VERÔNICA MARA CORTEZ ALVES DE OLIVEIRA

Estudo do fenômeno da fluência na liga Ti-6Al-4V submetida a tratamentos de nitretação e carbonetação por plasma

Lorena
2010

VERÔNICA MARA CORTEZ ALVES DE OLIVEIRA

Estudo do fenômeno da fluência na liga Ti-6Al-4V submetida a tratamentos de nitretação e carbonetação por plasma

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza.

Lorena
2010

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

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Oliveira, Verônica Mara Cortez Alves de
Estudo do fenômeno da fluência na liga Ti-6Al-4V submetida a tratamentos de nitretação e carbonetação por plasma / Verônica Mara Cortez Alves de Oliveira ; Orientador Miguel Justino Ribeiro Barboza.- - Lorena, 2010.
118f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Fluência 2. Nitretação a plasma 3. Carbonetação a plasma 4. Ti-6Al-4V I. Título.

CDU 669.018

Dedico este trabalho a Deus, por permitir a conclusão de mais uma etapa da minha vida. Aos meus pais, Juarez e Alba, pela dedicação, apoio e amizade. Aos meus irmãos, Valerinha, Juninho e Karin, pelas risadas, fidelidade e companheirismo. A minha avó, vó Dita, que me ensinou a rezar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Miguel Justino Ribeiro Barboza, que além de ótimo orientador, foi um bom amigo e colega de trabalho. E a sua esposa, Michele Barboza, pela prontidão e boa vontade em ajudar.

Ao Prof. Paulo Atsushi Suzuki e à Profa. Daniele Aparecida Pereira Reis, pela disposição e ajuda.

Aos meus *anjos* Sr. Geraldo, funcionário da instituição, e Cátia, aluna de Iniciação Científica, pela ajuda em todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena por todo o suporte dado para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, e à Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, FEG – UNESP, por colocar a disposição seus laboratórios.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo suporte financeiro para a realização deste projeto de pesquisa (Proc. 08/52843-3).

"Amar, portanto, é um dos grandes segredos do momento. Amar com um amor especial. Não basta aquele dirigido unicamente à própria família e aos amigos, mas é preciso amar a todos, simpáticos e antipáticos, pobres e ricos, pequenos e grandes, da nossa pátria ou de outra, amigos ou inimigos, a todos. E ser os primeiros a amar, tomando a iniciativa, sem esperar ser amados. E amar não só com palavras, mas concretamente, com fatos, amar-se mutuamente. Caríssimos jovens, se fizerem assim, se todos fizermos assim, a fraternidade universal se alargará, a solidariedade florescerá, haverá uma melhor distribuição dos bens, e poderá resplandecer no mundo o arco-íris da paz, aquele mundo que, daqui a poucos anos, estará em suas mãos."

Chiara Lubich

RESUMO

OLIVEIRA, V. M. C. A. **Estudo do Fenômeno da Fluência na Liga Ti-6Al-4V Submetida a Tratamentos de Nitretação e Carbonetação por Plasma.** 2010. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito da nitretação e da carbonetação por plasma na liga Ti-6Al-4V sob condições de fluência na faixa de 500 a 600°C. Os resultados permitiram concluir que a microestrutura da liga Ti-6Al-4V é constituída pela configuração de Widmanstätten, com uma dureza média de 300 ± 17 HV para a condição como recebida e 334±18 HV para a amostra tratada termicamente. Após os tratamentos termoquímicos por plasma observou-se para a nitretação a plasma a formação de uma camada nitretada de espessura média de 4μm e dureza de 1539 ± 157 HV. A dureza está relacionada com a espessura e a presença das fases Ti_2N e TiN identificadas por difratometria de raios X. Para a carbonetação a plasma verificou-se a formação de uma camada constituída pelo carboneto $TiC_{0,66}$, de espessura média igual a 1,5 μm e dureza de 809 ± 79 HV. A nitretação a plasma reduziu os valores de rugosidade média de 1,29μm do material como recebido para 1,18μm e a carbonetação aumentou esse valor de 1,28 μm da amostra tratada termicamente para 2,02 μm. Os testes demonstraram que a nitretação reduziu a taxa de fluência e aumentou a vida em fluência a 600 °C. A carbonetação contribuiu para reduzir a taxa estacionária. Com base nos valores de energia de ativação na faixa de 272 a 309 kJ/mol e nos valores do expoente de tensão de 4,82 a 7,28, estima-se que o mecanismo dominante de deformação por fluência está associado à escalagem de discordâncias para todas as condições experimentais. A análise fractográfica revelou que os mecanismos de fratura estão associados principalmente à nucleação e coalescência de microcavidades e decoesão intergranular.

Palavras-chave: Fluência. Nitretação a plasma. Carbonetação a plasma. Ti-6Al-4V.

ABSTRACT

OLIVEIRA, V. M. C. A. **Study of the Creep Phenomenon on Ti-6Al-4V Alloy Subjected to Treatments of Plasma Nitriding and Carburizing.** 2010. 118 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

This work aims to evaluate the effect of plasma nitriding and carburizing on the Ti-6Al-4V alloy subjected to creep in the range 500-600 °C. The results showed that the microstructure of Ti-6Al-4V consists of Widmanstätten morphologie, with a hardness of 300 ± 17 HV for the as received condition and 334 ± 18 HV for the sample heat-treated. After treatments thermochemical by plasma was observed for plasma nitriding the formation of a nitrided layer of hardness of 1539 ± 157 HV and of average thickness of 4 µm. The hardness is due to the thickness and the presence of Ti_2N and TiN phases identified by X-ray diffraction. For plasma carburizing was observed the formation of a carbide layer composed of $TiC_{0,66}$, of average thickness equal to 1.5 µm and hardness of 809 ± 79 HV. The treatment of plasma nitriding reduced the values of average roughness of 1.29 µm of the as received condition to 1.18 µm and the plasma carburizing increased this value of 1.28 µm of the sample heat-treated to 2.02 µm. The tests showed that the plasma nitriding reduced the rate of creep and increased the creep life at 600 °C. Based on the values of activation energy in the range 272-309 kJ / mol and the values of stress exponent from 4.82 to 7.28, it was estimated that the dominant mechanism of creep deformation is associated with the climb of dislocations for all experimental conditions. The fractographic analysis revealed that the fracture mechanisms are mainly associated with the nucleation and coalescence of microvoids and decoehasion intergranular.

Keywords: Creep. Plasma nitriding. Plasma carburizing. Ti-6Al-4V.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos tipos de diagramas de fases gerados entre titânio e seus elementos ligantes.....22

Figura 2. a) Diagrama de fases do sistema Ti-Al; b) Diagrama de fases do sistema Ti-V.....23

Figura 3. Sistemas de escorregamento da fase α.....27

Figura 4. Formação da estrutura Widmanstätten.....30

Figura 5. Características corrente/voltagem de uma descarga em um gás a baixa pressão.....34

Figura 6. Apresentação esquemática da cinética de formação e crescimento das camadas superficiais durante a nitretação do titânio.....37

Figura 7. Diagrama de fase do sistema Ti-N.....38

Figura 8. Diagrama de fase do sistema Ti – C.....40

Figura 9. Representação esquemática de uma máquina de fluência.....42

Figura 10. Curva de fluência para tensão constante apresentando as regiões primária, secundária e terciária.....44

Figura 11. Influência da tensão de da temperatura no estágio II de fluência 46

Figura 12. Princípio de fluência por difusão: a) fluxo de lacunas através do grão e ao longo dos contornos de grão; b) formação de partículas nos contornos longitudinais e formação de zonas desnudas nos contornos transversais.....49

Figura 13. a) Um conjunto de três grãos com marcadores longitudinais AA' e BB' mostrando o efeito da b) fluência por Harper-Dorn e c) fluência por difusão.....52

Figura 14. Princípio de escorregamento de contornos de grão: a) Quando o tamanho do grão, d, é maior que o tamanho do subgrão no equilíbrio, λ, e a acomodação intragranular é levada a se organizar na forma de subgrãos, b) superplasticidade, quando o tamanho do grão, d, é menor do que o tamanho do subgrão no equilíbrio, λ, e a acomodação intragranular é levada a deslizar para o contorno de grão oposto.....53

Figura 15. Emissão de anéis de discordâncias da fonte e subsequente aniquilação por escalagem segundo o modelo de Weertman.....55

Figura 16. Representação esquemática da mudança de discordâncias durante o processo de fluência, ilustrando o desenvolvimento de estruturas de subgrãos na medida em que a fluência ocorre no material.....55

Figura 17. a) Microcavidade tipo w formada em um ponto triplo em associação com deslizamento do contorno de grão, b) ilustração de uma trinca em cunha como um acúmulo de cavidades esféricas.....57

Figura 18. Representação esquemática de um corpo de prova com seção reta circular utilizado nos testes de fluência (dimensão em mm).....63

Figura 19. Microestrutura do material como recebido observada no MO nas ampliações: a) 50X; b) 100X; c) 200X, d) 1000X.....67

Figura 20. Microestrutura tratada termicamente observada no MO nas ampliações: a) 50X; b) 100X; c) 200X, d) 1000X.....69

Figura 21. Microestrutura tratada por nitretação a plasma observada no MEV: ampliação 5000X.....70

Figura 22. Microestrutura tratada por carbonetação a plasma observada no MEV: ampliação 500X.....71

Figura 23. Difratograma de raios X da amostra como recebida.....72

Figura 24. Difratograma de raios X da amostra tratada termicamente.....73

Figura 25. Difratograma de raios X da amostra tratada por nitretação a plasma.....74

Figura 26. Difratograma de raios X da amostra tratada por carbonetação a plasma.....75

Figura 27. Topografia representativa da superfície da amostra como recebida.....79

Figura 28. Topografia representativa da superfície da amostra tratada termicamente.....79

Figura 29. Topografia representativa da superfície da amostra nitretada por plasma.....79

Figura 30. Topografia representativa da superfície da amostra carbonetada por plasma.....80

Figura 31. Curva deformação x tempo para a liga na condição CR a 500 ºC e 350 MPa.....82

Figura 32. Curva deformação x tempo para a liga na condição CR a 500 ºC e 450 MPa.....82

Figura 33. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 500 ºC e 350 MPa.....83

Figura 34. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 500 ºC e 450 MPa.....83

Figura 35. Curva deformação x tempo para a condição CR a 600 ºC e 222 MPa.....84

Figura 36. Curva deformação x tempo para a condição CR a 600 ºC e 300 MPa.....85

Figura 37. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 222 MPa.....85

Figura 38. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 250 MPa.....86

Figura 39. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 278 MPa.....86

Figura 40. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 300 MPa.....87

Figura 41. Curva deformação x tempo para a liga tratada termicamente (TT) a 500 °C e 300 MPa…….....……...……88

Figura 42. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 500 °C e 300 MPa…….89

Figura 43. Curva deformação x tempo para a liga TT a 600 ºC e 222 MPa……90

Figura 44. Curva deformação x tempo para a liga TT a 600 ºC e 250 MPa.....90

Figura 45. Curva deformação x tempo para a liga TT a 600 ºC e 300 MPa.....91

Figura 46. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 222 MPa.....91

Figura 47. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 250 MPa.....92

Figura 48. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 278 MPa.....92

Figura 49. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 300 MPa.....93

Figura 50. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 500ºC para a liga nas condições CR e nitretada.....94

Figura 51. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 600ºC para a liga nas condições CR e nitretada.....95

Figura 52. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 600ºC para a liga nas condições TT e carbonetada.....95

Figura 53. Diagrama para a determinação da energia de ativação.....97

Figura 54. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições CR e nitretada a 500ºC.....98

Figura 55. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições CR e nitretada a 600ºC.....99

Figura 56. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições TT e carbonetada a 600ºC.....99

Figura 57. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 600 °C para a liga nas condições CR, TT, nitretada e carbonetada……...……100

Figura 58. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições CR, TT, nitretada e carbonetada a 600 °C……..…..101

Figura 59. Aspecto geral da superfície de fratura a 500°C e 350 MPa na condição CR.....102

Figura 60. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 222 MPa na condição CR.....103

Figura 61. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 300 MPa na condição TT.....103

Figura 62. Aspecto geral da superfície de fratura a 500°C e 450 MPa na condição nitretada.....104

Figura 63. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 350 MPa na condição nitretada.....104

Figura 64. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 222 MPa na condição carbonetada.....105

Figura 65. Aspecto geral da seção longitudinal da amostra na condição CR e fraturada a 600°C e 222 MPa.....106

Figura 66. Aspecto geral da seção transversal da amostra na condição TT e fraturada a 600°C e 222 MPa.....106

Figura 67. Aspecto geral da seção transversal da amostra na condição nitretada e fraturada a 600 °C e 222 MPa.....107

Figura 68. Aspecto geral da seção transversal da amostra na condição carbonetada e fraturada a 600 °C e 222 MPa.....107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ano de introdução e temperatura máxima de trabalho para algumas ligas de titânio.....18

Tabela 2 - Propriedades do titânio.....19

Tabela 3 - Propriedades do Ti-6Al-4V.....19

Tabela 4 - Elementos estabilizadores do titânio.....24

Tabela 5 - Valores de *n* associados aos diferentes mecanismos de fluência.....49

Tabela 6 - Composição química da liga Ti-6Al-4V.....62

Tabela 7 - Parâmetros dos tratamentos termoquímicos.....63

Tabela 8 - Parâmetros de rede das fases presentes nas amostras.....76

Tabela 9 - Microdureza Vickers das amostras de Ti-6Al-4V.....77

Tabela 10 - Rugosidade média das amostras de Ti-6Al-4V.....78

Tabela 11 - Parâmetros experimentais obtidos a 500 °C para a liga na condição CR e nitretada…….....84

Tabela 12 - Parâmetros experimentais obtidos a 600 °C para a liga na condição CR e nitretada…….....87

Tabela 13 – Parâmetros experimentais a 500 °C para a liga nas condições TT e carbonetada……...……...89

Tabela 14 - Parâmetros experimentais a 600 °C para a liga nas condições TT e carbonetada….....93

Tabela 15 - Expoente de tensão e constante B obtidos a 500 e 600ºC.....96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....17
1.1. TITÂNIO E SUAS LIGAS – HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.....17
1.1.1 HISTÓRICO.....17
1.1.2 PROPRIEDADES.....19
1.1.2.1 COMPORTAMENTO MECÂNICO.....25
1.1.3 APLICAÇÕES.....28
1.2. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS.....29
1.3. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL A PLASMA.....32
1.3.1 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL A PLASMA – FORMAÇÃO DE PLASMA BASEADA EM DESCARGA ELÉTRICA.....34
1.3.1.1 PULVERIZAÇÃO E DECAPAGEM A PLASMA.....34
1.3.1.2 IMPLANTAÇÃO A PLASMA DE ÍONS EM METAIS E LIGAS.....35
1.4 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA.....35
1.4.1 NITRETAÇÃO A PLASMA.....36
1.4.2 CARBONETAÇÃO A PLASMA.....39
1.5 O FENÔMENO DA FLUÊNCIA.....41
1.5.1 ENSAIO DE FLUÊNCIA.....41
1.5.1.1 DESCRIÇÃO DO ENSAIO DE FLUÊNCIA.....42
1.5.2 ESTÁGIOS DE FLUÊNCIA.....43
1.5.2.1 ESTÁGIO I.....44
1.5.2.2 ESTÁGIO II.....45
1.5.2.3 ESTÁGIO III.....47
1.5.3 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO POR FLUÊNCIA.....47
1.5.3.1 FLUÊNCIA POR DIFUSÃO.....49
1.5.3.2 FLUÊNCIA HARPER-DORN.....50
1.5.3.3 DESLIZAMENTO DE CONTORNOS DE GRÃO.....53
1.5.3.4 FLUÊNCIA POR ESCORREGAMENTO E ESCALAGEM DE DISCORDÂNCIAS.....54
1.5.4 MECANISMOS TÍPICOS DE FRATURA.....56
1.5.5 LIGAS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS.....57
1.5.6 DESEMPENHO DAS LIGAS DE TITÂNIO SUBMETIDAS À FLUÊNCIA.....58
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....62
2.1 LIGA Ti-6Al-4V.....62
2.2 CARACTERIZAÇÃO MELTALOGRÁFICA.....63
2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA.....63
2.4 TRATAMENTO TÉRMICO.....64
2.5 AQUISIÇÃO DE IMAGENS VIA MICROSCÓPIO ÓPTICO E MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....64
2.6 MEDIDAS DE DUREZA.....64
2.7 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....65
2.8 MEDIDAS DE RUGOSIDADE MÉDIA (RA).....65
2.9 ENSAIOS DE FLUÊNCIA.....65
2.10 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....66
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....67
3.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....67
3.1.1 AMOSTRA COMO RECEBIDA (CR).....67
3.1.2 AMOSTRA TRATADA TERMICAMENTE.....68
3.1.3 AMOSTRA TRATADA POR NITRETAÇÃO A PLASMA.....70

3.1.4 AMOSTRA TRATADA POR CARBONETAÇÃO A PLASMA.....70
3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....71
3.2.1 AMOSTRA COMO RECEBIDA (CR).....71
3.2.2 AMOSTRA TRATADA TERMICAMENTE.....72
3.2.3 AMOSTRA TRATADA POR NITRETAÇÃO A PLASMA.....74
3.2.4 AMOSTRA TRATADA POR CARBONETAÇÃO A PLASMA.....75
3.2.5 PARÂMETROS DE REDE.....76
3.3 MEDIDAS DE DUREZA.....77
3.4 MEDIDAS DE RUGOSIDADE MÉDIA (RA).....78
3.5 ENSAIOS DE FLUÊNCIA.....82
3.5.1 AMOSTRAS NAS CONDIÇÕES COMO RECEBIDA E NITRETADA A PLASMA.....82
3.5.2 AMOSTRAS NAS CONDIÇÕES TRATADA TERMICAMENTE E CARBONETADA A PLASMA.....88
3.5.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLUÊNCIA.....93
3.5.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE FLUÊNCIA.....100
3.6 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....102
4. CONCLUSÃO.....108
REFERÊNCIAS..........110

1. INTRODUÇÃO

1.1. TITÂNIO E SUAS LIGAS – HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

1.1.1 HISTÓRICO

O titânio foi descoberto na Inglaterra por Willian Gregor em 1791, que observou a presença deste elemento na ilimenita e chamou-o "menachin". Quatro anos mais tarde, o químico alemão Klaproth, confirmou esta descoberta analisando o rutilo e denominou o novo elemento de titânio. Em função das dificuldades tecnológicas da época, a extração do titânio era muito difícil. No entanto, J. J. Berzelius foi quem isolou o metal pela primeira vez em uma forma impura. Em 1910, Matthew Hunter desenvolveu um processo para obter o metal com 99,9% de pureza aquecendo o tetracloreto de titânio com sódio entre 700 e 800 ºC. Em 1938, William Justin Kroll conseguiu extrair o titânio de forma comercialmente viável. Hoje em dia este método é ainda muito utilizado e conhecido como "Processo Kroll" (LEYENS; PETERS, 2003).

A Titanium Metals Company of America (TMCA) produziu o primeiro produto comercial por volta da década de 50. Desde então, a produção do metal cresceu a uma média anual de 8% ao ano nos últimos cinquenta anos (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Nos últimos anos o desenvolvimento das ligas de titânio tem sido conduzido principalmente pelas indústrias aeroespaciais, militares, químicas, petroquímicas, de biomateriais e de esportes (BALAZIC, 2007; DONACHIE, 1988; LEYENS; PETERS, 2003). Essas aplicações são possíveis devido a combinações de propriedades quando comparadas às de outros metais. A Tabela 1 resume o excelente desenvolvimento, com ligas de titânio, feitos até 1984 (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Tabela 1 – Ano de introdução e temperatura máxima de trabalho para algumas ligas de titânio (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Liga	*Composição (% peso)*	*Ano de introdução*	*Máxima temperatura de trabalho (ºC)*
Ti – 64	6 Al, 4 V	1954	300
IMI – 550	4Al, 2Sn, 4Mo, 0.5Si	1956	425
Ti – 811	8Al, 1Mo, 1V	1961	400
IMI – 679	2Al, 11Sn, 5Zr, 1Mo, 0.2Si	1961	450
Ti – 6246	6Al, 2Sn, 4Zr, 6Mo	1966	450
Ti - 6242	6Al, 2Sn, 4Zr, 2Mo	1967	450
IMI – 685	6Al, 5Zr, 0.5Mo, 0.25Si	1969	520
Ti – 11	6Al, 5Zr, 0.5Mo, 0.25Si, 1Mo, 0.1Si, 0.3Bi	1972	540
Ti – 17	5Al, 2Sn, 2Zr, 4Mo, 4Cr	1973	350
Ti – 6242S	6Al, 2Sn, 4Zr, 2Mo, 0.1Si	1974	520
IMI – 829	5.5Al, 3.5Sn, 3Zr, 0.3Mo, 1Nb, 0.3Si	1976	580
IMI – 834	5.5Al, 4Sn, 4Zr, 0.3Mo, 1Nb, 0.5Si, 0.06C	1984	590

A liga de titânio mais utilizada nos dias de hoje, Ti-6Al-4V, foi introduzida no mercado em meados dos anos 50, com uma temperatura máxima de trabalho de 300ºC (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Cerca de 90% de todo o Ti fundido é destinado para a produção desta liga (NASTAC *et al.*, 2006). O Ti-6Al-4V é leve, altamente resistente à fadiga e à corrosão (DONACHIE, 1988).

1.1.2 PROPRIEDADES

As principais propriedades do titânio e da liga Ti-6Al-4V estão listadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Propriedades do titânio (LEYENS; PETERS, 2003; METALS HANDBOOK, 1990; ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Propriedades	
Número atômico	22
Peso atômico	47,9 u.a.
Densidade	4,51 g/cm³ (60% menor do que o ferro)
Ponto de fusão	1668°C
Ponto de ebulição	3260°C
Configuração eletrônica	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^2 3p^6\ 4s^2 3d^2$
Módulo elástico	Compressão – 110 GPa Tração – 105 GPa
Ductilidade	Alongamento – 20 a 40% Redução de área – 45 a 65%
Resistência à tração	315 a 660 MPa
Tensão de escoamento	215 a 530 MPa
Dureza	100 a 300 HV

Tabela 3 – Propriedades do Ti-6Al-4V (LEYENS; PETERS, 2003; METALS HANDBOOK, 1990).

Propriedades	
Densidade	4,43 g/cm³
T_β (β transus)	995°C
Módulo elástico	110 a 140 GPa
Ductilidade	Alongamento – 13 a 16% Redução de área – 20 a 30%
Resistência à tração	~ 900 MPa
Tensão de escoamento	830 a 924 MPa
Dureza	300 a 400 HV

Como um elemento de transição com o último nível incompleto, o titânio possui grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, todos formadores de soluções sólidas intersticiais (LONG; RACK, 1998). Sua concentração na

crosta terrestre é aproximadamente 0,6%, fazendo deste metal o quarto em abundância, perdendo somente para o alumínio, ferro e magnésio (DONACHIE, 1988; ZHECHEVA *et al.*, 2005).

O titânio puro não é considerado um bom condutor elétrico quando comparado com outros metais, por exemplo, o cobre. A condutividade térmica é relativamente baixa, assim como a do aço inoxidável. O coeficiente de expansão térmica linear está abaixo do aço inoxidável, do cobre e do alumínio, fazendo do titânio uma boa opção para aplicações em temperaturas criogênicas. Além disso, comporta-se como um material paramagnético, apresentando uma baixa susceptibilidade a atração de um campo magnético (DONACHIE, 1988). O metal é produzido comercialmente por um processo de redução do minério rutilo (TiO_2) e ilmenita ($FeO\text{-}TiO_2$) na presença de carbono e cloro. Um passo importante do processo é a transformação do óxido de titânio em tetracloreto de titânio e o magnésio é usado para redução final. Desta forma, forma-se uma esponja de titânio que é então fundida, sob vácuo ou em atmosfera de gás argônio, em lingotes do metal. As reações envolvidas na produção do titânio estão apresentadas abaixo (DONACHIE, 1988; LEYENS; PETERS, 2003).

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2$$
$$TiCl_4 + 2Mg(4Na) \rightarrow Ti + 2MgCl_2(4NaCl)$$

A presença de elementos ligantes pode aumentar o módulo elástico do titânio para até 130 GPa, valor este superior ao do alumínio e inferior ao do aço. A dureza do titânio puro é muito superior aos metais de baixa densidade como alumínio e magnésio, aproximando-se de alguns aços ligados tratados termicamente. A resistência máxima à tração das ligas de titânio alcançam 1582 MPa. A divisão deste valor pela densidade do titânio define a maior resistência específica entre os metais de engenharia. Com esta elevada relação entre resistência mecânica e peso, as ligas de titânio podem ser tão resistentes quanto o aço, mas 43% mais leves (DONACHIE, 1988).

A excelente resistência à corrosão do titânio está relacionada à formação de uma camada óxida, protetora e estável, composta basicamente por TiO_2. O titânio apresenta alta reatividade química e é facilmente oxidado. Neste processo forma-se sobre sua superfície uma camada muito fina e aderente. Esta camada de óxido apassiva o titânio e, um processo de corrosão posterior, é impedido enquanto a camada for mantida. De fato, a formação de

camadas apassivadoras sobre a superfície do titânio não significa o fim da corrosão. Significa, portanto, que a taxa de corrosão será significativamente reduzida. Portanto, o titânio é resistente à corrosão em meios oxidantes, mas não em meios redutores (BALAZIC *et al.*, 2007).

A diversidade microestrutural do titânio é resultado de um fenômeno alotrópico. O titânio passa por transformação alotrópica a 882ºC. Abaixo desta temperatura, ele exibe estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), conhecida como fase α, enquanto que a temperaturas maiores que 882°C sua estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC), denominada de fase β (BALAZIC *et al.*, 2007). Através desta variação cristalográfica, obtidas principalmente pela adição de elementos ligantes e processamentos térmicos, pode-se produzir uma gama de ligas que atendem a diversas aplicações (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Os elementos ligantes estão divididos em três classes: α - estabilizadores, β – estabilizadores e neutros. Os elementos definidos como α – estabilizadores levam a um aumento da temperatura de transformação alotrópica. Entretanto, os elementos descritos como β – estabilizadores provocam um decréscimo em tal temperatura. Se não existir mudança na temperatura de transformação alotrópica, o elemento ligante é definido como elemento neutro. A temperatura de transformação alotrópica é conhecida como β *transus*, definida por ser a menor temperatura, no equilíbrio, na qual o material é 100% β. Os tratamentos térmicos, geralmente, são definidos com base na temperatura β *transus*. Entre os elementos α – estabilizadores estão os metais do grupo IIIA e IVA e os intersticiais C, N e O. Já entre os elementos β – estabilizadores estão incluídos os elementos de transição e os metais nobres. Na Figura 1 tem-se a representação esquemática dos tipos de diagramas de fases gerados entre titânio e seus elementos ligantes (BALAZIC *et al.*, 2007; DONACHIE, 1988). Observa-se na Figura 1 dois sistemas de estabilização da fase β. De fato, os elementos β – estabilizadores estão divididos em dois grupos: β isomorfos e β eutetóide. O primeiro grupo consiste de elementos miscíveis na fase β. Estão nesse grupo o molibdênio, vanádio e tântalo. O segundo grupo, que forma sistemas eutetóides com o titânio, é composto por elementos que apresentam baixa solubilidade na fase α. Mesmo em frações volumétricas muito baixas, os elementos β eutetóides podem formar compostos intermetálicos. Fazem parte deste grupo o magnésio, níquel, cobalto, cobre e ferro (DONACHIE, 1988).

