírem um vasto campo de ocorrência, também podem aparecer em conjunto. Adiante tem-se uma visão geral delas.

i) *A fase ω* : refere-se à uma estrutura atômica hexagonal encontrada em metais de transição de estrutura cúbica de corpo centrado [47]. Quando desenvolvida a partir da fase β por meio de mecanismos difusionais a fase ω é denominada ω -isotérmico, enquanto o ω -atérmico é obtido por meios adifusionais. O ω -atérmico, como mostra a Figura 10, é resultado de uma transformação displasiva que ocorre devido ao colapso do plano $(111)\beta$ na direção $\langle 111 \rangle\beta$ seguindo a relação de orientação proposta por Burgers: $[11-20]_{\omega} \parallel [110]_{\beta}$ e $(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$ [54]. Como pode ser observado na Figura 10.a, o colapso dos planos B e C da estrutura cúbica evolui para a simetria trigonal na etapa intermediária da transformação e, ao final dessa, resulta em uma estrutura hexagonal composta pelos planos A (conservado de β) e B', esse último resultante de B + C. Aqui, prevalece uma dependência entre os parâmetros de rede destas fases do tipo $a_{\omega} = \sqrt{2} \cdot a_{\beta}$ e $c_{\omega} = (\sqrt{3}/2 \cdot a_{\beta})$ [16], [47]. Na Figura 10.b é representada a estrutura inicial cúbica de corpo centrado de β e a resultante hexagonal da transformação de ω .

Figura 10. a) Representação esquemática da transformação ($\beta \rightarrow \omega$) mostrando os planos $\{222\}_\beta$ da rede cúbica de corpo centrado (adaptado de [1]), e b) representação das células cúbica de corpo centrado (β) e hexagonal (ω) (adaptado de [46]).

Morfologicamente, ω -atérico apresenta precipitados de natureza elipsoidal alinhadas ao longo de $\langle 111 \rangle_\beta$ e tamanho médio entre 2-10 nm [53]. Quando a fase ω atérico é aquecida a ativação térmica permite a partição dos elementos do soluto, empobrecendo ainda mais essa fase de elementos β -estabilizadores, o que promove a transformação do tipo ω -atérico $\rightarrow \omega$ -isotérico. Neste caso, o mecanismo responsável por esta transformação de fase caracteriza-se pela ocorrência do colapso completo dos planos $(111)_\beta$, levando à formação do plano $(0002)_\omega$, característico de ω -isotérico [5]. Essa fase pode assumir também o formato elipsoidal, porém, quando há deformação associada a transformação, o formato cuboidal também pode ser encontrado. Seu tamanho médio está na faixa de 10-20 nm, facilmente encontrado ao longo da direção $\langle 100 \rangle_\beta$ [53]. É importante mencionar que a fase ω e as interfaces ω/β são sítios preferenciais de precipitação do tipo intragranular e intergranular, respectivamente, da fase α [26]. A coerência da interface ω/β favorece a precipitação de α , pois essa coerência diminui, consideravelmente, a energia necessária para a nucleação de α [55]. Ainda, quando o aporte térmico favorece a difusão de elementos α -estabilizadores (Al, na liga Ti-55531) de ω para as fases vizinhas, dá-se origem à locais preferenciais de nucleação heterogênea de α , fato recentemente observado por meio de tomografia de sonda atômica (do inglês *Atom Probe Tomography*, ou ATP) por Banerjee e seus colaboradores [56]. Dessa maneira, α cresce a partir da interface ω/β em placas finas que, por sua vez, evoluem em quantidade às custas da decomposição ω e β [17].

Prima *et al.* [57], baseado em observações de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, ou HRTEM) da

liga Ti-7Mo-4.5Fe-1.4Al - ou Ti-LCB, do inglês *Low Cost Beta*, liga β de baixo custo por conter elementos comuns como Fe e Mo – temperada e aquecida a 5 °C/min até 400 °C, propôs um modelo do provável mecanismo de nucleação heterogênea de α a partir de ω , ilustrado Figura 11. O princípio fundamental deste modelo baseou-se na estrita relação de orientação cristalográfica encontrada na interface entre ambas as fases, levando a uma interface planar coerente e de baixa energia superficial, energeticamente favorável ao crescimento de α .

De acordo com a Figura 11, em (a) ω surge como resultado da transformação displaciva em β . Segue-se um regime termicamente ativado em (b), onde α cresce atrelado ao consumo de ω – esse fenômeno é propício à morfologia de placas, como demonstrada no estudo. Em (c) o consumo de ω se dá por completo e o crescimento de α é governado pela mobilidade de sua interface com β . Por fim, em (d) o grau de coerência determinará a velocidade do crescimento de α através de β : como a interface incoerente é a de maior mobilidade e se localiza na direção do comprimento de α , essa será a direção preferencial de avanço. Assim, a distribuição de ω servirá como guia para o crescimento de α através da matriz. Nesse mesmo estudo é possível encontrar a orientação de Burgers entre ω -isotérmico e α :

$$[0001]_{\omega} \parallel [10\text{-}10]_{\alpha} \text{ e } (2\text{-}1\text{-}10)_{\omega} \parallel (0002)_{\alpha}.$$

Figura 11. Modelo de mecanismo de nucleação e crescimento da fase α , onde a) ω age como sítio heterogêneo de nucleação, b) α cresce a partir do consumo de ω , c) ω desaparece e d) α cresce a partir de β (adaptado de [57]).

Há uma competição entre os mecanismos de precipitação de α dada pela transformação reversa de β ($\beta \rightarrow \alpha$) ou do tipo $\omega + \beta \rightarrow \alpha$. A Figura 12 ilustra o diagrama de tempo, temperatura e transformação (TTT) da cinética de precipitação da fase α em função da taxa de aquecimento em ligas da classe β .

Figura 12. Diagrama temperatura, tempo, transformação de fase da ligas da classe β (adaptado de [8]).

Neste diagrama, V_{cr} é a taxa de aquecimento crítica que separa os dois mecanismos supracitados. Partindo de uma estrutura composta de β e ω atômico, dadas as taxas de aquecimento em ordem crescente, $V_1 < V_2 < V_3$, e uma mesma temperatura de envelhecimento aos três casos, T_e , pode-se definir o mecanismo responsável pela formação da fase α em função da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de envelhecimento, conforme descrito a seguir [8]: (V1) - quando $V \ll V_{cr}$: toda a transformação ocorrerá ao longo do aquecimento e uma microestrutura em condição mais próxima ao equilíbrio será observada no início do envelhecimento, levando a precipitação fina e dispersa de α ; (V2) - quando $V < V_{cr}$: a precipitação de ω isotérmico ainda proverá locais para que α precipite de maneira dispersa e homogênea durante o envelhecimento; (V3) - quando $V > V_{cr}$: a precipitação de ω isotérmico é suprimida e o desenvolvimento de sítios de nucleação diminui. Em vias gerais, têm-se que as propriedades mecânicas tendem a ser aprimoradas a medida que a taxa de aquecimento diminui (de V2 para V1), visto que o número de sítios favoráveis a nucleação heterogênea de α a partir de ω isotérmico aumenta consideravelmente e, dessa maneira, α se encontra mais finamente disperso. Contudo, no caso de V3 a precipitação ocorre de maneira direta por meio da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ durante o tratamento isotérmico, o que ocasiona a formação de plateletes grosseiros de α , esses, deletérios às propriedades mecânicas da liga.

Uma vez que o estado inicial do tratamento isotérmico depende exclusivamente da microestrutura a inicial a temperatura ambiente e de como ela se modifica ao longo do aquecimento até o envelhecimento, a análise anterior mostra como a taxa de aquecimento interfere na sequência de transformação durante o tratamento térmico [8,10,51].

ii) *A fase β'* : refere-se à fase resultante da decomposição espinodal de β , ocorrendo quando a temperatura final de resfriamento se localiza dentro de uma região do diagrama de fase que

possui *gap* de solubilidade [47]. Esse tipo de transformação é dita de segunda ordem por envolver a “decomposição” da fase mãe (*parent phase*) em duas outras fases com diferentes concentrações de soluto e estruturas cristalinas diferentes ou não. Nesta região, a solução sólida homogênea referente à fase β se separa em duas soluções do tipo β e β' , que possuem maior e menor quantidades de soluto dissolvidos em solução sólida, respectivamente, interfaces coerentes e diferentes parâmetros de rede devido a quantidade de soluto. Dessa maneira, há uma flutuação na composição química – ou modulação composicional – ao longo da matriz que pode ser modulada por um comprimento de onda, este, proporcional ao espaçamento interatômico entre as fases β e β' [26].

Isso pôde ser observado em um estudo realizado recentemente por Afonso *et al.* [58] empregando a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNTZ). O material foi homogeneizada a 1000 °C, temperado em água e envelhecido em diferentes temperaturas (de 200 a 700 °C em intervalos de 100 °C) por 4 horas. No trabalho observou-se mediante microscopia de transmissão de alta resolução, ou HRTEM, a clara separação entre β e β' na matriz assim como seu padrão de difração de elétrons, gerado por Transformada de Fourier, mostrando os *spots* distintos, porém quase sobrepostos, correspondentes a ambas as fases. Por HEXRD também foi possível constatar a separação clara entre os picos no padrão de difração, indicando claramente a decomposição espinodal. Se determinou a estrutura cristalina de β' , que foi dada como sendo tetragonal de corpo centrado com parâmetros de rede ligeiramente diferentes da cúbica de corpo centrado β ($a_{\beta'} = 3.3 \text{ \AA}$ e $c_{\beta'} = 3.0 \text{ \AA} \times a_{\beta} = 3.3 \text{ \AA}$). A composição química de ambas as fases foi determinada pela análise da espectroscopia de raio-x por dispersão em energia (do inglês Energy-dispersive X-ray analysis, ou EDX), sendo β ligeiramente mais rica em Ti e Nb ao passo que β' o era em Ta e Zr.

Recentemente foi sugerido que a decomposição espinodal de β pode contribuir para a formação da fase ω -atérico [17,19,59,60], além de prover locais mais propícios a difusão como emaranhados de discordâncias e pontos de tensão na rede [38], acabando por facilitar a formação da fase α durante posterior envelhecimento ou aquecimento controlado [55,61]. A deformação elástica causada pela interface coerente entre β e β' fornece a tensão necessária para que haja o colapso dos planos requeridos à formação de ω -atérico. Como a modulação composicional ocorre ao longo da direção $\langle 111 \rangle_{\beta}$, a mesma que sofre colapso necessário a formação de ω -atérico (vide Figura 10), essa deformação acaba por produzir a estrutura hexagonal “ideal” de ω .

Por fim, a transformação (ω -atérico $\rightarrow$ ω -isotérico) é favorável durante o aquecimento controlado (a baixas taxas) ou tratamento isotérico (quando este for realizado

abaixo da temperatura *solvus* de ω) e, graças aos arranjos de discordâncias presentes na interface β/β' , é facilitada. Esses arranjos são necessários para que haja uma diminuição da energia elástica de deformação da rede causada pela coerência interfacial [38], porém, ao mesmo tempo fornecem sítios favoráveis a difusão devido à distorção da rede, o que acaba por auxiliar a transformação entre os dois tipos de ω .

iii) *A fase α''* : trata-se de uma fase de estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, o que representa um estado intermediário entre as fases α (hexagonal compacta) e β (cúbica de corpo centrado) [46]. Forma-se em ligas de titânio do tipo ricas em β que contém elementos de liga β -estabilizadores isomórficos e eutetóides. São três os mecanismos de formação desta fase: (1) durante o resfriamento a partir do campo β , cuja ilustração das células de origem de β e da transformada α'' se encontram na Figura 13.a e b, respectivamente. No caso de resfriamento a partir de β , a taxa crítica é regida pela temperatura de início de transformação martensítica, M_s , que por sua vez depende da concentração de elementos de liga β -estabilizadores contidos na liga, como visto na Figura 8.

Figura 13. Ilustração esquemática mostrando a) a combinação de quatro células unitárias cúbicas de corpo centrado, onde os átomos envolvidos na transformação martensítica são representados pelos círculos preenchidos, b) a célula unitária de α'' formada a partir de β , cujos parâmetros de rede são a' , b' e c' , c) a projeção [001] de α'' onde os átomos maiores e menores correspondem às posições $1/4$ e $3/4$ de b' , respectivamente, e d) os átomos localizados em (c) deslocados na direção y/b' (adaptado de [62,63]).

Assim, à medida que se aumenta a quantidade desses elementos tem-se a diminuição de M_s , o que leva ao aumento da taxa crítica de resfriamento e torna a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ mais difícil de ocorrer. Em outras palavras, a incorporação de elementos β -estabilizadores pode levar a uma diminuição tão drástica de M_s que os valores da taxa crítica de resfriamento acabam se tornando inviáveis, o que inviabiliza a transformação [62]; (2) durante a deformação plástica de ligas β -

metaestáveis a temperatura ambiente, o que propicia o aparecimento do efeito de memória de forma (*shape memory effect*), como o das ligas de Ni-Ti [48]; (3) durante o aquecimento controlado ou envelhecimento de liga β -metaestável contendo ω -atômico [5,7,11], fato recém-descoberto. Dentro do caso (3), tem-se: (3.a) durante o aquecimento controlado dentro de determinada faixa de temperatura (que, para ligas β -metaestáveis de $[Mo_{eq}] = 9$ a 18% pode variar de 420 a 600 °C [8,11,64]) pode ocorrer a transformação do tipo ω -atômico $\rightarrow \omega$ -isotérmico $\rightarrow \alpha''$ isotérmico que é favorecida por meio da difusão de soluto ao longo das distorções na rede cristalina [5,7,53]; e (3.b) durante o envelhecimento dentro do campo de fases $\alpha + \beta$ e no mesmo intervalo de composição/temperatura para ligas β -metaestáveis supracitado, ocorre a decomposição espinodal da fase α'' em outras duas fases, uma de maior e outra de menor concentração de soluto, desencadeando uma estrutura modulada. Por isso, conforme o tratamento isotérmico prossegue, essas duas fases resultantes da decomposição espinodal dão origem a fases estáveis α e β [$(\alpha''_{pobre} + \alpha''_{rico})_{isotérmico} \rightarrow (\alpha + \beta)$] em decorrência da depleção de soluto [7]. A partir daqui α'' será chamado de α'' isotérmico quando se formar durante o envelhecimento.

A cinética de decomposição da fase α'' a diferentes temperaturas de envelhecimento foi avaliada por Tang *et al.* [65], onde foi empregada a liga da classe $(\alpha + \beta)$ TC21 (Ti-6Al-2Sn-2Zr-3Mo-1Cr-2Nb-xSi) como base de estudos. Nesse trabalho o material foi inicialmente homogeneizado acima da temperatura β -*transus* e temperado em água, sendo posteriormente aquecido a uma taxa de 100 °C/s até as temperaturas de envelhecimento que compreenderam a faixa de 500 a 850 °C em intervalos de 50 °C, permanecendo nesta temperatura até que toda a transformação $\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$ fosse concluída. O método de estudo baseou-se principalmente na dilatometria, microscopia de transmissão e na teoria de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [38], dada pela Eq. 4, o que possibilitou se basear nos valores do expoente n (Tabela 1), e nas observações microscópicas para determinar que tipo de fenômeno metalúrgico regia a decomposição da fase martensítica a cada temperatura.

Partindo de uma estrutura quase que totalmente martensítica, constatou-se que as transformações a 500, 800 e 850 °C eram ditadas pela saturação da nucleação e crescimento tridimensional do grão controlado pela difusão, pois possuíam valores de n muito próximos (1.12 a 1.19). Porém, enquanto a transformação a 500 °C se deu da maneira $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{rico} + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$, a 800 e 850 °C houve a transformação rápida e direta da forma $\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$. Pôde-se afirmar que o caminho $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{rico} + \alpha$ estava atrelado ao crescimento de α , nucleado nos defeitos de falha de empilhamento de α'' de maneira difusionalmente lenta, controlando a

transformação e exigindo um tempo maior de envelhecimento para que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. Não obstante, no intervalo compreendido entre 550 e 750 °C, encontrou-se dois valores diferentes para os expoentes de Avrami, indicando que em um primeiro momento ($n = 1.5 - 2.16$) a transformação era governada pela saturação da nucleação, posteriormente mudando para o mecanismo onde o crescimento dos precipitados era controlado por difusão ($n = 0.74 - 0.89$). O caminho proposto para a decomposição nesse intervalo foi $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{\text{rico}} + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$ e $\alpha'' \rightarrow \alpha' + \beta_{\text{rico}} \rightarrow \alpha + \beta$ – onde β_{rico} representa a fase β saturada de soluto –, variando gradualmente do primeiro para o segundo a medida que a temperatura aumentava. Além disso, α e β co-nucleavam a partir de α'' crescendo de maneira acelerada graças a difusão (o que também pôde ser aplicado a 800 e 850 °C). Assim, as diferentes temperaturas de envelhecimento resultavam em diferentes mecanismos de transformação, elucidando de maneira clara a razão pela qual a taxa de transformação aumenta a medida que a temperatura de envelhecimento é acrescida.

É possível associar os parâmetros de rede de α'' aos de α com a transformação de fase impressa pela difusão ao longo do período de envelhecimento. Dessa maneira, partindo do fato que a estrutura hexagonal compacta de α é obtida quando a ortorrombicidade é próxima de 1, ou $\frac{b_{\alpha''}}{c_{\alpha''}\sqrt{3}} \approx 1$, a evolução gradual dos parâmetros de α'' para os de α (ou seja, $b_{\alpha''} \rightarrow a_{\alpha}\sqrt{3}$, $c_{\alpha''} \rightarrow c_{\alpha}$ e $a_{\alpha''} \rightarrow a_{\alpha}$) revela a transformação progressiva de α'' isotérmico em α [5,11], além de indicar mudanças na composição química de ambas as fases devido a partição de soluto [7,23,66,67]. Isso foi verificado em dois estudos recentes apresentados por Barriobero-Vila *et al.* [5,11], onde as ligas Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr e Ti-10V-2Fe-3Al foram homogeneizadas acima de β -transus, temperadas em água e aquecidas a taxas menores que 20 °C/min até o campo β . Notou-se que: (1) a medida que α precipita a partir de α'' isotérmico inicialmente os valores de $b_{\alpha''}$ tendem aos de $a_{\alpha}\sqrt{3}$ e (2) até o fim da transformação α'' isotérmico $\rightarrow \alpha$ – decomposição de α'' isotérmico – a coincidência se estende para os outros parâmetros, i.e., $c_{\alpha''}$ e $a_{\alpha''}$ se equiparam a c_{α} e a_{α} , respectivamente, o que acaba por indicar também a estabilização de α .

Com relação aos parâmetros de rede da fase matensítica, Kim *et al.* [63] conduziu um estudo com ligas binárias de Ti-Nb onde foi avaliado o efeito da adição de Nb nas propriedades superelásticas e, conseqüentemente, na estrutura cristalina do material, exibido na Figura 13.b. Nesse trabalho ligas de Ti-(15 – 35%)Nb at.% foram homogeneizadas em β e temperadas em água a fim de propiciar a transformação martensítica. Foi constatado que o aumento na concentração de Nb elevou os valores de $a_{\alpha''}$, ao passo que os de $b_{\alpha''}$ e $c_{\alpha''}$ foram diminuídos,

ainda que $c_{\alpha''}$ em menor intensidade. Ou seja, as transformações, tanto de decomposição como de precipitação, podem ser evidenciadas pela variação dos parâmetros de rede.

Outra variável importante a ser acompanhada ao longo da transformação da fase α'' diz respeito ao movimento atômico ao longo do eixo y da célula unitária. Isso é demonstrado nas Figuras 13.c e d, onde é possível observar a projeção do plano $(001)\alpha''$. Em c observa-se os átomos das posições 4(c) a $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do eixo y , eixo este paralelo a $b_{\alpha''}$ onde ocorre o movimento desses átomos. Quando se dá o movimento atômico projetado na Figura 13.d, este estimulado pela introdução ou depleção de átomo substitucional na célula unitária, há a relaxação das posições 4(c) que pode ser avaliada pelo refinamento Rietveld, já que y em termos de posição de Wyckoff é um parâmetro refinável. Em outras palavras, a mudança estrutural em termos da introdução de soluto na célula de α'' pode ser avaliada pelo refinamento Rietveld, o que permite determinar se a fase se encontra em formação ou decomposição. Deve-se ressaltar que a simetria de grupo espacial de α'' , $Cmcm$, não pode ser quebrada durante esse movimento, portanto, o diâmetro atômico do elemento substitucional inserido na célula é o fator limitante para essa variação ao longo de y [62]. Para células hexagonais o valor de y é de 0.1666 (ou $\sqrt{3}$), ao passo que nas ortorrômbicas esse valor parte de 0.166 e aumenta conforme os átomos de soluto se hospedam na célula., como observado no estudo de Banumathy *et al.* [62].

Essa fase possui coerência com a matriz de β de acordo com a seguinte relação de orientação cristalográfica [48]: $(11-2)_{\beta} // (020)_{\alpha''}$ e $[1-10]_{\beta} // [001]_{\alpha''}$. Cabe aqui ressaltar que essa orientação pode variar em poucos graus de acordo com a concentração de elementos de liga, como demonstrado por Kim *et al.* [68] e Banumathy *et al.* [62].