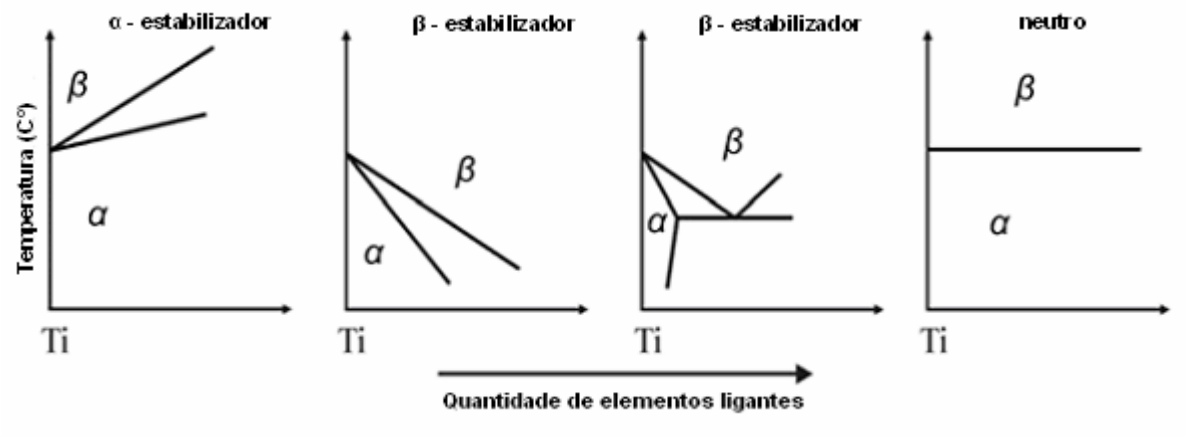
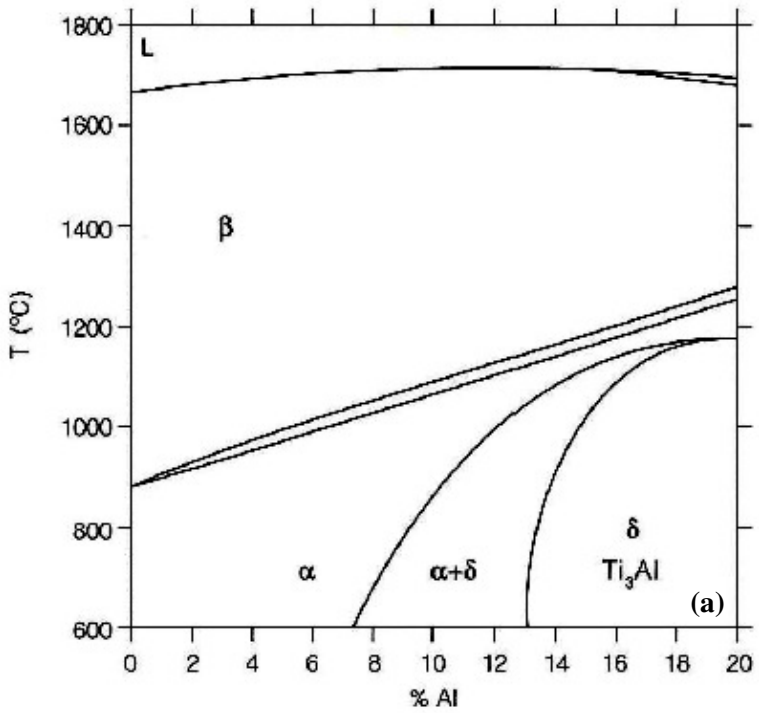


Figura 1. Representação esquemática dos tipos de diagramas de fases gerados entre titânio e seus elementos ligantes (BALAZIC *et al.*, 2007).

Na Figura 2a e 2b tem-se a alteração da temperatura alotrópica do titânio pelo alumínio e pelo vanádio, respectivamente.



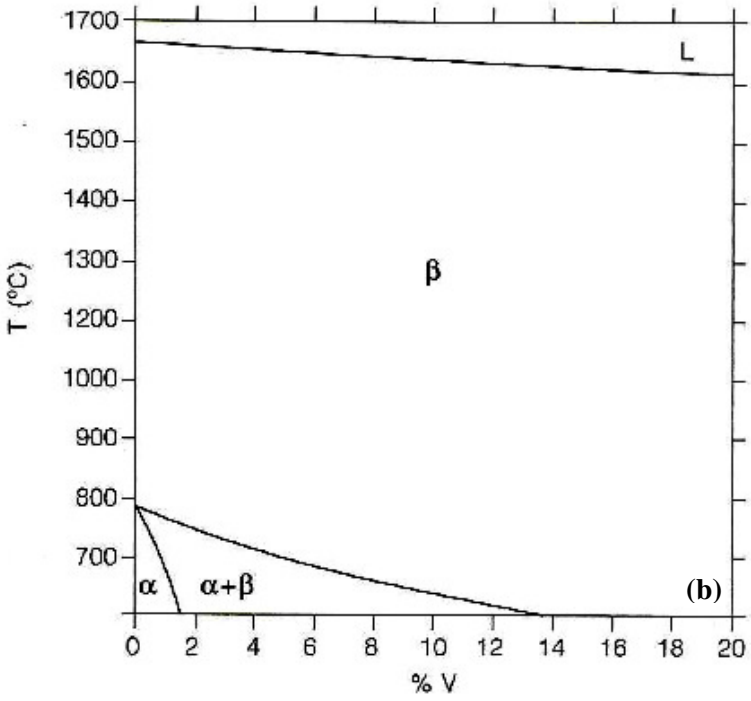


Figura 2. a) Diagrama de fases do sistema Ti-Al; b) Diagrama de fases do sistema Ti-V (ASM HANDBOOK, 1992).

Para que as fases α e β possam coexistir no campo do diagrama de fases devem ser adicionados elementos estabilizadores das fases α e β. A manipulação microestrutural das ligas de titânio através de tratamentos térmicos baseia-se na nucleação e crescimento da fase α a partir de β, ao se resfriar o material (NASTAC *et al.*, 2006; REIS, 2005).

De acordo com a natureza de sua microestrutura, as ligas de titânio são caracterizadas como ligas α, *near* α, ligas metaestáveis β e ligas α + β (BALAZIC *et al.*, 2007; LEYENS, PETERS, 2003). Na Tabela 4, encontram-se exemplos de estabilizadores do titânio.

Tabela 4 – Elementos estabilizadores do titânio (HAMMOND; NUTTING, 1977; MARGOLIN; FARRAR, 1969).

	Estabilizadores	
	fase α	fase β
Intersticiais	carbono, nitrogênio, oxigênio	hidrogênio
Substitucionais	Adições de Al, Nd, B (estabilizam a fase α através de uma reação peritetóide)	Adições de V, Nb, Zr, Ta e Hf (promovem a decomposição desta fase por uma reação isomorfa)
		Adições de Fe, Mn, Pd e Si (promovem sua decomposição por reação do tipo eutetóide)

As ligas α são formadas por titânio puro e α – estabilizadores, apresentando somente fase α a temperatura ambiente. Tais ligas apresentam alta resistência à fluência e são adequadas para aplicações a altas temperaturas. O alumínio é o principal elemento estabilizador da fase α além de aumentar o limite de resistência à tração, resistência à fluência e o módulo de elasticidade. As ligas de titânio atualmente utilizadas apresentam cerca de 7% Al (BALAZIC *et al.*, 2007; LEYENS; PETERS, 2003). Como a fase α não apresenta transição dúctil-frágil, estas ligas são próprias para aplicações a temperaturas muito baixas. Em relação às propriedades mecânicas e metalúrgicas, as ligas α apresentam bom nível de resistência mecânica e módulo de elasticidade, tenacidade e soldabilidade satisfatórias, mas apresentam forjabilidade menor que as ligas β (BALAZIC *et al.*, 2007; ZHECHEVA *et al.*, 2005). A fase α pode ser obtida sob três formas diferentes de microestrutura: com uma morfologia de grãos equiaxiais, formados quando a liga é trabalhada e recozida no campo da fase α. Pela transformação em martensíta hexagonal, conhecida como α', formada ao se resfriar o material rapidamente a partir do campo da fase β. Esta fase é caracterizada por elevada densidade de discordâncias, composta por um conjunto de placas ou ripas separadas por contornos de baixo ângulo. Ainda é possível se obter a fase α dentada através de um resfriamento a partir do campo da fase β com taxas de resfriamento menores (PEREZ, 2004).

As ligas *near* α são aquelas que apresentam pequenas quantidades de elementos estabilizadores da fase β. Estas ligas apresentam alguma fase β retida, mas seu comportamento é semelhante a uma liga α. Esta classe foi desenvolvida para atender a necessidade de forja e de se trabalhar em temperaturas elevadas na seção do compressor de turbinas de aeronaves. São ideais para aplicações em altas temperaturas, em função da excelente resistência à fluência (LEYENS; PETERS, 2003; PEREZ, 2004).

As ligas metaestáveis β são obtidas quando uma grande quantidade de elementos β – estabilizadores é adicionada ao titânio. Os elementos ligantes diminuem a temperatura de transformação alotrópica do titânio e a fase β pode ser completamente retida utilizando-se de uma taxa de resfriamento apropriada (BALAZIC *et al.*, 2007). Estas ligas são metaestáveis pois, quando submetidas à deformação a frio ou aquecimento podem sofrer uma transformação parcial para a fase α (DONACHIE, 1988). Apresentam pequenas quantidades de α – estabilizadores para auxiliar no aumento da resistência da liga (PEREZ, 2004). Podem ser endurecidas através de tratamento térmico. As ligas β são muito frágeis a temperaturas criogênicas e pouco resistentes à fluência (BALAZIC *et al.*, 2007).

As ligas α + β apresentam estabilizadores suficientes para expandir os dois campos a temperatura ambiente. A combinação das fases permite um ótimo balanço de propriedades como alta resistência a temperatura ambiente e resistência moderada em altas temperaturas. As características de ambas as fases podem ser adaptadas por tratamento térmico e processamento termoquímico, que são usados para ajustar a quantidade das fases presentes (BALAZIC *et al.*, 2007).

1.1.2.1 COMPORTAMENTO MECÂNICO

As alterações na composição e os diferentes processamentos termomecânicos são as técnicas que mais afetam o comportamento mecânico das ligas de titânio. A adição de elementos ligantes resulta em reforço por formação de solução sólida, ou até formação de uma segunda fase, aumentando assim, a resistência mecânica do titânio (BALAZIC *et al.*, 2007). Por exemplo, alumínio, vanádio, ferro, cromo, estanho e silício aumentam o valor da tensão de escoamento e o limite de resistência à tração. Ao mesmo tempo, eles diminuem a ductilidade e a tenacidade. Alumínio, zircônio e molibdênio aumentam a resistência ao calor. Molibdênio, zircônio, nióbio, tântalo e paládio aumentam a resistência à corrosão. Já a adição de elementos intersticiais leva a um aumento drástico da resistência mas, ao mesmo tempo, tem-se uma queda acentuada da ductilidade com o risco de fragilização excessiva (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Elementos como ferro, níquel, cromo e cobalto são prejudiciais às

propriedades de fluência e, por esse motivo, em aplicações específicas de fluência esses elementos não passam de 0.01% na composição das ligas (GOGIA, 2004). Processos de envelhecimento, ou obtenção de estruturas duras metaestáveis por resfriamento rápido a partir do campo da fase β, aumentam consideravelmente a resistência mecânica de uma liga de titânio (BALAZIC *et al.*, 2007).

A deformação plástica e a taxa de difusão estão intimamente ligadas às diferentes estruturas cristalinas. A estrutura cristalina hexagonal compacta apresenta uma anisotropia característica em função da resposta mecânica da fase α. O módulo de Young, por exemplo, varia de 145 GPa para uma carga vertical ao plano basal para 100 GPa para uma carga paralela a este plano (LEYENS; PETERS, 2003).

Análises do sistema de deslizamento em diferentes estruturas cristalinas revelaram que a deformação plástica ocorre mais facilmente na estrutura cristalina CCC do que na estrutura HC. Isto explica a maior ductilidade da fase β quando comparada com a fase α. Tem-se por sistema de deslizamento, a combinação do plano cristalográfico de maior densidade atômica com a direção mais compacta vinculada a este plano. O número de sistemas de escorregamento é somente 3 para a estrutura HC enquanto que para a estrutura CCC o número é 12 (BALAZIC *et al.*, 2007; DIETER, 1981; LEYENS; PETERS, 2003). A combinação das fases α e β proporciona um grande número de mecanismos de deformação, responsáveis pelo comportamento mecânico das ligas α + β (MAJORELL *et al.*, 2002).

Nos metais de estrutura cristalina hexagonal compacta o plano mais denso é o plano basal (0001) e as direções mais compactas são os três eixos diagonais $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Em um cristal hexagonal ideal a relação c/a é igual a 1,633. No caso do titânio puro esta relação cai para 1,587 e isto causa uma mudança no empacotamento do cristal facilitando o escorregamento de outros sistemas de deslizamento ativos não tão densos (DIETER, 1981; LEYENS; PETERS, 2003; MEYERS; CHAWLA, 1982). Tendo em vista essas considerações, pode-se afirmar que o escorregamento da fase α pode acontecer nos planos basal (0001), prismático $\{10\bar{1}0\}$ e pirâmidal $\{10\bar{1}1\}$, todos combinados com as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (BALASUBRAMANIAN; ANAND, 2002). De acordo com o critério von-Misses são necessários pelo menos cinco combinações (plano e direção) independentes para uma deformação plástica homogênea no metal. Os planos basal e prismático somam quatro combinações independentes, enquanto que o piramidal não pode ser contado por ser formado de um componente basal e outro prismático. De fato, a deformação e por consequência a ductilidade da fase α são resultantes

das deformações adicionais de sistemas de escorregamento secundários (altas temperaturas) e da formação de maclas mecânicas (baixas temperaturas) (BALASUBRAMANIAN; ANAND, 2002; LEYENS; PETERS, 2003). A ativação dos sistemas de escorregamento depende da temperatura e da presença de elementos ligantes e intersticiais. A maclação não é o maior mecanismo de deformação da fase α nas faixas de temperatura de interesses práticos e, por isso, raramente é levada em consideração (PICU; MAJORELL, 2002). A Figura 3 apresenta os três sistemas de escorregamento da fase α e outros dois sistemas secundários.

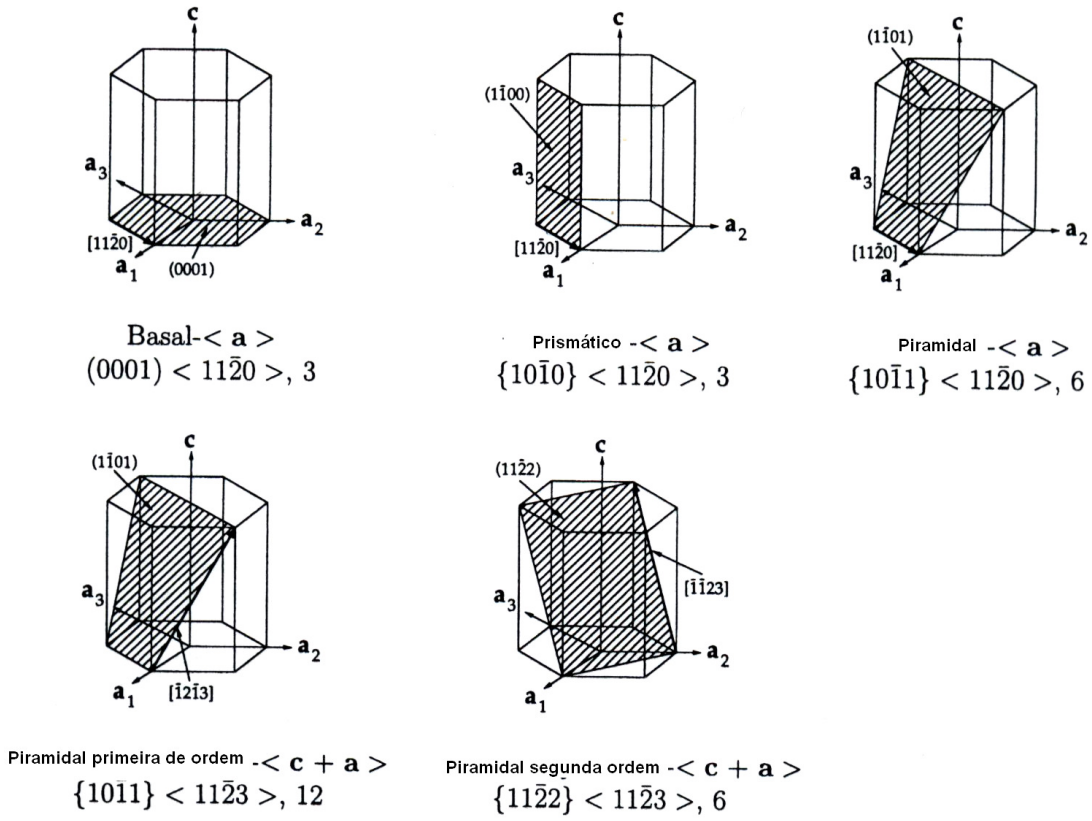


Figura 3. Sistemas de escorregamento da fase α (BALASUBRAMANIAN; ANAND, 2002).

A estrutura cristalina CCC não é tão compacta como a HC e por isso não apresenta um plano de densidade atômica dominante. Sabe-se que os planos $\{110\}$ são os de maior densidade atômica na estrutura, mas essa superioridade não é tão significativa. Já a família $\langle 111 \rangle$ da estrutura CCC é bastante compacta tanto quanto a direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ da estrutura HC. Por isso, os metais CCC deslizam segundo a direção mais compacta, mas não possuem um único plano de deslizamento definido. O deslizamento pode também ocorrer nos planos $\{112\}$

e $\{123\}$. Se tal consideração for feita, existem 48 sistemas de deslizamento possíveis na estrutura CCC (DIETER, 1981).

No caso de ligas $\alpha + \beta$, a influência da fase β é menor, principalmente em temperaturas que variam de $300\ K < T < 800\ K$. O comportamento mecânico é mais fortemente influenciado quando a quantidade de fase β é maior que 50% da composição total da liga (PICU; MAJORELL, 2002). Estudos da influência da quantidade de fase β sobre os parâmetros de fluência são ainda contraditórios. O que se sabe é que as fases α e β respondem de forma diferente quando submetidas a testes de fluência. Portanto, essa diferença na resposta irá de alguma forma refletir no expoente de tensão e na energia de ativação (MAJORELL *et al.*, 2002).

1.1.3 APLICAÇÕES

O titânio e suas ligas não estão entre os materiais mais baratos do mercado, mas suas características mecânicas e físico-químicas justificam sua utilização ao invés de outros materiais menos onerosos. Esta classe de materiais encontra a sua maior aplicação na indústria aeronáutica, aplicação esta que consome cerca de 50% da produção mundial de titânio (LEYENS; PETERS, 2003).

A combinação peso, resistência mecânica, resistência à corrosão e a boa estabilidade em altas temperaturas permite que as ligas de titânio sejam aplicadas no setor aeronáutico. Peças como trem de pouso, molduras de janelas da cabine do piloto, turbinas a gás, palhetas e discos compressores apresentam em sua composição algum componente forjado à base de titânio (LEYENS; PETERS, 2003).

Completamente neutro ao corpo humano, titânio é frequentemente usado na substituição de válvulas cardíacas, juntas e ossos. Este tipo de substituição já é bem estabilizado e tem obtido sucesso nos últimos 30 anos. A biocompatibilidade do titânio faz dele um material ideal para próteses dentárias e implantes ortopédicos. As células ósseas aderem naturalmente à sua superfície sem a necessidade de qualquer tratamento superficial. O revestimento feito com hidroxiapatita sobre a superfície do titânio está tornando este implante muito popular por causa do melhoramento da biocompatibilidade e da vida dos implantes. Ele permite também a colagem direta entre implante e osso facilitando o processo de cicatrização e crescimento do osso (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Entre outras aplicações, hastes de golfe, molduras de raquete de tênis, carcaças de bicicleta estão sendo atualmente fabricadas com Ti-3Al-2,5V. As ligas de titânio apresentam

as propriedades necessárias para o esporte devido ao baixo módulo de elasticidade, tolerância à deterioração, boa relação resistência/peso e boa resistência à corrosão (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Na indústria automobilística, titânio é usado em portas, tampas laterais e para-choques com o propósito de redução de peso e proteção contra ambientes salubres. A Toyota Lexus e Soarer são equipadas com espelhos ultrassônicos repelentes de água. A parte de trás destes espelhos é feita de titânio e são desenvolvidos para garantir boa visibilidade na chuva (SAGARA; TAKAYAMA; NISHIDA, 1994).

O titânio ainda encontra espaço nas áreas de geração de energia, produção de condensadores de calor, containeres de armazenamento de produtos químicos, na indústria petroquímica, na arquitetura, na produção de equipamentos de mergulho, equipamentos ópticos e computadores, nas empresas de segurança e ainda na confecção de facas, jóias e instrumentos musicais (LEYENS; PETERS, 2003).

Ao mesmo tempo titânio e suas ligas encontram dificuldades em campos da engenharia mecânica que exigem boas propriedades tribológicas como, resistência à abrasão, ao desgaste e baixo coeficiente de fricção (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Outro problema é a reatividade química do titânio que é dependente da temperatura. A ação do metal com outras substâncias ocorre mais prontamente em temperaturas elevadas. Este comportamento pode ser melhorado por aplicação de revestimentos e tratamentos termoquímicos superficiais (REIS, 2005; ZHECHEVA *et al.*, 2005).

1.2. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Em ambientes corrosivos ou oxidantes, o risco de um material metálico falhar prematuramente depende de variáveis como: tipo de microestrutura, estado de tensão e agressividade do meio. A relação entre os diferentes meios e os processos básicos que levam ao colapso envolve uma série de eventos que se iniciam com a ruptura da camada superficial passiva e a consequente exposição direta do metal ao meio. No que se refere às alterações na taxa de deformação em combinação com temperaturas elevadas, os efeitos conduzem a mudanças importantes na população de discordâncias, nos processos de nucleação e propagação de trincas e nos modos de fratura (EVANS; WILSHIRE, 1985). Portanto, camadas com propriedades adequadas, aderentes e uniformes sobre as superfícies dos vários metais são desejáveis. O objetivo abrange o aumento do desempenho mecânico, da resistência

contra abrasão, da resistência à corrosão e do desempenho sob altas temperaturas destas superfícies (REIS, 2005).

As técnicas de proteção superficial no titânio e suas ligas podem ser divididas em três grupos principais: tratamento térmico, revestimentos e tratamentos termoquímicos (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

O objetivo principal dos tratamentos térmicos é mudar a microestrutura dos materiais sem mudar a composição química, através de diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. Um tratamento bastante conhecido é o que resulta na estrutura Widmanstätten ou estrutura *basket weave*. O processo tem início ao se resfriar uma liga de titânio a uma taxa suficientemente baixa, a partir do campo da fase β para dentro do campo α + β. A fase α começa a nuclear preferencialmente nos contornos da fase β, formando uma camada mais ou menos continua ao longo desses contornos. À medida que o resfriamento continua, placas ou lamelas de fase α começam a crescer no interior dos grãos da fase β. Esse crescimento continua até uma colônia encontrar outras colônias de α, nucleadas em outros grãos de β com diferentes orientações. As lamelas da fase α estão separadas entre si pela matriz β retida e a microestrutura resultante é chamada lamelar. Com o aumento da taxa de resfriamento, as colônias tornam-se menores e as lamelas mais finas. As colônias nucleadas nos contornos de grão da fase β não conseguem preencher todo o grão e, por isso, começam a nuclear também no contorno de outras colônias (LÜTJERING; WILLIANS, 2003). A Figura 4 mostra o mecanismo descrito acima.

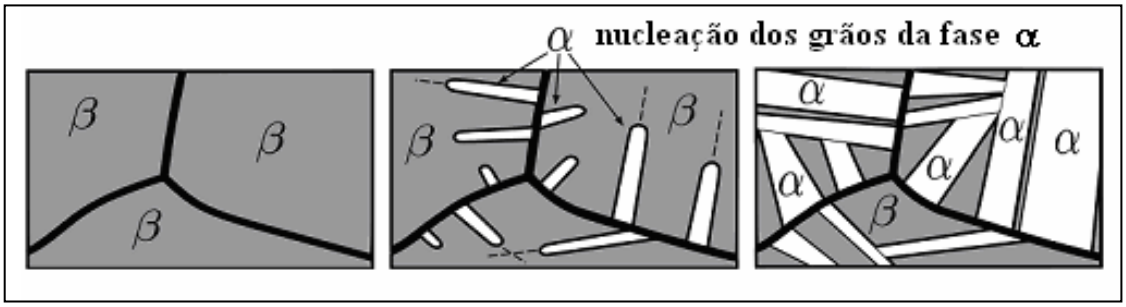


Figura 4. Formação da estrutura Widmanstätten (BABU, 2008).

Titânio e suas ligas são tratados termicamente para adquirirem diferentes propriedades, como por exemplo, tenacidade à fratura, resistência à fadiga, aumento da resistência à tração, além de combinação ótima de ductilidade, trabalhabilidade e estabilidade estrutural (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

O melhoramento da resistência à corrosão em altas temperaturas e ao desgaste superficial de peças de titânio pode ser feito com a deposição de filmes finos. Estes revestimentos deveriam ter aderência suficiente para absorver completamente a mudança de condições a qual a peça está exposta em serviço. Devem também tolerar variações de tensão em qualquer parte da peça. O processo de revestimento não pode trazer prejuízos e nem introduzir falhas ou impurezas no substrato. Os revestimentos devem ser resistentes ao desgaste, barrar liberação de íons metálicos e, no caso dos biomateriais, apresentar baixa fricção com o líquido. Essas modificações superficiais podem ser feitas por vários processos como, precipitação química a vapor, revestimentos Sol-Gel, deposição química a vapor (CVD) ou deposição física a vapor (PVD). Os revestimentos feitos por PVD apresentam boa espessura, rugosidade, dureza, resistência mecânica e adesão. Nos processos PVD estão inclusos evaporação, pulverização, galvanização e implantação por íon. Nos métodos CVD, estão envolvidas reações de componentes voláteis na superfície para formar produtos sólidos. Revestimentos típicos deste processo são TiN, TiC e TiC_xN_{1-x}. Boa uniformidade do revestimento é uma vantagem do método CVD e as temperaturas de operação são mais baixas que as usadas no método PVD (BALAZIC *et al.*, 2007).

O titânio e suas ligas respondem muito bem aos tratamentos termoquímicos, pois, reagem facilmente com a maioria dos elementos intersticiais, especialmente oxigênio; e numa ampla faixa de temperaturas podem reagir com a maioria dos elementos estáveis, gerando uma gama bastante grande de tratamentos superficiais. Hoje em dia, há um interesse crescente no desenvolvimento de métodos de tratamentos termoquímicos superficiais baseados em difusão e saturação superficial. Estes tratamentos podem melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão, diminuir o coeficiente de fricção e endurecer a superfície do material (BALAZIC *et al.*, 2007). Das várias técnicas de tratamento termoquímico, a difusão a plasma tem sido uma rota promissora. Neste método estão inclusos nitretação, carbonetação e carbonitretação a plasma. O principal mecanismo de reforço superficial destas técnicas é a formação de carbetos e nitretos devido à implantação de carbono e/ou nitrogênio. As partículas recém formadas sobre a superfície são duras e estáveis a altas temperaturas quando comparadas com o substrato, e contribuem para melhorar a resistência ao desgaste e dureza superficial (KIM; PARK; WEY, 2003).

1.3. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL A PLASMA

Um plasma, considerado o quarto estado da matéria, é composto de átomos, íons, moléculas e radicais altamente excitados. A alta densidade de espécies ionizadas e excitadas no plasma pode mudar as propriedades superficiais de um material normalmente inerte, como as cerâmicas. Os processos de modificação superficial por plasma podem melhorar a resistência à adesão, propriedades superficiais e de revestimento, biocompatibilidade, entre outras (CHU *et al.*, 2002).

A maioria das técnicas que utilizam o plasma trabalha com o chamado plasma frio, que apresenta apenas uma pequena fração de íons ionizados e o restante dos átomos permanece neutro. Um plasma frio é obtido em condições de baixa pressão e temperatura e é muito utilizado em modificação superficial, pois não causa danos a materiais termicamente sensíveis (KIZLING; JARAS, 1996; SCHÜTZE *et al.*, 1998).

A engenharia do plasma é normalmente confiável, reprodutível, relativamente barata, aplicável para diferentes geometrias e materiais (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos) e pode ser ampliado para escala de produção industrial de forma relativamente fácil (CHU *et al.*, 2002).

Das diferentes maneiras conhecidas de se fornecer energia a um plasma, a descarga elétrica é uma delas. Através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos, em meio gasoso, contidos em um recipiente fechado e a baixa pressão, obtém-se uma descarga elétrica gasosa (CHU *et al.,* 2002). Ao colidir com um átomo neutro, os elétrons energizados arrancam outro elétron deste átomo produzindo um íon positivo, desta forma em um plasma, elétron, átomos neutros e íons coexistem. O campo elétrico movimenta os elétrons que continuam a colidir, formando mais elétrons e espécies iônicas positivas. Os íons positivos, por sua vez, podem ser acelerados de tal forma até o cátodo a ponto de colidirem e gerarem elétrons secundários que também se movimentam no sistema, sendo que, todos estes fenômenos garantem a estabilidade do plasma. Nem sempre os elétrons têm energia o suficiente para ionizar uma partícula, assim, em muitos casos a colisão gera partículas excitadas ao invés de ionizadas. Estas partículas excitadas são responsáveis pelo aspecto brilhante da região luminescente, as quais emitem fótons de luz durante o relaxamento, caracterizando a luminescência típica dos processos a plasma (BOGAERTS *et al.*, 2002).

Estabelecida a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos e a corrente coletada no cátodo, o tipo de descarga elétrica apresentará diferentes regimes de funcionamento. A classificação dos regimes da descarga é dada em função da relação corrente x tensão aplicada

ao gás (CHU *et al.*, 2002). Esta relação é descrita na Figura 5. Este diagrama mostra quatro regiões: (1) descarga Towsend ou zona escura, (2) luminescência normal, (3) luminescência anormal e (4) descarga por arco, onde o plasma torna-se altamente condutivo. As regiões (2) e (3) tendem a diminuir com o aumento da pressão (CHU *et al.*, 2002). A zona escura é a região localizada antes da descarga elétrica luminescente, um mínimo aumento da tensão aumenta a corrente de forma linear, formada por correntes muito baixas, na maioria das vezes, não é aplicável ao processamento de materiais. A região de luminescência normal apresenta um aumento de corrente, sem variação da tensão aplicada. Neste tipo de descarga não ocorre o total envolvimento do cátodo pela descarga, apenas borda e defeitos do substrato são iluminados, o que acarreta em não uniformidade dos componentes tratados. Na região luminescente anormal, a corrente é aproximadamente proporcional à tensão aplicada, o que propicia um controle mais efetivo dos parâmetros do plasma. Além disso, ocorre o total envolvimento do cátodo pela descarga (o cátodo fica completamente iluminado), acarretando uniformidade no processo. Uma limitação da descarga anormal está no ponto da tensão crítica, neste ponto a descarga evolui para o próximo regime (descarga por arco) que acarreta na interrupção do processo. Na descarga por arco, os picos de corrente são muito elevados e os parâmetros do plasma não são controlados facilmente, pois o gás torna-se altamente condutor e com o aumento da corrente ocorre um rápido aumento na voltagem, provocando aquecimento da superfície e emissão termiônica de elétrons (CHU *et al.*, 2002; LISTER, 1992; SCHÜTZE *et al.*, 1998).

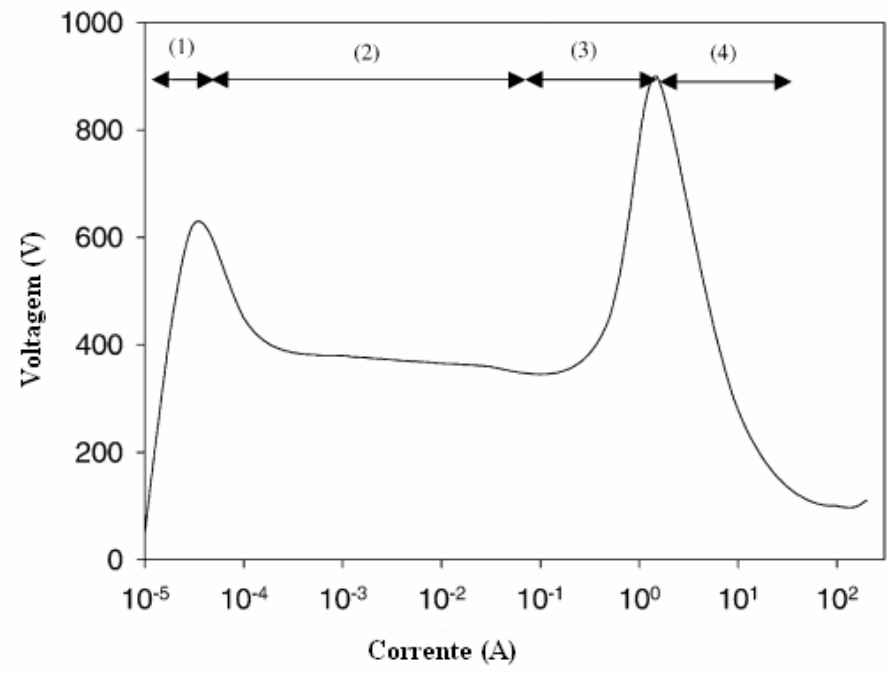


Figura 5. Características corrente/voltagem de uma descarga em um gás a baixa pressão (FRANCIS, 1956 apud SCHÜTZE *et al.*, 1998).

1.3.1 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL A PLASMA – FORMAÇÃO DE PLASMA BASEADA EM DESCARGA ELÉTRICA

1.3.1.1 PULVERIZAÇÃO E DECAPAGEM A PLASMA

Na pulverização a plasma, materiais são removidos da superfície por reações químicas. Gases inertes, tais como neônio e argônio, são usados para a limpeza da superfície do material. A pulverização a plasma é um método simples de tratamento superficial. Durante o processo, uma voltagem negativa é aplicada no substrato e um plasma de argônio é gerado por descarga luminescente. Os íons são acelerados através do substrato por aplicação do campo elétrico. Como a energia não é muito alta, os íons de argônio não podem penetrar muito profundamente no substrato e uma grande parte de sua energia é transferida para os átomos da superfície via colisão elástica e inelástica. Alguns átomos superficiais escapam para a câmara de vácuo. Depois da primeira camada de átomos ser removida, as camadas subsequentes serão expostas e gradualmente atacadas. Este processo pode ser usado como um pré-tratamento para posterior implantação ou deposição de íons (CHU *et al.*, 2002).

1.3.1.2 IMPLANTAÇÃO A PLASMA DE ÍONS EM METAIS E LIGAS

A implantação pode introduzir elementos na superfície dos materiais sem causar problemas termodinâmicos. As amostras são rodeadas por um plasma de alta densidade, pulsado na diagonal para um alto potencial negativo relativo à parede da câmara. Os íons, gerados por cima do plasma, são acelerados através do revestimento formado em torno das amostras e implantados na superfície do sólido. Uma amostra que possui formato sofisticado pode ser tratada com boa conformabilidade e uniformidade, sem escaneamento do feixe ou manipulação especial do sólido. Os processos de deposição e decapagem podem ser feitos subsequentemente sem a quebra do vácuo. Como o procedimento é conduzido a baixa temperatura, os problemas com deformação térmica são mínimos. Esta técnica tem mostrado importantes melhoramentos nas propriedades superficiais dos materiais, tais como resistência à corrosão, resistência ao desgaste e melhor dureza (CHU *et al.*, 2002).

1.4 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA

Apesar das excelentes propriedades de fadiga, resistência à corrosão além da excelente resistência especifica, a liga Ti-6Al-4V apresenta propriedades tribológicas limitadas como alto coeficiente de fricção e baixa dureza, além de não ter um bom desempenho a altas temperaturas em meio atmosférico limitando sua aplicação em muitos campos da engenharia (REIS, 2005). Portanto, vários processos de modificação superficial tem sido estudados e aplicados para a melhora da resistência desta liga (TSUJI; TANAKA; TAKASUGI, 2009).

1.4.1 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação do titânio e de ligas de titânio tem sido investigada há muitos anos. O elemento nitrogênio tem alta solubilidade em α-Ti e reforça significativamente a camada superficial. O processo de nitretação pode causar a formação de camadas compostas por TiN, no topo, e Ti_2N, abaixo, com valores de dureza que podem alcançar 3000 e 1500 HV, respectivamente. A nitretação não pode ser feita ao ar por causa da tendência do titânio de formar TiO_2 ao invés de nitretos (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Dos métodos de nitretação conhecidos, nitretação iônica, nitretação a laser e nitretação a gás, a nitretação a plasma é a opção que apresenta mais vantagens, tais como controle na formação de fase e profundidade da camada nitretada. Este tratamento requer curto período de tempo e evita a oxidação do substrato. Neste caso, diferentes experimentos podem ser feitos na faixa de 400 a 950 °C, por vários períodos de tempo, 15 min a 32 h. A dureza pode variar de 600 a 2000 HV e espessura de camada que atingiu cerca de 50 μm. Este tipo de tratamento requer equipamento de alta energia de ionização. Uma desvantagem da nitretação a plasma é a redução da resistência à fadiga em ligas de titânio. Entretanto, este problema pode ser superado por redução da temperatura de processamento (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

A formação das camadas nitretadas nas ligas de titânio é um processo complicado que envolve muitas reações que acontecem simultaneamente na interface plasma/metal e dentro do substrato. Um modelo físico para formação e crescimento das camadas nitretadas durante a nitretação do titânio é sugerido na Figura 6 (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

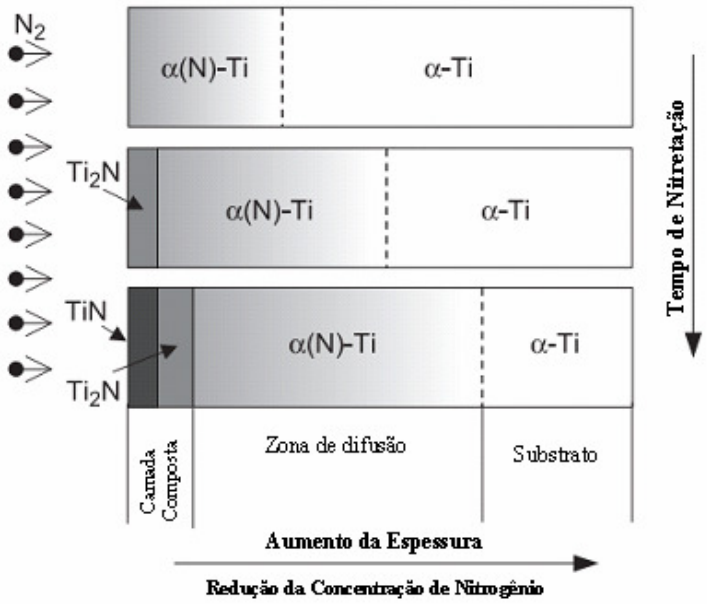


Figura 6. Apresentação esquemática da cinética de formação e crescimento das camadas superficiais durante a nitretação do titânio (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Este modelo é baseado na regra de reação de difusão e é aplicável para temperaturas de nitretação abaixo da zona β transus. Se o titânio estiver em um ambiente contendo nitrogênio ativo em alta temperatura, ocorre uma transferência de massa do meio para o sólido. O nitrogênio absorvido na superfície difunde no titânio formando solução intersticial de nitrogênio na fase α-Ti de estrutura cristalina hexagonal compacta. A camada superficial formada é chamada de zona de difusão (α (N)). Este processo pode continuar enquanto a matriz α-Ti puder dissolver nitrogênio na interface plasma de nitrogênio/sólido (onde é maior a concentração de nitrogênio). Se a concentração do nitrogênio na interface plasma/metal torna-se maior que a capacidade da fase α retê-lo em solução intersticial, ocorre uma reação na interface levando a formação de uma nova fase, Ti_2N, de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. Tem-se um salto de concentração do nitrogênio na superfície da amostra e, como resultado, a camada nitretada consiste em uma camada composta por Ti_2N no topo e zona difusional logo abaixo (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Alguns autores reportam sobre a formação de Ti_2N tetragonal primitivo, conhecido como ε-Ti_2N, mas a falta de investigações da seção transversal de ligas de titânio via microscopia eletrônica de transmissão não permitem a distinção dessas duas estruturas cristalinas (CZYRSKA-FILEMONOWICZ *et al.*, 2005). Seguindo a mesma regra, quando a concentração do nitrogênio na interface plasma/metal torna-se maior que a aceitável em Ti_2N, acontece uma transformação de fase na superfície da amostra e Ti_2N transforma-se em TiN, de estrutura cristalina cúbica de face

centrada, tipo NaCl (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Na medida em que TiN se forma, esta camada age como uma barreira para a difusão do nitrogênio e é responsável pela saturação e posterior crescimento da camada nitretada a temperaturas moderadas (FOUQUET, *et al.*, 2004). A subcamada contendo somente nitretos de titânio (Ti_2N e TiN) forma a camada composta, enquanto que α (N) está na zona de difusão. A transição de fase na superfície da amostra durante a nitretação pode ser descrita segundo a relação abaixo (CZYRSKA-FILEMONOWICZ *et al.*, 2005; ZHECHEVA *et al.*, 2005).

$$\alpha Ti \rightarrow \alpha(N)Ti \rightarrow Ti_2N \rightarrow TiN$$

Este modelo físico descrito foi desenvolvido assumindo a difusão do nitrogênio no titânio puro, estas conclusões foram feitas aplicando-se as regras de reação de difusão para o diagrama de fases binário Ti – N, que está representado na Figura 7 (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

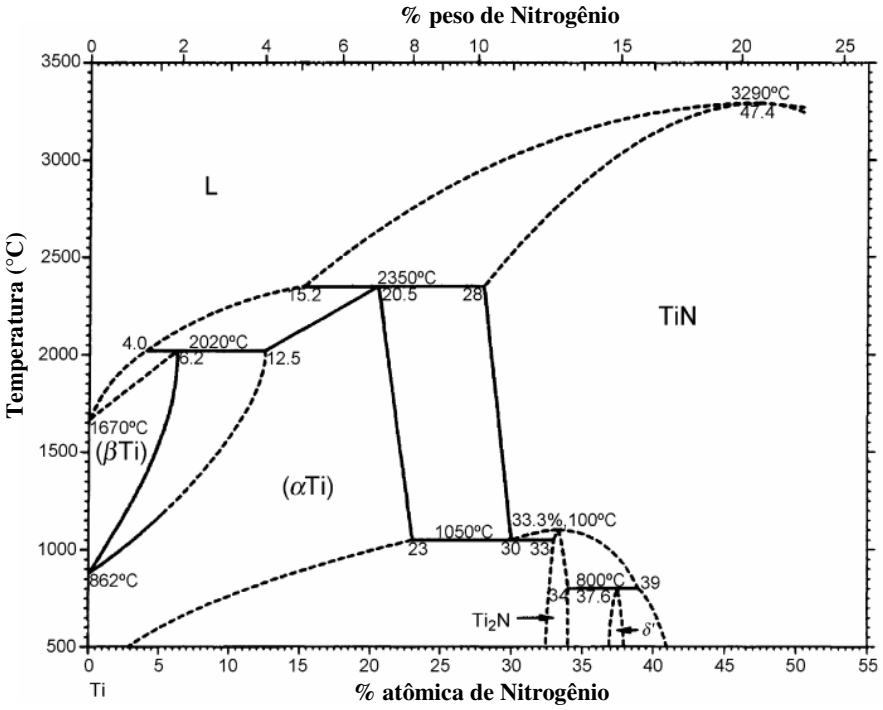


Figura 7. Diagrama de fase do sistema Ti-N (MURRAY, 1987).

Entretanto, para casos reais de nitretação em ligas de titânio, os elementos ligantes presentes podem causar modificações. A presença de elementos ligantes, em geral, pode causar formação simultânea de dois ou mais nitretos de titânio, a formação de nitretos complexos estáveis e/ou metaestáveis com os elementos ligantes, ou ainda mudar a faixa de

composição da existência de diferentes fases (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Por exemplo, a presença do alumínio na liga Ti -6Al-4V pode levar à formação de AlN ou à substituição de alumínio em TiN formando um composto de fórmula $Ti_{1-x}Al_xN$, sendo que esse tipo de observação não pode ser feita por simples difratometria de raios X (CZYRSKA-FILEMONOWICZ *et al.*, 2005).

Em sistemas de multicomponentes, tais como ligas comerciais à base titânio, não é fácil prever a composição da camada e microestrutura que se forma durante o tratamento superficial, especialmente sob condições de não–equilíbrio (CZYRSKA-FILEMONOWICZ *et al.*, 2005). Contudo, as principais fases observadas sobre a superfície de diferentes ligas de titânio, sob várias condições termodinâmicas são TiN e Ti_2N, os quais geralmente formam a camada composta que cobre toda a superfície. A microestrutura da zona de difusão depende da composição da liga de titânio e da temperatura de nitretação. A espessura da nova camada superficial formada durante a difusão no processo de nitretação, depende principalmente da temperatura, do tempo e do método de nitretação. Resultados experimentais de formação de camadas nitretadas em titânio e ligas de titânio mostraram que a espessura da camada composta varia entre 1 e 50 μm, enquanto que a zona de difusão está na faixa de algumas centenas de micrometros (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Ligas nitretadas exibem resistência ao desgaste muito melhor do que ligas não tratadas. Czyrska-Filemonowicz *et al.* testaram Ti-6Al-4V (CZYRSKA-FILEMONOWICZ, 2005), sob condições de desgaste, e a profundidade do risco medida foi de 9 μm no caso da liga de superfície não tratada, enquanto que para a liga nitretada a medida foi 0,8 μm. Os coeficientes de fricção foram 0,4 e 0,13, respectivamente. Estes valores demonstram a eficiência deste tipo de tratamento superficial.

1.4.2 CARBONETAÇÃO A PLASMA

A carbonetação do titânio e das ligas de titânio deve ser feita em ambiente com ausência de oxigênio (ZHECHEVA *et al.*, 2005). Durante o processo, o endurecimento da superfície é causado pela dissolução de carbono na matriz α-Ti (TSUJI; TANAKA; TAKASUGI, 2009). Comparado com o processo de nitretação, a carbonetação a plasma não é ainda muito usado para modificação superficial devido às dificuldades em se carbonetar ligas de titânio (KIM; PARK; WEY, 2003). O sistema de equilíbrio de fases para Ti - C é diferente do sistema Ti - N, onde o titânio solubiliza muito pouco carbono. Como já mencionado, o titânio tem muita afinidade com oxigênio e pouca com carbono, se o ambiente não estiver

completamente livre de oxigênio irá se formar facilmente uma camada fina de filme óxido e esse filme irá obstruir a infiltração do carbono. Para superar este problema, decapagem iônica é feita antes da carbonetação (KIM; PARK; WEY, 2003). A camada composta com TiC pode ser formada com espessura variando de 1 a 10 μm, mas não existe zona difusional significativa abaixo desta (ZHECHEVA *et al.*, 2005). O processo de carbonetação pode ser feito em temperaturas de até 1050 °C, em meio carbonetado. Outra desvantagem da carbonetação a plasma é a formação de fuligem na superfície do material, que não pode ser evitada nem mesmo pela diminuição da concentração do gás metano no tratamento (KAESTNER *et al.*, 2001).

A Figura 8 apresenta o sistema Ti – C. O diagrama de fase no equilíbrio exibe praticamente uma fase de carbeto, TiC, que pertence a um grupo de compostos fortemente não estequiométricos e possui uma ampla faixa de homogeneidade, $TiC_{0,48}$ a $TiC_{1,00}$. Os átomos de carbono e as lacunas formam uma solução substitucional em um sublátice não-metálico. A célula cúbica torna-se menor na medida em que a quantidade de carbono diminui e dá lugar às lacunas. Quando esta quantidade de carbono diminui para um limite ainda mais baixo, acredita-se que uma nova estrutura cristalina é formada, o Ti_2C (BADINI *et al.*, 2000; VALLAURI; ADRIÁN; CHRYSANTHOU, 2008; ZUEVA; GUSEV, 1999).

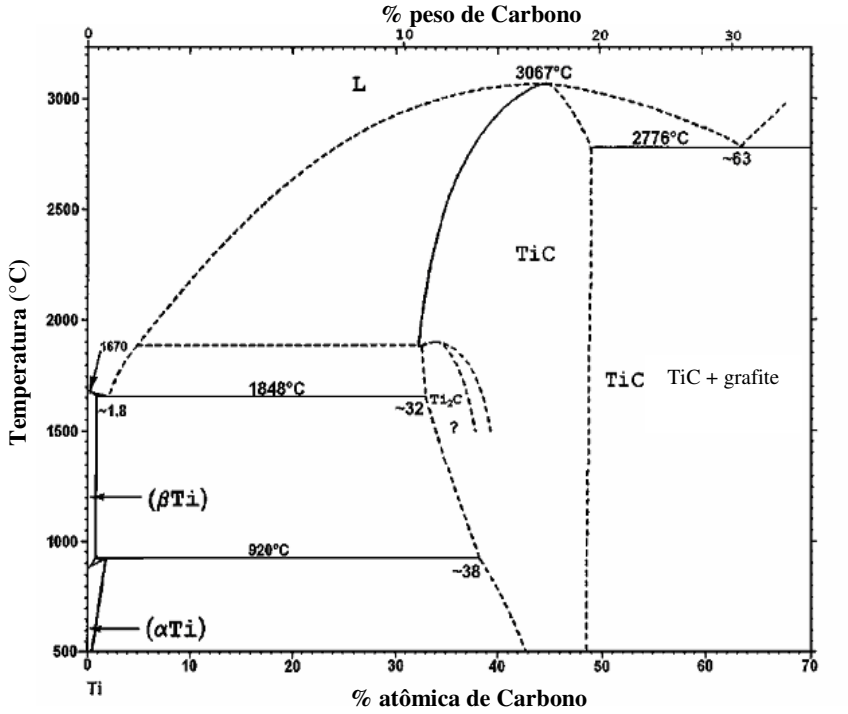


Figura 8. Diagrama de fase do sistema Ti - C (MURRAY, 1987).

O carbeto TiC apresenta uma combinação de propriedades como alta dureza, alto ponto de fusão e condutividades elétrica e térmica relativamente altas. Apresenta propriedades refratárias, é um material abrasivo e também exibe boa resistência à oxidação a altas temperaturas e a ambientes quimicamente corrosivos. A dureza do carbeto TiC aumenta com a quantidade de carbono. A aplicação mais importante na indústria do TiC é em ferramentas de corte, submetidas ao desgaste (VALLAURI; ADRIÁN; CHRYSANTHOU, 2008).

1.5 O FENÔMENO DA FLUÊNCIA

Ao selecionarmos um material para trabalhar em alta temperatura, muitos fatores devem ser considerados. Isto inclui custo, facilidade de fabricação do componente, peso, resistência ao ambiente sob condições normais de operação e capacidade de resistir a sérias deformações ou falhas durante o serviço. Se este material for submetido a deformações por longo período de tempo em temperaturas elevadas, o fenômeno da fluência deve ser considerado como primordial nas análises que envolvem a integridade estrutural (EVANS; WILSHIRE, 1993).

1.5.1 ENSAIO DE FLUÊNCIA

O fenômeno da fluência pode ser ilustrado considerando-se um fio de cobre, que é submetido a esforço a temperatura ambiente. Sob aplicação de uma carga muito pequena, o fio deforma-se elasticamente e retorna as suas dimensões originais quando relaxado. Com a aplicação de cargas maiores o fio se deforma tanto elástica como plasticamente, ou seja, o fio não retorna as suas dimensões originais quando a carga é removida. Existe um limite de carga que o fio pode sustentar, quando excedida o fio falha imediatamente. Considerando que este fio é submetido a um esforço que não é o suficiente para falha imediata e mantido sob esse esforço por um período de tempo, e se o tamanho do fio for monitorado cuidadosamente, o que será observado é o aumento gradual do tamanho do fio de cobre. Este processo de deformação plástica causada pela aplicação de uma carga (ou tensão) constante por um longo período de tempo é denominado fluência. O material que é submetido a este tipo de deformação (de minutos a muitos anos) pode falhar eventualmente dependendo da temperatura e da carga aplicada (EVANS; WILSHIRE, 1993).

Já que o comportamento de um material difere fortemente a temperatura ambiente e a altas temperaturas, é essencial definir "altas" temperaturas nas quais fluência e ruptura por fluência tornam-se importantes. Nos metais puros, alta temperatura pode ser definida como 0,4 T_f, onde T_f é o ponto de fusão. Esta temperatura é importante, pois, em torno de 0,4 T_f e acima desta temperatura, rearranjos atômicos na rede cristalina podem ocorrer de forma acentuada pelo fenômeno de difusão (EVANS; WILSHIRE, 1993; LANGDON, 2002).

1.5.1.1 DESCRIÇÃO DO ENSAIO DE FLUÊNCIA

Um modo bastante aceito de se medir a deformação por fluência envolve a fixação de um extensômetro no corpo-de-prova. O braço do extensômetro se estende para fora do forno de modo que a mudança de tamanho da amostra possa ser monitorada continuamente pelas medidas relativas do movimento dos braços conectados ao topo e à base do corpo de prova. Para se obter uma informação exata da deformação por fluência em função do tempo com este tipo de extensômetro, é essencial que os braços estejam conectados nas extremidades da amostra e que se movam paralelamente um em relação ao outro durante o teste. Por esta razão, cada par de braços está conectado a um feixe de molas, as quais permitem que o movimento seja vertical e não lateral (EVANS; WILSHIRE, 1993). A Figura 9 mostra uma ilustração esquemática de uma máquina para testes de fluência.

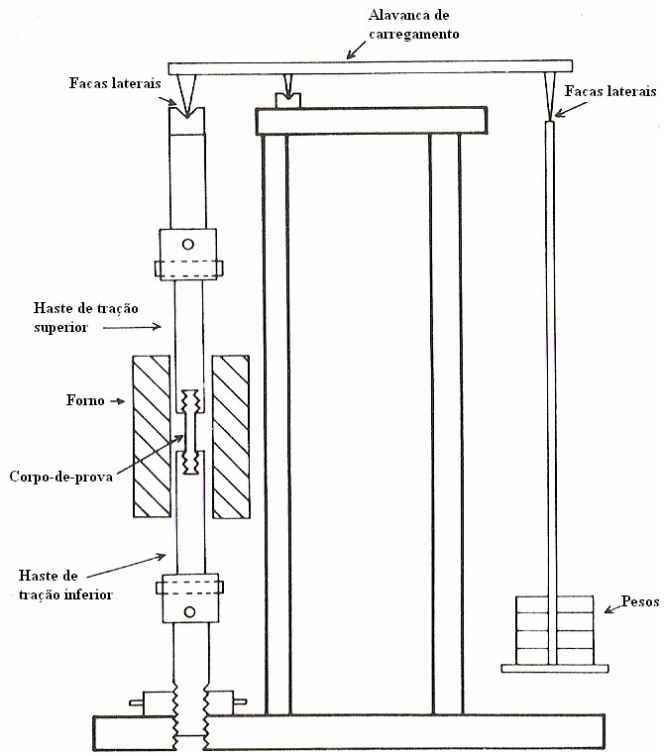


Figura 9. Representação esquemática de uma máquina de fluência (EVANS; WILSHIRE, 1993).

Em geral, são usadas amostras cilíndricas, com o comprimento útil variando de 25 a 60 mm. Uma vez que diferentes tamanhos podem ser escolhidos, uma geometria constante é normalmente adotada (EVANS; WILSHIRE, 1993).

A amostra é colocada na zona quente uniforme do forno que é controlado para manter uma temperatura constante. Antes de submeter a amostra a um esforço verifica-se, normalmente, a temperatura no forno para garantir que esta seja a desejada. Este monitoramento é feito através de termopares atados ao material. É essencial garantir que a carga está sendo aplicada na direção axial da amostra. Por isso, engates e/ou facas laterais cruzadas, são incorporados ao sistema de carga. Eles agem como elos de uma cadeia evitando flexões na amostra sob tensão. Como última etapa de preparação, a alavanca de carregamento é ajustada até ficar na posição horizontal (EVANS; WILSHIRE, 1993; SOUZA, 1982).

Existe ainda uma classificação para este tipo de ensaio divida em ensaios de fluência e ruptura por fluência. No primeiro mantem-se constante a carga (ou a tensão) e a temperatura medindo-se a deformação com o decorrer do tempo. Este ensaio é importante para aplicações de longo prazo, como os componentes de uma usina nuclear que são projetados para operar durante décadas; e quando uma falha ou deformação não pode ser considerada. No segundo tipo de ensaio o material é levado à ruptura, neste caso o parâmetro tempo de ruptura (t_r) é medido. Este ensaio é aplicado para o caso de vida curta em fluência, por exemplo, as palhetas de turbinas em aeronaves e tubeiras de motores de foguetes (CALLISTER, 2008; SOUZA, 1982).

Portanto, um ensaio de fluência fornece um registro de toda a deformação de fluência a uma carga constante em um tempo determinado. Um resultado deste tipo de teste permite descobrir o comportamento de fluência e as propriedades de fratura por fluência do material (EVANS; WILSHIRE, 1993).