A coexistência de α'' isotérmico com α e ω durante tratamentos isotérmicos é possível. Além disso, a precipitação da fase ortorrômbica também pode ser diretamente influenciada por ω quando a temperatura de tratamento isotérmico é propícia à formação de ω isotérmico [17,18,22]. Nesse caso, após períodos curtos de tratamento, a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ isotérmico é acelerada, indicando que a interface ω/β também pode servir como um potente sítio de nucleação para α'' . Porém, a medida que se aumenta a temperatura de envelhecimento e se suprime a precipitação de ω isotérmico, $\beta \rightarrow \alpha''$ isotérmico é acelerada em maior magnitude, o que leva α'' isotérmico a precipitar pouco antes de α Widmanstätten. Nesse caso, de acordo com Ohmori *et al.* [17], provavelmente um fenômeno anterior à transformação martensítica (como o abrandamento das ligações da rede) privilegia a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ isotérmico em detrimento de $\beta \rightarrow \omega$ isotérmico. Por outro lado, há desaceleração ou supressão da precipitação de α'' isotérmico quando a precipitação de ω isotérmico é progressiva. Esse fato, de acordo com

outro trabalho de Ohmori *et al.* [18], pode ser esclarecido levando-se em consideração a mudança estrutural ω isotérmico $\rightarrow \alpha''$ isotérmico e $\beta \rightarrow \alpha''$ isotérmico, como pode ser acompanhado pela Figura 14: a primeira apresenta maior dificuldade de ocorrência, já que necessita de uma mudança estrutural inversa do tipo $\omega \rightarrow \beta$, Figura 14.a a b, antes que ocorra $\beta \rightarrow \alpha''$ isotérmico, Figura 14.b a c, o que exige o deslocamento atômico a cada dois planos (0001) ω e envolve a deformação homogênea da rede e cisalhamento, respectivamente.

Observa-se então, mediante as informações relatadas nesse tópico, que a condição inicial do material e a taxa de aquecimento até o patamar de tratamento térmico ditam como ω e α'' irão interferir na precipitação um do outro, além de como a decomposição de α'' se dará

Figura 14. a) Célula unitária da fase ω , b) célula unitária de β e c) célula unitária de β contendo α'' isotérmico em cinza, onde a'' , b'' e c'' correspondem aos parâmetros de rede dessa fase.

Fonte: próprio autor.

3.2.1.1.1. A liga de titânio β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr

A liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr (Ti-55531) é similar à liga Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr (Ti-5553) e também baseada na russa VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr). A Ti-55531 foi desenvolvida recentemente e é classificada como uma liga β de alta resistência, podendo atingir tensões de escoamento na casa de 1250 MPa mesmo mantendo suficientemente ductilidade e tenacidade para aplicações estruturais [4,56]. Com relação ao papel dos elementos de liga, a composição de 5%Al estabiliza a fase α , ao passo que a ampliação do campo de estabilidade da fase β é dada pela contribuição dos elementos Mo, V e Cr nos teores de 5%, 5% e 3%, respectivamente. O diferencial dessa liga com relação à Ti-5553, a adição de 1% Zr, acaba por influenciar em alguns aspectos importantes. Postulava-se que o Zr, como elemento isomorfo, a princípio não teria influência na microestrutura e nas propriedades das ligas de titânio. Porém, ao longo dos últimos anos vem se provando que seu emprego leva à diminuição do módulo de elasticidade dessas ligas [69], à melhoria da resistência mecânica [70,71], da termo-estabilidade e da resistência a corrosão [72], bem como da performance dos elementos soldados. O Zr é

ainda um dos principais elementos de liga responsáveis pelo endurecimento por solução sólida, alterando os parâmetros de rede da fase β . Também diminui a temperatura β -transus (803°C, inferior à da liga Ti-5553 em ~ 42 °C [73]), o que influencia diretamente na cinética de transformação $\beta \rightarrow \alpha$ [26].

Lu *et al.* [74] propôs que o Zr pode ser o responsável direto pela diminuição da fração volumétrica da fase ω em ligas β -metaestáveis, o que leva, consequentemente, a estabilização da fase β e ao aumento da ductilidade do material. Dessa maneira, se comparada a Ti-5553, a Ti-55531 tem-se um ganho da formabilidade quando sob processamento termo-mecânico sem que haja a queda na resistência mecânica. Porém, deve-se ressaltar que todas essas características são intrinsecamente dependentes da microestrutura, mais especificamente da precipitação de α e seu tamanho, morfologia, fração volumétrica e distribuição ao longo da matriz de β [21]. Por isso, visando o endurecimento por precipitação emprega-se amplamente o envelhecimento nas ligas pertencentes a classe β -metaestável. Sendo a precipitação de α termicamente ativada, pode-se inferir que a nucleação e o crescimento do precipitado são respostas diretas do tratamento térmico, pois ele dita a cinética de partição dos elementos de liga na matriz [24]. É possível regular o balanço das propriedades mecânicas pelo ajuste das variáveis do tratamento térmico, *i.e.*, temperatura, tempo e taxas tanto de resfriamento pós-solubilização em β quanto do aquecimento até a temperatura de envelhecimento [52,56]. Portanto, o entendimento da evolução microestrutural é a chave para se chegar a valores satisfatórios das propriedades mecânicas.

Dentre os trabalhos relevantes que empregam essa liga como base de estudos, pode-se citar o de Warchomicka *et al.* [75] no qual foi abordado o comportamento do material quando este era submetido a trabalho a quente, determinando-se assim os mecanismos ativos de deformação e restauração. Outro estudo de suma importância para o presente trabalho foi realizado por Barriobero-Vila *et al.* [5], no qual a condição inicial também foi a temperada a partir do campo β , e investigação da cinética de transformação de fase na Ti-55531 ao longo do aquecimento (este, a diferentes taxas) revelou as sequências e mecanismos de precipitação de diversas fases, sendo estas estáveis ou metaestáveis.

Devido às melhorias que a Ti-55531 vem apresentando, assim como sua resposta ao trabalho termomecânico, sua menor sensibilidade à flutuações térmicas e composicionais, bem como sua janela de processamento mais ampla – se comparada às da Ti-5553 e da amplamente empregada na indústria aeroespacial Ti-10V-2Fe-3Al (ou Ti-10-2-3) –, essa liga vem ganhando espaço na indústria como um importante material estrutural. Pode-se citar como aplicação exitosa o trem de pouso do Boeing-787 [46]. No entanto, um estudo mais aprofundado

com relação ao processamento, a cinética de transformação de fase e ao comportamento mecânico ainda são necessárias, visto que seu desenvolvimento é demasiado recente.

3.2.2. Difração de raio-x de alta energia (HEXRD) e seu emprego no estudo dos materiais policristalinos

Técnicas de difração de raio-x são especialmente utilizadas para obter informações sobre a estrutura de materiais cristalinos. Enquanto a técnica laboratorial sofre com limitações relacionadas à restrição da seleção do comprimento de onda e demora na coleta dos dados, a baseada em luz síncrotron possibilita um brilho muito maior. Os raio-x produzidos nas linhas síncrotron são até 10^8 vezes mais intensos que aqueles oriundos de um equipamento de raio-x convencional. O brilho e a perfeita monocromaticidade do feixe de raio-x também tornam melhores as resoluções temporal e angular dos dados a serem obtidos na linha de luz (do inglês *beamline*, local onde os experimentos são realizados) [76].

São várias as vantagens de se empregar a luz síncrotron no estudo *in-situ* (em tempo real) dos materiais, dentre as quais merecem destaque: (a) equipamentos avançados tais como a Gleeble® [29], dilatômetros de deformação e DSC's, entre outros, podem ser acoplados a *beamline*, permitindo testes dinâmicos de processamento termo-mecânico e inúmeras configurações de ciclos térmicos, esses acompanhados ou não de trabalho mecânico; (b) a alta taxa de leitura e aquisição de dados durante o experimento, como no presente trabalho, em que um anel de Debye-Scherrer foi coletado a cada dois segundos (vide Tabela 2); (c) a penetração do feixe no volume de materiais metálicos através do uso de elevadas energias de até 300 keV [76], que permite, dentre inúmeras possibilidades, uma boa contagem estatística de grãos [27] e a exclusão de efeitos puramente de superfície, além de revelar transições de fase e de ordem/desordem com excelente acuracidade e resolução [77–79]; (d) os feixes podem ser bem focalizados com dimensões entre 1 e 100 μm , que é comparável ao tamanho de grão em metais de engenharia dando a oportunidade de se obter informações de um único grão [80]; e (e) feixe colimado e com elevada monocromaticidade, que contribui para uma melhor resolução dos picos de difração de raio-x, além de produzir difractogramas com ruído desprezível [28].

Alguns trabalhos merecem destaque pela relevância e pioneirismo do uso de luz síncrotron na caracterização ligas metálicas em termos de processamento mecânico, termo-mecânico e transformação de fase, como os de Reimers *et al.* [76], Liss e colaboradores [28–30,77,78,81], Malinov e colaboradores [24,82], Aeby-Gautier e colaboradores [7,23,27], Requena e colaboradores [5,11,66,75] e Jones *et al.* [6] e Pinto e colaboradores [83–85] .

Baseando-se neles pôde-se entender melhor como os resultados obtidos na *beamline* indicam mudanças de comportamento no material ao longo do tratamento.

Como mostrado na Figura 15, o modo de difração adotado é o de transmissão quando se dispõe de energias suficientemente altas. Nesse caso o feixe impinge a amostra policristalina transpassando-a, revelando em um detector 2D (câmera CCD) posicionado à sua frente os anéis de Debye-Scherrer correspondentes a microestrutura.

Figura 15. Imagem representativa do aparato experimental na *beamline*, onde o feixe de luz síncrotron impinge a amostra policristalina difratando e gerando os anéis de Debye-Scherrer que são gravados em um detector 2D [29], γ é o ângulo azimutal de difração e 2θ o ângulo de difração.

Esses anéis são o resultado da difração dos inúmeros grãos contidos no material. Porém, como nem todos os grãos refletem em uma mesma direção devido à suas diferentes orientações no sistema de coordenadas da amostra – mas dentro de um mesmo ângulo dado pela Lei de Bragg –, as reflexões formam cones concêntricos que incidem no detector resultando em um anel correspondente à cada família de planos cristalinos $\{hkl\}$ difratantes de cada uma das fases presentes no material. A distribuição radial das reflexões ocorre de acordo com o espaço recíproco: os planos de maior espaçamento interatômico se localizam perto do feixe de incidência e, à medida que esse espaçamento diminui, as reflexões correspondentes vão se localizando mais afastadas do feixe incidente transmitido. Dessa maneira formam-se cones concêntricos de uma ou mais fases presentes na amostra, dando origem a outros anéis, como mostrado na Figura 15 [49].

As informações contidas nesses anéis advindas da distribuição de intensidade difratada ao longo deles podem dizer muito a respeito das características da microestrutura e de mudanças resultantes de fenômenos físicos como a recristalização, orientação cristalográfica preferencial e, como no presente trabalho, as transformações de fase. A largura deles e a distribuição radial de intensidade neles contida estão intimamente ligadas ao tamanho de grão e seu formato com respeito ao tamanho do feixe incidente e o volume que esse ilumina no material [77,78]. A

ilustração disto está na Figura 16, resultante do trabalho realizado por Liss *et al.* [77], onde se avaliou a evolução das fases contidas na liga intermetálica Ti-45Al-7.5Nb (at.%) durante o aquecimento controlado partindo da temperatura ambiente. Nesse trabalho a condição inicial da amostra foi de homogeneização a 1320 °C (onde $T_{\text{eutetóide}} = 1160$ °C e $T_{\alpha} = 1292$ °C) por 5 minutos e subsequente têmpera em óleo, a fim de se causar uma transformação massiva que resultou numa microestrutura composta de 90% de α_2 -Ti₃Al e 10% de γ -TiAl. Todos os anéis adiante foram obtidos em modo transmissão na *beamline* ID-15A/B no ESRF, França.

Figura 16. Padrões de difração da liga Ti-45Al-7.5Nb obtidos a: a) 675 °C, b) 850 °C e c) 1250 °C mostrando os anéis de Debye-Scherrer (adaptado de [77]).

Com base nas imagens pode-se notar que em (a) 675 °C, flechas vermelhas indicando *spots* grandes localizados sobre determinados anéis correspondentes à uma granulometria grosseira da fase ordenada α_2 ; (b) 850 °C, a transformação progride e estrias difusivas (indicadas pelas flechas pretas) surgem entre os os anéis de α_2 , um indicativo da contínua distribuição dos parâmetros de rede e do estado intermediário existente, além da coerência entre fase em precipitação e matriz. Ao passo que o tratamento evolui, essas estrias cruzam os anéis correspondentes a γ e os novos parâmetros de rede dessa fase crescem gradual e coerentemente na matriz a medida que tal fase precipita, atestando a relação de orientação cristalográfica entre as fases nessa região de transformação. Assim, à medida que estrias cessam, *spots* isolados surgem correspondentes à fase γ precipitada, esta, com interface coerente e tamanho grosseiro; (c) 1250°C, ao final do aquecimento a temperatura está acima de T_{eu} e 42 °C abaixo de T_{α} , ou seja, a transformação $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha$ se encontra em curso. Nesse ponto, a fase α começa a precipitar a partir de um sistema inicialmente instável, do qual ela tira vantagem das distorções e das

tensões ali presentes. Sua evolução, como mostrado pelas flechas azuis, forma anéis contínuos compostos por numerosos *spots* advindos desses grãos recém-formados e ainda pequenos; quando a temperatura estiver acima de T_α restarão apenas *spots* correspondentes a α , já que toda a dissolução das fases ordenadas $\alpha_2 + \gamma$ ocorreu. Portanto, a transformação de desordenamento $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha$ pôde ser avaliada mediante a análise dos anéis, como será abordado no presente trabalho. Para uma discussão mais detalhada a cerca dos mecanismos reguladores da transformação acima o leitor deve consultar algumas publicações do grupo [28,29,77,78].

Para efeito de Refinamento Rietveld e análise microestrutural os anéis de Debye-Scherrer devem ser integrados ao longo do ângulo azimutal γ de forma integral ou em setores azimutais, a fim de gerar os padrões de difração correspondentes a ele, como mostrado na Figura 17 em azul. Os anéis presente nela são resultantes da difração da liga Zircaloy-4, material largamente empregado na indústria nuclear, e foi coletado durante seu tratamento termomecânico em uma *beamline* [29]. Nele é possível observar *spots* grandes e um anel contínuo, esse correspondente a fase com grãos menores ou mesmo com uma melhor distribuição no tamanho de grão. Nota-se no difractograma resultante da integração completa ao longo de γ que a intensidade relativa entre os picos está melhor relacionada à distribuição da intensidade observada quando as mesmas fases têm tamanho de grão refinado e orientação randômica de grãos, como no caso clássico de difração de pó.

Por fim, a utilização da luz síncrotron para a caracterização de materiais vem ganhando notabilidade nas duas últimas décadas, onde instalações de última geração vêm sendo implantadas ao passo que as já existentes vêm sendo aprimoradas. Isto visa o ganho na energia do feixe, instalação de instrumentos de coleta de dados mais modernos e novas técnicas, que levam a análises inovadoras sob o ponto de vista fenomenológico. A título de informação, existem por volta de 50 laboratórios síncrotrons em atividade no mundo. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP, possui a única fonte de luz síncrotron na América Latina. Outros principais centros estão localizados, por exemplo, na Alemanha, França, Itália e Canadá.

Figura 17. Anel de Debye-Scherrer da liga de zircônio Zircaloy-4 sob pré-regime de deformação termomecânica a 1030 K, onde γ é o ângulo azimutal, q o vetor indicativo do espaço recíproco, e destacado em azul o espectro resultante da integração ao longo de γ (adaptado de [29]).

3.2.2.1. O uso da difração de raio-x de alta energia (HEXRD) para o estudo das transformações de fase em ligas de titânio do tipo β -metaestável

Por meio da técnica de HEXRD, Aeby-Gautier *et al.* [7] observou a formação da fase α'' na liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr (Ti-5553) após solubilização acima da temperatura β -*transus* seguida de resfriamento rápido até 325 °C (temperatura de envelhecimento). Foi possível notar que houve a formação direta de α'' a partir de β , e que durante todo o tratamento isotérmico (30 min) nem a fase ω e nem a formação de α a partir de α' foram observadas. Neste caso, a pequena variação nos valores dos parâmetros de rede das fases α'' e β indicaram pouca partição de soluto durante o tratamento isotérmico de envelhecimento. Porém, ainda que baixa, estava associada ao envelhecimento da fase precipitada. De maneira similar, Ivasishin *et al.* [8] estudou a influência da taxa de aquecimento e do tamanho inicial do grão de β no envelhecimento da liga Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr (VT22), inicialmente solubilizada e temperada. Foram aplicadas taxas de aquecimento entre 0.6 e 1200 °C/min até temperaturas de envelhecimento entre 500 e 600 °C. Observou-se que para baixas taxas de aquecimento ocorreu precipitação da fase ω -isotérmico que, por sua vez, atuou como sítio de nucleação de finas partículas da fase α durante posterior envelhecimento. Também foi evidenciado que tamanhos de grão mais refinados (de cerca de 10 μ m) da fase β aceleraram a difusão dos elementos de liga e, conseqüentemente, a cinética de formação das fases – uma vez que, supostamente, maior seriam os níveis de tensão interna resultante da coerência dos precipitados e a quantidade de defeitos na rede cristalina. Dessa maneira, a melhor combinação entre propriedades mecânicas pôde ser alcançada mantendo a

liga VT22 com grãos inicialmente mais refinados posteriormente submetida ao aquecimento a baixas taxas até a temperatura de envelhecimento. Settefrati *et al.* [10] e Barriobero-Vila *et al.* [5] utilizaram as ligas Ti-5553 e Ti-55531, respectivamente, nas condições solubilizada acima de β -*transus* e temperada para avaliar a cinética de transformação de fase e formação da fase α sob diferentes taxas de aquecimento. Fazendo uso da técnica de HEXRD observaram as sequências de transformação de fase apresentadas a seguir para as ligas Ti-5553 (sequência a) e Ti-55531 (sequência b) aquecidas a 8,4 e 5 °C/min, respectivamente:

(sequência a – 8.4 °C/min)

(sequência b – 5 °C/min)

Nota-se que para a liga contendo 1% de Zr, sequência b, as cinéticas de formação das fases α e α'' e de decomposição das fases ω -atérico e ω -isotérico são aceleradas, o que pode estar relacionado à menor taxa de aquecimento empregada, já que nesse caso o processo difusivo ocorre de maneira gradual. Taxas de aquecimento intermediárias, 84 e 20 °C/min, provocaram o deslocamento superior das faixas de temperatura de transformação de fases supracitadas para ambas as ligas, Ti-5553 (sequência a) e Ti-55531 (sequência b), respectivamente, também prevenindo a formação da fase ω -isotérico, conforme apresentado a seguir:

(sequência a)

(sequência b)

Para taxas de aquecimento mais elevadas (acima de 100 °C/min) nenhuma precipitação foi evidenciada durante o aquecimento de ambas as ligas. Além disso, a formação de α diretamente a partir de β ocorreu acima de 600 e 650 °C nas ligas Ti-5553 [10] e Ti-55531 [5], respectivamente. Jones *et al.* [6] estudou a decomposição da fase β durante o envelhecimento da liga Ti-5553 inicialmente solubilizada no campo de fase β , temperada e subsequentemente aquecida a 100 °C/min até 570 °C, lá permanecendo por 30 minutos. Assim, como para os estudos apresentados anteriormente, a taxa de 100 °C/min foi suficientemente alta para prevenir a ocorrência de qualquer mudança microestrutural durante aquecimento. Ao longo dos 30 minutos de envelhecimento ω -atérico + β metaestável se transformaram diretamente em α + β a partir dos primeiros 90 segundos de tratamento. Após 15 minutos de envelhecimento a fase α precipitou com morfologia de placas de tamanho 500 nm x 25 nm que, por sua vez, tornou-

se mais espessa (cerca de 15 μm de comprimento x 0.2 μm espessura) entre 15 e 30 minutos. Esse fato corroborou o que foi exposto por Prima *et al.* [57] e foi apresentando anteriormente na Figura 11, indicando um crescimento acelerado na interface coerente (comprimento) seguido pelo aumento em menor taxa da espessura, interface coerente. Além disso, a evidência de estrias difusivas no padrão de difração de elétrons sugeriu que a fase ω -atérico ainda estivesse presente mesmo após os 15 minutos de envelhecimento. Assim, os autores citados nesse tópico convergiram para o fato de que: (a) baixas taxas de aquecimento proporcionam uma microestrutura mais refinada com a fase α homogeneamente dispersa devido a precipitação prévia da fase ω -isotérico; e (b) altas taxas favorecem a precipitação direta de α a partir de β (ou $\beta \rightarrow \alpha$) durante o envelhecimento destas ligas quando este ocorre acima da temperatura *solvus* das fases α'' e ω , resultando em α com uma microestrutura mais grosseira; as propriedades mecânicas do caso (a) são soberanas as resultantes do caso (b).