1.5.2 ESTÁGIOS DE FLUÊNCIA

A fluência dos materiais é classicamente associada com a plasticidade dependente do tempo, sob uma carga ou tensão fixada em uma dada temperatura. O fenômeno sob estas condições é descrito na Figura 10 para a condição de tensão constante (KASSNER; HAYES, 2003).

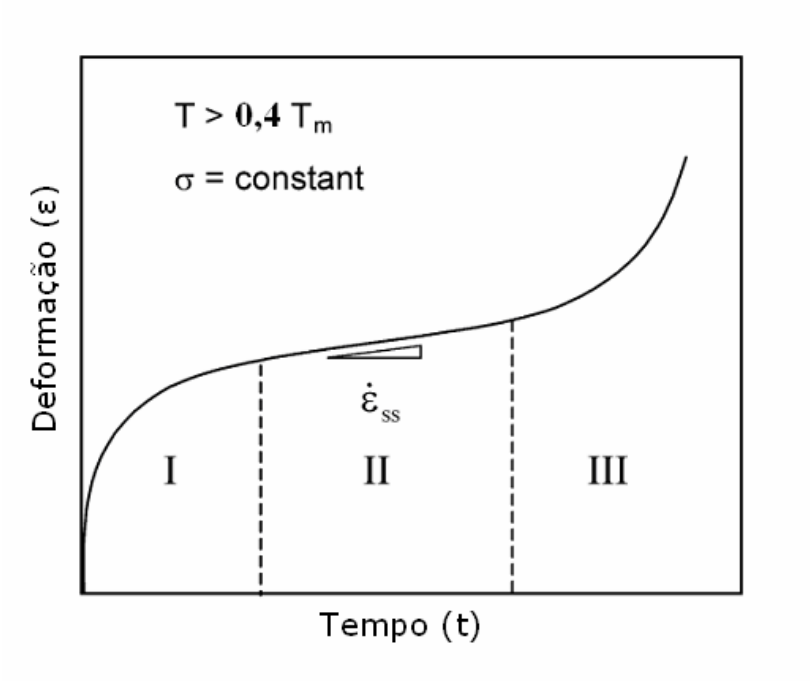


Figura 10. Curva de fluência para tensão constante apresentando as regiões primária, secundária e terciária (EVANS; WILSHIRE, 1993; LANGDON, 2002; KASSNER; HAYES, 2003).

Sob carga trativa uniaxial, a deformação em uma barra aumenta com o tempo até a falha finalmente ocorrer. Baseada numa resposta parecida de muitos materiais, como descrito na Figura 10, a curva de fluência é dividida em três regiões. Depois de uma deformação instantânea inicial, denominada ε_0, o material geralmente sofre um período de resposta transiente. A taxa de deformação, $d\varepsilon/dt$, diminui com o tempo até um valor estacionário que persiste por uma porção significativa da vida do material. Essas duas regiões são chamadas de estágio primário ou transiente e estágio secundário ou fluência estacionária. A falha final que ocorre com a ruptura do material ocorre logo depois que a taxa de fluência começa a aumentar no estágio terciário da fluência (FU, 1980).

1.5.2.1 ESTÁGIO I

O estágio I dá início ao teste de fluência e é caracterizado por uma alta taxa de deformação que, com o tempo, desacelera para um valor constante. Pode ser considerado como um regime de fluência onde dois fenômenos acontecem: encruamento e a recuperação. O encruamento, predominante neste estágio, é resultado do movimento e interação de discordâncias. Estas discordâncias encontram barreiras como contornos de grão e florestas de discordâncias e/ou sofrem abaulamento quando aprisionadas nessas florestas. A restrição ao movimento das discordâncias faz com que as tensões internas do material aumentem e com

que a taxa de deformação por fluência diminua. Em geral, a recuperação acontece devido à escalagem de discordâncias ativadas termicamente (ES-SOUNI, 2000; 2001a). Esse estágio é, portanto, caracterizado por processos de geração e redistribuição de discordâncias no cristal. Com o aumento da densidade de discordâncias, a estrutura começa a se organizar em subgrãos e a fração livre de discordâncias neste volume diminui por aniquilação (recuperação) (ORLOVÁ; CADEK, 1986).

O estágio primário pode ser associado ao parâmetro t_p, o qual é definido como o tempo correspondente ao início da região secundária. Este parâmetro, fundamental na caracterização da fluência primária, pode ser descrito como função da tensão aplicada (σ) e da temperatura absoluta (T) pela Equação 1 (HAYES, 1996).

$$t_p = A\sigma^{-m} \exp\left(\frac{Q_p}{RT}\right) \tag{1}$$

Onde R é a constante dos gases, Q_p corresponde à energia de ativação para a região primária e A e m são constantes que dependem da microestrutura, temperatura e da tensão inicialmente aplicada.

1.5.2.2 ESTÁGIO II

O estágio II é caracterizado por uma taxa de deformação por fluência constante. A taxa de deformação é constante porque dois processos concorrentes, encruamento e recuperação, atingem um equilíbrio. Esta taxa permanece constante independente do tempo ou da deformação por fluência. Fatores como densidade de discordâncias e tamanho dos subgrãos atingem um determinado valor que depende principalmente da tensão aplicada e não mudam no estágio estacionário. Este estágio, em termos de fluência, é controlado por difusão de lacunas, escalagem de discordâncias em cunha, dispersão de elementos ligantes no caso de ligas e soluções sólidas (BLUM; EINSENLOHR; BREUTINGER, 2002; CALLISTER, 2008; ES-SOUNI, 2001; EVANS; WILSHIRE, 1993; ORLOVÁ; CADEK, 1986; VALANIS; LEE, 1981; WEERTMAN, 1955). Alguns estudos dizem ainda que este estágio pode ser controlado pela geração de degraus não conservativos (*jogs*) com orientação em cunha que podem se mover com o deslizamento de discordâncias em hélice por emissão ou absorção de defeitos pontuais (lacunas ou intersticiais) (BARRET; NIX, 1965). Weertman ainda apresenta duas alternativas de processos que controlam este estágio: o deslizamento de discordâncias com

velocidade de movimentação proporcional a tensão aplicada sobre elas e superação da barreira de Peierls (WEERTMAN, 1957).

Por apresentar taxa de fluência constante, este estágio é função apenas da tensão e da temperatura. Testes de fluência conduzidos em diferentes temperaturas com a mesma tensão, ou ainda em tensões diferentes para uma mesma temperatura, mostraram que a taxa de fluência secundária aumenta exponencialmente com a temperatura e com a tensão. Este comportamento está ilustrado na Figura 11 (CALLISTER, 2008; EVANS; WILSHIRE, 1993).

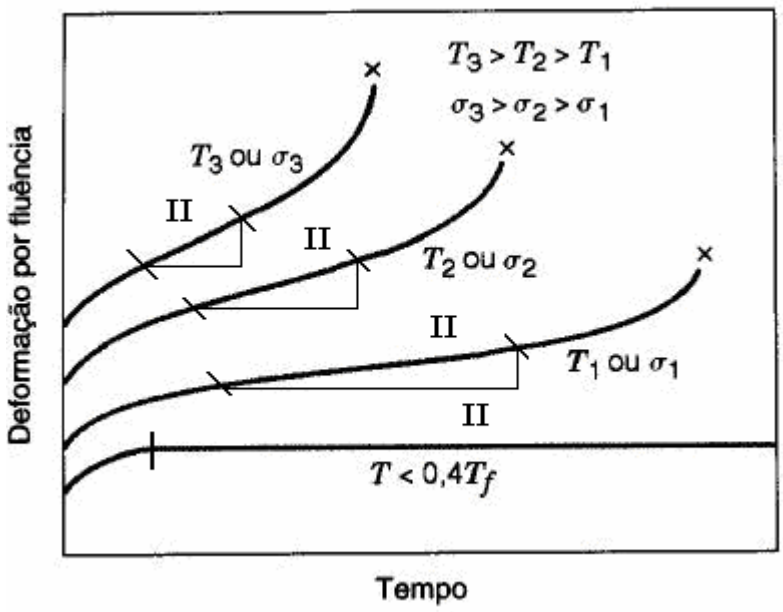


Figura 11. Influência da tensão de da temperatura no estágio II de fluência (CALLISTER, 2008).

De fato, um dos parâmetros mais importantes em um ensaio de fluência é a inclinação da parte secundária da curva de fluência ou a taxa de fluência secundária, $\dot{\varepsilon}_s$ (CALLISTER, 2008; EVANS; WILSHIRE, 1993). Por outro lado, estudos feitos com ligas de aluminetos de titânio e com alguns aços, em determinadas faixas de temperatura e tensão, demonstraram a possibilidade de um comportamento que começa no estágio I e é seguido diretamente pelo estágio III. Neste caso, o estágio de fluência estácionária não foi observado. Para esta situação, o parâmetro de importância é conhecido como taxa mínima de fluência, $\dot{\varepsilon}_{\min}$ (LAPIN, 2004; LAPIN, 2006; LAPIN; NAZMY, 2004; WILSHIRE; BURT, 2008).

Dentre as várias relações propostas na literatura, a de maior aplicabilidade prática relaciona a dependência da taxa de fluência estacionária com a tensão e a temperatura absoluta, sendo representada pela Equação 2 (EVANS; WILSHIRE, 1993).

$$\dot{\varepsilon}_s = B\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \tag{2}$$

Onde Q_s corresponde à energia de ativação da região secundária e B e n são constantes que dependem da microestrutura, temperatura e da tensão inicialmente aplicada.

1.5.2.3 ESTÁGIO III

Ao atingir o estágio III, a taxa de deformação é acelerada de uma forma que o resultado é a ruptura do material. Os mecanismos responsáveis por esse comportamento são deslizamento dos contornos de grão, gerando a nucleação de vazios e cavidades nos contornos de grão e grande atividade de discordâncias. Para os corpos-de-prova ensaiados sob carga trativa surge, neste estágio, a estricção em algum ponto da região sob deformação. O número de cavidades e pequenas trincas é significativamente maior neste ponto, o que leva à diminuição da área transversal efetiva e ao aumento da taxa de deformação. Os tipos de fraturas, causados pela ruptura por fluência neste estágio, vão depender da temperatura, da tensão e da velocidade de fluência estabelecidas (CALLISTER, 2008; LAPIN; NAZMY, 2004; SOUZA, 1982; WILSHIRE; BATTENBOUGH, 2007).

1.5.3 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO POR FLUÊNCIA

Existe, hoje, um bom entendimento no que diz respeito ao comportamento de metais puros e ligas sob ação de fluência. Em uma ampla faixa de tensões, a taxa estacionária de fluência, $\dot{\varepsilon}_s$, varia com a tensão aplicada, σ, e pode ser relacionada com uma potência conhecida como expoente de tensão, *n*. O expoente de tensão normalmente está na faixa de 3-6. Esta relação perde seu valor em altas tensões onde n aumenta continuamente com o aumento da tensão e, em baixas tensões, existe uma transição para uma região onde $n \approx 1$ (EVANS; WILSHIRE, 1993; LANGDON, 2000).

Vale lembrar que os diversos mecanismos de deformação por fluência dependem da temperatura e da tensão aplicada (MEYERS; CHAWLA, 1982). Em uma região de baixa

tensão, $\sigma/G \leq 10^{-4}$, três tipos de mecanismos de fluência podem ocorrer. Estes mecanismos são chamados de fluência por difusão e pode ser subdividida em Nabarro-Herring, Coble, fluência Harper-Dorn e fluência por escorregamento de contornos de grão. Em faixas de tensões mais altas, $\sigma/G > 10^{-2}$, a fluência ocorre por deslizamento e escalagem de discordâncias (LANGDON, 2000; MEYERS; CHAWLA, 1982).

A relação para fluência estacionária também pode ser descrita em função do tamanho médio do grão *d*, segundo a Equação 3 (LANGDON, 2002).

Onde D é o coeficiente de difusão, T é a temperatura absoluta, G é o módulo de cisalhamento, *b* é o vetor de Burgers, *k* é a constante de Boltzmann, *d* é o tamanho médio de grão, σ é a tensão aplicada, *p* e *n* são os expoentes associados ao tamanho médio de grão e à tensão, respectivamente, e *A* é uma constante adimensional. Desta forma o mecanismo de fluência pode ser identificado a partir dos valores de Q, *n*, e *p* desde que todos os termos da Equação 3 dependam somente do material e das condições de teste (LANGDON, 2000).

$$\dot{\varepsilon} = \frac{ADGb}{kT}\left(\frac{b}{d}\right)^{p}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^{n} \tag{3}$$

Não existe ainda concordância do significado destes processos ou ainda se os mesmos são mecanismos viáveis de fluência. Por um lado, questões são levantadas referentes a evidências experimentais da fluência por difusão. Por outro lado, existe um forte suporte teórico de que fluência por difusão ocorre. Wilshire e Whittaker (WILSHIRE; WHITTAKER, 2009) concluíram que sob altas tensões o processo dominante em deformação por fluência é o mecanismo de escorregamento de discordâncias com transição para o mecanismo difusional sob baixas tensões. Na Tabela 5 estão listados os valores experimentais dos parâmetros associados aos de fluência (LANGDON, 2000, REED-HILL, 1964).

Tabela 5 – Valores de *n* associados aos diferentes mecanismos de fluência (LANGDON, 2000; WILSHIRE; WHITTAKER, 2009).

Mecanismo	*n*	*p*	D
Fluência por difusão Nabarro-Herring	1	2	D_l (coef. de autodifusão na rede)
Fluência por difusão Coble	1	3	D_{gb} (coef. de difusão nos contornos de grão)
Fluência por Harper-Dorn	1	0	D_l
Deslizamento do contorno de grão – $\lambda < d$	3	1	D_l
Deslizamento do contorno de grão – $\lambda > d$	2	2	D_{gb}
Escalagem e deslizamento de discordâncias	*n*	0	D_l

1.5.3.1 FLUÊNCIA POR DIFUSÃO

Através de observações experimentais constatou-se que, quando um material policristalino é submetido a uma determinada tensão, existe uma diminuição de vacâncias ao longo daqueles grãos que experimentaram uma carga trativa e um aumento das mesmas ao longo daqueles grãos que sofreram uma carga de compressão. A fluência por difusão está relacionada a um fluxo de lacunas que acontece a fim de relocar a posição das vacâncias e átomos na rede cristalina e restaurar o equilíbrio. A Figura 12a descreve este fluxo de lacunas para um grão em uma matriz policristalina que experimenta uma carga trativa e uma carga de compressão de igual intensidade (LANGDON, 2000).

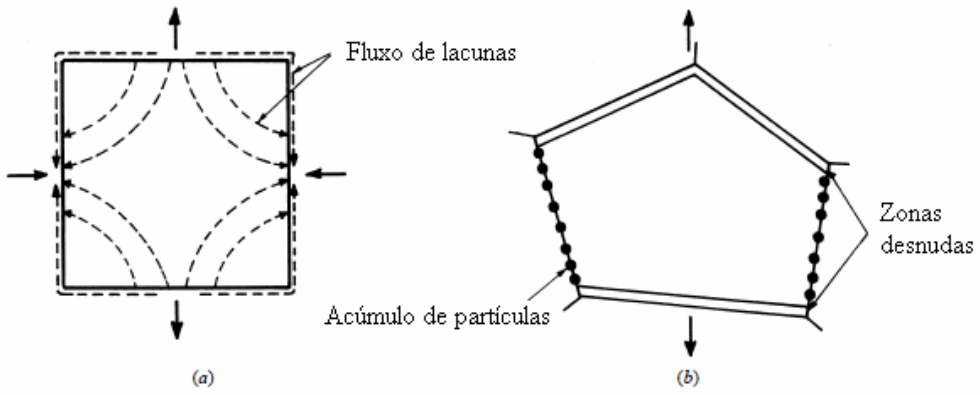


Figura 12. Princípio de fluência por difusão: a) fluxo de lacunas através do grão e ao longo dos contornos de grão; b) formação de partículas nos contornos longitudinais e formação de zonas desnudas nos contornos transversais (LANGDON, 2002).

Na prática essas lacunas podem fluir tanto através do látice na fluência por difusão Nabarro-Hering ou ao longo dos contornos de grãos pelo mecanismo de Coble. Para os dois modelos a dependência entre a taxa de fluência com a tensão é a mesma. Portanto a única variável experimental que distingue os dois modelos é o tamanho do grão. Medidas de taxa de fluência em amostras de grãos grosseiros forneceram um teste mais decisivo para a conclusão que a transição para o mecanismo de difusão Coble ocorre em grãos de tamanhos maiores (COBLE, 1963; LANGDON, 2000).

O fluxo de lacunas é equivalente ao movimento dos átomos na direção oposta levando à elongação individual do grão ao longo do eixo trativo. Quando um material contém partículas ao longo do contorno de grão, como consequência desta elongação, há um acumulo de partículas ao longo daqueles contornos de grão que estão paralelos ao eixo trativo, e uma diminuição de partículas ao longo daqueles grãos que estão perpendiculares ao eixo trativo, sendo esta última região denominada de zona desnuda e está representada na Figura 12b (LANGDON, 2000).

A formação de zonas desnudas em fluência por difusão é ainda um campo controverso. Vários argumentos, para ratificar ou para se opor, foram apresentados relacionando a ocorrência de zonas desnudas com fluência por difusão. Existe também uma proposta alternativa onde discute que, as zonas desnudas se formam como consequência da migração de contornos de grão e da dissolução de precipitados, mas muitos argumentos contra esta proposta foram apresentados. Na prática, tem-se muitos exemplos de observação de zonas desnudas em amostras que foram recozidas sem serem submetidas a testes de fluência. Essas regiões aumentam com o aumento do tempo do teste e com a temperatura, facilitando o movimento de discordâncias. A partir das observações de dados disponíveis, é razoável dizer que a presença de zonas desnudas se dá principalmente nos contornos de grão transversais à carga trativa depois da fluência (LANGDON, 2000; WILSHIRE; WHITTAKER, 2009).

1.5.*3.2 FLUÊNCIA HARPER-DORN*

O mecanismo de fluência por Harper-Dorn se refere a experimentos de Harper e Dorn, conduzidos em monocristais e amostras policristalinas de Al puro em temperaturas próximas a temperatura de fusão. Os resultados mostraram que a taxa de fluência, sob baixa tensão, permanecia na região de $n = 1$, mas com pelo menos duas importantes características que pareciam inconsistentes com o método convencional de fluência por difusão determinado por Nabarro-Herring. Primeiro, a medida experimental das taxas de fluência foi significativamente mais rápida, mil vezes maior do que aquelas previstas teoricamente por

Nabarro-Herring. Segundo, amostras policristalinas, com tamanho de grão d ≈ 3 mm, e monocristalinas apresentaram taxas de fluência idênticas, implicando em p ≈ 0. Essas observações experimentais mais o fato do Al sofrer recuperação por fluência levaram a conclusão que o modelo de Nabarro-Henring não se aplicava ao caso do alumínio e que, a fluência ocorria por mecanismos de escalagem de discordâncias (HARPER; DORN, 1957; LANGDON, 2002).

É difícil reconhecer a ocorrência de fluência por difusão, além de cada grão alongar-se ao longo do eixo de tensão, eles devem apresentar movimento relativo para haver um processo de acomodação. Este mecanismo é chamado escorregamento Lifshitz e, neste caso, os grãos permanecem em suas posições relativas dentro da matriz policristalina. Ao contrário, fluência por Harper-Dorn é um mecanismo que ocorre no interior do grão, onde os grãos são alongados sem a necessidade de qualquer movimento de acomodação (LANGDON, 2000).

A ocorrência do processo Lifshitz em fluência por difusão e a falta de qualquer processo de acomodação em fluência por Harper-Dorn permitem a distinção ente esses dois mecanismos. A Figura 13a mostra um conjunto de três grãos em uma matriz policristalina onde o eixo de tensão é vertical e os dois marcadores, AA' e BB', estão paralelos ao eixo de de aplicação da tensão. Se este conjunto deformar por fluência de Harper-Dorn, os grãos se alongam, mas os marcadores mantem suas posições originais (Figura 13b). Já, se o conjunto deformar por fluência por difusão, os grãos se alongam na mesma proporção, mas percebe-se uma remoção de átomos do contorno de grão vertical entre os dois grãos superiores, sendo assim os marcadores se aproximam (Figura 13c) (LANGDON, 2000).

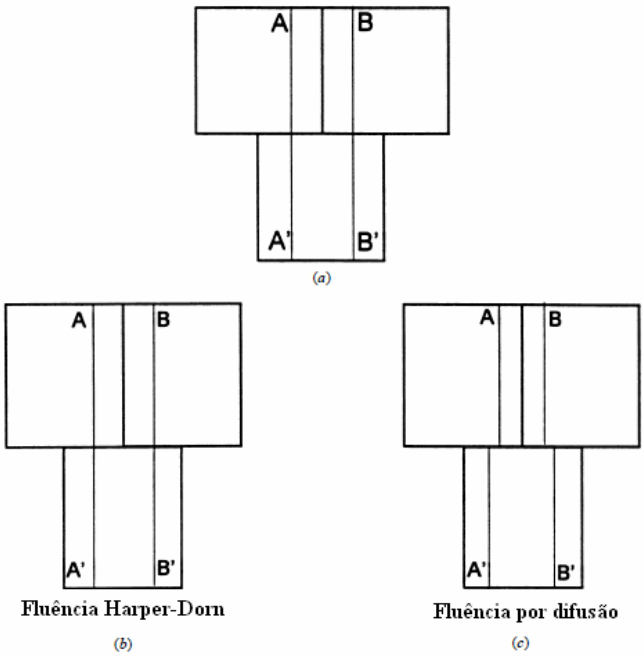


Figura 13. a) Um conjunto de três grãos com marcadores longitudinais AA' e BB' mostrando o efeito da b) fluência por Harper-Dorn e c) fluência por difusão (LANGDON, 2002).

A fluência por Harper-Dorn não pode ser identificada por medidas como energia de ativação, Q, ou valores de expoente, p, porque esses valores são idênticos ao caso da fluência por escalagem de discordâncias. Isto deixa somente o expoente de tensão de $n = 1$ como o único fator típico de fluência Harper-Dorn, mas na prática existem muitas dificuldades em se determinar um expoente de tensão por causa da lenta taxa de deformação e dos consequentes problemas em se estabilizar a verdadeira condição de estado estacionário (LANGDON, 2000).

Já está estabelecido que a densidade de discordâncias em fluência por escorregamento de discordâncias varia com o quadrado da tensão aplicada. Por outro lado, muitos experimentos mostraram que a densidade de discordâncias é baixa e independente da tensão aplicada em fluência Harper-Dorn (LANGDON, 2000).

Todas estas descobertas sugerem a possibilidade de se demonstrar conclusivamente a ocorrência de fluência Harper-Dorn, fazendo-se medidas de densidade de discordâncias sobre uma faixa de tensão razoavelmente ampla, dentro da região de $n = 1$. Se essas densidades de discordâncias são independentes do nível de tensão aplicado, tem-se um suporte adicional para a ocorrência de fluência Harper-Dorn (LANGDON, 2000).

Um modelo foi proposto por Wang para calcular a fluência Harper-Dorn (WANG, 1996). Ao comparar suas previsões teóricas com suas observações experimentais o autor sugeriu que a cinética deste mecanismo é controlada por escorregamento de discordâncias,

mas que a taxa de deformação é controlada por escalagem. Este processo acontece com uma densidade de discordâncias constante, governadas pela tensão de Peierls de um cristal.

1.5.3.3 DESLIZAMENTO DE CONTORNOS DE GRÃO

Neste processo de fluência, os grãos conservam sua forma original (não exibem elongação) de modo que, sob deformações muito altas, há um aumento do número total de grãos orientados ao longo do eixo trativo. Este comportamento é chamado escorregamento Rachinger e ocorre com materiais que possuem granulação grosseira submetidos a altas temperaturas. Contudo, o escorregamento Rachinger também pode ser observado na superplasticidade, onde o tamanho do grão é muito pequeno (geralmente < 10 μm) (LANGDON, 2002).

Na prática, os grãos de uma matriz policristalina não podem tornar-se deslocados em relação a outro sem concomitante processo de acomodação dentro dos grãos. Para um material de granulação grosseira, sob condições de fluência, o processo de acomodação acontece através do escorregamento de discordâncias que é posteriormente impedido por subcontornos de grão (contornos de baixo ângulo). Na superplasticidade, o tamanho do grão não é suficientemente grande para atingir o equilíbrio de formação de subgrãos, e a acomodação é feita através do deslizamento e escalagem de discordâncias para o contorno de grão oposto (LANGDON, 2000). O tamanho crítico do grão, associado com a transição entre essas duas formas de escorregamento Rachinger, é quando o tamanho do grão, d, é igual ao tamanho de um subgrão no equilíbrio, λ. Desta forma, a Figura 14a é aplicável para grãos grosseiros onde d > λ, e a Figura 14b é aplicável para grãos finos onde d < λ (LANGDON, 2002).

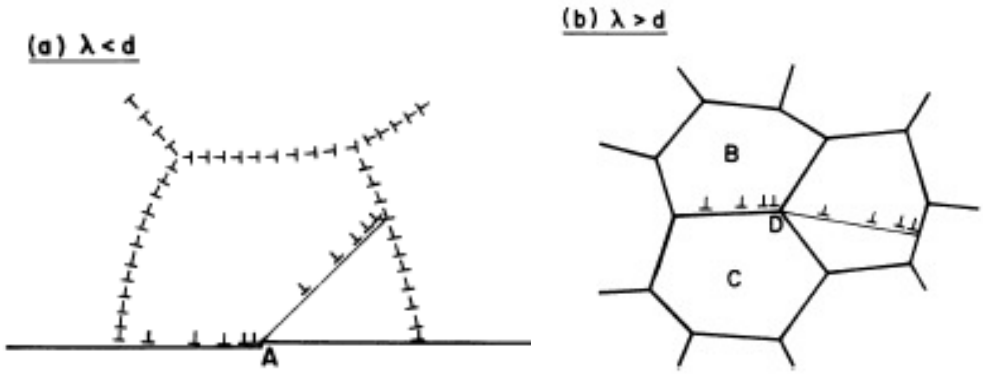


Figura 14. Princípio de escorregamento de contornos de grão: a) Quando o tamanho do grão, d, é maior que o tamanho do subgrão no equilíbrio, λ, e a acomodação intragranular é levada a se organizar na forma de subgrãos, b) superplasticidade, quando o tamanho do grão, d, é menor do que o tamanho do subgrão no equilíbrio, λ, e a acomodação intragranular é levada a deslizar para o contorno de grão oposto (LANGDON, 2002).

Sabe-se que o valor de λ sob condições de fluência é dado pela Equação 4. Onde ξ é uma constante de valor ~ 20 (LANGDON, 2002).

$$\frac{\lambda}{b} = \xi\left(\frac{\sigma}{G}\right)^{-1} \tag{4}$$

O deslocamento dos contornos de grão ocorre tanto na fluência por difusão, através do escorregamento Lifshitz, como na fluência por escorregamento do contorno de grão, pelo fenômeno Rachinger. Entretanto, há uma importante diferença entre esses dois processos. Em fluência por difusão, o grão torna-se alongado, mas mantém sua posição relativa. Em fluência por escorregamento dos contornos de grão, o grão torna-se deslocado com relação ao outro mantendo sua forma original. Portanto, esses dois processos podem ser identificados fazendo-se uma medida para analisar a razão de aspecto dos grãos depois da fluência. Na fluência por difusão, o alongamento dos grãos é ajustado em toda a amostra. Enquanto que, se a deformação ocorrer exclusivamente nos contornos de grão, não haverá alongamento significante nos grãos da amostra. Um exemplo clássico da última situação é o caso de materiais superplásticos onde o alongamento total das amostras é geralmente muito alto, mas as observações experimentais mostram uma deformação com pequena ou nenhuma mudança no valor médio da razão de aspecto do grão (LANGDON, 2000).

1.5.3.4 FLUÊNCIA POR ESCORREGAMENTO E ESCALAGEM DE DISCORDÂNCIAS

Fluência para níveis intermediários e elevados de tensão pode ser explicada por modelos baseados em escalagem de discordâncias em cunha e por deslizamento de *jogs* através de discordâncias em hélice. A teoria de escalagem de discordâncias prevê corretamente a importância da mobilidade atômica e da constante elástica no comportamento de fluência além da quebra da lei potencial sob altas tensões. Em geral, falha somente em não explicar quantitativamente a influência do tamanho do grão, do subgrão, e da energia de defeito de empilhamento (EDE) sobre o comportamento da fluência estácionária em sólidos cristalinos (SHERBY; BURKE, 1968).

Quando os metais são deformados a temperaturas elevadas, novos sistemas de deslizamento podem se tornar ativos. O deslizamento sob condições de fluência a altas temperaturas ocorre em muitos planos de deslizamento por pequenas distâncias de deslizamento (DIETER, 1981). Segundo Johanes e Julia Weertman (WEERTMAN;

WEERTMAN, 1964), os anéis de discordâncias são gerados por fontes em planos paralelos. Para a deformação acontecer as discordâncias de planos vizinhos se aniquilam por escalagem. Na medida em que são aniquiladas, novos anéis são emitidos da fonte. Na Figura 15 está esquematizado este mecanismo de deformação, a letra *h* representa o espaçamento entre os planos.

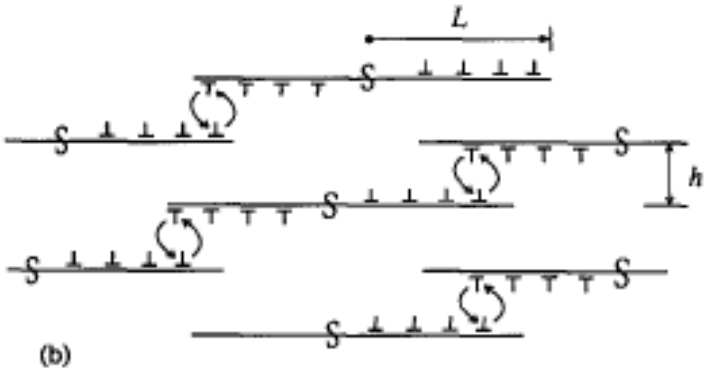


Figura 15. Emissão de anéis de discordâncias da fonte e subsequente aniquilação por escalagem segundo o modelo de Weertman (WEERTMAN; WEERTMAN, 1964).

Em deformação por fluência, sob altas temperaturas, a geração e o movimento de discordâncias resulta em um processo de encruamento. A recuperação se dá por escalagem e deslizamento com desvio de discordâncias que se aniquilam ou sofrem rearranjo para uma configuração de menor energia. Esse rearranjo é responsável pela formação de contornos de baixo ângulo, conhecidos como subgrãos. A Figura 16 apresenta esquematicamente as mudanças nas estruturas de discordâncias durante a fluência (DIETER, 1981; EVANS; WILSHIRE, 1993).

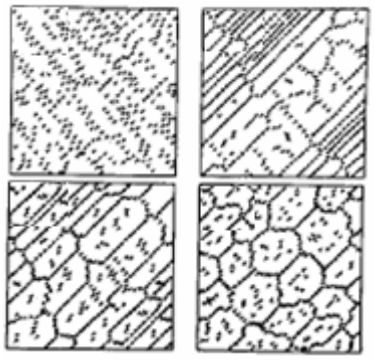


Figura 16. Representação esquemática da mudança de discordâncias durante o processo de fluência, ilustrando o desenvolvimento de estruturas de subgrãos na medida em que a fluência ocorre no material (EVANS; WILSHIRE, 1993).

As soluções sólidas também foram estudadas para uma faixa de tensões altas e intermediárias ($10^{-4} \leq \sigma/G \leq 10^{-2}$) e foram reportados dois tipos de comportamento distintos divididos segundo o grupo das ligas: Classe I e Classe II. Os valores de expoente de tensão foram, 3 para ligas Classe I e 5 para ligas Classe 2 igual ao dos metais puros. O mecanismo de fluência para ligas Classe I acredita-se ser controlado por processo de deslizamento de discordâncias no qual a taxa de escorregamento está conectada com a velocidade que átomos de soluto podem ser arrastados juntamente com as discordâncias. Para as ligas Classe II a deformação por fluência é controlada por escalagem de discordâncias (SHERBY; BURKE, 1968).

1.5.4 MECANISMOS TÍPICOS DE FRATURA

Diferentes processos podem levar a aceleração do estágio III e posterior fratura do material, incluindo desenvolvimento de vazios e trincas nos contornos de grão e o aparecimento do fenômeno da estricção (WILSHIRE; BURT, 2008).

As fraturas intercristalinas ocorrem geralmente pelo mecanismo de nucleação e coalescência de vazios nos contornos de grão, na medida em que eles escorreguem sob uma dada tensão e temperatura. Os vazios, que se encontram em forma esférica, são chamados microcavidades tipo r. Os vazios cilíndricos em forma de cunha, na seção transversal, são chamados microcavidades tipo w. Essas trincas ocorrem nos metais submetidos à fluência, fadiga, e devido a processos de corrosão (FU, 1980; KASSNER; HAYES, 2003; REED-HILL, 1964).

As cavidades tipo w são formadas nas regiões dos contornos de grão denominados de ponto triplo, onde três contornos de grão se unem ao longo de uma única linha de interseção. Este tipo de cavidade é mais comum em altas tensões, baixas temperaturas e em microestruturas formadas por grãos grosseiros. Estudos observaram que sua nucleação é consequência do escorregamento de um contorno de grão que não conseguiu se acomodar novamente na microestrutura devido à deformação, resultando em uma fratura intergranular. As descontinuidades em forma de cunha podem ser de origem frágil ou simplesmente coalescência de vazios. A Figura 17 ilustra o dano tipo w (FU, 1980; KASSNER; HAYES, 2003; SECO; IRISARRI, 2001).

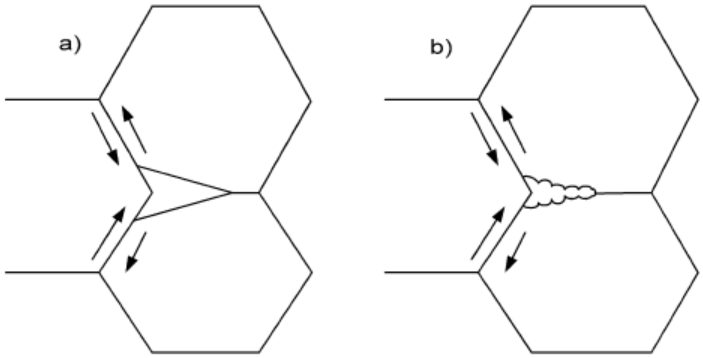


Figura 17. a) Microcavidade tipo w formada em um ponto triplo em associação com deslizamento do contorno de grão, b) ilustração de uma trinca em cunha como um acúmulo de cavidades esféricas (KASSNER; HAYES, 2003).

Sob baixas temperaturas, os metais costumam falhar por fraturas que correm através do interior do grão, este tipo de fratura é conhecida como fratura transcristalina. São favorecidas quando submetidas a testes de fluência de curta duração e altas taxas de deformação. São caracterizadas por induzir a amostra à estricção e por refletirem elevada ductilidade (REED-HILL, 1964).

1.5.5 LIGAS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS

Em geral, os problemas para se desenvolver uma liga resistente à fluência envolvem o aumento da resistência da estrutura granular e dos contornos, ao passo que, a recristalização ou os efeitos de amolecimento contribuem para a resistência mecânica diminuir. Dentre os métodos de endurecimento destas ligas estão inclusos endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e endurecimento por trabalho a frio (REED-HILL, 1964).

Os elementos em solução sólida dificultam o movimento das discordâncias através do reticulado cristalino pela formação de atmosferas de soluto em torno das discordâncias. Em baixas temperaturas, os precipitados são mais efetivos no impedimento do movimento das discordâncias. Os precipitados mais utilizados comercialmente são os carbetos, nitretos, óxidos ou compostos intermetálicos. Eles devem ser de dimensões nanométricas e bem distribuídos através do reticulado. A deformação a frio em fluência é um método importante de endurecimento desde que o material não seja deformado em demasia. A deformação exagerada leva a diminuição da temperatura de recristalização do material, amolecendo-o em condições de fluência. Uma limitação destes três métodos de endurecimento está associada à instabilidade com o aumento da temperatura. Portanto, a aplicação de ligas trabalhadas dessa

forma é limitada por uma faixa de temperatura onde os mecanismos de endurecimento permanecem estáveis (REED-HILL, 1964).

Um outro tipo de material utilizado em altas temperaturas são as superligas com composição baseada nos elementos do grupo VIII. Elas englobam os sistemas à base de níquel, cobalto, ferro e níquel-ferro. A temperatura máxima de serviço tem aumentado continuamente bem como o tempo de vida útil dos materiais. Mas melhorias ainda devem ser realizadas no que diz respeito a propriedades mecânicas (limite de escoamento, resistência à fluência, entre outras) e resistência à corrosão à quente (MEYERS; CHAWLA, 1982). As mesmas técnicas vinculadas à produção de intermetálicos tem sido aplicadas na produção de novas ligas à base de titânio.

1.5.6 DESEMPENHO DAS LIGAS DE TITÂNIO SUBMETIDAS À FLUÊNCIA

O progresso tecnológico das últimas décadas proporcionou modificações nos procedimentos básicos usados para especificar e avaliar componentes estruturais submetidos a altas temperaturas (BARBOZA; MOURA NETO; SILVA, 2004). Uma boa parte destas atividades é direcionada para ligas de titânio sob condições de fluência, com o objetivo de se entender os mecanismos de deformação e sua relação com a composição e morfologia das fases presentes do material (GOLLAPUDI; CHARIT; MURTY, 2008).

A sensibilidade das ligas de titânio quando expostas a altas temperaturas é um fenômeno bem conhecido. O oxigênio, por exemplo, é estabilizador da fase α. A formação desta fase pura na superfície é caracterizada por alta resistência e baixa ductilidade. Em pequenas quantidades este elemento contribui com o desempenho das ligas de titânio submetidas a altas temperaturas, mas a longa exposição destas ligas ao oxigênio aumenta a dureza e a fragilidade. Os mecanismos principais de fragilização por oxigênio são redução da quantidade relativa de fase β e formação de solução sólida intersticial de oxigênio com α-Ti. O titânio também possui afinidade com o hidrogênio, sendo capaz de absorvê-lo nos interstícios de sua rede cristalina e/ou formar o hidreto TiH. O hidrogênio pode ser absorvido do vapor d'água, ácidos, óleos e hidrocarbonetos, basicamente em altas temperaturas e em concentrações que pode variar de 20 a 750 ppm, dependendo da liga. Acima de 20 ppm (0.1 % at. H), o hidrogênio fragiliza as ligas de titânio, reduzindo a resistência ao impacto e causando fratura sem deformação plástica (DONACHIE, 1988).

Estudos conduzidos por Carter (CARTER, 2005) mostraram que as ligas de titânio, geralmente aplicadas como elemento estrutural, requerem resistência elevada às condições de

carregamento, aos danos causados por erosão ou impacto de partículas, e aos processos de corrosão à quente e oxidação, os quais podem acelerar os processos de fadiga e fluência.

Neste contexto, Pérez (PÉREZ, 2005) estabelece que a resistência à oxidação da liga Ti-6Al-4V é afetada pelo tratamento prévio de nitretação. Testes realizados com a liga nitretada na faixa de 700 a 800°C, mostraram que a camada superficial reduziu a taxa de absorção de oxigênio e, consequentemente, contribuiu para a redução do processo de oxidação. Yilbas e colaboradores (YILBAS *et al.*, 1998) também demonstraram que a proteção superficial adotada a base de TiN reduz o processo de oxidação e de fragilização pelo hidrogênio na liga Ti-6Al-4V.

Recentemente, Pellizzari e colaboradores (PELLIZZARI *et al.*, 2003) avaliaram o comportamento do aço SAE 7140, submetido à fadiga térmica, nitretado e carbonitretado por técnicas convencionais e a plasma. Os autores mostraram que as camadas obtidas por plasma apresentaram menor densidade de trincas após oscilações térmicas que atingiram a temperatura máxima de 600°C.

Estudos feitos por Park *et al.* (PARK *et al.*, 2007) com carbonetação a plasma associada a um revestimento de CrN em ligas Ti-6Al-4V mostraram que, esta associação, melhora consideravelmente a resistência ao desgaste, e aumenta a vida em fadiga. Em 1959, um conjunto de testes foi realizado por Swideman e Douglas (SWIDEMAN; DOUGLAS, 1959) utilizando-se das técnicas convencionais de carbonetação e nitretação disponíveis na época, para um conjunto de superligas à base de níquel. Segundo os autores, o material carbonetado a gás por 65h a 925°C, apresentou taxa de fluência a 900°C, aproximadamente nove vezes menor do que a liga sem tratamento superficial. Fariaut *et al.* (FARIAUT *et al.*, 2002) mostraram que o alumínio submetido a carbonetação a plasma tem suas propriedades tribológicas melhoradas de forma satisfatória.

Reis estudou as propriedades em fluência da liga Ti-6Al-4V em ar e em atmosfera de nitrogênio com e sem recobrimento (REIS, 2005). As condições de tensão e temperatura foram 500 °C de 312 a 520 MPa; 600 °C de 125 a 319 MPa e 700 °C de 14 a 56 MPa. Foi verificado que a resistência à fluência do Ti-6Al-4V aumenta quando o teste é conduzido em atmosferas de nitrogênio, devido à formação de nitretos na superfície. As análises fractográficas revelaram que o mecanismo de fratura foi por formação e coalescência de microcavidades. O expoente de tensão, *n*, variou de 2,23 a 11,73 e ao ser relacionado com os valores da energia de ativação permitiu concluir que o mecanismo de deformação por fluência é controlado por escalagem de discordâncias. Similarmente Barboza *et. al* (BARBOZA *et al.*, 2006), investigou o comportamento de fluência para a liga Ti-6Al-4V com a morfologia de

Widmanstätten. Os valores encontrados para o expoente de tensão foram 4.4 a 500 °C e 4.1 a 600 °C e o mecanismo de deformação por fluência foi controlado por escalagem de discordâncias. Foi observado, também, que a taxa de deformação por fluência desta liga é menor quando comparada com as taxas de compósitos à base de titânio. Este comportamento foi atribuído à interface α/β que age como obstáculo ao movimento das discordâncias e ao tamanho do grão que reduz o escorregamento dos contornos de grão, as fontes de discordâncias e a difusão de oxigênio ao longo dos grãos.

Boehlert e Chen avaliaram os mecanismos de deformação para uma liga Ti-6Al-4V modificada pela adição de boro (BOEHLERT; CHEN, 2009). Os experimentos foram conduzidos ao ar, sob tensão constante e as ligas utilizadas foram Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-0.1B e Ti-6Al-4V-1B. A temperaturas e tensões variaram nas faixas de 673 a 728 K e de 400 a 600 MPa. Para a liga Ti-6Al-4V-1B, o valor do expoente de tensão foi acima de 8, a energia de ativação variou na faixa de 275 a 395 kJ/mol a 450 MPa. A liga Ti-6Al-4V-0.1B apresentou expoente de tensão maior que 4,8 a 673 K e a energia de ativação variou entre 287-301 kJ/mol a 600 MPa nas temperaturas de 673 a 728 K. O mecanismo de fratura foi associado à formação e coalescência de microcavidades e à formação de trincas na interface das fases α/β e no interior das mesmas. O composto formado pela adição do boro, TiB (*whisker*), apresentou trincas perpendiculares à direção da carga aplicada e pouca ou nenhuma deformação plástica. O mecanismo de fluência dominante para todas as condições e ligas examinadas foi a escalagem de discordâncias ativado pela autodifusão na rede cristalina.

Gollapudi e colaboradores (GOLLAPUDI *et al.*, 2008), analisaram o comportamento de fluência para a liga Ti-3Al-2,5V, na faixa de temperatura de 723-873 K e identificaram a presença de três regimes. Os valores dos expoentes de tensão para cada um dos regimes foram 1, 2 e 5 respectivamente. Os valores da energia de ativação foram $Q_I = Q_{II} = 232$ kJ/mol e $Q_{III} = 325$ kJ/mol. Os mecanismos de deformação por fluência em cada região foram escalagem de discordâncias ao longo das bandas de escorregamento para o regime I, sob baixas tensões. Para o regime II, escorregamento de contornos de grãos sob tensões intermediárias. Por fim, o regime III apresentou dois comportamentos distintos: escalagem de discordâncias com posterior formação de subgrãos sob altas tensões e, movimento de *jogs* através de discordâncias em hélice em regime de baixa tensão.

Es-souni submeteu três ligas *near* α à fluência (IMI 834, IMI 829 e IMI 685) nas condições de tensão variando entre 100-550 MPa (ES-SOUNI, 2001). E temperatura variando na faixa de 500 a 600 °C. O expoente de tensão ficou na faixa entre 4,5 a 5,2. A energia de ativação encontrada foi maior do que a energia de ativação para autodifusão em ligas α,

variando de 345 a 304 kJ/mol. Estes valores são devido à presença de elementos de liga que impedem a autodifusão do Ti e, portanto, leva a maiores valores de energia de ativação. O mecanismo de deformação por fluência foi controlado por escalagem de discordâncias.

Boehlert e Miracle estudaram as ligas Ti-Al-Nb (BOEHLERT; MIRACLE, 1999). Os testes de fluência foram conduzidos ao ar, entre 650 a 760 °C na faixa de 15 a 450 MPa. Características da fluência de Coble, incluindo expoente de tensão próximo de 1 e baixa energia de ativação, foram observadas sob os menores níveis de tensão. Escorregamento de contornos de grão e acomodação por formação de cavidades nos contornos foram observados em níveis de tensão intermediários. Deslizamento de discordâncias, incluindo expoentes de tensão maior ou igual a 3.5, energia de ativação relativamente alta e alta densidade de discordâncias caracterizaram o regime conduzido sob altas tensões.

Lapin nos anos de 2004 e 2006 estudou as ligas Ti-45,2Al-2W-0,6Si-0,7B (at. %) e Ti-46Al-2W-0,5Si (at.%) respectivamente (LAPIN, 2004; LAPIN, 2006). Os testes de fluência foram conduzidos nas temperaturas 700, 750 e 800 °C, sob uma tensão variando de 200 a 390 MPa. No primeiro caso, o expoente de tensão ficou próximo de 5 e a energia de ativação calculada foi 355 kJ/mol. O mecanismo de deformação por fluência foi controlado por escalagem de discordâncias. No segundo caso o expoente de tensão foi 7,3 e a energia de ativação determinada foi de 405 kJ/mol. O mecanismo de deformação por fluência foi controlado por movimento não-conservativo de discordâncias.

Com base nestas discussões, observou-se a importância tecnológica das ligas de titânio, em especial a liga Ti-6Al-4V, a qual está inserida em diversas aplicações. Ainda há dúvidas sobre a influência da microestrutura e da composição das ligas sobre os mecanismos de deformação por fluência. Não há registros na literatura especializada de estudos envolvendo especificamente a liga Ti-6Al-4V nitretada e carbonetada por plasma sob condições de fluência. Entretanto, os trabalhos científicos conduzidos com o objetivo de minimizar os processos de degradação, são indicativos de que as técnicas de endurecimento superficial podem contribuir efetivamente para melhorar o desempenho deste material em condições de fluência. Desta forma, este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da liga Ti-6Al-4V nitretada e carbonetada a plasma sob condições de fluência.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 LIGA Ti-6Al-4V

Para a realização deste trabalho foi utilizada a liga Ti-6Al-4V na condição recozida, adquirida com recursos FAPESP (proc. 07/54987-0) junto a Empresa Multialloy-Metais e Ligas Especiais Ltda na forma de barras com 14mm de diâmetro e 1m de comprimento.

A composição química (% peso) fornecida pelo Certificado de Qualidade da Multialloy-Metais e Ligas Especiais Ltda é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química da liga Ti-6Al-4V.

Elemento químico	% peso
Al	6,1900
V	3,7000
Fe	0,1900
C	0,0300
O	0,0900
N	0,0010
H	0,0040
Y	0,0019
Ti	Balanço

Os corpos-de-prova para os testes de fluência, cuja configuração está apresentada na Figura 18, foram confeccionados na EEL-USP com base nas especificações da norma ASTM 139/83.

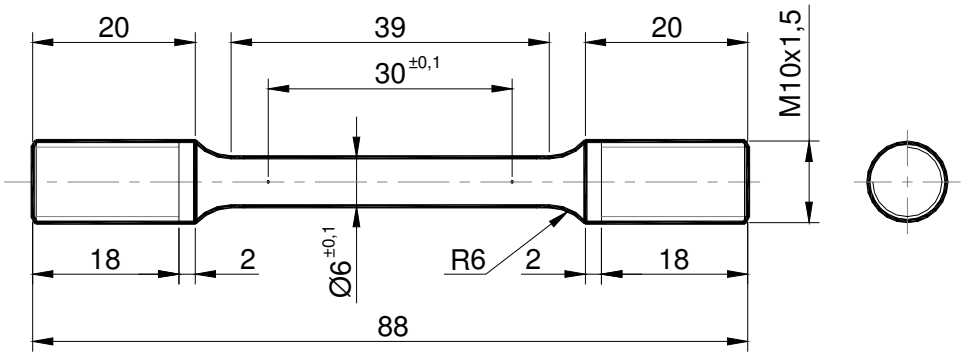


Figura 18. Representação esquemática de um corpo-de-prova com seção reta circular utilizado nos testes de fluência (dimensão em mm).

2.2 CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA

A preparação de todas as amostras seguiram os padrões usuais de metalografia, envolvendo embutimento à quente, seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de granas 200, 600, 800 e 1200 #. O polimento foi feito com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S). O ataque foi realizado à base de HF, 1%, HNO_3, 4%, e água (ataque Kroll).

2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA

Foram realizados os tratamentos de nitretação e carbonetação para um total de 11 corpos-de-prova. Um conjunto de amostras com 6,0 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento foi tratado juntamente com os corpos-de-prova para caracterização metalográfica, difração de raios X e medidas de dureza. As amostras passaram por um processo de limpeza padrão antes de cada tratamento, envolvendo enxágue e limpeza em ultrassom.

As condições de cada tratamento estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros dos tratamentos termoquímicos.

Processo	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração de gases
Limpeza/aquecimento	1	500	H_2-75% Ar
Nitretação	6	725	H_2-75% N_2
Carbonetação	6	725	50% Ar – 45% H_2 – 5% CH_4

Os tratamentos foram realizados na empresa Metal Plasma Ltda. localizada em São José dos Campos, em um equipamento MP400 que utiliza uma fonte DC-pulsada de 30 kW.

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO

A amostra carbonetada, foi tratada termicamente antes de sofrer processo de carbonetação. As etapas do tratamento térmico foram as seguintes: as amostras foram encapsuladas em argônio para aquecimento até 1050 °C por 30 minutos, resfriamento com rampa de descida de 6 °C/ min até 700 °C; estas amostras foram mantidas a 700 °C por 1 hora e retiradas do forno seguido de resfriamento ao ar. O forno utilizado é da marca Lindberg/Blue M, com temperatura máxima na faixa de 1700 °C.

2.5 AQUISIÇÃO DE IMAGENS VIA MICROSCÓPIO ÓPTICO E MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

Para a aquisição e captura das imagens em microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico (MO) Nikon Epihot 200. Este equipamento pertence ao Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP no campus de Guaratinguetá, instalado no LaiMat, laboratório de análise de imagens.

As microestruturas também foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca JEOL, modelo JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais que está localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

2.6 MEDIDAS DE DUREZA

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas ao longo da seção transversal como parte da caracterização mecânica do material como recebido e para todas as condições de tratamento. Para tanto, foi utilizado um microdurômetro de marca HMV microhardness tester de marca Shimadzu pertencente ao Departamento de Materiais da FEG/UNESP. Para as amostras como recebida e tratada termicamente a carga utilizada foi de100gf, por 30 s. Para as

amostras carbonetada e nitretada as cargas utilizadas foram de 10 e 25 gf por períodos de 15 s, respectivamente.

2.7 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A liga Ti-6Al-4V foi caracterizada pela técnica de difratometria de raios X para a identificação das fases presentes na liga e dos compostos formados nas camadas superficiais após os tratamentos termoquímicos. Os experimentos foram realizados em um equipamento de marca Shimadzu XRD 6000 instalado na Escola de Engenharia de Lorena - USP.

Os compostos formados foram identificados com o uso dos dados contidos nos registros JCPDS-ICDD [JCPDS – ICDD, 1988] e Villars-Calvert (VILLARS; CALVERT, 1991).

As fases presentes nas amostras foram determinadas com o auxílio do programa PowderCell for Windows. Para o refinamento dos parâmetros de rede o programa utilizado foi FullProf Suite Toolbar 1.00.

2.8 MEDIDAS DE RUGOSIDADE MÉDIA (RA)

O perfilômetro ótico do tipo Wyko NT 1100, versão 2.303, foi utilizado para determinar o parâmetro de rugosidade média Ra das amostras de Ti-6Al-4V. O equipamento pertence ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais que está localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

As medidas foram realizadas em modo VSI (vertical scanning interferometry), método que permite a análise de amostras mais rugosas. A área de medição foi de 229x301nm² e a ampliação foi de 20,5X. A rugosidade média Ra calculada neste trabalho é a média das rugosidades calculadas para cada ponto da superfície das diferentes amostras.

2.9 ENSAIOS DE FLUÊNCIA

Os ensaios de fluência foram conduzidos sob condições de carga constante na faixa de tensões de 222 a 300MPa a 600ºC e de 300 a 450MPa a 500ºC para amostras na condição

como recebida, tratada termicamente, nitretada e carbonetada. Os testes de fluência foram feitos no equipamento *Instron Model M3 Creep and Stress Rupture Tester* com capacidade de 30 kN adquirido com recursos FAPESP (Projeto 07/54987-0).

2.10 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

Para as análises da superfície de fratura utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO modelo 1450-VP, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Para o caso de ligas à base titânio α + β, os parâmetros geométricos da microestrutura são influenciados principalmente pela taxa de resfriamento a partir do campo β e das condições de tratamento térmico (FILIP et al., 2003). A espessura das lamelas α tem influência em parâmetros como ductilidade e em fenômenos como a nucleação de trincas por fadiga e resistência à fluência (SEARLES et al., 2005). Desta forma, nos itens subseqüentes, serão apresentadas as principais características microestruturais da liga Ti-6Al-4V observadas neste trabalho.

3.1.1 AMOSTRA COMO RECEBIDA (CR)

A Figura 19 mostra a microestrutura da liga Ti-6Al-4V na condição como recebida (CR).

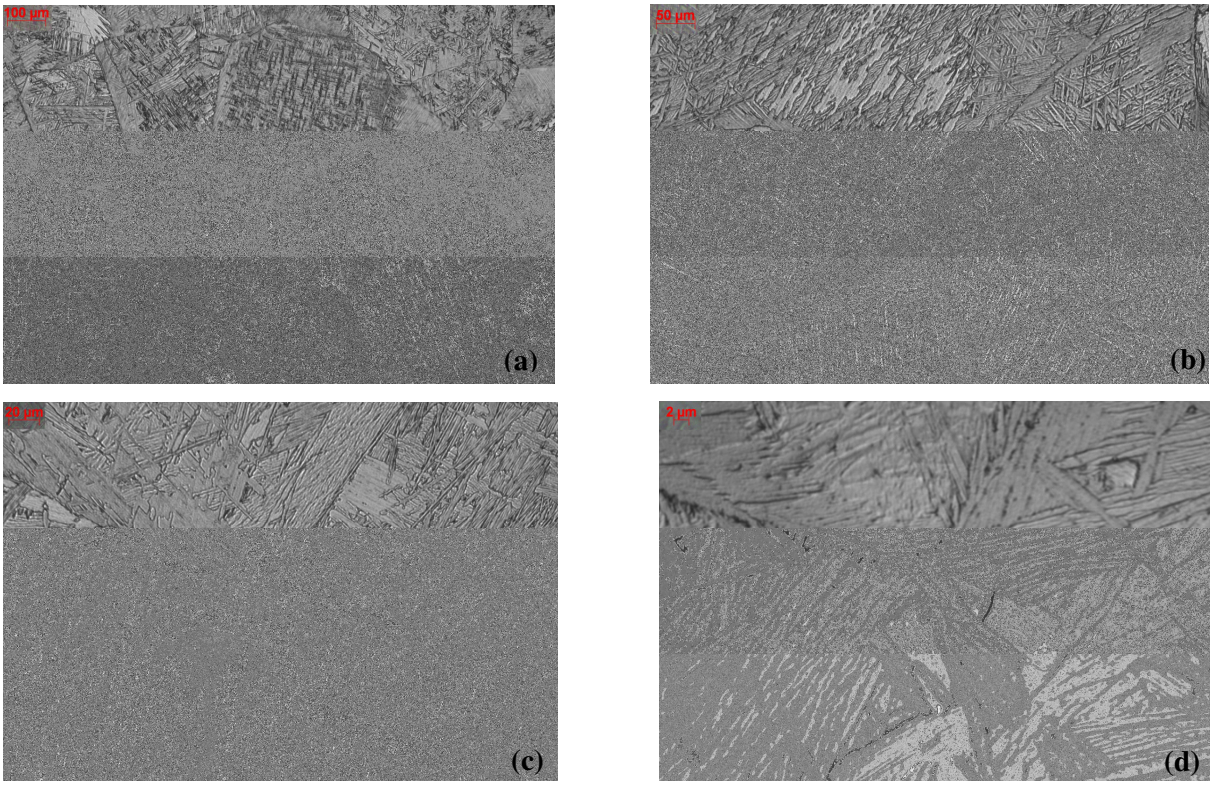


Figura 19. Microestrutura do material como recebido observada no MO nas ampliações: a) 50X; b) 100X; c) 200X, d) 1000X.