3.2.3. O método de refinamento Rietveld

Baseado nos conceitos de difração de pó, o método de Rietveld se trata de uma técnica quantitativa e qualitativa microestrutural de materiais cristalinos através da difração de raio-x ou de nêutrons. O refinamento de estrutura cristalina pelo método de Rietveld teve origem entre 1961 e 1964 através de experimentos realizados por Hugo M. Rietveld junto à *University of Western Australia*. O reconhecimento do seu trabalho (o Método Rietveld) ainda utilizando difração de nêutrons ocorreu em 1966 por meio de uma divulgação pela Seventh Congress of the IUCr em Moscou. Inicialmente utilizada para estudos de materiais monocristalinos, a aplicação desta técnica estendeu-se para materiais policristalinos multifásicos de elevada simetria. A implementação deste método utilizando difração de raio-x apenas efetivamente ocorreu em 1977, o que exigiu algumas adaptações matemáticas para ajustar o comportamento dos picos [86-88].

O método Rietveld se baseia na comparação do padrão de difração de raio-x observado (experimental) com um padrão calculado a partir dos dados de estrutura (parâmetros de rede, tipo de estrutura, ocupação de célula unitária, fatores de espalhamento atômico, entre outros) das fases (estáveis e metaestáveis) presentes na amostra. Neste caso, as informações microestruturais possíveis de serem obtidas a partir dos difractogramas incluem, por exemplo, indexação dos planos difratantes e fração volumétrica de fases cristalinas, tamanho de parâmetro de rede, tensão residual, tamanho de cristalito, microdeformação de rede e orientação preferencial (textura) [87].

Um dos fundamentos da técnica Rietveld leva em consideração a intensidade integrada das reflexões dos planos cristalinos (isto é, dos picos de difração e suas posições angulares 2θ) que, por sua vez, é proporcional ao fator estrutural de cada fase – esse fator expressa os efeitos da interferência de todos os átomos na célula unitária e modula, em efeito, a intensidade do feixe difratado [89]. Por este motivo, a intensidade difratada dos picos pode ser diretamente relacionada às posições e natureza dos átomos.

A função matemática que modela o perfil do formato do pico de difração ao longo da escala angular de 2θ depende do instrumento utilizado e das propriedades da amostra [88]. No refinamento avalia-se a distribuição da intensidade do pico para determinada família de planos (hkl) ao longo de 2θ , assim, seu alargamento é de fundamental importância. No caso do formato, a resolução angular do instrumento é o fator determinante: quando a radiação utilizada muda de nêutrons para raio-x se tem melhoria na resolução instrumental, e a função matemática que melhor descreve a forma dos picos é uma integral matemática de convolução entre uma função Gaussiana e uma Lorentziana, reportada na literatura como a função de Voigt. Essa função é dada por

$$V(x', \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x', \sigma) L(x - x', \gamma) dx' \quad (7)$$

onde $G(x, \sigma) = \exp(-x^2/2\sigma)/\sigma\sqrt{2\pi}$ e $L(x, \gamma) = \gamma/\pi(x^2 + \gamma^2)$. Nessas relações, x é posição do pico, e σ e γ são as larguras a meia altura das funções Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. No entanto, a função de *pseudo-Voigt*, constituída da combinação linear entre a componente Gaussiana e Lorentziana do pico, é a função utilizada para descrever a forma do padrão de difração nos diferentes softwares disponíveis para refinamento Rietveld, visto que a soma ponderada das funções Gaussiana e Lorentziana representa uma alternativa matemática e computacionalmente mais viável para executar os refinamentos. Essa relação é dada por

$$pV(x) = I_p[\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)] \quad (8)$$

onde $L(x) = (1 + x^2)^{-1}$, $G(x) = \exp[-(\ln 2)x^2]$ e $x = (2\theta - 2\theta_0)/\omega$. Nessas relações, 2θ representa a posição máxima do pico e 2ω a largura a meia altura (FWHM) – a qual se assume ser a mesma para as componentes Lorentziana a $L(X)$ e Gaussiana $G(x)$ da Eq. 8, η o percentual Lorentziano da função de pseudo-Voigt e I_p a amplitude [90].

O perfil de difração de raio-X pode ser simulado pela integral de convolução baseada em

$$Y_c(2\theta) = [B^*(I^*A)](2\theta) + bkg \quad (9)$$

onde o símbolo $*$ indica a convolução e *bkg* uma função polinomial representando o *background*. $B(2\theta)$ representa o alargamento dos picos (ou o *line broadening*) devido à

microestrutura do espécime, $A(2\theta)$ os componentes assimétricos e $I(2\theta)$ os efeitos simétricos do alargamento dos picos devido ao instrumento de medição. Tanto $B(2\theta)$ como $I(2\theta)$ são representados por uma função de pseudo-Voigt e $A(2\theta) = \exp[-a|2\theta_m - 2\theta_0/\cot g(2\theta_0)|]$. Os parâmetros ω e η da Eq. 8 para a função de perfil dependem do ângulo de espalhamento [90]. Tais parâmetros são gerados a partir de valores do tamanho do cristalito D e da microdeformação $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ e das amostras, as quais são parâmetros estimáveis segundo o método de refinamento Rietveld [91].

A influência do instrumento no alargamento dos picos de difração é descrita através do parâmetro largura a meia altura, ou FWHM. A função matemática que melhor descreve a contribuição instrumental para o alargamento dos picos de difração foi proposta por Caglioti *et al.* [87], vista adiante.

$$H = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W)^2 \quad (10)$$

Na função de Caglioti os parâmetros U, V e W expressam a resolução instrumental e podem ser refinados durante o procedimento Rietveld objetivando o melhor ajuste possível. Assim, a deconvolução de dois picos parcialmente superpostos, como ilustrado na Figura 18, pode ser realizada sem dificuldades levando a resultados acurados sobre a microestrutura dos materiais.

Uma das vantagens de se empregar o *software freeware MAUD* é sua aplicabilidade no caso de anisotropia de tamanho e deformação, as quais levam à dependência em (hkl) do alargamento da reflexão. Tanto o tamanho de cristalito como as microdeformações são avaliadas usando o modelo de Popa [92]. Este modelo emprega funções de esférico harmônico e tanto o tamanho do cristalito $\langle D_h \rangle$ e microdeformação $\langle D_h \rangle$ dependem da direção cristalográfica $\langle hkl \rangle$; assim, os cristalitos podem apresentar morfologias diferentes da cuiboidal ou esferoidal. No presente caso, as relações usadas para o tamanho do cristalito $\langle D_h \rangle$ e microdeformação $\langle \varepsilon^2 \rangle$ para o grupo cúbico

$$\begin{aligned} \langle D_h \rangle &= D_0 + D_1 K_4^1(x, \varphi) + D_2 K_6^1(x, \varphi) + D_3 K_6^1(x, \varphi) \\ \langle \varepsilon^2 \rangle E_h^4 &= E_1(h^4 + k^4 + l^4) + 2E_2(h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2) \end{aligned}$$

e para o grupo hexagonal

$$\begin{aligned} \langle D_h \rangle &= D_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_4^0(x) + R_3 P_6^0(x) + R_4 P_6^6(x) \cos(6\varphi) \\ \langle \varepsilon^2 \rangle E_h^4 &= E_1(h^2 + k^2 + hk^2)^2 + 2E_2 l^2 (h^2 + k^2 + hk) + E_3 l^4 \end{aligned}$$

todas de acordo com Popa [92].

Figura 18. À esquerda encontra-se a extração da intensidade integrada de dois picos parcialmente sobrepostos acompanhado do correspondente resíduo gerado pelo refinamento, e à direita a ilustração de ambos os picos em diferentes raiais [93].

O modo de ajuste do padrão de difração simulado ao medido é realizado pelo método dos mínimos quadrados [93]. Neste caso, parâmetros geométricos dos picos de difração, incluindo altura, largura a meia altura (também chamada de *FWHM* do inglês *full width at half maximum*) e as posições destes picos (reflexões) são utilizados para estimar de forma confiável (ou seja, sendo capaz de resolver as sobreposições de algumas reflexões) os perfis teóricos dos picos de difração, isto é, advindos dos tipos de estrutura cristalina presentes no material. Para isto, o método de Rietveld refina os parâmetros microestruturais e os parâmetros do instrumento relacionados com o padrão simulado de difração de cada fase até que os perfis de difração simulados se sobreponham perfeitamente àqueles medidos. Assim, os difractogramas são aproximados baseados na minimização do erro residual ponderado (R_{wp}) usando o método dos mínimos quadrados de Marquardt, onde

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_{io} - I_{ic})^2}{\sum_i w_i I_{io}^2} \right]^2 \quad (11)$$

onde I_{io} e I_{ic} são as intensidades experimental e calculada, respectivamente, e $w_i (= 1/I_{io})$ o peso das observações experimentais. Em termos dos valores de R_{wp} , um refinamento de excelente qualidade partindo de um padrão de difração advindo de difratômetro laboratorial pode ficar entre 10 e 15%, ao passo que o mesmo procedimento executado em um difractograma coletado em uma *beamline* pode gerar valores menores que 8 %, nos casos de poucas fases presentes e todas com elevada simetria cristalográfica – o que foi utilizado como padrão de aceitação no presente trabalho. A qualidade do ajuste (ou *goodness of fit*, GoF), é dada por

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (12)$$

Onde R_{exp} é essencialmente a medida da qualidade dos dados. O valor de GoF deve se aproximar de 1 para que o refinamento seja satisfatório [94].

Observa-se também na Figura 18 o chamado resíduo, que é o resultado da subtração entre as intensidades dos picos experimentais e as intensidade simuladas ponto a ponto. Dessa maneira, por um resíduo de baixa intensidade (como mostrado na imagem) entende-se um bom modelo teórico gerado pelo método, ou seja, um refinamento de boa qualidade. Há várias maneiras de se interpretar esses resíduos, todas elencadas de maneira clara no trabalho de McCusker *et al.* [87], o qual o leitor deve consultar para um estudo mais aprofundado.

O uso do Refinamento Rietveld para extrair informações dos padrões de difração resultantes de raio-X laboratorial, de radiação síncrotron ou de nêutrons vem desde o começo do desenvolvimento da técnica. Hoje, o método de Rietveld já se encontra bem estabelecido e é amplamente empregado no estudo de padrões de difração com raio-X de alta energia, como no presente trabalho. Uma das principais vantagens do emprego da técnica Rietveld aliada à radiação síncrotron é a possibilidade de detecção de possíveis picos de difração relacionados às partículas de escala submicrométrica, tais como aquelas da fase α'' e ω , além da altíssima resolução angular capaz de permitir perfeita deconvolução dos picos advindos destas fases, muitas vezes sobrepostos com outros da fase α e β de intensidade muito superior [6,27]. Além disso, alta resolução espacial garantida pela boa focalização e colimação dos raio-x de alta energia aliada à análises ponto a ponto no interior do material tornam o método Rietveld uma poderosa ferramenta de caracterização *in situ* [24].

4. Materiais e Métodos

4.1. Material

O material a ser estudado foi a liga β -metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr com composição química (em peso) mostrada na Tabela 2, cuja temperatura β -transus é de 803 °C. Com relação às amostras, duas condições foram empregados no presente trabalho: uma temperada em água a partir do campo β e outra na condição “como recebida”. Com relação à primeira, na TU Wien (Vienna University of Technology) amostras de 20 x 20 x 20 mm³ foram cortadas do lingote como recebido, sendo depois submetidas a um tratamento isotérmico de solubilização a 900 °C por 20 minutos em atmosfera inerte e dinâmica de argônio. Após esse período a amostra foi temperada em água, sendo essa a condição inicial para as análises em síncrotron. Quanto à condição “como recebida” (do inglês *as received*), o material foi pré-

forjado a dimensões de lingote com um passe de laminação final no campo ($\alpha + \beta$), o qual foi seguido de recozimento abaixo da temperatura β -transus e resfriamento ao forno [75].

Tabela 2. Composição da liga Ti-55531 [5].

Elemento	Al	V	Mo	Cr	Zr	Fe
Peso (%)	5.51	5.04	5.01	2.85	1.22	0.32
	O	N	C	Ti		[Mo]eq
	0.66	0.009	0.005	balanço		7.54

Fonte: próprio autor

4.2. Tratamentos térmicos de envelhecimento *ex-situ*

Foi elaborado, com base tanto na leitura dos anéis de Debye-Scherrer como nos resultados dos refinamentos Rietveld (apresentados na seção referente aos Resultados e Discussão), um plano para a realização dos tratamentos térmicos a fim de se obter as amostras *ex-situ* necessárias às análises metalográficas. Assim, a Tabela 3 adiante elenca as temperaturas, os tempos empregados de tratamento, assim como a justificativa para estes para as condições BWQ, AR780 e AR 840.

Tabela 3. Condições, respectivos tempos de envelhecimento e justificativa para cada congelamento microestrutural visando às análises microscópicas *ex-situ*.

BWQ	Tempo	Justificativa
500 °C	1500s	Precipitação de α
	2300 s	Decomposição de α'' isotérmico e morfologia de α
	3600 s	Microestrutura final
AR780	0 s	Microestrutura inicial
780 °C	1200 s	Microestrutura final
AR840	0 s	Microestrutura inicial
840 °C	670 s	Transição microestrutural de β
	1250 s	Estabilização microestrutural de β

Fonte: próprio autor

As amostras tratadas *ex-situ* com o objetivo de confrontar com os resultados *in-situ* foram preparadas metalograficamente por lixamento e polimento, todos realizados em uma politriz automática Buehler Automet 250. Quanto ao lixamento, este foi iniciado por uma lixa de *mesh* 600 e finalizado em tecido contendo pasta de diamante de 9 μm . Em seguida deu-se lugar ao polimento, também conduzido em tecido próprio contendo solução constituída de 95 % de sílica diluída e 5% de água destilada. A etapa final, o ataque, foi feito com solução de Kroll (2% HF + 4% HNO₃ + 94% H₂O) em capela apropriada visando revelar a microestrutura presente. Assim, as amostras se encontravam preparadas para as análises de microscopia óptica e de eletrônica de varredura (referida a partir daqui como MEV), realizadas em um Zeiss Axio Scope

com câmera ERC 5s e um FEI Inspec F50, respectivamente. Quanto à análise de MEV, tanto o modo de elétrons retroespalhados quanto o de elétrons secundários foram empregados. Com base nessas imagens e auxiliado pelo do programa *ImageJ* foi possível fazer a distinção entre as microestruturas presentes no material. Fazendo uso da segmentação das imagens advindas do modo de elétrons secundários, foi possível ainda quantificar a fração de cada uma delas.

4.3. Tratamentos térmicos de envelhecimento usando luz síncrotron de alta energia

O experimento *in situ* usando HEXRD se deu na *beamline* ID-15B da Instalação Européia de Radiação Síncrotron, ou ESRF (do inglês *European Synchrotron Radiation Facility*) em Grenoble, França, cujos parâmetros experimentais estão resumidos na Tabela 4. O aparato experimental é exibido na Figura 19. Corpos de prova de $4 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$ foram retirados das amostras temperadas (referida como BWQ a partir daqui) e das “como recebida” (referida como AR daqui em diante) e então, na *beamline*, foram aquecidas – desde a temperatura ambiente por meio de radiação advinda de lâmpada de halogênio em forno com atmosfera inerte e dinâmica de argônio a uma taxa de $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ – até a temperatura de envelhecimento.

Tabela 4. Parâmetros experimentais utilizados durante a aquisição de medidas [5].

<i>Beamline</i>	Energia (kV)	Comprimento de onda (nm)
ID-15B ESRF	87	0.0142
Abertura da fenda/tamanho do spot (μm^2)	Tempo de aquisição (s)	Tempo de leitura (s)
300 x 300	5	1
Detector 2d		
Image Plate Pixium		

Fonte: próprio autor

Figura 19. Representação esquemática do aparato experimental na *beamline* ID15-B do ESRF (adaptado de [27]).

Para o caso BWQ, esta foi de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ com tempo de tratamento de 3600 s. No caso das amostras AR, duas temperaturas de envelhecimento foram empregadas: uma primeira condição foi o envelhecimento a $780 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1200 s (chamada a partir daqui de AR780), ao passo que a

segunda foi a 840 °C por 1800 s (citada a partir de agora como AR840). A escolha de um amplo intervalo de tempo de encharque nessas temperaturas teve como objetivo: a) induzir a ocorrência de diferentes condições favoráveis à precipitação e decomposição das principais fases (estáveis e metaestáveis) que são previstas de se formar nessa liga – para a condição BWQ; e b) analisar a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ ao longo do aquecimento e envelhecimento, para as amostras da classe AR.

Ao longo desses tratamentos as amostras foram rotacionadas levando ao aumento da contagem estatística dos grãos analisados, além de minimizar o efeito da textura e de eventual granulometria grosseira. As sequências de imagens dos anéis de Debye-Scherrer (em modo de transmissão através da espessura de 4 mm) obtidas ao longo do tratamento térmico foram registradas usando-se uma placa de imagem 2D de placa, como especificado na Tabela 4.

A temperatura foi controlada por meio de um termopar soldado pontualmente e localizado próximo à posição de incidência do feixe de raio-X. É importante mencionar que os experimentos com luz síncrotron de alta energia (80-90 keV) são utilizados devido às altas taxas de aquisição de dados possíveis por meio desta técnica e a possibilidade de se armazenar/identificar simultaneamente várias reflexões provenientes das diferentes fases [27]. Desta maneira, foi possível avaliar com precisão o comportamento da liga Ti-55531 perante as condições iniciais, tempo de envelhecimento e taxa de aquecimento.

4.4. Análise dos dados de HEXRD obtidos in situ

A Figura 20 exibe o organograma das operações necessárias para o cumprimento da etapa de análise dos dados de HEXRD. As imagens obtidas no experimento *in situ* eram os arquivos *.edf(raw data)*. Esta etapa de conversão de extensão de arquivos se utilizou do programa *FIT2D* que, por sua vez, possibilitou a calibração e correção das distorções geradas pelo detector durante a aquisição dos dados. A conversão dos arquivos *.edf* pelo *FIT2D* resultou em arquivos de formato *.tiff*, que são imagens da projeção concêntrica dos anéis de Debye-Scherrer captadas pelo detector 2D da *beamline* (como exibido na Figura 19).

Posteriormente esses arquivos *.tiff* foram empregados tanto no software *ImageJ* quanto no *MAUD* (do inglês *Materials Analysis using Diffraction*) [33], propiciando a análise acurada das imagens e o Refinamento Rietveld dos padrões de difração advindos dos anéis, respectivamente. Como o *MAUD* é um programa de análise tanto qualitativa quanto quantitativa, partiu-se da proposição de diferentes estruturas cristalinas que poderiam se formar no material nos tratamentos analisados. Isto significa que o *input* de informações do programa teve de ser constituído da quantidade e tipo de átomos na estrutura de cada fase, tipo de

estrutura, grupo espacial (posições atômicas) e parâmetros de rede de cada fase, além de uma estimativa da fração volumétrica inicial das fases constituintes – tudo isso contido nas informações correspondentes à fase encontradas nos arquivos de informação cristalográfica *.cif* [33].

Assim, as fases propostas para as simulações dos difratogramas experimentais estão apresentadas na Tabela 3, ao passo que as etapas de execução do refinamento Rietveld no *MAUD*, os objetivos de cada etapa dos refinamentos Rietveld estão elencadas na Tabela 5.

Figura 20. Organograma contendo as atividades realizadas, arquivos gerados a partir destas e softwares utilizados para o refino das informações contidas nos padrões de difração, tratamento de imagens e interpretação dos resultados.

Fonte: próprio autor

Inicialmente foi realizada a calibração do difratômetro com base em um difratograma do padrão hexaboreto de lantânio (LaB₆). Esse passo objetivou tanto a determinação de parâmetros experimentais fundamentais, tais como posição do feixe incidente (*beam center*), comprimento de onda usado e função instrumental de alargamento dos picos, este último em função de 2θ , levando a valores menores de erro durante o refinamento [95]. Adiante, as

informações cristalográficas das fases empregadas e listadas na Tabela 5 foram obtidas a partir do Banco Aberto de Dados Cristalográficos (do inglês Crystallography Open Database - COD) disponível em [96] – todas na forma de arquivos texto com extensão *.cif*. Em consequência das diferentes estruturas cristalinas dessas fases, esses arquivos *.cif* sofreram alguns ajustes prévios ao refinamento quando inseridos no *MAUD*; comum a todos eles foi o ajuste da textura inicial, inicialmente definida como “nula”, que acabou mudando no passo “Refino – 6” da Tabela 6, quando foi alterada para “arbitrária”.

Tabela 5. Informações cristalográficas das fases empregadas no refinamento Rietveld da liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr [5].

Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Estrutura	Space Group	Posições atômicas (x,y,z)	Referências
α	2.93	-	4.60	hexagonal	$P6_3/mmc$	(1/3, 2/3, 1/4) (2/3, 1/3, 3/4)	[54]
β	3.23	-	-	cúbica	$Im-3m$	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2)	[29]
ω	4.55	-	2.78	hexagonal	$P6/mmm$	(0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/3 + z_0) (2/3, 1/3, 2/3 - z_0), $z_0 = 1/6$	[55]
α''	3.00	4.97	4.56	ortorrômbica	$Cmcm$	(0, y, 1/4) (0, 1 - y, 3/4) (1/2, 1/2 + y, 1/4) (1/2, 1/2 - y, 3/4); Nesse trabalho $y=2/3$ para a microestrutura inicial	[5]

Tabela 6. Passo a passo do Refinamento Rietveld executado pelo programa *MAUD*.