A amostra como recebida apresenta uma microestrutura lamelar α + β conhecida como Widmansttäten. Observa-se também a presença de fase α secundária preferencialmente ao longo dos contornos de grão. Ahmed e Rack (AHMED; RACK, 1998) observaram que a formação de fase α por transformação difusional, em baixas taxas de resfriamento, ou seja, < 20 °C/s, pode apresentar aparência em "zig-zag", como observado neste trabalho para a condição como recebida. Quanto ao aparecimento da fase α secundária, segundo Ding e colaboradores (DING *et al.*, 2002), em condições de processamento termomecânico, a microestrutura geral da liga Ti-6Al-4V consiste em estrutura lamelar de fase alfa primária e secundária oriundas em regiões próximas ao contorno de grão, quando as amostras são processadas no campo α + β. Os autores informam ainda que a espessura da lamela α é um dos parâmetros mais importantes nas ligas de titânio α + β e exerce forte influência nas propriedades mecânicas das ligas. Eles observaram que, quando a espessura das lamelas α varia entre 2-5 μm, atinge-se uma resistência ótima à propagação de trincas no material. Apesar das dificuldades e das imprecisões associadas a estas medidas, com base na Figura 19, uma estimativa grosseira permite concluir que o tamanho médio do grão corresponde a 355 μm. A espessura da lamelas e a largura das colônias apresentam os valores médios de 2,5 μm e 13μm, respectivamente.

3.1.2 AMOSTRA TRATADA TERMICAMENTE

A Figura 20 mostra a microestrutura típica da liga Ti-6Al-4V tratada termicamente, cujo o objetivo foi aumentar o tamanho médio de grão e alterar a morfologia das lamelas.

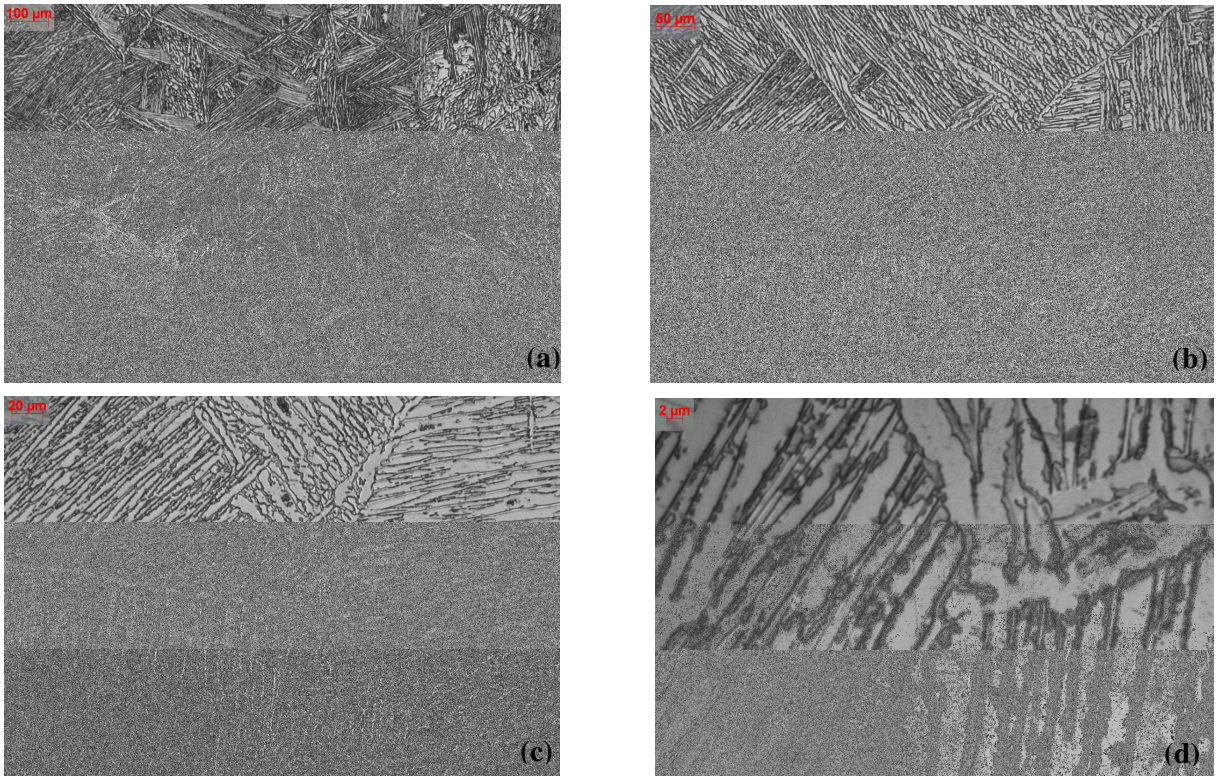


Figura 20. Microestrutura tratada termicamente observada no MO nas ampliações: a) 50X; b) 100X; c) 200X, d) 1000X.

Após a realização do tratamento térmico a partir do campo β, observa-se a manutenção da microestrutura típica de Widmanstätten com morfologia grosseira. Observa-se, também, a presença da fase α secundária em regiões vizinhas e ao longo dos contornos de grão. Ahmed e Rack (AHMED, RACK, 1998) mostraram que em taxas de resfriamento muito baixas o resultado é o crescimento de lamelas α, a partir dos contornos de grão, para o interior dos grãos formando a clássica morfologia "basketwave". Couto e colaboradores (COUTO *et al.*, 2006) atribuíram a presença da fase α secundária na formação da morfologia de Widmanstätten, à permanência do material por longo tempo no campo α + β. A respeito da formação de colônias α na morfologia Widmanstätten sabe-se que são definidas como agrupamentos de lamelas α pertencentes à mesma orientação cristalográfica. Elas são importantes por impedirem a movimentação de discordâncias, as quais precisam mudar de orientação para continuar se movimentando de uma colônia para a outra. O tamanho destas colônias depende do tamanho que os grãos da fase β atingem durante o tratamento térmico acima da linha β transus (SEARLES et al.., 2005). Filip e colaboradores (FILIP *et al.*, 2003) observaram que as várias orientações das colônias α impedem o crescimento de trincas. Ao se cruzar um limite de uma colônia para outra, a trinca muda de direção, o que causa a criação de ramificações ou trincas secundárias. Este processo requer energia adicional e resulta em

aumento da tenacidade a fratura do material. Para a liga tratada termicamente, a estimativa do tamanho médio de grão corresponde a aproximadamente 946 µm. A espessura das lamelas e a largura da colônias correspondem aos valores médios de 4,25 µm e 211 µm, respectivamente.

3.1.3 AMOSTRA TRATADA POR NITRETAÇÃO A PLASMA

A Figura 21 mostra a seção transversal da liga Ti-6Al-4V tratada por nitretação a plasma. A espessura da camada nitretada (de cor branca) é de aproximadamente 4 µm. Resultados experimentais mostraram que a espessura da camada nitretada depende principalmente da temperatura e pode variar de 1 a 50 µm. Apesar de não ter sido observada com clareza, a zona de difusão de nitrogênio pode atingir algumas centenas de micrometros. Parâmetros como a voltagem, a pressão e a composição do gás no processamento a plasma, também influenciam a espessura da camada, além do tempo de processamento (ZHECHEVA et al., 2005).

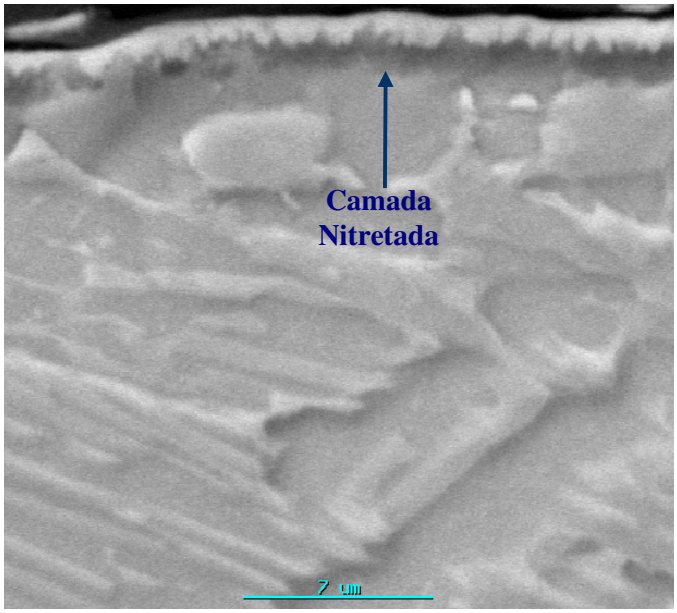


Figura 21. Microestrutura tratada por nitretação a plasma observada no MEV: ampliação 5000X.

3.1.4 AMOSTRA TRATADA POR CARBONETAÇÃO A PLASMA

A Figura 22 mostra a seção transversal da liga Ti-6Al-4V tratada por carbonetação a plasma. A espessura da camada carbonetada é de aproximadamente 1,5 µm. Similarmente ao processo de nitretação, a pressão, a voltagem e a composição do gás utilizadas no processo

podem conduzir a uma camada de até 150 µm (KIM; PARK; WEY, 2003; PARK; WEY; HONG, 2007).

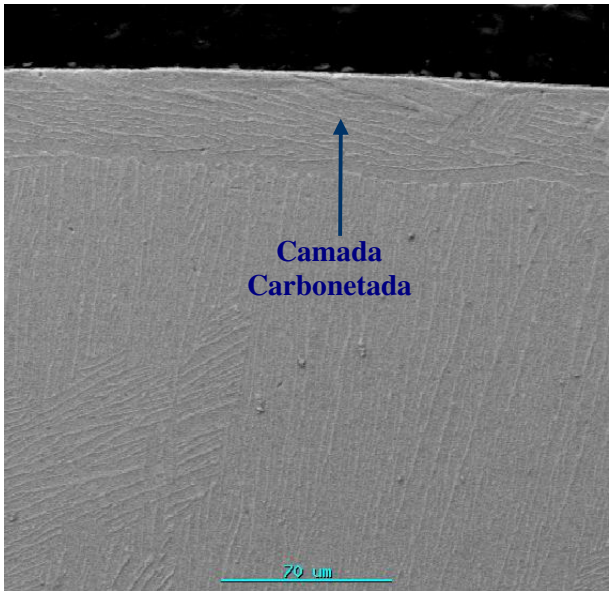


Figura 22. Microestrutura tratada por carbonetação a plasma observada no MEV: ampliação 500X.

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

3.2.1 AMOSTRA COMO RECEBIDA (CR)

A Figura 23 apresenta a análise feita para a amostra CR, por difratometria. Os planos correspondentes aos picos estão discriminados, bem como as fases presentes.

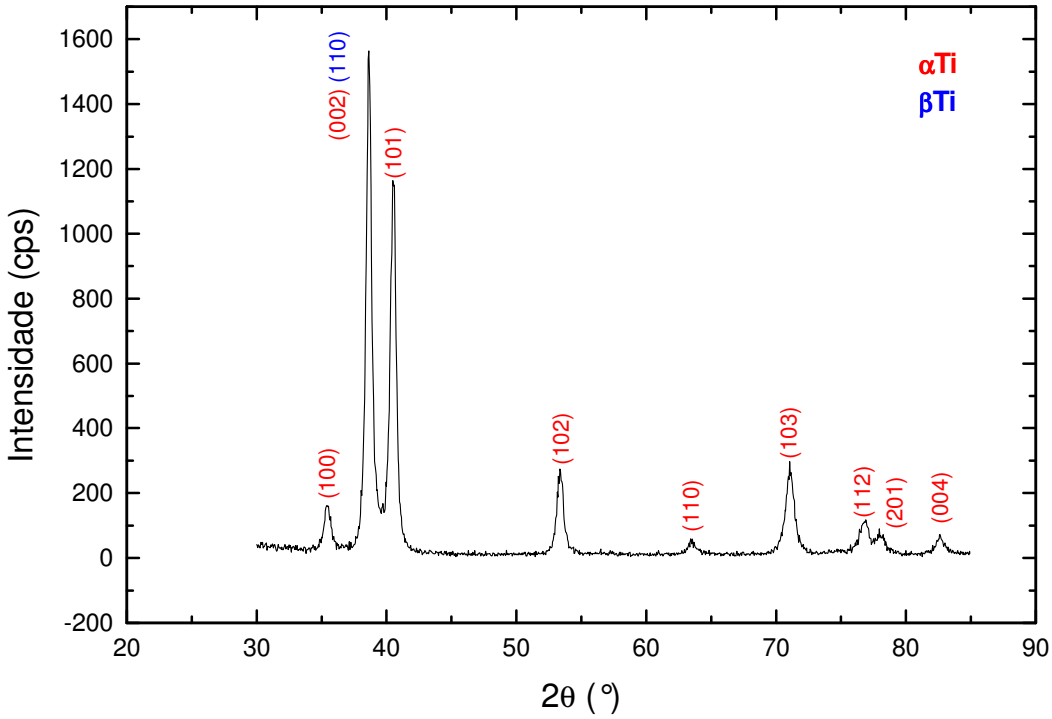


Figura 23. Difratograma de raios X da amostra como recebida.

Observa-se a presença de picos de elevada intensidade associados à fase α, referentes aos planos (002) e (101), observados em 2θ = 38,65° e 2θ = 40,5°, com níveis de 1564 e 1164 cps, respectivamente. A detecção da presença da fase β via difratometria nesta amostra é dificultada devido à quantidade relativamente pequena da fase β na liga (15% à temperatura ambiente) e ao fato de que a fase β Ti é claramente caracterizada pela presença da reflexão (110) que é sobreposta ao pico também intenso da fase α (002) (COUTO, 2006; ELMER; PALMER; WONG, 2003).

3.2.2 AMOSTRA TRATADA TERMICAMENTE

A Figura 24 mostra a análise feita para amostra tratada termicamente.

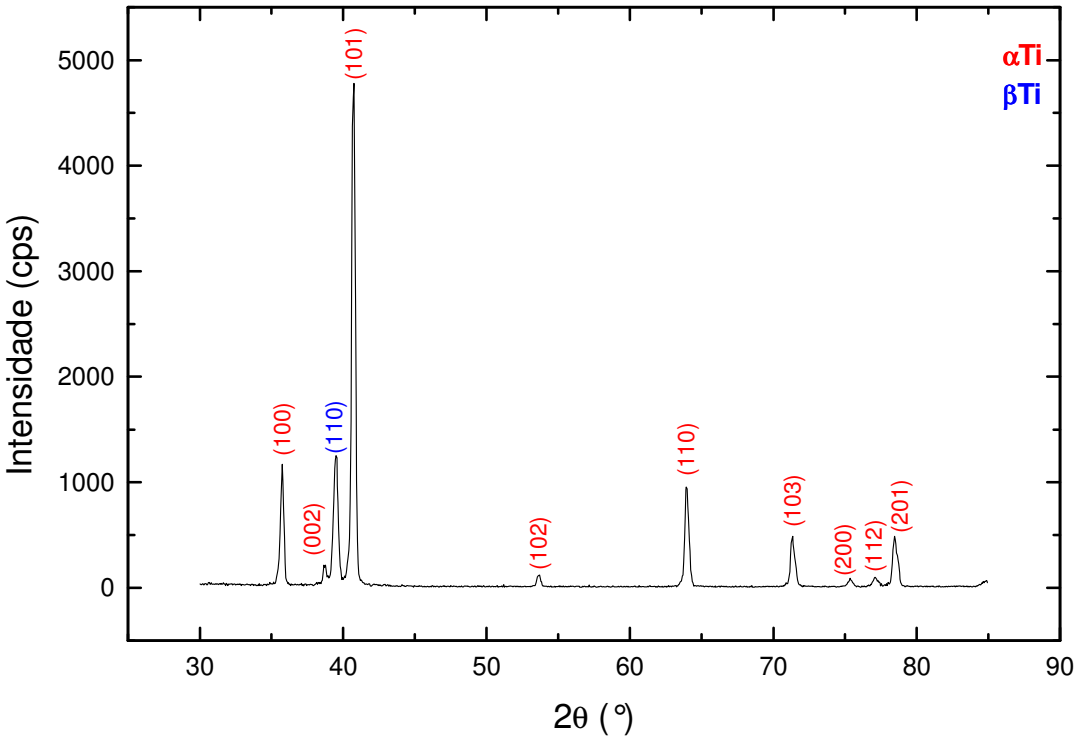


Figura 24. Difratograma de raios X da amostra tratada termicamente.

Observa-se na Figura 24 a separação do pico (110) associado a fase β, observado em 2θ = 39,5°, com nível de 1250 cps. Isto pode ser explicado pelo aumento da quantidade da fase β com o aquecimento da amostra e também por um efeito de orientação preferencial que alterou as intensidades relativas dos picos da fase α. Elmer, Palmer e Wong (ELMER; PALMER; WONG, 2003) observaram a transição de fase da liga Ti-6Al-4V quando esta era submetida a soldagem. Eles concluíram que a quantidade de fase β aumenta com o aumento da quantidade de energia, isto é, calor adicionado na amostra. Silva e colaboradores (SILVA *et al.*, 1999) fizeram medidas de difratometria de raios X em amostras de Ti-6Al-4V nitretadas a plasma e foi constatado que os picos da fase β sofreram um deslocamento devido ao tempo de aquecimento, percebido na posição angular 2θ = 38,10° (muito próximo ao ponto onde esta fase foi observada no presente trabalho), antes mesmo da formação de qualquer nitreto. Adicionalmente, o que se observa é a presença da fase α associada aos picos de maior intensidade, relativos aos planos (100) e (101), observados em 2θ = 35,75° e 2θ = 40,75°, com níveis de 1170 e 4778 cps, respectivamente.

3.2.3 AMOSTRA TRATADA POR NITRETAÇÃO A PLASMA

Similarmente, a Figura 25 mostra o difratograma de raios X feito para a amostra nitretada.

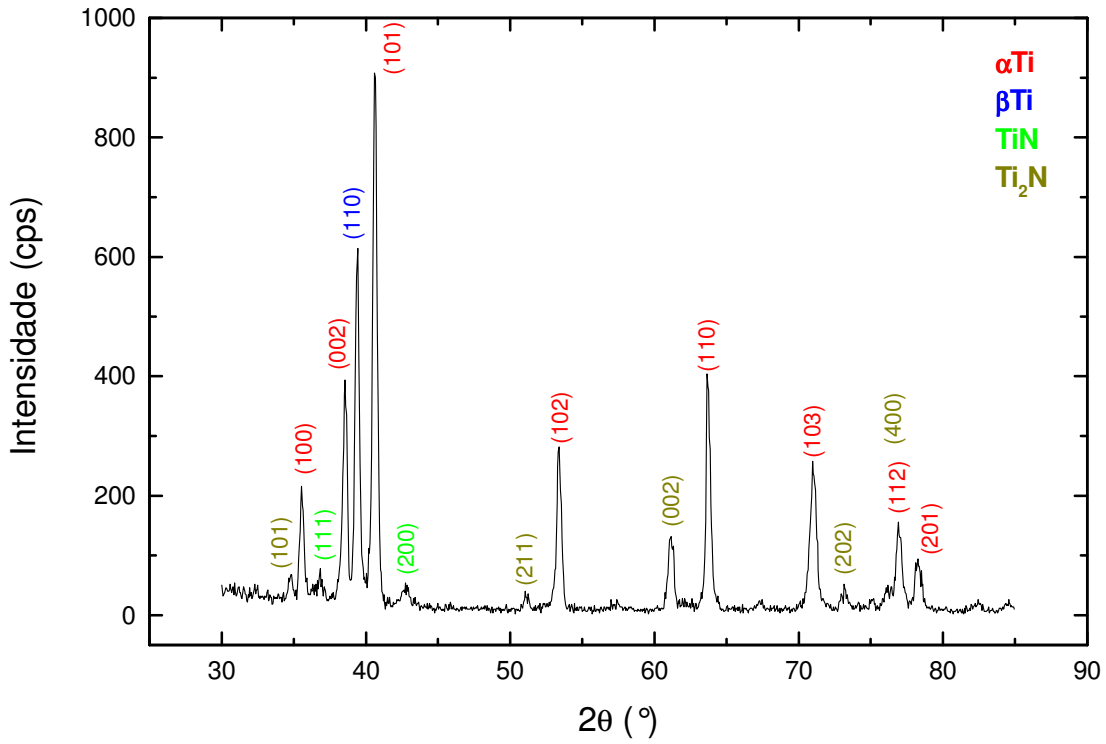


Figura 25. Difratograma de raios X da amostra tratada por nitretação a plasma.

Além da presença da fase α e β, observa-se a formação dos compostos TiN, apresentando uma rede cristalina cúbica de face centrada e Ti_2N, com rede cristalina tetragonal. A nitretação térmica em atmosfera de N_2 – H_2, com ou sem assistência a plasma, leva a formação do nitreto estequiométrico TiN caracterizado por coloração dourada, quando este tratamento é feito entre 700 – 800 °C, temperatura esta atingida no presente trabalho. Em temperaturas mais baixas, 400 – 500 °C, uma solução sólida de nitrogênio na fase α ou o composto intermediário ε–Ti_2N podem ser obtidos (FOUQUET *et al.*, 2004; KOSTOV *et al.*, 2004; LAKSHMI *et al.*, 2002). Fouquet *et al.* (FOUQUET *et al.*, 2004) encontraram em suas análises, via difratometria, Ti_2N como fase principal na superfície. De fato, neste trabalho, os picos associados ao composto Ti_2N se apresentam mais intensos que os picos associados ao TiN. Para fase Ti_2N foram identificados os planos (101), (211), (002), (202) e (400), este último foi registrado como contribuição na formação do pico em 2θ = 76,9° juntamente com a fase α. Os picos identificados para o nitreto TiN foram (200) e (111), observados em 2θ =

36,85° e 2θ = 42,75°. Lakshmi e colaboradores (LAKSHMI *et al.*, 2002), em uma caracterização superficial de ligas de Ti-6Al-4V nitretadas, encontraram em todas as amostras analisadas o pico (200) referente a fase TiN. Silva *et al.* (SILVA *et al.*, 1999) conduziram análises de difratometria em amostras de Ti-6Al-4V nitretadas e perceberam que com o aumento da proporção da mistura de gases N_2/H_2 (no mínimo igual a 1,5) a reflexão que corresponde ao plano (111) começa a aparecer no difratograma. Neste trabalho a relação N_2/H_2 é igual a três e, portanto pode-se verificar a presença deste pico identificador da fase TiN.

3.2.4 AMOSTRA TRATADA POR CARBONETAÇÃO A PLASMA

Após o processo de carbonetação, é formada uma camada na superfície, de coloração cinza, a qual escurece na medida em que a concentração de carbono no plasma cresce (BINDER et al., 1995). Segundo Kim *et al.* (KIM *et al.*, 2003) esta camada é endurecida pela formação de carbonetos, dentre eles o TiC, que apresenta rede cristalina cúbica de face centrada. A Figura 26 mostra o difratograma obtido para a amostra carbonetada.

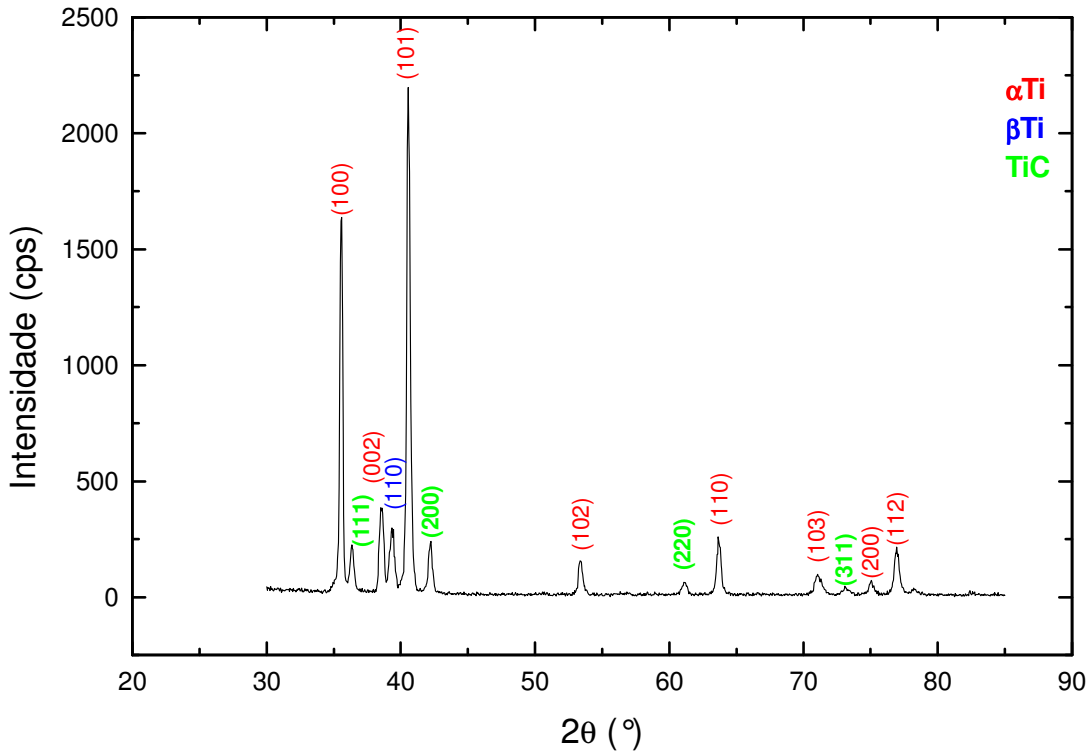


Figura 26. Difratograma de raios X da amostra tratada por carbonetação a plasma.

No difratograma acima observa-se a presença das fases α-Ti, β-Ti e do carboneto TiC, como previsto na literatura. O composto TiC pode ser observado em (111), 36,3°, (200), 42,1°, (200), 61,1° e (311), 73,5°. Ao contrário das análises realizadas por Kim *et al.* (KIM *et al.*, 2003), não foi observada a presença do carboneto V_4C_3 na composição da camada carbonetada. Os autores não justificam a presença desta fase, embora as condições de tratamento realizadas a 900 °C por um período de 6 h em uma atmosfera de 17 vol. % CH_4 – Ar – H_2 sejam diferentes das condições apresentadas neste trabalho.

3.2.5 PARÂMETROS DE REDE

A Tabela 8 mostra os parâmetros de rede, refinados com o auxílio do programa FullProf, em todas as condições de tratamento e para cada fase, bem como os valores encontrados na literatura (VILLARS, CALVERT, 1991).

Tabela 8 - Parâmetros de rede das fases presentes nas amostras.