Etapa	Parâmetros	Objetivos
Calibração	Consultar [69]	Melhoria da resolução instrumental e discriminação pico-background
Refino - 1	Background + Scale Parameters	Subtração do background, redução das contribuições do instrumento
Refino - 2	Incident Intensity + Beam/Sample Displacement + Volume Fraction	Ajuste da intensidade dos picos e da fração volumétrica das fases
Refino - 3	Cell Length	Localização dos picos em 2θ + refino da estrutura
Refino - 4	Microstress + Microstrain	Formato dos picos + refino da estrutura
Refino - 5	Debye-Waller factor ou B-Factor	Correções na intensidade dos picos e/ou na estrutura
Refino - 6	Texture changing (de "none" para "arbitrary")	Influência no passo "Refino - 4"
Refino - 7	$y\alpha''$	Correção estrutural de α''

Fonte: próprio autor

Outro ponto importante do ajuste inicial das fases concerniu o chamado *line broadening* (do inglês literal alargamento de linha), que “...fornece informações importantes a respeito da microestrutura com relação aos efeitos de seu tamanho e deformação na rede” [87] e respectiva influências nos picos de difração, além de atuar nas escolhas das funções que modelam a geometria dos picos. Assim, no presente caso foi adotado o *Modelo de Delft* [97] para todas as fases, o qual leva em consideração a deformação na rede e a densidade de discordâncias contida no material. O *size-strain Model* – que representa o papel da deformação na rede e do tamanho de cristalito no *line broadening* – também foi ajustado levando em consideração a complexidade estrutural da fase. Dessa maneira, adotou-se o modelo “isotrópico” para β , cuja estrutura cúbica de corpo centrado é considerada “não complexa”, enquanto que para α e α'' isotérmico o empregado foi o *Modelo de Popa* [92], que considera que o tamanho do cristalito, a microdeformação e a forma dos picos dependem das direções cristalográficas $\langle hkl \rangle$

em cada fase. Isso significa que tamanho de cristalito e micro-deformação têm magnitude diferente para diferentes direções cristalográficas $\langle hkl \rangle$.

As calibrações e refinamentos junto aos programas *FIT2D* e *MAUD* compreenderam os ajustes dos valores dos parâmetros instrumentais e microestruturais da amostra aos dados experimentais de HEXRD por meio do método dos mínimos quadrados de *Marqadt*. Assim, foi possível obter os parâmetros que caracterizaram forma e intensidade dos picos de difração. Dentre as várias funções disponíveis para representar a forma e a intensidade de cada pico, a *Função Pseudo-Voigt* [88], Eq. 8, é empregada pelo programa *MAUD*. Para considerar o fator de assimetria do pico a função *XYZ* é usada. Além disso, a *Função de Caglioti* [87], Eq. 10, cujos parâmetros U, V e W descrevem matematicamente a contribuição do instrumento no alargamento dos picos de difração na escala 2θ , também foi empregada. Os procedimentos de refinamento Rietveld usando esses métodos como pano de fundo permitiram obter informações (*output*) sobre parâmetros relacionados à estrutura de cada fase, bem como as suas frações volumétricas, tamanho de cristalito e respectivas microdeformações [87]. Em resumo, as análises dos difratogramas experimentais obdeceram os seguintes procedimentos: análise qualitativa – (1) Integração azimutal completa da intensidade ($\Delta\gamma = 360^\circ$) da intensidade ao longo dos anéis de Debye–Scherrer para cada temperatura fazendo uso do software *Fit2D*; (2) Conversão dos anéis de Debye–Scherrer em coordenadas cartesianas (2θ) e projeção das intensidades difratadas em função de 2θ usando os softwares *ImageJ* e *Origin*; e análise quantitativa – (3) por meio do método de Rietveld usando o software *MAUD*, onde um padrão de difração foi escolhido a cada 2 minutos e 1 minuto para as condições BWQ e AR, respectivamente, e as fases constituintes foram adicionadas de acordo com as análises feitas durante a abertura dos anéis e suas projeções (etapa 2). Os valores de R_{wp} (Eq. 47) obtidos a partir do refinamento quantitativo no *MAUD* foram considerados satisfatórios quando abaixo de 8%.

5. Resultados e Discussão

Adiante serão exibidos e analisados os resultados adquiridos ao longo de todo o trabalho. É de suma importância esclarecer aqui que eles foram organizados de maneira a indicar como proceder durante o refinamento, i.e., as análises qualitativas são o *input* para o refinamento, cujo resultado (*output*) são as análises quantitativas. Portanto, as investigações feitas antes dos refinamentos tiveram como função indicar as fases e os respectivos períodos de tempo em que

elas precipitavam ou eram consumidas. Essa metodologia foi baseada em trabalhos [5,11,66] realizados por membros do projeto.

5.1. Ti-55531 na condição BWQ

5.1.1. Condição inicial da amostra pré-envelhecimento

Os resultados referentes à condição inicial aqui adotados serão os mesmos encontrados no trabalho de Barriobero-Vila *et al.* [5], pois os espécimes tratados termicamente, tanto para o presente trabalho como para o supracitado, vieram da mesma amostra e sofreram os mesmos processos. A condição de partida considerada aqui é a temperada em água, denominada BWQ como já convencionado na seção de Materiais e Métodos, cuja análise microscópica extraída da referência supracitada está na Figura 21.

Figura 21. (a) Microscopia óptica da condição BWQ da liga Ti-55531; Imagens de TEM: (b) discordâncias encontradas pela matriz; (c) domínios periódicos associados a decomposição espinodal de β ; (d) padrão de difração de elétrons no eixo de zona $[0-11]\beta$ advindo da região circulada em (b); (e) e (f) imagens de campo escuro usando $(0-1-1)\omega$ e $(1-2-2)\omega$ – adaptado de [5].

A análise inicial em (a) revelou grãos equiaxiais e metaestáveis de β com diâmetro médio de $(100 \pm 50) \mu\text{m}$. Adiante, graças às imagens de TEM de campo claro em (b) foi possível observar as discordâncias dispersas ao longo da região $[200]\beta$, provavelmente geradas em decorrência do processo de têmpera, e em (c) a decomposição espinodal $\beta \rightarrow \beta' + \beta$, cujos domínios periódicos, alinhados a $[200]\beta$ e perpendiculares a direção elasticamente mais favorável $[110]\beta$, estão relacionados com a modulação composicional [47]. Tal modulação foi mensurada e, com base no inserto em (c), encontrou-se um comprimento de onda da ordem de

(11 ± 2) nm. Essa decomposição espinodal é consequência tanto da entalpia de mistura positiva do sistema, o que acarreta na tendência de separação de fase [59], como da temperatura final em que o material estacionou, que apresenta intervalo de solubilidade [26]. Ademais, tal característica é comumente encontrada em outras ligas que exibem a mesma tendência de separação de fases e sofreram o mesmo processo de têmpera pós-homogeneização, como por exemplo a Ti-V-Cu [59] e a Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNTZ) e Ti-35Nb-5Ta (TNT) [58,98]. Como denotado por Barriobero-Vila *et al.* [5], “graças ao padrão de difração de elétrons em (d) foi possível identificar os *spots* relativos à fase ω -atérico, conectados de maneira difusa denotando a distorção da rede dessa fase, como reporta a literatura [14,47,99]”. Em (e) e (f) as imagens de campo escuro correspondentes a (b) e (c), respectivamente, permitem a observação de partículas finas (1 – 15 nm) de ω -atérico precipitando tanto nas linhas de discordâncias (em (e)) como nos domínios da decomposição espinodal, em (f).

Como já citado na revisão bibliográfica, os domínios β/β' resultantes da decomposição espinodal são importantes sítios que contribuem para o aparecimento de ω -atérico: como eles apresentam interface coerente, a deformação elástica presente entre elas fornece a tensão necessária para o colapso dos planos $\{111\}\beta$, estes, requeridos a formação de ω -atérico. Não obstante, essa coerência interfacial leva ao aumento da energia de deformação elástica (do inglês *coherency strain energy*) no volume do material, e a introdução de discordâncias nessas interfaces (conhecidas como *dislocation misfits*) é um mecanismo válido para diminuição dessa energia [38,47,60]. Portanto, é de se esperar que ω -atérico apareça ao longo das linhas de discordâncias presentes entre esses domínios, como visto aqui. Com relação ao tamanho de ω -atérico, partículas de 2 a 10 nm são comumente reportadas [47,53,59]. Portanto, a matriz é inicialmente composta por $\beta + \omega$ -atérico.

5.1.2. Influência do aquecimento até os 500 °C na transformação de fase

A análise seguinte consistiu em comparar os difratogramas da liga Ti-55531 na condição BWQ durante o aquecimento com a do instante 0 s a 500 °C. Como demonstrado no inserto da Figura 22.a, observa-se que há um pequeno deslocamento em 2θ entre ambas as condições, sendo que no instante inicial do envelhecimento os picos assumem valores menores de 2θ , o que representa um aumento no parâmetro de rede da fase cúbica de corpo centrado β , a_β . Uma característica presente da decomposição espinodal nos difratogramas, as *side bands* [40], não foram observadas na Figura 22.a. A influência do aquecimento em a_β pode ser observada diretamente na Figura 22.b. Tais valores, obtidos mediante refinamento Rietveld, foram elencados em função da temperatura visando acompanhar a evolução desse parâmetro, ao passo

que também proveram o valor do coeficiente de expansão térmica da fase (indicado como CET). O coeficiente de regressão linear obtido pelo programa Origin®, $R^2 = 0.997$, foi excelente. Os valores do parâmetro de rede a_β a temperatura ambiente e a 500 °C são de 3.22 e 3.234 Å, respectivamente, equivalendo a uma dilatação linear de ~0.5 %. O valor do coeficiente de expansão térmica (CET), dado pelo coeficiente angular da reta na Figura 22.b, é de $2.75 \times 10^{-5} /K^{-1}$.

Figura 22. a) Difratograma experimental comparativo entre as condições BWQ e 0 s a 500 °C, logo após o aquecimento a 300 °C/min da liga Ti-55531 e b) evolução do parâmetro de rede de β (a_β) em função da temperatura para o regime de aquecimento a 300 °C/min, respectivo coeficiente de expansão térmica (CET) e R^2 do ajuste linear.

Fonte: próprio autor

O comportamento linear de a_β observado na Figura 22.b, crescente e proporcional ao aumento da temperatura, é um indicativo característico da resposta do material à expansão térmica [66,67]. Tanto é que a dilatação linear de 0.5 % em a_β está em concordância com o valor da expansão térmica reportada por Fanning [100] para a liga Ti-5553 e, da mesma maneira, o valor obtido para o coeficiente de expansão térmica (CET) da fase β está dentro do intervalo esperado [101,102]. Assim, qualquer transformação de fase foi suprimida durante o aquecimento a 100 °C/min [67]. O estudo realizado por Barriobero-Vila *et al.* [5] comprova o que foi observado aqui: quando a taxa de aquecimento de 100 °C/min é aplicada, a transformação de fase na mesma liga e em condições idênticas às do presente caso se inicia apenas a ~650 °C. Observações similares foram feitas por Elmer *et al.* [67] para a liga Ti-6Al-4V da classe $\alpha + \beta$, onde taxas de aquecimento acima de 120 °C/min reduziram a taxa da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ ao longo do aquecimento. Da mesma maneira, Jones *et al.* [6] e Settefrati *et al.* [103], ambos empregando a similar Ti-5553 em condições iniciais e de aquecimento similares a do presente

caso, verificaram que a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ também era inibida. Assim sendo, afirma-se que a cinética de transformação é um fator limitante da taxa de transformação de fase ao longo do aquecimento; o efeito sentido aqui é que toda a transformação – o que inclui a decomposição de β e ω bem como a precipitação de fases estáveis e metaestáveis α e α'' , respectivamente – ficou restrita à etapa do tratamento isotérmico a 500 °C.

Há a necessidade de verificar a influência da taxa de aquecimento de 300 °C/min sobre a decomposição espinodal de β , pois a difusão de soluto nesta etapa pode influenciar os domínios de β/β' [104]. Usou-se então como base de comparação as análises feitas em [5], onde ainda se observou a presença da separação entre β e β' quando a amostra, Ti-55531 em condição BWQ, foi aquecida a 5 °C/min (uma taxa 60 vezes menor que a empregada aqui) até 400 °C. As mudanças, em comparação com a condição BWQ, foram no aumento do comprimento de onda da modulação composicional, que passou de 11 para 26 nm, e na precipitação de ω -isotérmico entre 350 e 400 °C. Portanto, concluiu-se que o aquecimento a 5 °C/min proveu meios para que houvesse o aumento desse comprimento de onda, indicando que a decomposição posterior da fase β durante o aquecimento é provocada pelo arranjo ordenado dos domínios de β/β' [26,104].

Com o intuito de entender os efeitos da taxa de aquecimento sobre a decomposição espinodal no presente caso, calculou-se com base em [67,105] para a liga binária Ti-10V a distância percorrida pelo átomo de V ao longo da etapa de aquecimento (de 25 a 500 °C) quando esta ocorre a taxas entre 80 e 120 °C/min e 2.5 e 7.5 °C/min. Para aquecimentos acelerados os valores se localizam entre 0.29 e 0.36 μm , ao passo que para lentos estágios de aquecimento estão entre 1.5 a 2.7 μm . Em média, as distâncias percorridas para taxas mais altas são cinco vezes menores que os das mais baixas. Além dessa diferença, alguns fatores devem ser levados em consideração com respeito à difusão substitucional: 1) a frequência com que esse tipo de difusão ocorre é bem mais baixa se comparada à intersticial ($\sim 1/6$ da frequência), pois se exige que haja vacâncias e outros defeitos nas vizinhanças da rede para onde o soluto migra, além de aporte térmico suficiente para que esse átomo consiga vencer a barreira de ativação e alcançar a posição adjacente [38]; 2) em β , apesar de o Cr ter uma velocidade de difusão similar a do V, o Mo possui o menor coeficiente de difusão entre os elementos β -estabilizadores [106]. Como esses elementos devem migrar de β' a fim de particionar o soluto, é razoável supor que haverá dificuldades para que um fluxo difusivo seja estabelecido através dos domínios espinodais sob condições de aquecimento acelerado (a 300 °C/min). Com essas informações em mãos, se comparado ao presente caso, provavelmente o aumento do comprimento de onda não se altere significativamente além dos 11 nm.

5.1.3. Abertura e leitura dos anéis de Debye–Scherrer referentes ao envelhecimento

A Figura 23 mostra os quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer obtidos durante o envelhecimento a 500 °C em quatro instantes distintos, mostrando claramente a evolução ao longo do tratamento térmico: 0, 600, 1800 e 3600 s.

O anel difuso observado perto do centro corresponde ao espalhamento vindo da cápsula de quartzo, usada para manter a amostra em atmosfera inerte. Em primeira mão nota-se a natureza grosseira dos *spots* de $\beta + \omega$ -atérico em 0 s, indicando que a matriz é constituída de grãos grosseiros com respeito às dimensões do feixe de raio-X utilizada, o que continua evidente até os 600 s. Entre 600 e 1800 s esses *spots* isolados acabam por se alinhar de maneira anelar em decorrência da decomposição em curso na matriz, que contribui no refino dos grãos de β , e na precipitação de α'' isotérmico e α [6, 8]. Aos 3600 s observa-se o engrossamento dos anéis, resultado do crescimento das frações volumétricas de α'' isotérmico e α na matriz de β .

Figura 23. Quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer obtidos ao longo do envelhecimento a 500 °C durante 3600 s e respectivas fases presentes.

Fonte: próprio autor

Uma característica importante observada na Figura 23, mais especificamente no inserto correspondente aos 600 s, diz respeito às reflexões transientes e fracas localizadas próximas a $\{110\}\beta$, ou estrias difusivas, indicadas pelas flechas azuis. Elas são um indicativo da relação de orientação cristalográfica presente na região em transformação do grão [77,78], i.e., mostram

a relação de orientação entre fase precipitada e matriz. Assim, dada sua importância para transformação de fase, a análise de sua evolução ao longo do tratamento é de suma importância.

A Figura 24 mostra tanto a evolução dos *spots* de $\{110\}\beta$ como o comportamento das estrias difusivas, ambas com mais clareza se comparado à Figura 23. Com relação à evolução dos *spots* de $\{110\}\beta$, constata-se que suas reflexões puntuais sofrem uma diminuição de intensidade no intervalo de 0 a 140 s seguida de posterior alongação a partir de 196 s. Essa alternância geométrica *ponto* $\rightarrow$ *reta* influencia diretamente o valor de FWHM, variável essa sensível ao estado de micro-deformação interna e distorção devido a solução sólida [8,23,27] – a alteração dos valores da FWHM também é entendido como um indicativo de transformação de fase, onde se incluem decomposição e precipitação [27].

Figura 24. Padrão de difração extraído do mesmo ponto do anel de Debye-Scherrer retratando a evolução das estrias difusivas (flecha branca), angulação característica dessas (linhas pontilhadas em branco) e o aparecimento de anéis duplos próximos a $\{110\}\beta$ resultantes de precipitação de α e α'' isotérmico (linhas pontilhadas vermelhas).

Fonte: próprio autor

No que diz respeito ao comportamento das estrias, as flechas brancas indicam o provável instante de aparecimento delas (265 s), as linhas pontilhadas brancas a direção delas (442 e 755 s), e a linha pontilhada em vermelho as reflexões correspondente à alguns grãos da precipitação de $\alpha + \alpha''$ isotérmico iniciada antes do instante 442 s. Pode-se notar que essas estrias apontam para a direção $\beta \rightarrow \alpha/\alpha''$, sendo elas radiais, estreitas, angularmente semelhantes e contínuas, o que expressa a evolução gradual e coerente dos parâmetros de rede das fases em precipitação ao longo do envelhecimento [77]. Portanto, α e α'' isotérmico têm seus primeiros sinais de

reflexão a partir do instante 265 s, momento a partir do qual a transformação difusiva $\beta + \omega \rightarrow \alpha + \alpha''$ isotérmico se torna efetiva, um claro indicativo do início da decomposição de β e ω [6], [20], [38], [107].

Deve-se ressaltar que a distinção entre os *spots* de α e α'' isotérmico observados na Figura 23 e na Figura 24 é difícil, pois essas fases precipitam dentro de um intervalo em 2θ muito pequeno ($< 0.5^\circ$) e/ou estão convoluídas junto à $\{110\}\beta$ e $\{211\}\beta$. Ainda, a temperatura adotada para o envelhecimento é propícia à precipitação de ambas as fases, pois esta se localiza tanto no campo de ocorrência de α como no de α'' isotérmico [5]–[7], [103], o que aumenta ainda mais a possibilidade de elas iniciarem suas precipitações de maneira conjunta ou, ao menos, com um intervalo de tempo não significativo a ponto de distingui-las. Dada essa barreira para a distinção entre α'' isotérmico e α , convencionou-se que o início da precipitação de ambas seria conjunto, como adotado em [5]. Por fim, aos 3600 s a linha “ $\alpha''/\alpha - 2$ ” ainda apresenta nuances de duplicidade, característico de transformação de fase em curso – ou seja, o material ainda possui α'' isotérmico além de $(\alpha + \beta)$.

5.1.4. Evolução cronológica das reflexões e transformações de fase ao longo do envelhecimento a 500 °C

A Figura 25 apresenta qualitativamente a evolução cronológica dos padrões de difração ao longo do envelhecimento a 500 °C para dois intervalos distintos de 2θ : em (a) entre 3.0 e 4.0 ° e (b) 4.5 e 5.8 °. Cada um desses difratogramas é resultante da integração azimutal completa ($\Delta\gamma = 360^\circ$) de um anel obtido em determinado instante de tempo durante o experimento na *beamline* ID-15B. Deve-se ressaltar que, devido ao pequeno intervalo de 2θ adotado e o número restrito de picos de cada fase, a razão entre a intensidade dos picos não representa diretamente a fração volumétrica das fases. Algumas informações importantes a respeito do comportamento das fases ao longo do envelhecimento podem ser extraídas das Figuras: (1) tanto na Figura 25.a como em Figura 25.b é possível observar uma flutuação de intensidade que se inicia no instante ~ 50 s nos picos $\{110\}\beta$ e $\{200\}\beta$, ambos indicados pela flecha (I).

Esse aumento de intensidade, como reportado pela literatura [11,47], tem relação com a sobreposição β/ω e indica a precipitação da fase ω -isotérmico [51,103]. Segue-se então a queda de intensidade em ambos os picos até ~ 300 s. Ao mesmo tempo, $\{110\}\beta$ também experimenta uma redução de intensidade em uma magnitude bem menor. Essa queda é seguida por um incremento em $\{110\}\beta$ até os ~ 1800 s (indicado pela flecha (II) na Figura 25(a)) e em $\{200\}\beta$ a ~ 1400 s (flecha (II) na Figura 25(b)). Após os dois instantes supracitados as intensidades voltam a decrescer.

Figura 25. Evolução do padrão de difração ao longo do processo de envelhecimento para 2θ entre a) 3.0 e 4.0° e b) 4.5 e 5.8°, onde em ambos a flecha (I) indica a precipitação de ω isotérmico e (II) ponto de maior intensidade de $\{110\}\beta$ e $\{200\}\beta$.

Fonte: próprio autor

Em vista do fato que não foi possível distinguir claramente a evolução das reflexões de α e α'' isotérmico na Figura 25, optou-se por empregar os padrões de difração em 2D na escala $2\theta \times \text{tempo}$. Estes podem ser vistos na Figura 26, onde (a) é o padrão correspondente ao intervalo de 3.1 a 3.9° e (b) de 4.5 a 5.8°. Tanto em (a) como em (b) é possível evidenciar a partir dos 400 s as reflexões correspondentes a α'' isotérmico, apesar de sua precipitação ter se iniciado por volta dos ~265 s devido às estrias difusivas encontradas na Figura 24. Como constatado anteriormente, essas reflexões referentes a α'' isotérmico também contém α , porém, em uma fração menor. Ainda, nota-se claramente que as reflexões de α'' isotérmico se direcionam para α ao longo do envelhecimento, o que, de acordo com a literatura, indica decomposição α'' isotérmico $\rightarrow \alpha$ [5,11,51].

É possível observar que a partir dos 2080 s o pico correspondente a $\{101\}\alpha$, que até esse instante era indistinguível no pico composto pela família de planos $\{111\}\alpha''//\{101\}\alpha/\{021\}\alpha''$ (~3.7°), começa a se fazer notar, como é indicado pela flecha preta na Figura 26.a. Dessa maneira, a partir desse ponto é conveniente considerar a evolução dos parâmetros de rede da fase α nos refinamentos, metodologia essa adotada por outros trabalhos do grupo [5,11]. Vale ressaltar que, apesar de os parâmetros de rede de α terem sido considerados apenas a partir dos 2080 s, não se exclui de forma alguma o fato de sua precipitação ter iniciado antes desse instante, ou seja, essa metodologia é empregada apenas para fins de refinamento. Portanto, como definido na Seção 5.1.3, devido à dificuldade de distinção entre elas é apropriado

considerar os arquivos .cif de α e α'' isotérmico no refinamento desde o início da precipitação do último, ou seja, a partir dos 300 s.

Figura 26. Evolução cronológica dos padrões de difração baseado em códigos de cores ao longo do envelhecimento da liga Ti-55531, a) entre 3.1 e 3.9° e b) entre 4.5 e 5.8 °.

É interessante notar também a presença de estrias difusivas ao longo de todo o tratamento. Em especial, entre $\{110\}\alpha''/\{020\}\alpha''/\{001\}\alpha/\{110\}\beta$ no intervalo de 3 a 3.5° na Figura 26.a, constata-se que elas vão se esvanecendo a medida que o tratamento prossegue. Isso é um indicativo de que a decomposição $\beta \rightarrow \alpha + \alpha''$ isotérmico vai cessando ao longo do processo [77].

Por fim, a fase ω atérmico não foi observada em nenhuma das Figuras anteriores, apesar de constar no padrão de difração de elétrons da Figura 21. Como observado por Ramesteiner *et al.* [99], isso se deve à sobreposição dos picos mais intensos de ω -atérmico com os de β (ainda mais intensos), às reflexões fracas e alargadas (de baixa intensidade) resultante de sua estrutura cristalina distorcida e da baixa fração volumétrica de ω . Da mesma maneira, pode-se relacionar tal ausência também com o fato de que a fase ω se localiza pela extensão das discordâncias, estas, encontradas ao longo da interface entre os domínios associados à decomposição espinodal de β [5,47]. Como essas discordâncias resultam na distorção da rede da matriz de β , sua contribuição é mais significativa ao alargamento do pico [94] – ou seja, terá mais impacto no *line broadening*. É de amplo conhecimento a dificuldade de detecção dessa fase na literatura mesmo em estudos realizados por meio de HEXRD [5,64,108], não obstante trabalhos recentes tenham mostrado o oposto usando essa mesma técnica [6,108].

5.1.5. Procedimentos adotados para o refinamento Rietveld

Em suma, com base em todos os resultados até aqui expostos, acabou-se por estabelecer uma sequência de precipitação com intervalos de tempo definidos a ser seguida durante os refinamentos. Dessa maneira foram adotados os seguintes procedimentos: 1) a partir de 0 s: iniciou-se os refinamentos com as fase β e ω ; e 2) no padrão de difração do instante 300 s foram inseridas as fases α e α'' isotérmico, cujo conjunto teve fração volumétrica inicial de 1%; 3) os valores do parâmetro de rede de α passaram a ser considerados a partir do instante ~ 2080 s, momento em que $\{101\}\alpha$ começa a se destacar de $\{111\}\alpha''$ e $\{021\}\alpha''$. Destaca-se que as fases α e α'' isotérmico serão tratadas de maneira conjunta com relação à fração volumétrica, visto que estão convoluídas e, portanto, apresentam dificuldades de distinção, como colocado anteriormente. Deste modo, foi possível fazer a comparação entre os resultados quantitativos e as análises qualitativas levando à conclusões mais confiáveis.

5.1.6. Refinamento Rietveld da condição BWQ envelhecida a 500 °C

Com respeito ao resultado do refinamento Rietveld, a Figura 27 mostra a variação da fração volumétrica das fases ao longo do envelhecimento, ao passo que a Figura 28 exibe em (a) a evolução dos parâmetros de rede dessas e em (b) a variação do volume celular unitário. Nas três Figuras (1) corresponde ao fim da transformação (ω -atérmico $\rightarrow$ ω -isotérmico), a decomposição de β e o início da precipitação de (α'' isotérmico + α), (2) o início da decomposição de α'' isotérmico, e (3) o instante final do envelhecimento.

Figura 27. Evolução das frações volumétricas ao longo do tratamento de envelhecimento a 500 °C por 3600 s da liga Ti-55531.

Fonte: próprio autor

Figura 28. a) Evolução dos parâmetros de rede e da b) fração volumétrica ao longo do tratamento de envelhecimento a 500 °C por 3600 s da liga Ti-55531.

Fonte: próprio autor

Tabela 7. Intervalos, frações volumétricas e transformações predominantes ao longo dos 3600 s de envelhecimento a 500 °C.

Intervalos (s)	Fase (vol. %)			Transformação
	β	ω	α + α'' iso	
i) 0-300	100			(ω-atérmico → ω-isotérmico)
ii) 300 - 1950	40.1	0	59.9	(β' + β + ω → α + α'' iso)
iii) 1950 - 3600	66.6	0	33.4	(α'' iso → α + β)

Fonte: próprio autor

Com respeito aos intervalos da Tabela 7, constata-se que em: *i)* a transformação ω-atérmico → ω-isotérmico é muito restrita em termos de volume alcançado, e como consequência a fração volumétrica se mantém praticamente constante até os primeiros ~ 395 s; *ii)* entre 395 e 1950 s o aumento de fração de α'' isotérmico + α atinge 59.9 %, ao passo que β + ω atinge seu menor valor, 40.1 %, em decorrência de sua decomposição, ainda que ω tenha sido completamente consumido e β parcialmente; *iii)* em ~1950 s a decomposição de α'' isotérmico em [(α''_{pobre} + α''_{rico})_{isotérmico} → (α + β)] se inicia, elevando a fração volumétrica de β (de 40.1 para 66.6 %) e de α até o final dos 3600 s. A decomposição dessas duas últimas também se estende para a precipitação de α, contudo, em uma taxa menor fazendo com que o pico correspondente a {101}α se destaque apenas a partir de ~2080 s. Por fim, ao final dos 3600 s a decomposição de α'' isotérmico ainda se encontra em curso, o que pode ser evidenciado claramente, dentre outras imagens, pelo inserto correspondente a esse instante na Figura 23. A discussão desses resultados será feita dentro da seção que corresponde ao comportamento de cada fase, como apresentado em trabalhos [5,11] de colaboradores do presente projeto.

5.1.7. A transformação ω -atérmico $\rightarrow$ ω -isotérmico ao longo do envelhecimento a 500 °C

Nota-se na Figura 27 que até os ~ 300 s a variação da fração volumétrica de β é exclusivamente atrelada a transformação ω -atérmico $\rightarrow$ ω -isotérmico, já denotado pelo aumento de intensidade visto na Figura 25a) e b) até os ~ 200 s. A fração volumétrica alcançada pela transformação não ultrapassou os 3.1 %, o que pode ser explicado com base na temperatura de envelhecimento a que o material foi submetido. Como reportado por Banerjee *et al.* [47], para ligas contendo alta concentração de elementos de liga como a Ti-55531, a temperatura de transição de ω -*solvus* está localizada por volta de 500 °C e abaixo. Em complemento, de acordo com Laughlin e Cahn [109], quando o envelhecimento é conduzido a uma temperatura tão perto da *solvus*, a fração volumétrica da fase precipitada é bem menor, corroborando o que foi observado aqui. Portanto, a baixa precipitação é uma consequência direta da temperatura de envelhecimento localizada sobre/no limiar da linha *solvus* de ω .

Com relação à transformação ω -atérmico $\rightarrow$ ω -isotérmico, a decomposição espinodal pode ter um papel importante: os domínios nanométricos encontrados advindos dessa decomposição possuem uma interface coerente, o que gera a deformação elástica na interface entre β e β' . Consequentemente, o aparecimento de discordâncias responsáveis pela diminuição da energia de deformação (do inglês *coherency strain energy*) é favorecido no volume do material. Essas discordâncias, conhecidas como *misfits dislocation* (da tradução livre do inglês “discordâncias de ajuste”), funcionam como sítios facilitadores de difusão e influenciam diretamente a cinética da transformação de fase ao longo do envelhecimento [26,38,58]. Portanto, a precipitação de ω -isotérmico pode ter ocorrido intermediada por esse mecanismo, como reporta a referência [5]: a deformação gerada entre os domínios de β/β' , além de induzir o colapso dos planos $\langle 111 \rangle \beta$ responsáveis pela formação de ω -atérmico, também pode prover locais onde a difusão é facilitada, como emaranhados de discordâncias e locais com baixa concentração de β estabilizadores, assistindo a transformação difusiva (ω -atérmico $\rightarrow$ ω -isotérmico). Não obstante, o fato de o refinamento Rietveld ter indicado ω -isotérmico em baixa fração volumétrica não significa que o mecanismo difusivo supracitado tenha se esgotado ou seja exclusivo de tal transformação. A presença dessas discordâncias em densidade considerável ao longo da matriz continua a contribuir para as transformações posteriores [110].

5.1.8. O comportamento de β ao longo do envelhecimento a 500 °C

A partir dos ~ 300 s o decréscimo da fração volumétrica de β se torna mais pronunciado, atingindo o menor valor aos 1950 s: 40.1 %. Paralelamente a essa decomposição de β observa-

se na Figura 25 o aumento de intensidade em $\{110\}\beta$ e $\{200\}\beta$ até 1800 e 1400 s, respectivamente. Em adição a isso, ao longo de todo o envelhecimento o valor do FWHM de $\{200\}\beta$ é crescente, como mostra a Figura 29, a mesma tendência apresentada por $\{110\}\beta$. Pode-se atribuir à nucleação e o crescimento de α e α' isotérmico a responsabilidade pelas mudanças supracitadas [38,94,111]. A microdeformação causada na rede de β devido à precipitação e ao crescimento de partículas coerentes dessas fases contribuem diretamente para o aumento da intensidade observada, assim como para o crescimento do FWHM de $\{200\}\beta$ na Figura 29, já que, como anteriormente relatado, o FWHM também é sensível aos estados de tensão na rede [27].

Figura 29. A influência do tempo de envelhecimento na FWHM dos picos $\{110\}\beta$ e $\{200\}\beta$ e em a_β .

Fonte: próprio autor

Ao longo de todo o envelhecimento é possível notar na Figura 28.a que o parâmetro a_β decresce, chegando aos 3600 s com valor 0.26 % menor que no instante 0 s. A mesma tendência pode ser observada com respeito à diminuição do volume celular de β na Figura 28.b. Percebe-se claramente que a variação do parâmetro de rede é atrelada à atividade difusiva e, como amplamente reportado [23,66,67,106], o decréscimo no volume celular é consequência direta da incorporação de soluto na célula cúbica de corpo centrado de β , o que leva à diferença de composição entre a matriz e as adjascências onde crescem os precipitados.

Soma-se a isso o crescimento da FWHM, que também pode indicar a distorção da rede devido a solução sólida, i.e., a precipitação e o crescimento causam não só o aumento de tensão na rede, mas contribuem para o gradiente químico, e ambos refletem diretamente no aumento do FWHM [23,27]. Assim, a medida que o envelhecimento prosseguir e a composição química

das fases atingir um valor que é energeticamente favorável ao sistema, bem como tamanho e forma dos precipitados, a FWHM tenderá a estacionar ou até mesmo diminuir.

É interessante notar que aos 2100 s a taxa do decréscimo de a_{β} se acentua, instante esse que coincide com o início da decomposição de α'' isotérmico e retomada do crescimento da fração volumétrica de β , como visto na Figura 27. A dissolução de α'' isotérmico leva à incorporação pela matriz de elementos β estabilizadores a uma maior taxa, visto que estes elementos serão pouco agregados por α . Dessa maneira, fica claro o papel da precipitação de α e α'' isotérmico no comportamento da fase β durante o envelhecimento.

5.1.9. O comportamento de α'' isotérmico: precipitação e decomposição ao longo do envelhecimento a 500 °C

A precipitação de $\alpha + \alpha''$ isotérmico ocorre até ~1950 s, onde atinge 59.9 % em volume máximo, voltando a decrescer e chegando a 33.4 % aos 3600 s. A formação destas fases está diretamente atrelada à decomposição de ω -isotérmico, como demonstrado pela sobreposição dos parâmetros de rede de a_{ω} e $c_{\alpha''}$ entre os 400 e 500 s [5,11,22,112] visível na Figura 28.a. Na Figura 28.b nota-se, com respeito ao volume celular, que entre os instantes 400 e 1470 s este exibe uma tendência variável cujo valor calculado está em $(68.00 \pm 0.25)\text{\AA}^3$. Seu incremento ocorre entre 1580 e 2200 s, quando o aumento dos parâmetros de rede $a_{\alpha''}$ e $b_{\alpha''}$ é seguido pelo de $y_{\alpha''}$, que vai de 0.1797 para 0.1853. Essa variação positiva é um indicativo de que está ocorrendo a transferência de soluto da matriz para α'' isotérmico, como abordado anteriormente por Banumathy *et al.* [62]. Isso, aliado ao fato de que a fração volumétrica do conjunto ($\alpha + \alpha''$ isotérmico) cresce às custas da decomposição de $\beta + \omega$, Figura 27, pode ser um indicativo de que a precipitação do primeiro conjunto ocorre às custas da homogeneização dos domínios resultantes da decomposição espinodal de β , como será abordado adiante.

Pode-se propor que os sítios preferenciais de nucleação e crescimento da fase α'' isotérmico estão ao longo das discordâncias, contornos de grão de baixo ângulo e da interface da decomposição espinodal β/β' , local onde ω isotérmico e atérmico se localizam (interface β/ω) e o reticulado cristalino fornece canais favoráveis à difusão atômica acelerada (como distorções), como proposto por Barriobero-Vila *et al.* [5]: a introdução de soluto leva a eliminação das tensões causadas na rede pelas distorções, estas, resultantes das discordâncias encontradas nas interfaces supracitadas – por isso, a precipitação de α'' isotérmico nesse local leva a estabilização de β devido ordenação dos domínios de β/β' e consequente crescimento da amplitude da modulação composicional [113]. É plausível propor que ao longo da precipitação conjunta das fases α'' isotérmico e α até o ponto onde a decomposição da primeira se inicia,

~1950 s, o valor da fração volumétrica de α'' isotérmico se sobrepõe à de α , i.e., a taxa de precipitação da fase metaestável é maior. O que provavelmente promove essa maior taxa a α'' isotérmico é a decomposição espinodal, cujo processo de *up-hill diffusion* pode ter favorecido via transformação $\omega \rightarrow \alpha''$ isotérmico, visto que a interface β/ω é um potente sítio de nucleação para α'' isotérmico [17]. Análises feitas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) seria a maneira ideal de comprovar esta hipótese. Assim, quando a transformação $\omega \rightarrow \alpha''$ isotérmico se exaure tem-se início a decomposição da fase ortorrômbica [7,11,65], i.e.,

Com relação à essa transformação, o refinamento Rietveld fornece uma estimativa do instante em que ela se inicia com base na área do corpo iluminada pela luz síncrotron. Isso não exclui a possibilidade dela ter se iniciado pouco antes em áreas não impingidas pelo feixe. É interessante notar, como citado por Barriobero-Vila *et al* [11], que o valor de $y_{\alpha''}$ – a coordenada atômica y da estrutura cristalina de α'' isotérmico – cresce ao ponto de se aproximar do ideal para formar a estrutura cúbica de corpo centrado, cujo valor de y é de 0.25. Isso significa que quanto mais próximo $y_{\alpha''}$ está de 0.25 mais a transformação $\alpha'' \text{ iso} \rightarrow \beta$ é possível. Assim, com base nas análises realizadas nessa seção, propõe-se que α'' isotérmico é a fase reguladora da cinética de transformação $\beta + \omega \rightarrow \alpha'' \text{ isotérmico} + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$ no presente caso, visto seu papel na homogeneização dos domínios da decomposição espinodal e na precipitação de α e β .

5.1.10. O comportamento de α : precipitação e decomposição ao longo do envelhecimento a 500 °C

Quanto à evolução dos parâmetros de rede de α resultante do refinamento Rietveld executado ao longo do envelhecimento, Figura 28.a, é possível observar uma tendência de convergência dos parâmetros de α'' isotérmico para α . Assim, até os 3600 s de tratamento $b_{\alpha''}$ e $a_{\alpha}\sqrt{3}$ coincidem por completo e os pares a_{α} e $a_{\alpha''}$ e c_{α} e $c_{\alpha''}$ indicam o mesmo, porém, isso ocorrerá caso um tempo mais longo de tratamento seja empregado. Essa evolução indica a transformação paulatina da fase metaestável para a estável assistida pela atividade difusiva, i.e., α'' isotérmico $\rightarrow \alpha$, como reportado na literatura para as ligas TC21 [65], Ti-17 e a análoga Ti-5553 [7], e Ti-10-2-3 [11].

Com relação ao volume celular de α , Figura 28.b, a partir do instante em que este é computado, 2080 s, observa-se um decréscimo pouco acentuado. A partir dos 2100 s, quando α'' isotérmico começa a se decompor, ambas as fases possuem semelhança estrutural muito grande, pois os parâmetros de rede $b_{\alpha''}$ e $a_{\alpha}\sqrt{3}$ já se equiparam, o que leva a crer que α se encontra em ou muito próximo do equilíbrio químico. Por isso, a depleção de soluto a partir de α''

isotérmico é agregada majoritariamente pela fase β , dado que a partir dos 2100 s, e como pode ser observado na Figura 28.b, a diminuição de seu volume celular se acentua.

Dessa maneira, pode-se supor que a) α precipita a partir do contornos grão e de ω , visto que o sistema constituído pela liga Ti-55531 é de baixo *misfit* [52,114]. Isso implica numa interface coerente que pode não conter sítios favoráveis a nucleação de α como as *misfit dislocations* [38], impondo dificuldades para que essa fase precipite a partir da interface β/ω ; b) α'' isotérmico precipita preferencialmente a partir da interface β/ω e da decomposição espinodal (interface β/β'), o que se torna favorável ao sistema devido a estabilização da fase β e da homogeneização dos domínios da decomposição espinodal.

As imagens de MEV, Figura 30 e Figura 31, ilustram o que foi exposto com respeito a α . Nelas, algumas morfologias características de α foram encontradas nos instantes 1500 e 2300 s, apontando que cada uma precipitou por um mecanismo diferente, i.e., por nucleação heterogênea ou pela decomposição de outra fase.

Figura 30. Evolução microestrutural ao longo do envelhecimento aos 500 °C, onde se observa-se os grãos de β aos a) 150 s, b) 500 s, c) 1500 s e d) o contorno de grão de um grão de c), onde (α WGB + α GB) corresponde a α -Widmanstätten (α WGB) no contorno de grão (α GB) de α . As

flechas brancas em a), b) e c) correspondem às microestruturas em desenvolvimento e a vermelha em (b) ao crescimento de α no contorno de grão de β .

Fonte: próprio autor

Na Figura 30.a, (b) e (c) nota-se os grãos equiaxiais da fase β , semelhantes àqueles encontrados na Figura 21.a referente à condição temperada, ao passo que também se vê o desenvolvimento microestrutural apontado pela flechas brancas. Tais microestruturas, de acordo com Dehghan-Manshadi e Dippenaar [20], correspondem aos sub-contornos de grão da fase α . Estes são formados em razão da deformação associada à transformação $\beta \rightarrow \alpha$, a qual resulta em um desarranjo entre ambas as fases. Quando α cresce na matriz de β , a deformação inerente a esse desarranjo aumenta e se acumula no volume do material. Dessa maneira, quando a tensão atinge um valor crítico placas de α podem nuclear e crescer, como visto na Figura 31.b e (c). Aos 1500 s, Figura 30.c, pode-se perceber que o número de sítios de nucleação aumenta. A fase α nucleia intragranularmente em outros sítios distribuídos por β que não só nos contornos de grão e sub-contornos de grão e, provavelmente, as 12 relações de orientação de Burgers podem ser alcançadas [115].

Com relação ao desenvolvimento de α nos contornos de grão de β , este pode ser observado primeiramente na Figura 30.b indicado pela flecha vermelha. Na Figura 30.d observa-se o contorno de grão da fase α (α GB) – ou α alotriomórfico – e o conjunto formado por este e α -Widmstätten, ou α WGB. É interessante notar que os contornos de grão de β são locais preferencias e dominantes para os sítios de nucleação de α como reportado [1,38], mas, apesar de já precipitar nos estágios iniciais do envelhecimento sua fração volumétrica é ainda relativamente baixa se comparado ao volume de β , ponderado o tamanho de grão de β em relação à precipitação de α em seus contornos [20].