Fases	***Parâmetros de rede (Å)***	***amostra CR***	***amostra tratada térmicamente***	***amostra nitretada***	***amostra carbonetada***	***Valores da literatura***	***Tipo de rede***
α Ti	a	2,93	2,92	2,93	2,92	2,95	hexagonal
	c	4,67	4,67	4,69	4,68	4,68	
β Ti	a	3,28	3,24	3,25	3,25	3,31	cúbico
TiN	a	-	-	4,24	-	4,23 – 4,24	cúbico
Ti_2N	a	-	-	4,94	-	4,941	tetragonal
	c	-	-	3,03	-	3,030	
TiC	a	-	-	-	4,29	4,326	cúbico

Para as fases α e β, os parâmetros de rede encontrados estão menores do que os reportados pela literatura. Sabe-se que os valores da literatura referem-se a fases puras. No caso da liga Ti-6Al-4V, os parâmetros de rede das fases estão modificados pela presença do alumínio e do vanádio, que substituem parcialmente o titânio na rede cristalina (CALLISTER, 2008). Portanto, os parâmetros de rede são menores devido à presença principalmente do vanádio (0,132 nm) na rede cristalina. O raio atômico do alumínio (0,143 nm) está muito próximo do raio atômico do titânio (0,145 nm). A presença dos elementos intersticiais nitrogênio e carbono, não afetou os parâmetros de rede das fases α e β. Os parâmetros de rede

dos nitretos estão de acordo com a literatura (VILLARS, CALVERT, 1991). Entretanto, o parâmetro de rede da fase TiC, obtido neste trabalho, foi menor que o reportado pela valor da literatura (VILLARS, CALVERT, 1991). Uma possível explicação para este fato é a formação de um carbeto não-estequiométrico, muito comum neste caso. Estudos conduzidos com carbetos não-estequiométricos, com a composição variando de $TiC_{0,55}$ a $TiC_{0,95}$, mostraram que o parâmetro de rede, *a*, está numa faixa de 4,2832 a 4,3172 Å (CAPALDI; SAIDI; WOOD, 1997). Liu e Dupont (LIU, DUPONT, 2003) assumiram que este parâmetro, *a*, tem uma relação linear com a composição do carbeto. Fazendo esta mesma consideração neste trabalho, tem-se que o carbeto formado se apresenta, provavelmente, com a fórmula $TiC_{0,66}$.

3.3 MEDIDAS DE DUREZA

A Tabela 9 mostra os valores médios de microdureza Vickers para cada amostra.

Tabela 9 – Microdureza Vickers das amostras de Ti-6Al-4V.

Amostra	*Microdureza (HV)*
Como recebida	300 ± 17
Tratada termicamente	334 ± 18
Camada nitretada	1539 ± 157
Camada carbonetada	809 ± 79

O tratamento térmico manteve a mesma ordem de grandeza dos valores de dureza do material CR. No entanto, é comum associar o suave aumento da dureza da amostra tratada termicamente com a espessura das lamelas e ao aumento na densidade de defeitos cristalinos (AHMED; RACK, 1998; SEARLES *et al.*, 2005). Tratamentos feitos por carbonetação e nitretação a plasma da liga Ti-6Al-4V levam a uma melhora significativa na microdureza do material devido a formação de compostos cerâmicos duros (CZYRSKA-FILEMONOWICZ *et al.*, 2005; PARK; WEY; HONG, 2007; YILDIZ *et al.*, 2008).

O valor médio de microdureza da camada nitretada, encontrado neste trabalho, está na faixa de 600 a 2000 HV reportados por Zhecheva (ZHECHEVA, 2005). As análises de Raveh e colaboradores (RAVEH *et al.*, 1988) permitem afirmar que os altos valores de microdureza da camada nitretada estão diretamente relacionados com a espessura da camada e com o valor

teórico do parâmetro de rede para o TiN (0,424nm), o qual é compatível com o valor encontrado neste trabalho.

A camada carbonetada pode atingir um valor médio de 1600 HV quando a espessura está próxima de 150 µm (KIM; PARK; WEY, 2003; PARK; WEY; HONG, 2007). Tsuji e colaboradores (TSUJI *et al.*, 2009a) obtiveram o valor de 450 HV para uma camada que atingiu 15 µm de espessura. Um fator que influencia a microdureza do TiC é sua composição química. Especificamente a microdureza de um composto TiC_x aumenta com a quantidade de carbono na microestrutura (LIU; DUPONT, 2003). Alguns experimentos reportaram que a microdureza também pode variar com a orientação cristalográfica deste carbeto. Por exemplo, Vallauri *et al.* (VALLAURI *et al.*, 2008) fizeram medidas de microdureza Knoop e encontraram 27 GPa para o plano (110) e 31 GPa para o plano (100). O valor médio da microdureza encontrado neste trabalho não se enquadra nas faixas de microdureza encontradas por outros autores ao se relacionar microdureza e espessura da camada. Vale lembrar, porém, que em todos os casos as condições adotadas para o tratamento de carbonetação a plasma foram bem diferentes.

3.4 MEDIDAS DE RUGOSIDADE MÉDIA (RA)

A Tabela 10 apresenta os valores de rugosidade média para as condições microestruturais avaliadas neste trabalho.

Tabela 10 – Rugosidade média das amostras de Ti-6Al-4V.

Amostras	Rugosidade média (µm)
CR	1,29
Tratada termicamente	1,28
Nitretada	1,18
Carbonetada	2,02

As Figuras 27 a 30 apresentam as análises topográficas das amostras nas condições como recebida, tratada termicamente, nitretada e carbonetada.

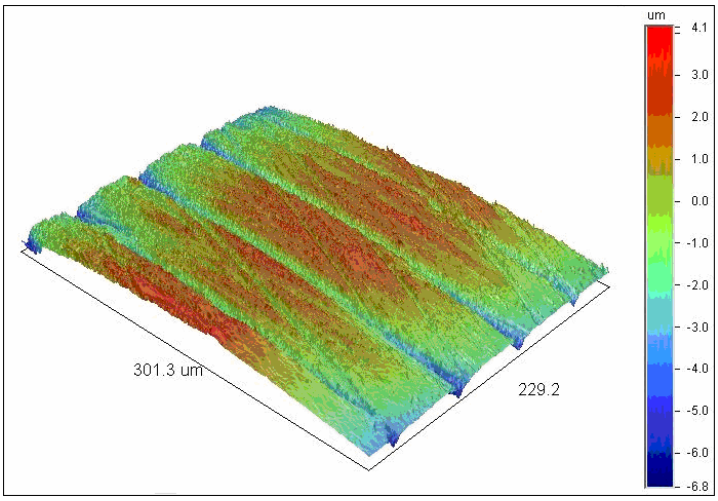


Figura 27. Topografia representativa da superfície da amostra como recebida.

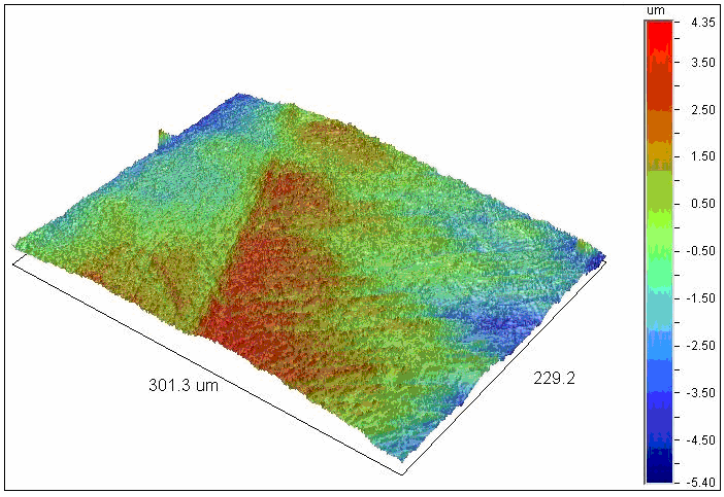


Figura 28. Topografia representativa da superfície da amostra tratada termicamente.

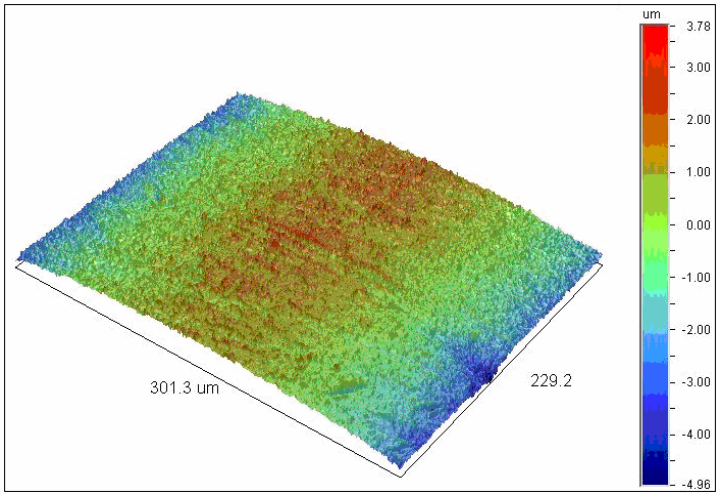


Figura 29. Topografia representativa da superfície da amostra nitretada por plasma.

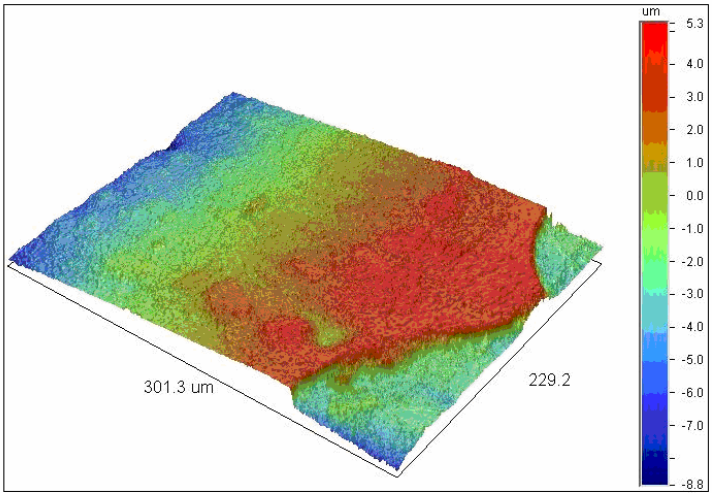


Figura 30. Topografia representativa da superfície da amostra carbonetada por plasma.

As medidas foram realizadas em diferentes regiões das amostras compondo duas regiões laterais e uma central, abrangendo uma área de 301,3 x 229,2 µm² por medida.

A amostra CR apresentou superfície uniforme nas três regiões avaliadas, cujos valores foram próximos e resultaram no valor médio de 1,29 µm. Observa-se linhas bem definidas devido ao processo de lixamento, necessário para a confecção da amostra, e compatível com as superfícies dos corpos-de-prova ensaiados sob condições de fluência.

A amostra tratada termicamente manteve a uniformidade superficial após tratamento térmico. O valor encontrado de Ra foi 1,28 µm, valor este muito próximo da condição como recebida.

A camada de nitretos que se formou sobre o material apresentou uniformidade e o valor de Ra foi 1,18 µm. Pode-se perceber que a Ra para a amostra nitretada foi menor do que a Ra das amostras sem tratamento termoquímico, uma redução de aproximadamente 9,0 %. Estudos conduzidos por Rajasekaran e Raman (RAJASEKARAN, RAMAN, 2008) mostraram que, a liga Ti-6Al-4V nitretada apresentou menor rugosidade do que a mesma liga não-nitretadas, reduzindo o coeficiente de fricção após a nitretação. A redução deste coeficiente pode minimizar a concentração de tensão e, desse modo, reduzir a probabilidade de nucleação de trincas superficiais. Além disso, foi constatado que, a maior dureza desta camada combinada com a menor rugosidade diminui a força de adesão entre interfaces fazendo, assim, com que o desgaste seja menor e que a vida em fadiga seja maior.

Para a liga carbonetada o valor de Ra encontrado foi 2,02 µm com a amostra carbonetada apresentando uma região (vermelha) de maior deposição de carbonetos. Durante o processo de usinagem muitas variáveis, como afiação e temperatura, mudam mesmo sob controle rigido. Essas mudanças, ainda que pequenas, levam a formação de irregularidades na

peça. Em um processo termoquímico, essas irregularidades são prejudiciais por serem regiões de concentração de deposição do material de revestimento. A superfície do titânio e suas ligas são facilmente danificadas durante as operações de usinagem. Os danos podem aparecer na forma de microtrincas, ranhuras como produto de deformação plástica, e tensões residuais em zonas afetadas pelo calor. Na prática, estes danos podem levar à queda da resistência a fadiga e da resistência à corrosão (COLAFEMINA, 2005).

Pouco se sabe ainda sobre o comportamento de ligas de titânio que sofreram modificação superficial por meio da carbonetação, bem como a influência deste tratamento nas propriedades tribológicas do material. Segundo Tsuji e colaboradores (TSUJI *et al.*, 2009a), a rugosidade de uma amostra de Ti-6Al-4V carbonetada e não-carbonetada é praticamente igual. Em outro estudo, este mesmo grupo concluiu que a vida em fadiga de uma amostra carbonetada é pequena quando comparada com uma amostra não-carbonetada (TSUJI; TANAKA; TAKASUGI, 2009b). As amostras carbonetadas por plasma apresentaram trincas que se iniciaram na superfície devido ao leve aumento da fragilidade, causado pela presença de carbetos duros, e ao desaparecimento da tensão compressiva residual, causado pela exposição a altas temperaturas durante a carbonetação. Por outro lado, estudos conduzidos por Park *et al.* (PARK *et al.*, 2007) mostraram que o coeficiente de fricção da liga Ti-6Al-4V, quando carbonetada, diminui em relação ao coeficiente de fricção da mesma liga não-carbonetada. Concluíram, portanto, que a vida em fadiga da liga Ti-6Al-4V aumenta consideravelmente após carbonetação. Yau *et al.* (YAU *et al.*, 2008) estudaram as propriedades de desgaste no aço e observaram que a resistência ao desgaste de suas amostras aumentou de 2 a 3 vezes quando estas foram carbonetadas. Porém os valores da rugosidade média das amostras, reportados por este grupo, diminuíram com o tratamento termoquímico, o que não estaria de acordo com o que foi encontrado neste trabalho. Assim, as alterações nos valores de rugosidade podem estar associadas à interação de defeitos induzidos pelo processo de usinagem e, principalmente, pela formação heterogênea do TiC na superfície das amostras. Esta heterogeneidade pode estar vinculada às condições básicas do tratamento e composição utilizadas neste trabalho.

3.5 ENSAIOS DE FLUÊNCIA

3.5.1 AMOSTRAS NAS CONDIÇÕES COMO RECEBIDA E NITRETADA A PLASMA

As Figuras 31 a 34 apresentam as curvas correspondentes à deformação ε como função do tempo t, obtidas a 500 °C, para o material nas condições como recebida (CR) e nitretada.

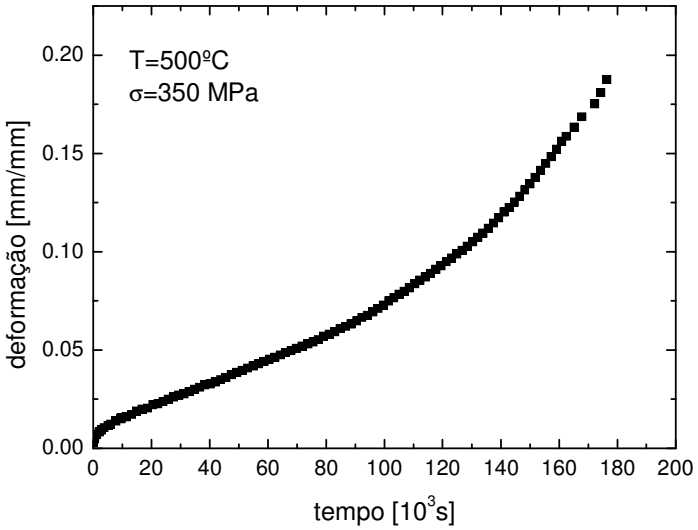


Figura 31. Curva deformação x tempo para a liga na condição CR a 500 ºC e 350 MPa.

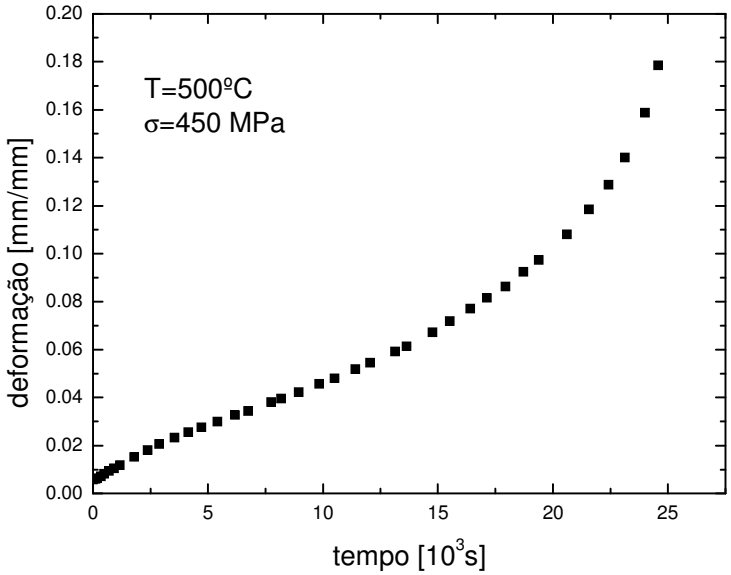


Figura 32. Curva deformação x tempo para a liga na condição CR a 500 ºC e 450 MPa.

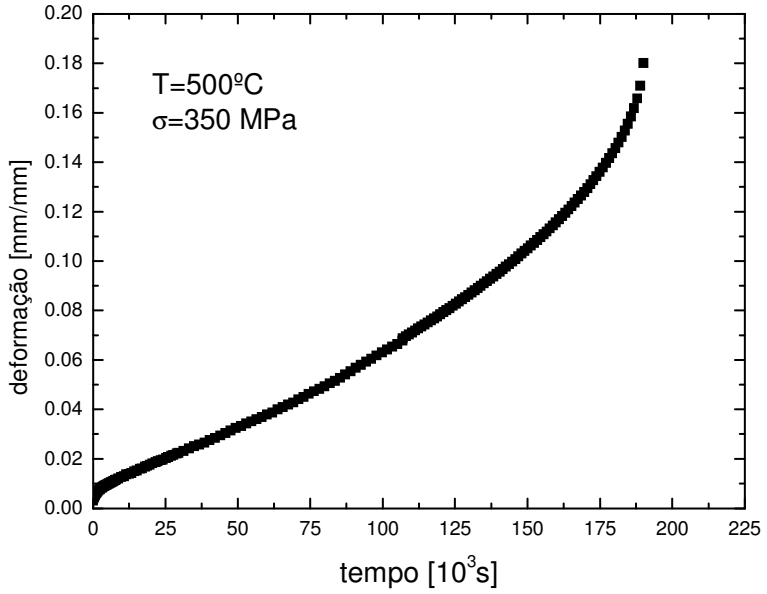


Figura 33. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 500 ºC e 350 MPa.

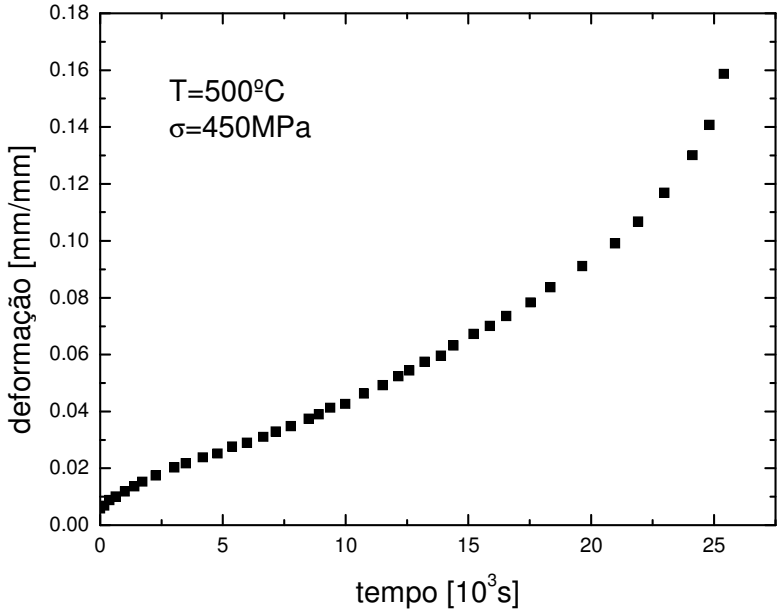


Figura 34. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 500 ºC e 450 MPa.

A Tabela 11 apresenta a relação dos principais parâmetros experimentais obtidos a 500 °C relativo às curvas ε x t para a liga nas condições como recebida e nitretada, onde ε_o

corresponde à deformação instantânea, $\dot{\varepsilon}_s$ à taxa de fluência estacionária, t_f ao tempo de fratura e ε_f à deformação correspondente à fratura.

Tabela 11 – Parâmetros experimentais a 500 °C para a liga na condição CR e nitretada.

Parâmetros	Como Recebida		Nitretada	
	350MPa	450MPa	350MPa	450MPa
ε_0 (mm/mm)	0,00318	0,0058	0,00318	0,0058
$\dot{\varepsilon}_s$ (1/s)	$5{,}77 \times 10^{-7}$	$3{,}286 \times 10^{-6}$	$4{,}80 \times 10^{-7}$	$2{,}989 \times 10^{-6}$
t_f (10^3 s)	176,4	24,588	190,08	25,412
ε_f (mm/mm)	0,1875	0,1785	0,18	0,15872

As Figuras 35 a 40 apresentam as curvas correspondentes à deformação ε como função do tempo t, obtidas a 600 °C, para as condições CR e nitretada.

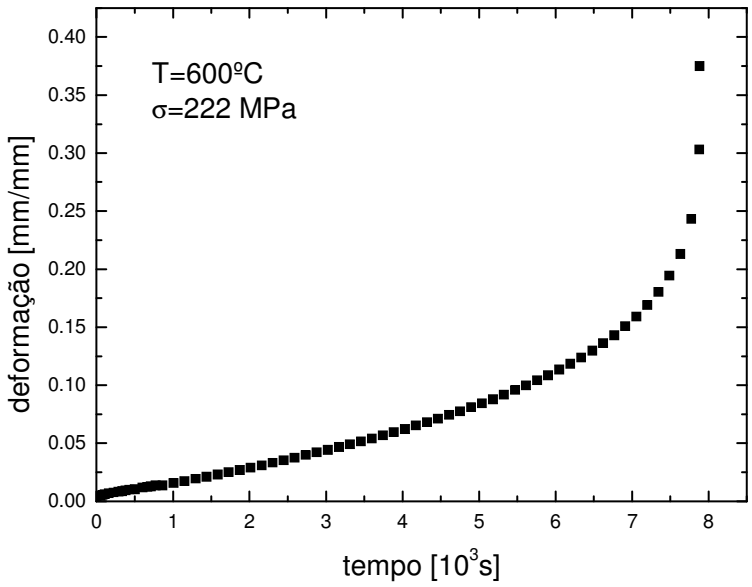


Figura 35. Curva deformação x tempo para a condição CR a 600 ºC e 222 MPa.

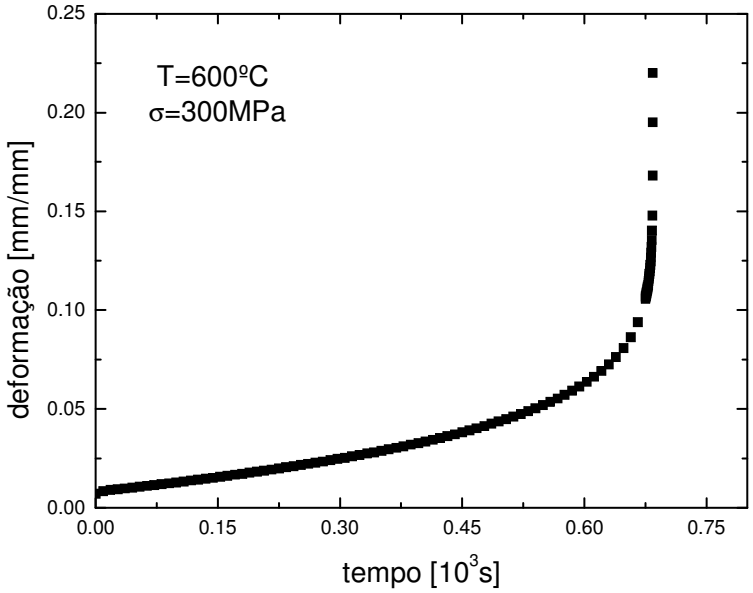


Figura 36. Curva deformação x tempo para a condição CR a 600 ºC e 300 MPa.

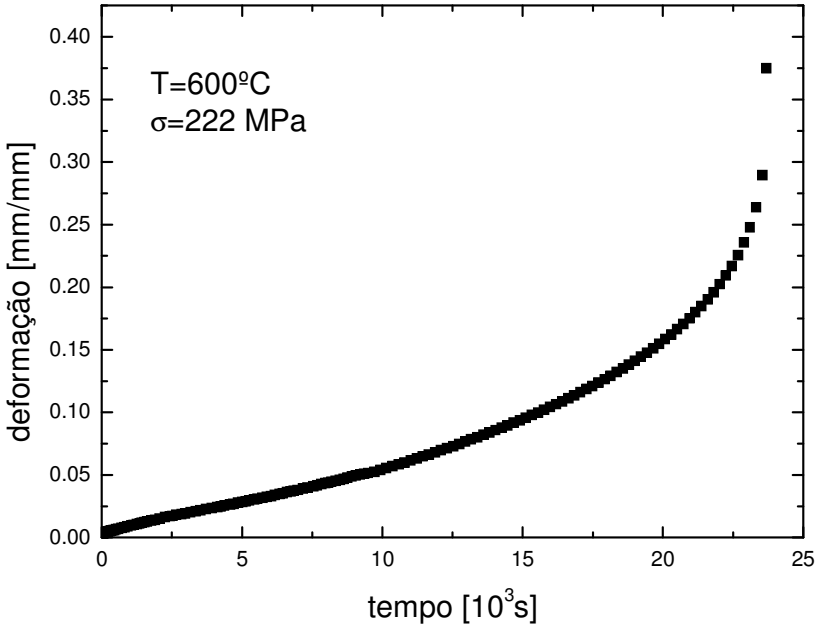


Figura 37. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 222 MPa.

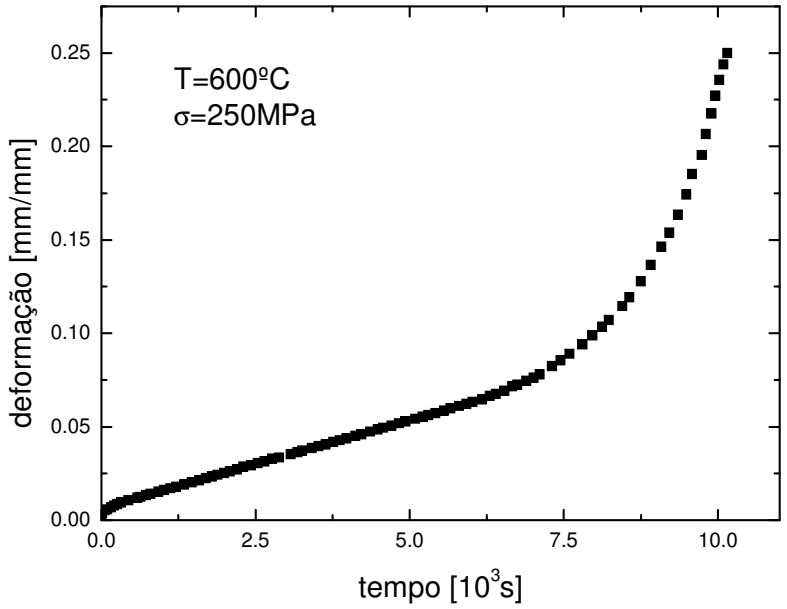


Figura 38. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 250 MPa.

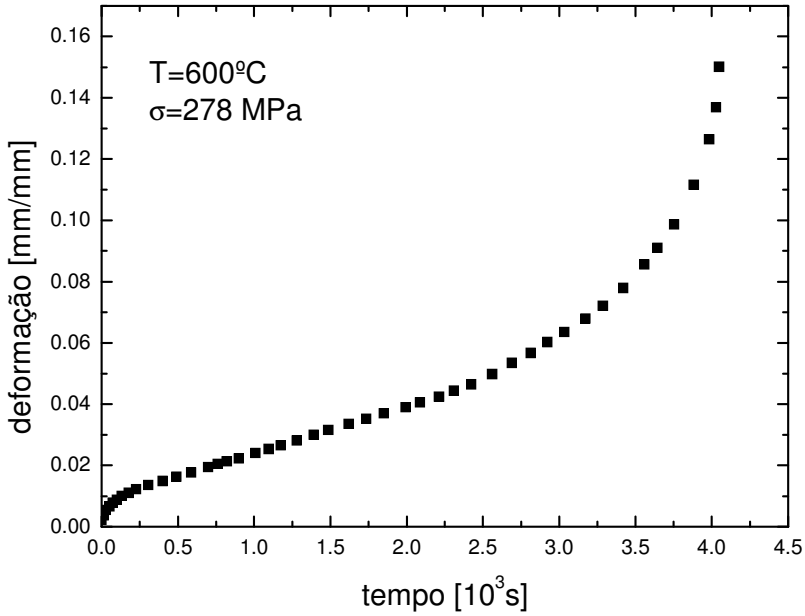


Figura 39. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 278 MPa.