Na Figura 31.b e (c) encontra-se a precipitação de α ao longo das linhas de sub-contorno de grão (α -scg). Esse tipo de precipitação, onde partículas da fase α precipitam em forma de triângulo, foi encontrada por Dehghan-Manshadi e Dippenaar [20] na similar Ti-5553 na condição temperada e envelhecida a 400 °C. Tais partículas triangulares também foram encontradas “isoladas” ao longo do grão pelo mesmos autores, e na Figura 31.c são indicadas por (α -t). Estas, de acordo com Balachandran *et al.* [116], correspondem a tendência de agrupamento em direções preferenciais (também conhecidas como *variant selection*) de α com relação a β no momento da precipitação, onde α tem 3 eixos $\langle 110 \rangle_\alpha$ comuns paralelos a $\langle 111 \rangle_\beta$, sendo esses arranjados em 60° levando, portanto, ao arranjo triangular.

Figura 31. Imagens de MEV que mostram aos 1500 s a) grão de β , b) a fase α precipitada a partir do sub-contorno de grão (α -csg) e em morfologia triangular (α -t), e aos 2300 s c) as duas anteriores somada à morfologia estrelada (α -e), e d) o contorno de grão em detalhe mostrando α -Widmanstätten (α WGB), α no contorno de grão (α GB) e a soma de ambas (α WGB + α GB).

Fonte: próprio autor

A fase α também precipita de maneira a formar estrelas como visto na Figura 31.c e denotado por (α -e); ainda de acordo com [20], essas estrelas correspondem ao agrupamento de precipitados individuais muito finos de α -Widmanstätten, que aparentemente nuclearam e cresceram a partir de um único núcleo, provavelmente de ω . Porém, de maneira alternativa, os mesmos autores propõem que essas placas podem ter nucleado uma na face da outra pelo modelo “borda-face” de nucleação simpática [42], de acordo com a Figura 4.b. Nesse modo, placas maiores de α formam-se primeiro, sendo seguidas pelo crescimento de outras menores em suas faces. Porém, como sugerido por Dehghan-Manshadi e Dippenaar [20], um estudo mais acurado empregando TEM seria o ideal para verificar qual dos modelos é o adequado para esse

caso. Independente disso, a morfologia e tamanho da fase α encontrada aqui é similar ao reportado pelos autores, cujo tamanho aumenta a medida que o envelhecimento prossegue.

A Figura 31.d exibe o contorno de grão constituído por α (α GB), uma placa de α -Widmstätten (α WGB) isolada e o conjunto (α WGB + α GB). O contorno de grão triplo é um local próprio à nucleação heterogênea de α , visto que a barreira de ativação oferecida por ele é baixa se comparada à dos outros mecanismos encontrados na matriz [48]. Assim, α encontra aí o local ideal para iniciar sua precipitação e formar o α GB, cuja morfologia consiste de um filme quase contínuo dessa fase [1]. Já as colônias de α -Widmstätten (α WGB + α GB) se formam a partir da interface (α GB/ β), consistindo de placas (α WGB) arranjadas lado a lado separadas por placas remanescentes de β , essas, enriquecidas de elementos β -estabilizadores. Cada colônia necessita de um grão contendo α GB para se formar, logo, nunca se formam diretamente a partir da interface β/β' [117].

Baseado no mecanismo de nucleação simpática, um modelo foi proposto por Appolaire *et al.* [118] para explicar a cinética de formação das morfologias encontradas nos contornos de grão observadas nas Figura 30.d e Figura 31.d. A Figura 32. serve como modelo para tal. Nela, o estágio inicial ocorre em (a) e (b), enquanto que o final se dá em (c) e (d). Assim, de acordo com os autores, no primeiro estágio há um pequeno aumento de fração transformada de α , este, devido ao crescimento de α GB. O número de camadas alotriomórficas aumenta abruptamente logo no começo da transformação e então diminui sua taxa a medida que as colônias de α WGB ainda são praticamente nulas. O primeiro estágio acaba abruptamente quando a espessura da maioria das camadas de α GB atinge um valor empírico, este, determinado pela taxa de nucleação e pelo tempo de transformação.

No início do segundo estágio ocorre um aumento pouco significativo da fração das colônias de α WGB, o qual é comparável ao pequeno aumento de camadas alotriomórficas do começo do tratamento. Ao longo do segundo estágio o crescimento das colônias de α WGB se reduz e, então, ocorre um rápido aumento na fração de volume transformado. Como enfatizado pelos autores, esse aumento é consequência da taxa de alongamento de α WGB ser independente

do tempo, sendo então a taxa de transformação constante para um número constane de colônias em crescimento.

Figura 32. Sequência de transformação proposta, onde tem-se em a) nucleação de α GB ou alotriomórfico, b) crescimento de α GB, c) aparecimento de α WGB e d) crescimento α WGB (adaptado de [118]).

Na Figura 33.a observa-se o grão aos 3600 s de envelhecimento, ao passo que em (b) algumas das microestruturas encontradas nele são apresentadas. Contempla-se o pleno desenvolvimento do conjunto (α WGB + α GB) ao longo do contorno de grão em (a), da mesma maneira que é a área em cinza claro dentro e ao redor desse grão mostra o estágio avançado de precipitação em que a amostra se encontra. A comparação entre a Figura 31.c e a Figura 33.a torna possível acompanhar o desenvolvimento de (α -csg), (α -t) e (α -e). Isso se deve tanto ao aumento da fração volumétrica da fase α , ao crescimento de (α -t) – consequentemente de (α -csg) – e ao engrossamento de (α -t).

Figura 33. Imagem de MEV correspondente aos 3600 s, onde a) mostra o grão e b) α e algumas morfologias encontradas em a).

Fonte: próprio autor

Portanto, graças ao refinamento e às análises microscópicas pode-se entender como a fase α provavelmente precipitou, quais morfologias adquiriu e como se estabeleceu até o final do envelhecimento. Ainda com base no refinamento e na análise dos anéis de Debye-Scherrer, pode-se afirmar que α'' isotérmico ainda remanesce na matriz em meio aos arranjos de α aqui exibidos, porém, uma análise mais aprofundada de TEM é o meio mais indicado para indicar como ela se encontra. Isso fica como sugestão para trabalhos futuros.

5.2. Ti-55531 na condição AR

É importante ressaltar antes de iniciar os resultados e discussões com respeito a condição AR que os dados referentes a AR780 e AR840 serão mostrados de maneira comparativa, visto que partiram da mesma condição inicial e experimentaram a mesma taxa de aquecimento: 300 °C/min. Além disso, em alguns casos se omitirá um dos resultados devido a similaridade entre eles, isto, é visando uma melhor legibilidade.

5.2.1. Condição inicial AR

As análises microestruturais da condição *as-received* foram feitas tanto por microscopia óptica como por eletrônica de varredura. As imagens referentes a tais análises se encontram elencadas na Figura 34, onde na Figura 34.a se tem imagem proveniente de microscopia óptica, ao passo que (b), (c) e (d) correspondem à eletrônica de varredura. Na Figura 34.a é possível notar os grãos alongados resultantes do trabalho termomecânico sofrido pelo material, além do contraste de regiões resultante do ataque químico e de microsegregação dos elementos de liga. Na Figura 34.b, apenas polida, observa-se com mais clareza as partículas da fase α primária (α_p) – estas, homogeneamente distribuídas pela matriz –, assim como o contorno de grão delineado por essa fase ($GB\alpha$) e a matriz de β transformada, indicada como β_{trans} . Na Figura 34.c, atacada, nota-se a morfologia globular de α_p , assim como o fato de que algumas dessas partículas encontram-se conectadas pelo $GB\alpha$ contínuo. Por fim, na Figura 34.d pode se perceber com clareza as partículas de α secundário (α_s) precipitadas de maneira acicular. A microestrutura em questão é portanto do tipo bimodal [1]. Com relação a α_p globular, sua presença no contorno de grão de β (como observado na Figura 34.c) restringe o crescimento dos grãos da fase β , o que leva ao aumento da ductilidade do material [119]. Com respeito a α_s , sua morfologia e tamanho diminuto é responsável por inibir o crescimento de $GB\alpha$ [70,71], como na Figura 34.d.

Figura 34. a) Imagem de microscopia óptica, e imagens de MEV em modo b) elétrons retroespalhados (BSE), e c e d) elétrons secundários (SE). Em a), c e d) as amostras foram polidas e atacadas, ao passo que em b) permaneceram apenas polidas. A legenda β_{trans} se refere a matriz de β transformada, α_p e α_s a fase α primária e secundária, respectivamente, e $GB\alpha$ ao contorno de grão dessa fase.

Fonte: próprio autor

Figura 34

5.2.2. Influência do aquecimento a 300 °C/min na transformação de fase

5.2.2.1. Análise dos anéis de Debye-Scherrer referentes ao aquecimento

No presente caso optou-se pela análise da condição AR840, visto que a AR780 está contida na faixa de temperatura daquela e que ambas as condições têm seu ponto de partida idênticos e a mesma taxa de aquecimento. Sendo assim, a Figura 35 ilustra a evolução do anel de Debye-Scherrer ao longo de quatro temperaturas durante o aquecimento – o anel que corresponde a temperatura ambiente foi omitido devido a sua similaridade com o correspondente a 364 °C.

Devido à transformação $\alpha \rightarrow \beta$ é possível acompanhar o esvanecimento dos anéis da fase α conforme a temperatura se eleva, ainda que eles sejam visíveis a 833 °C ($\sim 30^\circ\text{C}$ acima da temperatura β -*transus*). Isso pode ser atribuído a alta taxa de aquecimento empregada, que limita a taxa de transformação ao longo do aquecimento e/ou eleva a temperatura β -*transus* [10]. Em adição a isso, a espessura dos anéis da fase β diminui, o que pode indicar a ocorrência de recrystalização e o alívio de micro-tensões internas [29,78]. Deve-se ressaltar que não foi encontrada nenhuma estria difusiva durante as análises dos anéis, o que pode estar associado à ausência de uma fase intermediária metaestável durante o aquecimento [77].

Figura 35. Quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer mostrando a evolução das fases ao longo do aquecimento para a condição AR840.

Fonte: próprio autor

Buscando uma análise mais acurada que a fornecida pelo estudo dos anéis, optou-se por utilizar a evolução dos padrões de difração desde a temperatura ambiente até os 840 °C no intervalo de 2θ que compreende 4.5 a 5.8° . Assim, na Figura 36.a encontra-se essa evolução em 3D, ao passo que em (b) o padrão $2\theta \times temperatura$ é exibido. Ainda, em (c) os valores do FWHM representativos das famílias de planos $\{102\}\alpha$ e $\{200\}\beta$ foram tomados e elencados de acordo com a temperatura. O aumento da intensidade em $\{200\}\beta$, observado na Figura 36.a a partir dos $\sim 490^\circ\text{C}$, é indicado por $\alpha \rightarrow \beta$ na Figura 36.c. Nota-se que a partir desse ponto tem início uma queda no valor do FWHM de $\{200\}\beta$, que acaba por encontrar a estabilidade a partir da temperatura β -*transus*, indicada na Figura 36.c por T_β . A redução do FWHM pode ser um indicativo do início da recuperação e poligonalização, ambas acompanhadas pela diminuição da quantidade de defeitos e distorções na rede cristalina. Porém, não é um indicativo *concreto* do começo da recrystalização porque a nucleação de novos grãos, separados da matriz

deformada por contornos de grão de alto ângulo, não está correlacionada à variação do FWHM [120].

Figura 36. Evolução dos padrões de difração do intervalo 2θ de 4.5 a 5.8° ao longo do aquecimento, onde em (a) tem-se o mesmo em perspectiva 3D e em (b) na escala 2θ x temperatura, ao passo que (c) exibe a variação do FWHM das famílias de planos $\{102\}\alpha$ e $\{200\}\beta$.

Fonte: próprio autor

Com relação à fase α , o decréscimo da intensidade em seus picos é visível a partir dos 580°C , como na Figura 36.a, e demarcado pela linha tracejada em azul na Figura 36.c. Observa-se nessa mesma figura que a partir dos 600°C o valor do FWHM de $\{102\}\alpha$ decai até 750°C , a partir da qual essa variável retoma seu crescimento para além da temperatura β -transus. Esse é um indicativo da atividade química da fase α que, como pode ser visto pela atenuação da intensidade das raias de α na Figura 36.b, começa a apresentar sinais de decomposição a partir dos $\sim 650^\circ\text{C}$. Na Figura 36.b nota-se o deslocamento de 2θ de $\{200\}\beta$ para valores menores a partir de $\sim 570^\circ\text{C}$. Dessa maneira, a partir desta temperatura pode-se esperar um incremento

nos valores de a_β acompanhado pela diminuição paulatina de seus valores de FWHM, como na Figura 36.c. Essa relação indica partição de soluto e, conseqüentemente, transformação de fase termicamente ativada. Assim sendo, a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ progride a partir dos 570 °C e atinge seus instantes finais à medida que se aproxima da temperatura de envelhecimento [23].

5.2.2.2 Refinamento Rietveld

Naturalmente a próxima etapa consistiu no refinamento Rietveld referente à etapa de aquecimento. Com base nas análises de MEV e nas avaliações feitas a partir das Figura 35 e Figura 36, partiu-se de uma matriz inicialmente constituída por $\alpha + \beta$. Ressalta-se que as fases α primário (α_p) e α secundário (α_s) somam-se para constituir a fase α . Os resultados correspondentes ao progresso da fração volumétrica das condições AR780 e AR840 se encontram na Figura 37.a. Já em (b) relaciona-se a variação dos parâmetros de rede de α e β com a temperatura. Em (c) apresenta-se a relação entre a variação do parâmetro celular de a_β (δa_β) e da ortorrombicidade de α (c/a) em função da temperatura.

A temperatura ambiente as condições AR780 e AR840 apresentaram ~56.7% e ~43.3% de α e β em volume, respectivamente. Considera-se o ponto de partida da transformação na Figura 37.a a temperatura em que a variação mássica de α e β é iniciada. Já na Figura 37.b o momento a partir do qual a variação dos parâmetros de rede sai do regime linear indica o início da atividade difusiva [67]. Dessa maneira, concebe-se ~490 °C e ~580 °C como as temperaturas em que se dão os inícios da transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$, Figura 37.a, e da atividade difusiva (assinalado pela reta pontilhada azul na Figura 37.b), respectivamente. É conveniente sublinhar com respeito a Figura 37.b que a variação dos parâmetros de rede até os 580 °C é controlada pela expansão térmica, motivo da variação linear conjunta dos parâmetros de α e β [66], [67]. Sabe-se que tanto α como β não possuem o mesmo coeficiente de expansão térmica, porém, à medida que a temperatura aumenta há acúmulo de tensão térmica no material, a qual pode ser aliviada mantendo-se um “coeficiente comum” a todo o volume. Esse coeficiente começa a variar quando se inicia a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$, posto que há o aumento de volume de β e, portanto, a preponderância dessa fase sob o sistema [121].

Figura 37. Representação gráfica ao longo do aquecimento dos valores (a) da variação das frações volumétricas comparativas entre AR780 e AR840, (b) da variação dos parâmetros de rede na condição AR840, e (c) de δa_{β} e c/a .

Fonte: próprio autor

A variação de a_{β} dentro do regime de expansão térmica denotada por *expansão térmica* na Figura 37.b, 0.56%, está um pouco acima do que foi reportado por Fanning [100] (0.5%). O mesmo para o coeficiente de expansão térmica calculado para o presente caso, $3.2 \times 10^{-5}/K$. Essas diferenças, como sugerido por Lonardelli *et al.* [122], estão relacionadas ao efeito da textura no material policristalino, como mostra dos difractogramas comparativos entre $\alpha + \beta$ teórico e a amostra AR na condição inicial, dado pela Figura 38. Vale ressaltar aqui que, com base no programa *MAUD*, calculou-se $\alpha + \beta$ teórico empregando o mesmo valor das frações volumétricas encontradas para a amostra AR a temperatura ambiente, i.e., ~56.7% e ~43.3% de α e β em volume, respectivamente. Dessa maneira, observa-se no padrão de difração de AR840 experimental o deslocamento dos picos para valores de 2θ maiores, bem como o aumento da largura a meia altura de todos eles. Essas características são um indicativo da introdução de defeitos na rede, portanto, de um estado de micro-tensão [27].

Figura 38. Comparação entre o difractograma experimental da amostra AR840 na condição inicial a temperatura ambiente (linha preta) e o teórico (linha vermelha), considerando a mesma fração mássica em ambos os casos. Os intervalos em 2θ são de 3 a 3.7 e 5.1 a 6°.

Fonte: próprio autor

Comparando-se os resultados do refinamento aos encontrados com base na Figura 36, tem-se que: a) a temperatura de início da transformação de fase constatada com base no refinamento da Figura 37.a é similar à do provável início da recuperação visto na Figura 36.a, i.e., ~ 490 °C; b) a atividade difusiva a ~ 580 °C começa na mesma temperatura em que se nota o início variação de a_β (Figura 36.b) e início do decréscimo de seu FWHM (Figura 36.c), e a ~ 10 °C antes da queda da intensidade nos picos de α (Figura 36.a). Do início da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ a ~ 490 °C até o começo da atividade difusiva a ~ 580 °C, ocorre apenas $\sim 2\%$ de variação volumétrica das fases. Nesse intervalo de 90 °C a amostra está sob influência da expansão térmica da rede. A partir do instante inicial da atividade difusiva essa taxa de transformação aumenta significativamente. Este fato pontua a fraca influência da expansão térmica na transformação do tipo $\alpha \rightarrow \beta$, demonstrando seu caráter predominantemente difusivo [67,106]. Além do mais, o fato de a transformação ganhar força a partir dos 580 °C está coerente com o que foi encontrado por Barriobero-Vila *et al.* [5] para essa liga: quando a taxa de aquecimento é de 100 °C/min ou mais a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ se inicia a partir dos 600 °C.

Buscando um melhor entendimento a cerca da partição de soluto durante a transformação $\alpha \rightarrow \beta$, relacionou-se os valores da variação do parâmetro de rede de β (δa_β) com a ortorrombicidade de α (c/a) para a etapa de aquecimento, como mostrado na Figura 37.c. As temperaturas de início da transformação de fase denotadas por $\alpha \rightarrow \beta$ bem como a da atividade

difusiva se encontram assinaladas. Nota-se que o início da difusão é o estopim da partição de soluto, como era de se esperar, e que tanto a ortorrombicidade de α como a variação de a_β têm suas taxas de crescimento diminuídas consideravelmente a medida que se aproximam da temperatura β -*transus*. Em primeira mão, o incremento de a_β observado na zona difusiva ocorre em paralelo ao aumento da fração volumétrica dessa fase. À medida em que a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ transcorre, a partição de soluto ao longo da matriz se sucede de maneira mais ativa, o que leva à diminuição do gradiente de concentração dos elementos β -estabilizadores na fase β , assim como uma redistribuição do Ti anteriormente presente em maior concentração na fase α , agora em decomposição [106]. Tendo em vista que o raio atômico desses elementos estabilizadores é menor que o do Ti, a saída desses da célula cúbica de corpo centrado de β acarreta no aumento do volume da mesma, portanto, levando ao incremento em a_β descrito anteriormente. No mesmo sentido, observa-se o caminho para a homogeneização química da matriz, pois a partição ocorre em menor magnitude a medida em que β -*transus* se aproxima [66,67,106,123].

Com respeito ao aumento de 0.61% visto na relação (c/a) desde a temperatura ambiente até os 840 °C, é sabido que esta varia em resposta à mudanças na composição química da fase, assim como a deformação elástica na célula [27]. As variações não lineares de a_α e c_α observados na zona de atividade difusiva da Figura 37.b têm relação com a difusão anisotrópica ao longo dos eixos a e c de α , como reportado por Mishin e Herzig [124]. Além disso, Bruneseaux *et al.* [125] reforça que essa não-linearidade observada no comportamento de a_α e c_α pode ser associada à mudanças mudanças na composição média das fases, i.e., é um indicativo da transformação de fase em progresso. Portanto, esta evidência pontua mais uma vez que o caráter difusivo da transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Ao final da etapa de aquecimento chegou-se a 89% e 79% de fração volumétrica de β para as condições AR840 e AR780, respectivamente. É interessante observar o formato sigmoidal da curva apresentada na Figura 37.a referente à evolução da fração volumétrica de β ao longo do aquecimento. Esta correspondência sugere que a transformação segue o modelo de transformação de fase proposto por Johnson-Mehl-Avrami [38,106] para aquecimento contínuo e mostrado na Eq. 5. Dessa maneira, aplicando a Eq. 6 é possível chegar ao valor do coeficiente de Avrami, n , graças ao gráfico de $\ln\{-\ln(1 - f)\}$ vs $\ln s$, representado na Figura 39.

Figura 39. Representação da Eq. 6 para o cálculo do coeficiente de Avrami durante a etapa de aquecimento para a condição AR.

Vale ressaltar que o valor empregado da energia de ativação Q para a transformação $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ ficou entre os estipulados para o Ti puro e a liga Ti-64, estes, iguais a 250 e 235 KJ/mol, respectivamente [1]. Dessa maneira, considerando-se $0.1 < f < 0.9$, i.e., $605\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, chegou-se a $n = 0.56$ o que, de acordo com a literatura [126], [127], indica o crescimento controlado por difusão se considerado o caso de núcleos pré-existentes (ou saturação de sítio).

Por fim, como não se realizou a análise metalográfica do material ao longo do aquecimento, não é possível determinar como a transformação de fase impactou na microestrutura de α e β . Porém, fazendo um paralelo com os trabalhos de Barriobero-Vila *et al.* [66] (liga Ti-6Al-6V-2Sn), Elmer *et al.* [123] (liga Ti-6Al-4V) e Aeby-Gautier *et al.* [27] (liga Ti-5Al-4Mo-4Cr2Sn-2Zr) a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ durante o aquecimento em termos microestruturais pode ter acontecido da seguinte maneira: a dissolução das lamelas de α secundário (α_s) e dos glóbulos de α primário (α_p) se iniciam em um mesmo instante (provavelmente a partir dos 490 $^{\circ}\text{C}$). Porém, a diminuta espessura das lamelas de α_s acaba por favorecer a decomposição dessa fase a uma taxa mais alta se comparada à dos glóbulos de α_p . Portanto, a primeira se decompõe antes da segunda, essa provavelmente perdurando até a temperatura β -transus. A confirmação dessa sequência fica como sugestão para trabalhos futuros, assim como a análise de microfluorescência de raio-x, esta, visando acompanhar a partição de soluto ao longo do aquecimento.

5.2.3. Solubilização no campo β a 840 °C

5.2.3.1. Análise dos anéis de Debye-Scherrer referentes ao envelhecimento

Primeiramente, os anéis de Debye-Scherrer mostrando a evolução da condição AR780 durante o envelhecimento foram omitidos visando uma melhor legibilidade. Ainda que a transformação de fase tenha ocorrido até os 780 °C, ela não teve impacto relevante na morfologia destes anéis durante os 1200 s de tratamento térmico, i.e., a invariância governou o comportamento deles.

Assim, na Figura 40 é possível observar os quartos representativos dos anéis coletados em períodos distintos de solubilização da condição AR840. Em linhas gerais nota-se que os anéis correspondentes à fase β transmutam para uma aparência granular até o final do envelhecimento, em especial entre 603 e 1200 s, ao passo que as raia da fase α apresentam uma diminuição de intensidade e são pouco visíveis ao final. Essa mudança de aspecto linear para granular é atribuída ao crescimento dos grãos de β , já que os pontos observados nos anéis referentes aos instantes 1200 e 1786 s são resultados das reflexões de poucos grãos, estes, relativamente grandes [77,78]. A solubilização ocorre acima da temperatura β -*transus* e com a presença de uma segunda fase (α_p), a qual pode proporcionar vários tipos de obstáculos ao crescimento dos grãos. Entretanto, fatores como textura favorável e alta energia de contorno de grão podem acelerar o crescimento do grão, fazendo que a matriz rapidamente seja composta por grãos grandes – como aparenta ser o presente caso [38,49].

Figura 40. Quartos representativos dos anéis de Debye-Scherrer mostrando a evolução das fases ao longo do envelhecimento a 840 °C (AR840).

Fonte: próprio autor

Na Figura 41 é exibida em (a) a evolução do padrão de difração no intervalo entre 3.45 a 3.72° em 3D ao longo dos 1800 s de solubilização a 840°C . Em (b) nota-se o mesmo que em (a), porém, na escala $2\theta \times \text{tempo}$. Em (a) é possível observar a queda acentuada da intensidade do pico $\{101\}\beta$ a partir dos ~ 400 s, a qual é atenuada perto dos ~ 700 s. Essa diminuição também é visível a partir dos 1000 s na Figura 41.b e é acompanhada pelo aumento da largura a meia altura (FWHM) dos picos após os 800 s, esta, retratada em (c). Após esse período não se nota nenhuma mudança significativa nos anéis, como visto na Figura 40. Quanto a α , esta fase perdura visivelmente até o instante ~ 375 s, mas pode ser constatada até o final pela presença da raia de $\{101\}\alpha$ nos anéis da Figura 40, apesar de a linha ser muito tênue.

Essa variação abrupta de intensidade a partir dos ~ 400 s na Figura 41.a tem relação íntima com o crescimento do grão de β , como já abordado na discussão a respeito da Figura 40. Não obstante a esse fenômeno, a análise sob o ponto de vista da *queda de intensidade x variação do FWHM* traz informações relevantes no que tange à atividade química da matriz. Assim, com base nos trabalhos de Geandier *et al.* [23] e Malinov *et al.* [128], é plausível propor o seguinte: o crescimento do grão a uma taxa tão acelerada, como observada aqui, leva a diferenças composicionais entre os grãos recém-crescidos e os já presentes na matriz. Essa heterogeneidade química acarreta no aumento do FWHM devido às diferenças volumétricas entre células unitárias de β provenientes de diferentes composições químicas até os ~ 1380 s, momento no qual o fluxo difusivo encontra condições favoráveis para diminuir o gradiente químico na matriz, levando à diminuição/estabilização do FWHM, como observado.

Figura 41. Evolução dos padrões de difração do intervalo 3.45 a 3.75° ao longo do envelhecimento a 840 °C, onde em (a) tem-se o mesmo em 3D e em (b) na escala 2θ x tempo. Em (c) observa-se a variação do FWHM e da área do pico $\{110\}\beta$ ao longo dos 1800 s de envelhecimento.

Fonte: próprio autor

5.2.3.2. Refinamento Rietveld

Os refinamentos referentes ao envelhecimentos da condição AR780 e solubilização AR840 encontram-se na Figura 42. Em (a) elenca-se a variação da fração volumétrica, enquanto que em (b) está a evolução dos parâmetros de rede de α e β . Quanto à condição AR780, ao final dos 1200 s de tratamento isotérmico a fração volumétrica correspondente a α e β é de 12.45 e 87.55%, respectivamente. Nota-se que ao longo do tratamento isotérmico a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ é baixa, o que, em termos numéricos, equivale a apenas ~1.75% de volume convertido. Com relação ao comportamento dos parâmetros de rede médios (que não considera as

heterogeneidade química na fase β), nenhuma mudança significativa foi notada durante o período de tratamento, como pode ser visto na Figura 42.b.

Figura 42. Representação gráfica comparativa entre os envelhecimentos conduzidos a 840 °C (AR840) e 780 °C (AR780), onde (a) exibe a variação da fração volumétrica para ambos os casos e (b) a dos parâmetros de rede.

Fonte: próprio autor

Assim, com base nessas informações e nas anteriormente abordadas e discutidas com respeito à condição AR780, pode-se concluir o seguinte: a) praticamente transformação ($\alpha \rightarrow \beta$) ocorreu ao longo do aquecimento, o que faz com que a matriz se encontre perto do equilíbrio composicional quando se dá início o envelhecimento; quanto a recuperação e poligonalização, ela pode ter se iniciado aos 490 °C, como já exposto, e continuado durante o envelhecimento; b) como pode ser visto na Figura 43.a, nenhum traço das placas de α_s é visível (também notado em outras imagens com a mesma magnificação), portanto, essas placas foram totalmente dissolvidas durante o aquecimento, como cogitado anteriormente; c) baseado na Figura 43.b, visualmente nota-se a diferença entre as frações de α_p entre 0 e 1220 s, indicando que houve dissolução dessa fase ao longo do envelhecimento. Além disso, não se observou nenhuma mudança significativa na morfologia dessa fase ao longo dos 1200 s, o que acabou não impactando no *line broadening* (e consequentemente no FWHM) dos picos.

Figura 43. Imagens de MEV em modo SE, onde tem-se em a) microestrutura aos 0 s e b) a 0 e aos 1200 s de envelhecimento a 780 °C. Nessa imagem α_p corresponde à fase α primária e β à matriz.

Fonte: próprio autor.

A condição AR840 apresentou uma fração de fase transformada maior, iniciando o envelhecimento com 89.15% de β e chegando aos 375 s – instante onde a taxa de transformação se estabilizou – com 99%, portanto, restando 1% de α . Com relação à variação do parâmetro de rede de β na Figura 42.b, este se mostrou constante até os 1000 s, momento a partir do qual é possível notar um incremento em seu valor. Na Figura 41.c esse é o instante em que o aumento do FWHM tem início. O observado corrobora o que foi dito anteriormente com relação ao crescimento do grão e a heterogeneidade química causada por isto, porém, agora visto no âmbito difusional. Assim, a partir dos 1000 s o regime difusivo de longo alcance instaurado na matriz propicia a partição de soluto. Essa redistribuição química leva à diminuição da saturação, o que acaba refletindo diretamente no aumento de a_β a partir desse instante. Dessa maneira, a partir dos ~1380 s o valor do FWHM começa a decair e se estabiliza, mostrando que a homogeneização composicional está se aproximando do equilíbrio termodinâmico [23,27].

Como pode ser visto na comparação entre as Figura 44.a e (b), a recristalização começa durante a solubilização em campo β a 840 °C, posto que a 0 s ainda se observa a semelhança com a condição inicial (comparação entre a Figura 34.b e a Figura 44.a). Isso acarretou na queda brusca de intensidade vista na Figura 41.a e na diminuição da área do pico, Figura 41.c. O restante da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ que ocorre ao longo do envelhecimento se dá às custas do consumo de α_s . Até os 600 s, Figura 44.b, nota-se as mudanças significativas nos grãos de β , principalmente no que tange o crescimento deste. Na Figura 44.c nota-se que a recristalização

toma conta de boa parte da área visível, porém, ainda é perceptível regiões em que ela ainda é parcial e onde se encontra o crescimento extensivo de subgrãos, indicado por β_{csg} dentro das bandas de deformação, melhor observado na Figura 44.d. O aumento na área enquadrada em vermelho permite a observação entre as áreas recrystalizadas e parcialmente recrystalizadas.

Figura 44. Imagens de MEV em modo BSE onde tem-se em a) instante inicial do envelhecimento contendo as fases α primário (α_p) e β , b) 600 s de envelhecimento onde se vê a matriz de β recrystalizada (β_{recr}) e as bandas de deformação, c) 1200 s de envelhecimento com presença de crescimento de subgrão (β_{csg}) e d) comparativo entre região recrystalizada e o crescimento de subgrão dentro da banda de deformação aos 1200 s.

Fonte: próprio autor

De acordo com Rios *et al.* [129], devido às bandas de deformação (indicadas na Figura 44.b e (c)), contornos com alto grau de desorientação entre si são formados na microestrutura. O número de defeitos é maior se comparado a outras regiões do metal deformado plasticamente, criando sítios preferenciais para a ocorrência da nucleação de recrystalização. Essas regiões contém “núcleos potenciais” ou “embriões”. Como há existência dessas bandas no presente

caso, a nucleação começará inicialmente próxima a essa heterogeneidade, como observado claramente nas Figura 44.c e (d). Ainda, como no caso da Figura 44.c, nota-se que a distribuição da fração recristalizada não é homogênea ao longo da recristalização, fato este comum de acordo com os mesmos autores.

Ainda com respeito às bandas de deformação, é possível observar dentro delas o crescimento de subgrãos, como indicado na Figura 44.d, a ampliação da Figura 44.c. Isto ocorre devido tanto à desorientação, que causa contornos de grão de alto ângulo entre grãos adjacentes, portanto, é favorável energeticamente ao crescimento, bem como a um possível excesso de energia armazenada devido à recuperação não finalizada, esta, devido à alta taxa de aquecimento aqui empregada [130,131].

Figura 45. Imagem de MEV em modo BSE onde é possível observar os grãos resultantes da recristalização após os 1800 s de envelhecimento a 840 °C.

Fonte: próprio autor

Pela análise da Figura 45 é possível observar que a amostra recristalizou por completo após os 1800 s a 840 °C. É interessante notar que, devido ao fato de imagem estar em modo BSE, as diferentes orientações cristalográficas dos grãos equiaxiais (e mais importante, entre eles) é visível. Assim, tem-se o mosaico criado devido à essa diferença de orientação que é característico de metais recristalizados, pois a mobilidade de grãos adjacentes com contorno de grão de alto ângulo entre si são os mais favoráveis, energeticamente falando, à diminuição da energia interfacial graças ao seu crescimento [129,131].

Conclui-se pela análise dos casos das duas amostra AR, que a transformação $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ durante o aquecimento é governada pela atividade difusiva, como demonstrado pelo

refinamento e pela variação dos parâmetros de rede ao longo dessa etapa, Figura 37.a e b, respectivamente, e pelos cálculos do expoente n de Avrami realizados pela Eq. 6 (mostrados em forma de gráfico na Figura 39), todos congruentes. Ainda, a medida que a transformação $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ prossegue a dissolução das plaquetas de α secundário ocorre primeiramente às de α primários, estas, chegando aos 780 °C e aos 840 °C com 12.45 % e 10.85 % em volume, respectivamente.

Durante o envelhecimento a condição AR780 mostrou pouca variação da fração volumétrica, ~1.75 % de volume de α ao longo dos 1200 s de tratamento, além de uma constância em seus parâmetros de rede, como indicado na Figura 42.b, indicando uma possível estabilização composicional. Quanto às mudanças microestruturais, não se observou plaquetas inerentes a α secundário aos 780 °C e entre 0 e 1200 s de envelhecimento, além de uma mudança pouco significativa da presença de α primário na matriz de β , como visto na Figura 43.b.

A condição AR840 se apresentou a de maior complexidade, pois ao longo dos 1800 s de solubilização a 840 °C pôde se perceber que a) a dissolução dos glóbulos de α secundário até os 600 s, b) sinais de recristalização na matriz de β , que provavelmente se iniciou antes dos 600 s, c) o crescimento dos subgrãos dentro das bandas de deformação entre 600 e 1200 s e d) a recristalização completa até aos 1800 s. Além dessas observações, acompanhou-se as variações no FWHM e nos parâmetros de rede de β , indicando que a homogeneização química pode ter alcançado valores perto do equilíbrio a partir dos ~1380 s.

6. Conclusões

O comportamento durante o envelhecimento da liga Ti-55531 em diferentes condições iniciais e a taxa de aquecimento de 300 °C/min foi estudada *in situ* por meio de HEXRD no presente trabalho. Com base nos resultados anteriormente analisados, pode-se concluir para:

Ambos os casos:

- A alta taxa de aquecimento limita a transformação ao longo do aquecimento e/ou eleva a temperatura β -transus
- A condição inicial em que a amostra se encontra é de suma importância para a cinética de transformação ao longo do aquecimento e envelhecimento

Condição BWQ

- A decomposição espinodal provavelmente sofreu pouca influência da temperatura durante o aquecimento
- Toda a transformação de fase ficou restrita ao envelhecimento
- Durante o envelhecimento é possível observar indícios da transformação $\beta + \omega \rightarrow \alpha + \alpha''$ isotérmico graças à presença das estrias difusivas, estas, indicadoras de estado transiente
- Não foi possível distinguir o início da precipitação de α'' isotérmico e de α devido à proximidade da reflexão de ambas as fases, por isso estas foram tratadas em conjunto desde o início de sua precipitação, aos 265 s
- De acordo com o refinamento Rietveld, a fase α'' isotérmico pode ter precipitado a partir de ω dada a evolução dos parâmetros de rede da última para primeira
- A precipitação de α'' isotérmico pode ter ocorrido graças ao seu papel na homogeneização dos domínios resultantes da decomposição espinodal de β
- A fase α pode ter nucleado a partir ω e comprovadamente dos contornos de grão de β , à medida que α'' isotérmico o fez da interface ω/β e da decomposição espinodal (interface β/β')
- A fase α'' isotérmica é a reguladora da cinética de transformação ao longo de todo envelhecimento, visto seu papel na homogeneização dos domínios provenientes da decomposição espinodal de β e na sua evolução para α após o início de sua decomposição

- As análises das imagens advindas de MEV possibilitaram a observação de algumas morfologias características de nucleação simpática (α -e) bem como de agrupamentos com tendência a escolha de direções preferenciais (α -t)
- Ainda com base nessas imagens, pode-se observar a precipitação preferencial de α no contorno de grão, tal como propor um modelo de nucleação e crescimento para o conjunto (α -GB + α -WGB)

Condição AR

- A recuperação e a poligonização podem ter se iniciado aos 490 °C
- A textura encontrada na condição AR tem impacto direto no coeficiente de expansão térmica e na variação de a_β , ambas ficando pouco acima dos valores encontrado na literatura
- A transformação $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre a uma maior taxa a partir dos 580 °C, o que pontua o caráter difusivo dessa transformação
- O aumento e estabilização de a_β desde 580 °C até próximo da temperatura β -*transus* está diretamente ligada à decomposição da fase α secundário ao longo do aquecimento, dada a ocorrência da redistribuição de soluto durante a transformação $\alpha \rightarrow \beta$.
- A variação não linear de a_α e c_α acima dos 580 °C também evidencia a transformação de fase em progresso.
- A análise da fração de fase transformada ao longo do aquecimento com base na equação de JMAK para o modo isócrono de transformação de fase indica que há crescimento controlado por difusão se considerado o caso da saturação de sítios pré-existentes
- Durante o aquecimento a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ se inicia pela dissolução concomitante das lamelas de α primário e secundário, porém, a segunda acaba se dissolvendo a uma taxa mais alta devido à diminuta espessura de suas lamelas, e α primário perdura até as temperaturas de envelhecimento
- Durante o envelhecimento a 780 °C não se observou nenhuma variação significativa na morfologia dos anéis de Debye-Scherrer, baixíssima fração de fase transformada $\alpha \rightarrow \beta$ e nenhuma variação nos parâmetros de rede de α e β . Portanto, as mudanças nessa condição podem ter sido apenas ligadas à recuperação que ocorreu paralela à transformação de fase a partir dos 580 °C, dado que nenhuma mudança no FWHM foi notada ao longo do tratamento isotérmico

- A recristalização começa durante o envelhecimento a 840 °C. Assim, constatou-se que a) o crescimento dos grãos a uma taxa acelerada a partir dos 400 e até 1380 s levou à diferenças composicionais consideráveis entre grãos recristalizados e os presentes anteriormente na matriz, b) a partir dos 1000 s observa-se um aumento em a_{β} , indicativo de partição de soluto devido à difusão de longo alcance instaurada na matriz, e c) o aumento expressivo do FWHM até 1380 s cessa e, a partir desse instante, essa variável decresce e se estabiliza indicando a estabilização química composicional
- A análise das imagens metalográficas apontou o crescimento expressivo dos grãos de β entre 600 e 1200 s, intervalo de tempo no qual se nota o aumento do FWHM de $\{200\}_{\beta}$, e que provavelmente aos 1800 s a matriz em sua totalidade tinha sido recristalizada

7. Sugestão para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos tanto para a condição BWQ e AR, propõe-se o seguinte para trabalhos futuros:

Condição BWQ

- Emprego de microscopia de transmissão (TEM) para verificar os sítios preferenciais de nucleação de α e α'' isotérmico
- Emprego de tomografia de sonda atômica (ATP) para a observação da variação composicional através de α e α'' isotérmico durante os instantes 1500, 2300 e 3600 s visando a isosuperfície de elementos β -estabilizadores e *pile-up* de Al, assim é possível observar se o crescimento é controlado pela difusão, interface ou *mix-mode*

Condição AR

- Considerar a textura inicial da amostra durante o refinamento
- Verificar em intervalos de tempo regulares (e.g. 300 s) a fração de fase recristalizada e a evolução do tamanho de grão na condição AR840

8. Referências

- [1] G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*. Springer, 2007.
- [2] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] F. H. Froes, *Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications*. ASM International, 2015.
- [4] V. N. Moiseyev, *Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications*. CRC Press, 2005.
- [5] P. Barriobero-Vila, G. Requena, S. Schwarz, F. Warchomicka, and T. Buslaps, "Influence of phase transformation kinetics on the formation of α in a β -quenched Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy," *Acta Mater.*, vol. 95, pp. 90–101, Agosto 2015.
- [6] R. J. D. N. G. Jones, " β Phase decomposition in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 13, pp. 3830–3839, 2009.
- [7] E. Aeby-Gautier *et al.*, "Isothermal α " formation in β metastable titanium alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 577, Supplement 1, pp. S439–S443, Nov. 2013.
- [8] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, S. L. Semiatin, and C. H. Ward, "Aging response of coarse- and fine-grained β titanium alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 405, no. 1–2, pp. 296–305, Setembro 2005.
- [9] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, Y. V. Matviychuk, and S. L. Semiatin, "Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 1, pp. 147–158, Jan. 2003.
- [10] A. Settefrati *et al.*, "Precipitation in a near Beta Titanium Alloy on Ageing: Influence of Heating Rate and Chemical Composition of the Beta-Metastable Phase," *Solid State Phenom.*, vol. 172–174, pp. 760–765, Jun. 2011.
- [11] G. R. Pere Barriobero-Vila, "Phase transformation kinetics during continuous heating of a β -quenched Ti–10V–2Fe–3Al alloy," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, 2014.
- [12] I. Weiss and S. L. Semiatin, "Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 46–65, Mar. 1998.
- [13] D. De Fontaine, N. E. Paton, and J. C. Williams, "The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions," *Acta Metall.*, vol. 19, no. 11, pp. 1153–1162, Nov. 1971.
- [14] D. De Fontaine, "Mechanical instabilities in the b.c.c. lattice and the beta to omega phase transformation," *Acta Metall.*, vol. 18, no. 2, pp. 275–279, Fevereiro 1970.
- [15] B. S. Hickman, "The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 554–563, Jun. 1969.
- [16] D. Ping, "Review on ω Phase in Body-Centered Cubic Metals and Alloys," *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2014.
- [17] Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, and S. Kobayashi, "Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 312, no. 1–2, pp. 182–188, Agosto 2001.
- [18] Y. Ohmori, H. Natsui, K. Nakai, and H. Ohtsubo, "Effects of ω Phase Formation on Decomposition of α''/β Duplex Phase Structure in a Metastable β Ti Alloy," *Mater. Trans. JIM*, vol. 39, no. 1, pp. 40–48, 1998.
- [19] M. Ahmed, T. Li, G. Casillas, J. M. Cairney, D. Wexler, and E. V. Pereloma, "The evolution of microstructure and mechanical properties of Ti–5Al–5Mo–5V–2Cr–1Fe during ageing," *J. Alloys Compd.*, vol. 629, pp. 260–273, Abril 2015.
- [20] A. Dehghan-Manshadi and R. J. Dippenaar, "Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1833–1839, Jan. 2011.

- [21] J. Coakley *et al.*, “Precipitation processes in the Beta-Titanium alloy Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr,” *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 946–953, Oct. 2015.
- [22] Y. Mantani and M. Tajima, “Phase transformation of quenched α ” martensite by aging in Ti–Nb alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440, pp. 315–319, Nov. 2006.
- [23] G. Geandier, E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, M. Dehmas, and B. Appolaire, “Study of diffusive transformations by high energy X-ray diffraction,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 257–267, Abril 2012.
- [24] W. Sha and S. Malinov, *Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*. Elsevier, 2009.
- [25] E. J. Mittemeijer, “Analysis of the kinetics of phase transformations,” *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 15, pp. 3977–3987, Aug. 1992.
- [26] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Elsevier, 2010.
- [27] F. B. E. Aeby-Gautier, “Microstructural formation in Ti alloys: In-situ characterization of phase transformation kinetics,” *JOM*, vol. 59, no. 1, pp. 54–58, 2006.
- [28] K.-D. Liss, A. Bartels, A. Schreyer, and H. Clemens, “High-Energy X-Rays: A tool for Advanced Bulk Investigations in Materials Science and Physics,” *Textures Microstruct.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 219–252, 2003.
- [29] K.-D. Liss and K. Yan, “Thermo-mechanical processing in a synchrotron beam,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 1, pp. 11–27, Nov. 2010.
- [30] K.-D. Liss *et al.*, “In situ synchrotron high-energy X-ray diffraction analysis on phase transformations in Ti-Al alloys processed by equal-channel angular pressing,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 16, no. 6, pp. 825–834, 2009.
- [31] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, “Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan,” *High Press. Res.*, vol. 14, pp. 235–248, Maio 1996.
- [32] M. D. Abramoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram, “Image processing with ImageJ,” *Biophotonics Int.*, vol. 11, no. 7, pp. 36–42, 2004.
- [33] L. Lutterotti, R. Vasin, and H.-R. Wenk, “Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. I. Calibration and basic analysis,” *Powder Diffr.*, vol. 29, no. 01, pp. 76–84, Mar. 2014.
- [34] C. B. Carter and M. G. Norton, “Solid-State Phase Transformations and Reactions,” in *Ceramic Materials*, Springer New York, 2007, pp. 444–462.
- [35] R. dos Santos, *Transformações de fases em materiais metálicos*. .
- [36] F. C. Campbell, *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, 2008.
- [37] H. I. Aaronson, M. Enomoto, and J. K. Lee, *Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2010.
- [38] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint)*. CRC Press, 2009.
- [39] G. Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science*. .
- [40] F. Findik, “Improvements in spinodal alloys from past to present,” *Mater. Des.*, vol. 42, pp. 131–146, Dezembro 2012.
- [41] A. Alper, *Phase Diagrams 6-V: Materials Science and Technology*. Elsevier, 2012.
- [42] H. I. Aaronson *et al.*, “Sympathetic nucleation: an overview,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 32, no. 3, pp. 107–123, Jul. 1995.
- [43] W. Zhang, J. W. Elmer, and T. DebRoy, “Kinetics of ferrite to austenite transformation during welding of 1005 steel,” *Scr. Mater.*, vol. 46, no. 10, pp. 753–757, May 2002.

- [44] P. Krüger, "On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 54, no. 11, pp. 1549–1555, Nov. 1993.
- [45] H. Clemens and S. Mayer, "Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 191–215, 2013.
- [46] D. Banerjee and J. C. Williams, "Perspectives on Titanium Science and Technology," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 844–879, Fevereiro 2013.
- [47] S. Banerjee, R. Tewari, and G. K. Dey, "Omega phase transformation – morphologies and mechanisms," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 97, no. 7, pp. 963–977, Jul. 2006.
- [48] R. P. Kolli, W. J. Joost, and S. Ankem, "Phase Stability and Stress-Induced Transformations in Beta Titanium Alloys," *JOM*, vol. 67, no. 6, pp. 1273–1280, Apr. 2015.
- [49] R. Abbaschian and R. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning, 2008.
- [50] M. Peters, J. Kumpfert, C. h. Ward, and C. Leyens, "Titanium Alloys for Aerospace Applications," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 419–427, Jun. 2003.
- [51] Q. Contrepois, C. Marc, and J. Lecomte-Beckers, "Characterization of the β Phase Decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at Slow Heating Rates," *Open J. Met.*, vol. 1, Sep. 2011.
- [52] S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J. Y. Hwang, M. Harper, and H. L. Fraser, " ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 2136–2147, Abril 2009.
- [53] V. S. Lyasotskaya and S. I. Knyazeva, "Metastable phases in titanium alloys and conditions of their formation," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 50, no. 7–8, pp. 373–377, Dec. 2008.
- [54] W. G. Burgers, "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium," *Physica*, vol. 1, no. 7–12, pp. 561–586, Maio 1934.
- [55] Y. Zheng, R. E. A. Williams, J. M. Sosa, Y. Wang, R. Banerjee, and H. L. Fraser, "The role of the ω phase on the non-classical precipitation of the α phase in metastable β -titanium alloys," *Scr. Mater.*
- [56] S. Nag, R. Banerjee, J. Y. Hwang, M. Harper, and H. L. Fraser, "Elemental partitioning between α and β phases in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe (Ti-5553) alloy," *Philos. Mag.*, vol. 89, no. 6, pp. 535–552, Fevereiro 2009.
- [57] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, and T. Gloriant, "Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 4, pp. 645–648, Feb. 2006.
- [58] C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. J. Ramirez, and R. Caram, "High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1625–1629, Apr. 2010.
- [59] H. P. Ng *et al.*, "Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti-V-Cu alloy," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 8, pp. 2981–2991, Maio 2011.
- [60] A. Devaraj, "Phase Separation and Second Phase Precipitation in Beta Titanium Alloys," *UNT Digital Library*, May-2011. [Online]. Available: <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc67975/>. [Accessed: 21-May-2015].
- [61] Y. Zheng *et al.*, "The indirect influence of the ω phase on the degree of refinement of distributions of the α phase in metastable β -Titanium alloys," *Acta Mater.*, vol. 103, pp. 165–173, Jan. 2016.

- [62] S. Banumathy, R. K. Mandal, and A. K. Singh, "Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 9, p. 093518, Nov. 2009.
- [63] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, "Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 9, pp. 2419–2429, May 2006.
- [64] A. Settefrati, E. Aeby-Gautier, B. Appolaire, M. Dehmas, G. Geandier, and G. Khelifati, "Low Temperature Transformations in β -Metastable Ti 5553 Titanium Alloy," *Mater. Sci. Forum*, vol. 738–739, pp. 97–102, Jan. 2013.
- [65] B. Tang, H.-C. Kou, Y.-H. Wang, Z.-S. Zhu, F.-S. Zhang, and J.-S. Li, "Kinetics of orthorhombic martensite decomposition in TC21 alloy under isothermal conditions," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 521–529, Aug. 2011.
- [66] P. Barriobero-Vila, G. Requena, T. Buslaps, M. Alfeld, and U. Boesenberg, "Role of element partitioning on the α – β phase transformation kinetics of a bi-modal Ti–6Al–6V–2Sn alloy during continuous heating," *J. Alloys Compd.*, vol. 626, pp. 330–339, Mar. 2015.
- [67] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, and E. D. Specht, "In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti–6Al–4V," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 391, no. 1–2, pp. 104–113, Jan. 2005.
- [68] H.-S. Kim, S.-H. Lim, I.-D. Yeo, and W.-Y. Kim, "Stress-induced martensitic transformation of metastable β -titanium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 449–451, pp. 322–325, Mar. 2007.
- [69] C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, and R. Caram, "Hardening mechanism through phase separation of beta Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys," presented at the Materials Research Society Symposium Proceedings, 2012, vol. 1487, pp. 13–19.
- [70] C. Huang *et al.*, "High cycle fatigue behavior of Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr titanium alloy with bimodal microstructure," *J. Alloys Compd.*
- [71] C. Huang, Y. Zhao, S. Xin, W. Zhou, Q. Li, and W. Zeng, "Effect of microstructure on tensile properties of Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 693, pp. 582–591, Fevereiro 2017.
- [72] V. A. Bykov, T. V. Kulikova, L. B. Vedmid', A. Y. Fishman, K. Y. Shunyaev, and N. Y. Tarenkova, "Thermophysical properties of Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr titanium alloy," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 115, no. 7, pp. 705–709, Jul. 2014.
- [73] M. Dikovits, C. Poletti, and F. Warchomicka, "Deformation Mechanisms in the Near- β Titanium Alloy Ti-55531," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, no. 3, pp. 1586–1596, Nov. 2013.
- [74] J. Lu, P. Ge, and Y. Zhao, "Recent Development of Effect Mechanism of Alloying Elements in Titanium Alloy Design," *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 775–779, Abril 2014.
- [75] F. Warchomicka, C. Poletti, and M. Stockinger, "Study of the hot deformation behaviour in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 28, pp. 8277–8285, Oct. 2011.
- [76] W. Reimers, A. R. Pyzalla, A. K. Schreyer, and H. Clemens, Eds., "Front Matter," in *Neutrons and Synchrotron Radiation in Engineering Materials Science*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. I–XXIV.
- [77] K.-D. Liss *et al.*, "Directional Atomic Rearrangements During Transformations Between the α - and γ -Phases in Titanium Aluminides," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 389–392, Abril 2008.
- [78] K.-D. Liss *et al.*, "Recrystallization and phase transitions in a γ -TiAl-based alloy as observed by ex situ and in situ high-energy X-ray diffraction," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 14, pp. 3721–3735, Aug. 2006.

- [79] A. Stark *et al.*, “In Situ High-Energy X-ray Diffraction during Hot-Forming of a Multiphase TiAl Alloy,” *Metals*, vol. 5, no. 4, pp. 2252–2265, Nov. 2015.
- [80] K.-D. Liss, “Thermo-mechanical processing in a synchrotron beam - from simple metals to multiphase alloys and intermetallics,” *World J. Eng.*, vol. 7.
- [81] K.-D. Liss *et al.*, “In situ study of dynamic recrystallization and hot deformation behavior of a multiphase titanium aluminide alloy,” *Fac. Eng. - Pap. Arch.*, Jan. 2009.
- [82] S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, C. C. Tang, and A. E. Long, “Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 48, no. 4, pp. 279–295, Jun. 2002.
- [83] C. Juricic, H. Pinto, D. Cardinali, M. Klaus, C. Genzel, and A. R. Pyzalla, “Effect of substrate grain size on the growth, texture and internal stresses of iron oxide scales forming at 450 C,” *Oxid. Met.*, vol. 73, no. 1, pp. 15–41, 2010.
- [84] P. Brito, H. Pinto, C. Genzel, M. Klaus, and A. Kaysser-Pyzalla, “Epitaxial stress and texture in thin oxide layers grown on Fe–Al alloys,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 1230–1237, Feb. 2012.
- [85] M. Moscicki *et al.*, “Friedel-pair based indexing method for characterization of single grains with hard X-rays,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 524, no. 1, pp. 64–68, Oct. 2009.
- [86] D. E. Cox, J. B. Hastings, W. Thomlinson, and C. T. Prewitt, “Application of synchrotron radiation to high resolution powder diffraction and rietveld refinement,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, vol. 208, no. 1, pp. 573–578, Apr. 1983.
- [87] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, Feb. 1999.
- [88] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [89] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, 2001.
- [90] H. C. Pinto, “Effect of Temperature and Environment on the Deformation Mechanisms of Austenitic Steels during Cryogenic Wear,” *Technische Universität Berlin, TUB, Alemanha, Germany*, 2005.
- [91] L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, A. S. Schultz, and J. W. R. Jr, “Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 2, pp. 594–600, Jan. 1997.
- [92] N. C. Popa, “The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 31, no. 2, pp. 176–180, Apr. 1998.
- [93] R. Guinebrière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [94] E. J. Mittemeijer and P. Scardi, Eds., *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, vol. 68. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [95] “NIST - SRM 660c - Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction (Lanthanum Hexaboride Powder).” [Online]. Available: https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=660c. [Accessed: 16-Feb-2017].
- [96] “Crystallography Open Database.” [Online]. Available: <http://www.crystallography.net/cod/>. [Accessed: 26-Sep-2016].
- [97] J.-D. Kamminga and L. J. Seijbel, “Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening Is Caused by Both Dislocations and Limited Crystallite Size,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 109, no. 1, pp. 65–74, Feb. 2004.
- [98] C. R. Afonso and R. Caram, “Phase separation in Beta Ti alloys through HRTEM characterization,” *Microsc. Microanal.*, vol. 18, no. S2, pp. 758–759, Jul. 2012.

- [99] I. B. Ramsteiner *et al.*, “Omega-like diffuse X-ray scattering in Ti–V caused by static lattice distortions,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 6, pp. 1298–1305, Apr. 2008.
- [100] J. C. Fanning, “Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe),” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 14, no. 6, pp. 788–791, Dec. 2005.
- [101] “Otto Fuchs - Titanium alloys: Die- and hand-forging.” [Online]. Available: http://www2.otto-fuchs.com/fileadmin/user_upload/images/pdf/Fuchs_WI_Ti_GB_Scr.pdf. [Accessed: 15-Feb-2017].
- [102] F. Cverna, *ASM Ready Reference: Thermal properties of metals*. ASM International, 2002.
- [103] M. D. A. Settefrati, “Precipitation sequences in β metastable phase of Ti-5553 alloy during ageing,” 2011.
- [104] S. Sato, A. Hasegawa, S. Semboshi, and K. Wagatsuma, “Effect of Dislocations on Spinodal Decomposition, Precipitation, and Age-hardening of Cu–Ti Alloy,” *High Temp. Mater. Process.*, vol. 34, no. 2, pp. 123–130, 2014.
- [105] W. F. Gale and T. T. Totemeier, “Smithells Metals Reference Book - 8th Edition.” [Online]. Available: <https://www.elsevier.com/books/smithells-metals-reference-book/gale/978-0-7506-7509-3>. [Accessed: 08-Mar-2017].
- [106] F. Chen, G. Xu, X. Zhang, and K. Zhou, “Exploring the Phase Transformation in β -Quenched Ti-55531 Alloy During Continuous Heating via Dilatometric Measurement, Microstructure Characterization, and Diffusion Analysis,” *Metall. Mater. Trans. A*, pp. 1–12, Aug. 2016.
- [107] Y. Zheng, J. M. Sosa, and H. L. Fraser, “On the Influence of Athermal ω and α Phase Instabilities on the Scale of Precipitation of the α Phase in Metastable β -Ti Alloys,” *JOM*, vol. 68, no. 5, pp. 1343–1349, May 2016.
- [108] M. Sabeena *et al.*, “Studies on ω Phase Formation in Ti-Mo Alloys Using Synchrotron XRD,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 68, no. 1, pp. 1–6, Sep. 2014.
- [109] D. E. Laughlin and J. W. Cahn, “Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys,” *Acta Metall.*, vol. 23, no. 3, pp. 329–339, Mar. 1975.
- [110] F. Léonard and R. C. Desai, “Spinodal decomposition and dislocation lines in thin films and bulk materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 13, pp. 8277–8288, Oct. 1998.
- [111] M. Akhlaghi, T. Steiner, S. R. Meka, and E. J. Mittemeijer, “Misfit-induced changes of lattice parameters in two-phase systems: coherent/incoherent precipitates in a matrix,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, no. Pt 1, pp. 69–77, Feb. 2016.
- [112] Y. T. Yoshikazu Mantani, “Phase Transformation of .ALPHA." Martensite Structure by Aging in Ti8 mass%Mo Alloy,” *Mater. Trans. - MATER TRANS*, vol. 45, no. 5, pp. 1629–1634, 2004.
- [113] F. Appel, M. Oehring, and R. Wagner, “Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys,” *Intermetallics*, vol. 8, no. 9–11, pp. 1283–1312, Sep. 2000.
- [114] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, and M. Qian, “7 - Titanium Alloys,” in *Light Alloys (Fifth Edition)*, Boston: Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 369–460.
- [115] S. Bein and J. Béchet, “Phase Transformation Kinetics and Mechanisms in Titanium Alloys Ti-6.2.4.6, β -CEZ and Ti-10.2.3,” *J. Phys. IV*, vol. 06, no. C1, pp. C1–99–C1–108, Jan. 1996.
- [116] S. Balachandran, A. Kashiwar, A. Choudhury, D. Banerjee, R. Shi, and Y. Wang, “On variant distribution and coarsening behavior of the α phase in a metastable β titanium alloy,” *Acta Mater.*, vol. 106, pp. 374–387, Mar. 2016.
- [117] M. Salib, J. Teixeira, L. Germain, E. Lamielle, N. Gey, and E. Aeby-Gautier, “Influence of transformation temperature on microtexture formation associated with α precipitation at β grain boundaries in a β metastable titanium alloy,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 10, pp. 3758–3768, Jun. 2013.

- [118] B. Appolaire, L. Héricher, and E. Aeby-Gautier, “Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys – Isothermal treatments,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 10, pp. 3001–3011, Jun. 2005.
- [119] S. Shekhar, R. Sarkar, S. K. Kar, and A. Bhattacharjee, “Effect of solution treatment and aging on microstructure and tensile properties of high strength β titanium alloy, Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr,” *Mater. Des.*, vol. 66, Part B, pp. 596–610, Fevereiro 2015.
- [120] S. Farjami *et al.*, *Proceedings of the 6th International Conference on Recrystallization and Grain Growth (ReX&GG 2016)*. Pg. 51: Springer, 2016.
- [121] V. Venkatesh *et al.*, *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*. John Wiley & Sons, 2016.
- [122] I. Lonardelli, N. Gey, H.-R. Wenk, M. Humbert, S. C. Vogel, and L. Lutterotti, “In situ observation of texture evolution during $\alpha \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformations in titanium alloys investigated by neutron diffraction,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 17, pp. 5718–5727, Outubro 2007.
- [123] “Phase transformation dynamics during welding of Ti–6Al–4V,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 12, pp. 8327–8339, Jun. 2004.
- [124] Y. Mishin and C. Herzig, “Diffusion in the Ti–Al system,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 3, pp. 589–623, Feb. 2000.
- [125] F. Bruneseaux *et al.*, “In situ characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 476, no. 1, pp. 60–68, Mar. 2008.
- [126] J. Torrens-Sierra, S. Venkataraman, M. Stoica, U. Kuehn, S. Roth, and J. Eckert, “Non-Isothermal Kinetic Analysis of the Crystallization of Metallic Glasses Using the Master Curve Method,” *Materials*.
- [127] F. Liu, F. Sommer, C. Bos, and E. J. Mittemeijer, “Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 52, no. 4, pp. 193–212, Jul. 2007.
- [128] S. Malinov, W. Sha, and P. Markovsky, “Experimental study and computer modelling of the $\beta \Rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation in $\beta 21s$ alloy at isothermal conditions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 110–118, Jan. 2003.
- [129] P. R. Rios, F. Siciliano Jr, H. R. Z. Sandim, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, “Nucleation and growth during recrystallization,” *Mater. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 225–238, Sep. 2005.
- [130] Y. Wang, “Fundamentals of Recrystallization in Titanium Alloys,” [Thesis]. Manchester, UK: The University of Manchester; 2014., 18-Nov-2014. [Online]. Available: <https://www.escholar.manchester.ac.uk/uk-ac-man-scw:240138>. [Accessed: 04-Jul-2017].
- [131] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier, 2012.
- [132] A. Devaraj *et al.*, “Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 2, pp. 596–609, Jan. 2012.
- [133] C. Lin, G. Yin, A. Zhang, Y. Zhao, and Q. Li, “Simple models to account for the formation and decomposition of athermal ω phase in titanium alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 117, pp. 28–31, Maio 2016.
- [134] E. Sukedai, Y. Kitano, and A. Ohnishi, “Investigation of initial structures of aged ω -phase crystals in β -titanium alloys using high resolution electron microscopy,” *Micron*, vol. 28, no. 4, pp. 269–277, Agosto 1997.
- [135] J. Romero, M. Preuss, and J. Quinta da Fonseca, “Texture memory and variant selection during phase transformation of a zirconium alloy,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 18, pp. 5501–5511, Outubro 2009.

- [136] S. L. Semiatin, S. L. Knisley, P. N. Fagin, D. R. Barker, and F. Zhang, "Microstructure evolution during alpha-beta heat treatment of Ti-6Al-4V," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 10, pp. 2377–2386, Oct. 2003.
- [137] A. K. Swarnakar, O. Van der Biest, and B. Baufeld, "Thermal expansion and lattice parameters of shaped metal deposited Ti-6Al-4V," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 6, pp. 2723–2728, Fevereiro 2011.