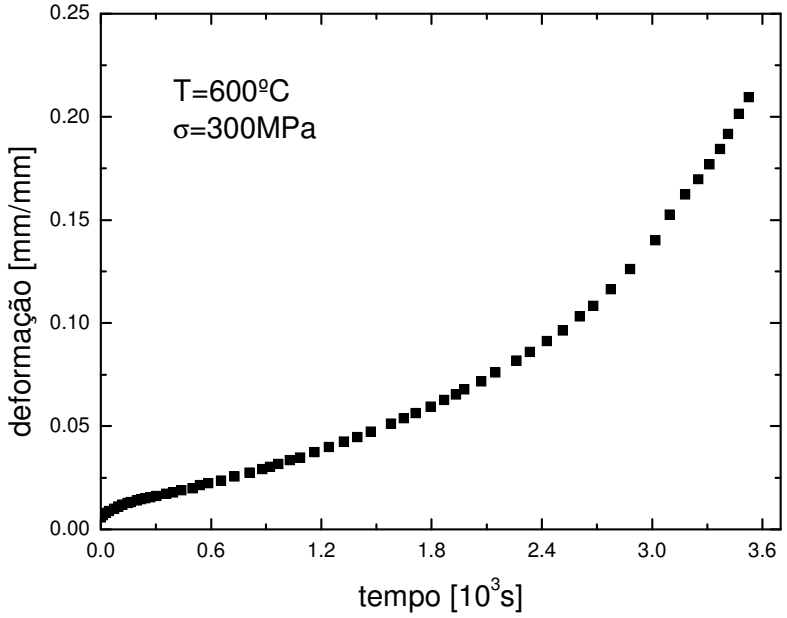


Figura 40. Curva deformação x tempo para a liga nitretada a 600 ºC e 300 MPa.

A Tabela 12 apresenta a relação dos principais parâmetros experimentais obtidos a 600 °C relativo às curvas experimentais ε x t para a liga nas condições CR e nitretada.

Tabela 12 – Parâmetros experimentais a 600 °C para a liga na condição CR e nitretada.

Parâmetro	Nitretado				Como Recebido	
	222 MPa	250 MPa	278 MPa	300 MPa	222 MPa	300 MPa
ε_0 (mm/mm)	0,00238	0,00280	0,00220	0,00562	0,00364	0,00713
$\dot{\varepsilon}_s$ (1/s)	$4{,}747 \times 10^{-6}$	$9{,}366 \times 10^{-6}$	$1{,}524 \times 10^{-5}$	$2{,}015 \times 10^{-5}$	$1{,}136 \times 10^{-5}$	$4{,}866 \times 10^{-5}$
t_f (10^3 s)	23,688	10,152	4,048	3,528	7,884	0,684
ε_f (mm/mm)	0,357	0,25	0,15	0,2095	0,375	0,22

3.5.2 AMOSTRAS NAS CONDIÇÕES TRATADA TERMICAMENTE E CARBONETADA A PLASMA

As Figuras 41 e 42 apresentam as curvas correspondentes à deformação ε como função do tempo t, obtidas a 500 °C, para as condições tratada termicamente (TT) e carbonetada.

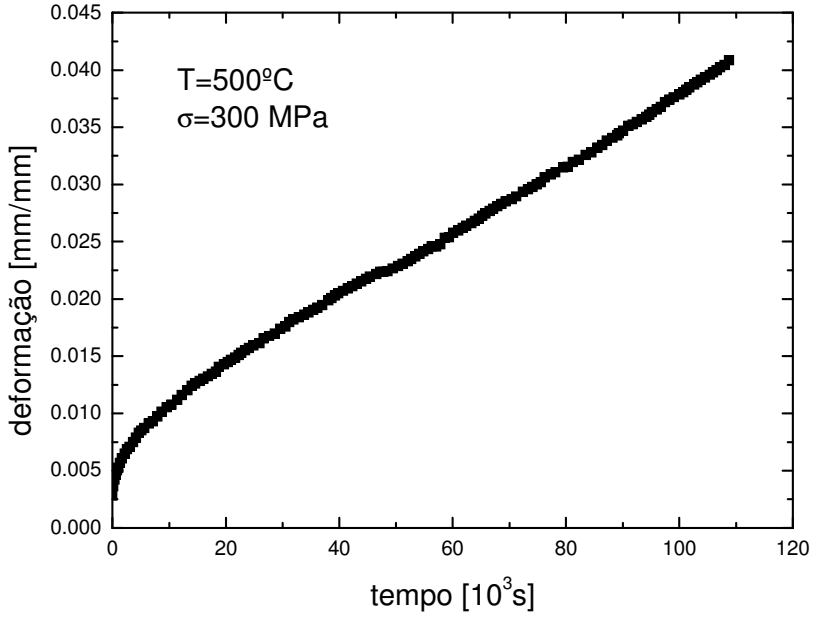


Figura 41. Curva deformação x tempo para a liga tratada termicamente (TT) a 500 ºC e 300 MPa.

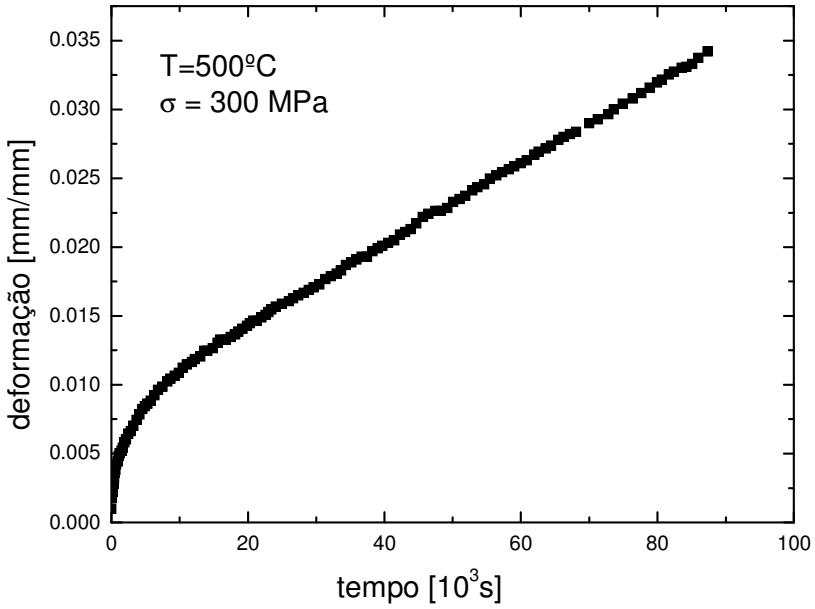


Figura 42. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 500 ºC e 300 MPa.

A Tabela 13 apresenta a relação dos principais parâmetros experimentais obtidos a 500 °C relativo às curvas experimentais ε x t para a liga nas condições TT e carbonetada.

Tabela 13 – Parâmetros experimentais a 500 °C para a liga nas condições TT e carbonetada.

Parâmetros	Carbonetada 300 MPa	Tratada termicamente 300 MPa
ε_0 (mm/mm)	0,001	0,00282
$\dot{\varepsilon}_s$ (1/s)	$2{,}915 \times 10^{-7}$	$2{,}936 \times 10^{-7}$

As Figuras 43 a 49 apresentam as curvas correspondentes à deformação ε como função do tempo t, obtidas a 600 °C, para as condições tratada termicamente (TT) e carbonetada.

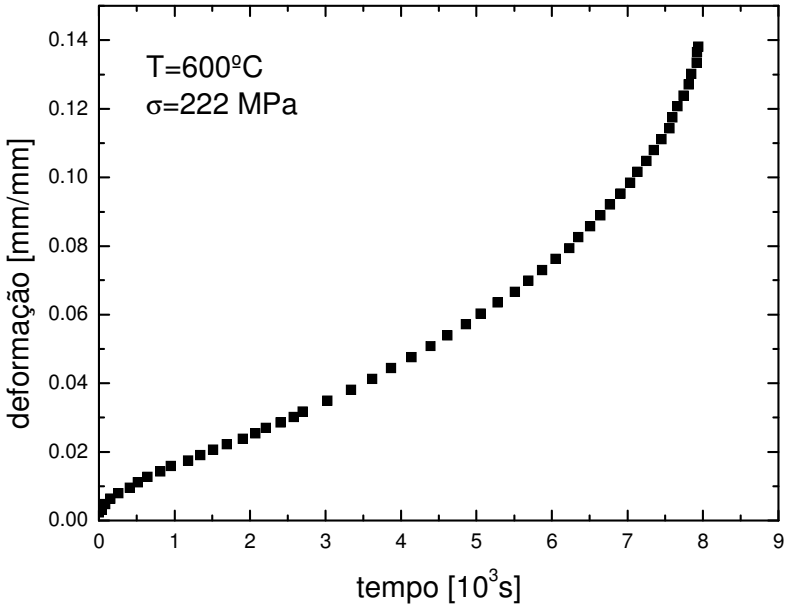


Figura 43. Curva deformação x tempo para a liga TT a 600 ºC e 222 MPa.

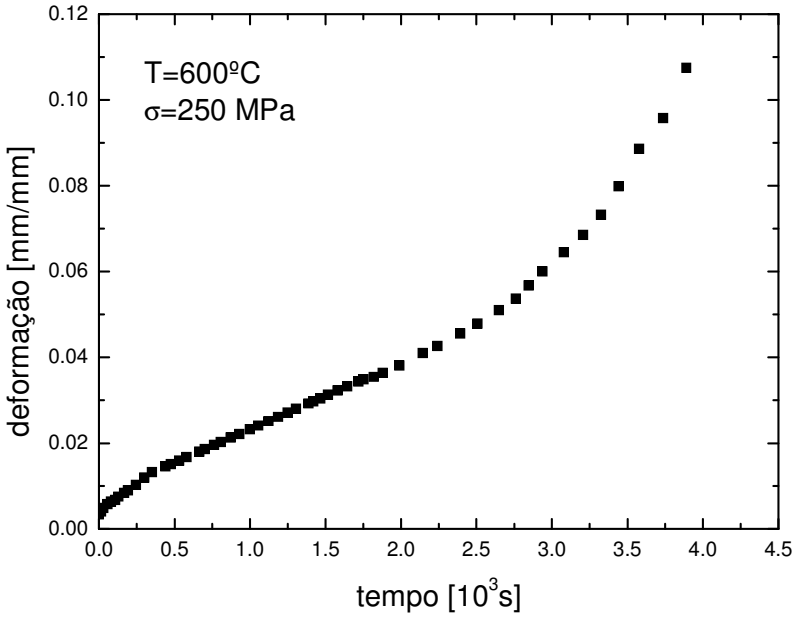


Figura 44. Curva deformação x tempo para a liga TT a 600 ºC e 250 MPa.

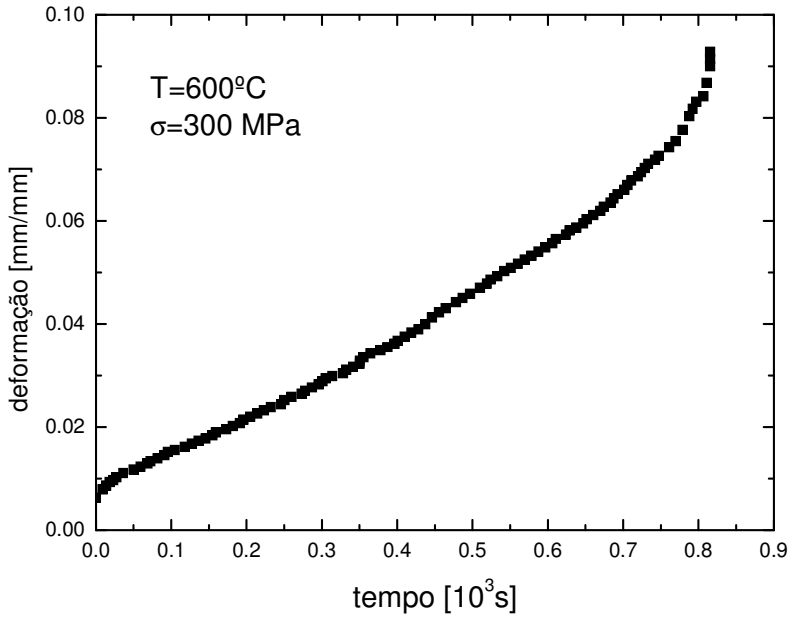


Figura 45. Curva deformação x tempo para a liga TT a 600 ºC e 300 MPa.

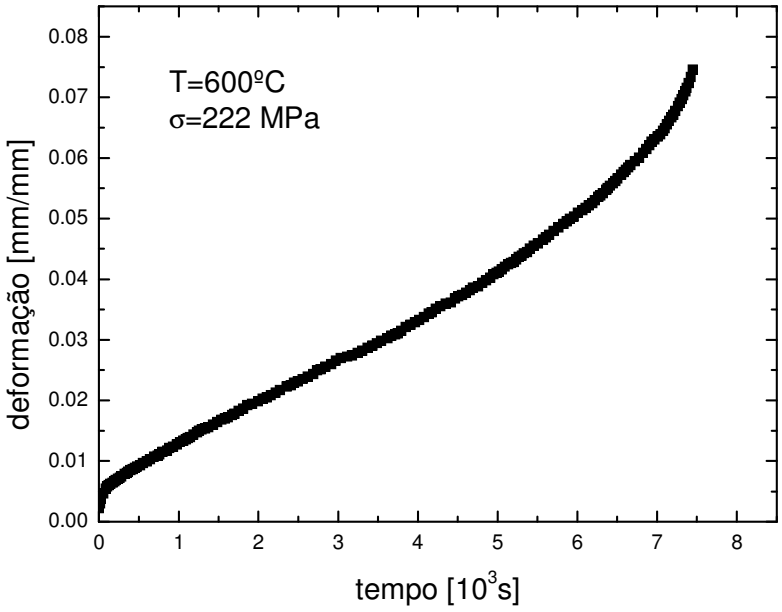


Figura 46. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 222 MPa.

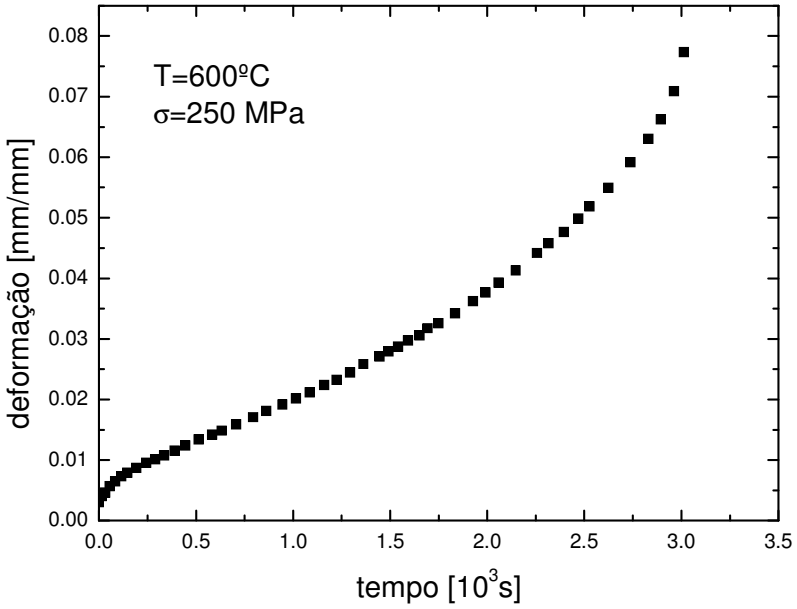


Figura 47. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 250 MPa.

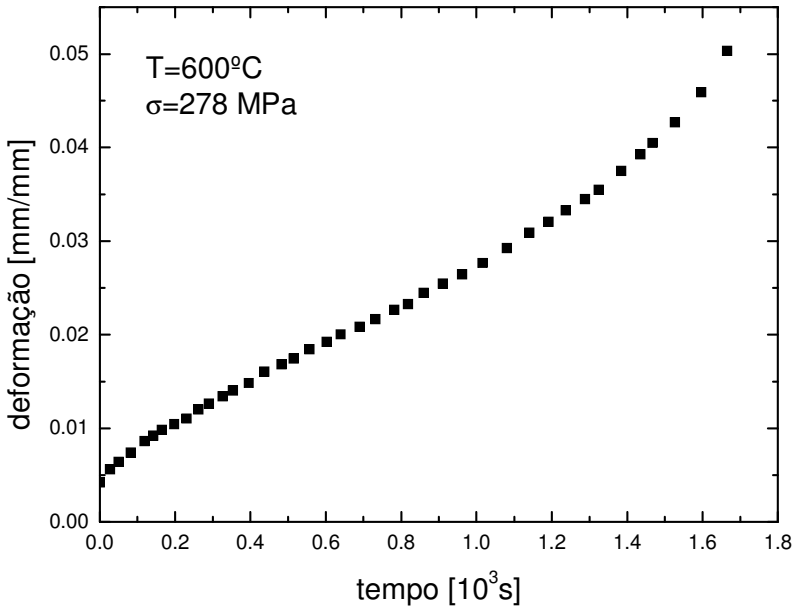


Figura 48. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 278 MPa.

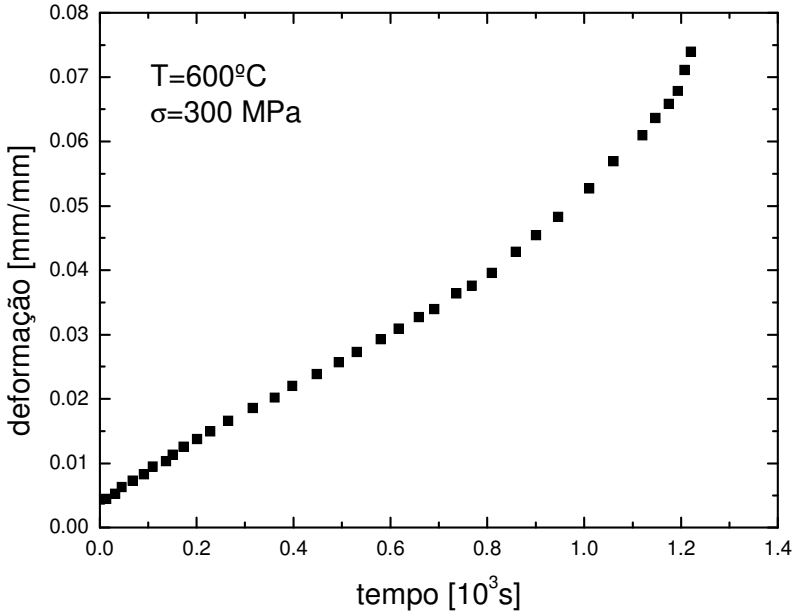


Figura 49. Curva deformação x tempo para a liga carbonetada a 600 ºC e 300 MPa.

A Tabela 14 apresenta a relação dos principais parâmetros experimentais obtidos a 600 °C relativo às curvas experimentais ε x t para a liga nas condições TT e carbonetada.

Tabela 14 – Parâmetros experimentais a 600 °C para a liga nas condições TT e carbonetada.

Parâmetro	Carbonetada				Tratada Termicamente		
	222 MPa	250 MPa	278 MPa	300 MPa	222 MPa	250 MPa	300 MPa
ε_0 (mm/mm)	0,0022	0,00302	0,00421	0,0043	0,00238	0,00331	0,00626
$\dot{\varepsilon}_s$ (1/s)	$6{,}961 \times 10^{-6}$	$1{,}352 \times 10^{-5}$	$2{,}125 \times 10^{-5}$	$4{,}069 \times 10^{-5}$	$8{,}991 \times 10^{-6}$	$1{,}540 \times 10^{-5}$	$6{,}544 \times 10^{-5}$
t_f (10^3 s)	7,451	3,014	1,665	1,221	7,938	3,891	0,816
ε_f (mm/mm)	0,0746	0,0774	0,0503	0,0739	0,138	0,107	0,093

3.5.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLUÊNCIA

As curvas obtidas em ambas as temperaturas para todas as condições experimentais apresentam os estágios primário, secundário e terciário muito bem definidos. De uma forma geral, com base nos dados das Tabelas 11, 12, 13 e 14, observa-se um comportamento

crescente da deformação ε_0 em função da tensão inicialmente aplicada a 500 e 600 ºC. No entanto, as ligas tratadas termoquimicamente apresentam os menores valores da deformação instantânea em função da maior rigidez elástica induzida pelos tratamentos a plasma.

As Figuras 50, 51 e 52 mostram a dependência da taxa estacionária nas condições CR, TT, nitretada e carbonetada com a tensão aplicada. A análise das curvas permite concluir que a taxa secundária aumenta com a tensão aplicada para todas as condições estudadas. A 500 ºC, a diferença percentual entre os valores da taxa estacionária das amostras CR e nitretada correspondem a 17 e 9% para as tensões de 350 e 450 MPa, respectivamente. Apesar dos diferentes valores obtidos para a deformação instantânea, ε_o= 0,001 para a carbonetada e ε_o= 0,00282 para a TT, os valores referentes à região estacionária demonstram que não houve influência da carbonetação a 500 °C. Na temperatura de 600 °C, com base nas amostras TT e carbonetada, a diferença percentual entre os valores referentes à taxa estacionária compreende a faixa de 12 a 38%. Entretanto, a 600 ºC, a diferença percentual entre os valores da taxa estacionária das amostras CR e nitretada aumenta para 58% nas tensões de 222 e 300 MPa, revelando que o tratamento de nitretação por plasma é bem mais efetivo em temperaturas mais elevadas.

Com base nas Figuras 50 a 52 e na Equação 2, obtem-se uma estimativa dos parâmetros *B* e do expoente de tensão *n* para as condições em estudo nas temperaturas de 500 e 600ºC, os quais são apresentados na Tabela 15.

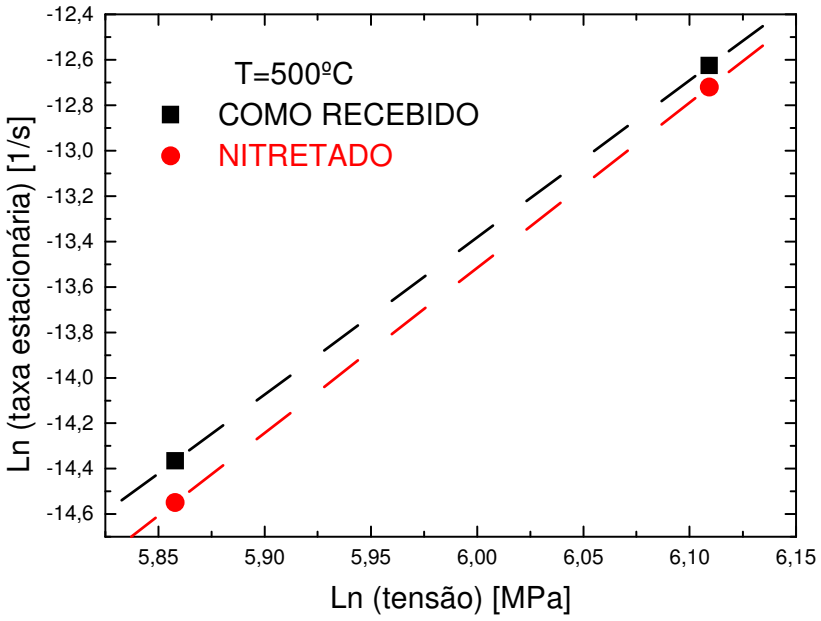


Figura 50. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 500ºC para a liga nas condições CR e nitretada.

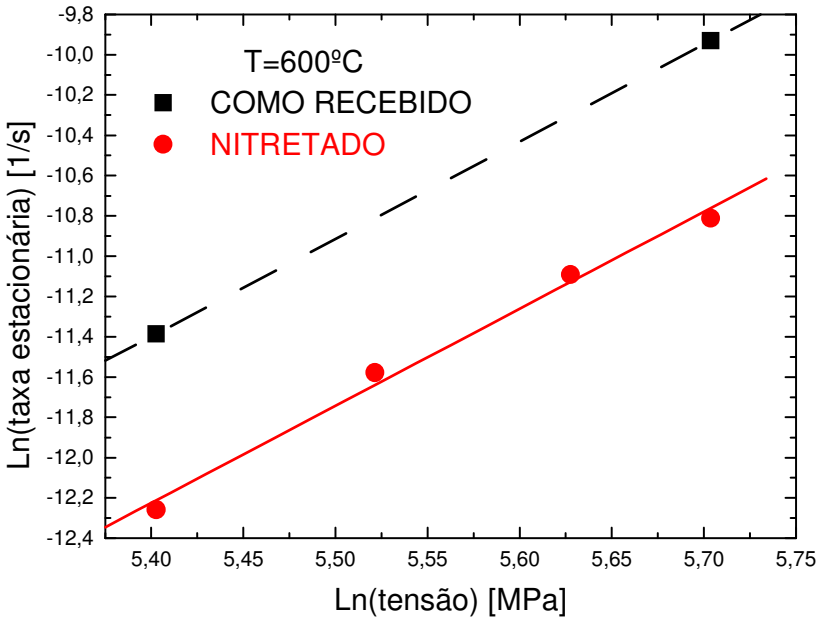


Figura 51. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 600ºC para a liga nas condições CR e nitretada.

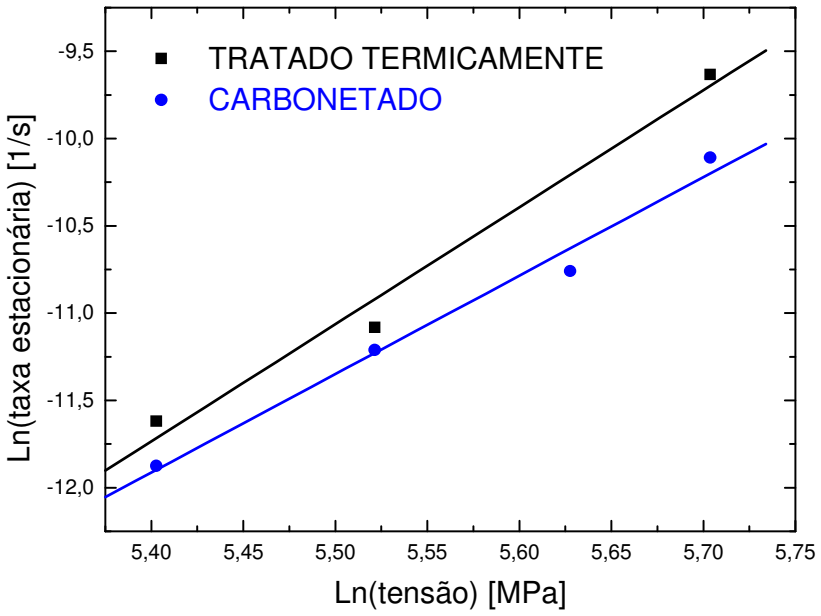


Figura 52. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 600ºC para a liga nas condições TT e carbonetada.

Tabela 15 - Expoente de tensão e constante B obtidos a 500 e 600ºC.

Parâmetros	500ºC		600ºC			
	Como Recebida	Nitretada	Como Recebida	Nitretada	Tratada Termicamente	Carbonetada
n	6,92	7,28	4,83	4,82	6,70	5,64
B	$1,417x10^{-24}$	$1,469x10^{-25}$	$5,239x10^{-17}$	$2,462x10^{-17}$	$1,512x10^{-21}$	$3,991x10^{-19}$

Estes valores resultam nas Equações 5 e 6, a 500ºC para as condições CR e nitretada, respectivamente. As Equações 7 e 8 referem-se ao material nas condições CR e nitretada a 600ºC, respectivamente. As Equações 9 e 10 correspondem, respectivamente, às condições TT e carbonetada a 600 °C.

$$\dot{\varepsilon}_s = 1,417x10^{-24}\ \sigma^{6,92} \tag{5}$$

$$\dot{\varepsilon}_s = 1,469x10^{-25}\ \sigma^{7,28} \tag{6}$$

$$\dot{\varepsilon}_s = 5,239x10^{-17}\ \sigma^{4,83} \tag{7}$$

$$\dot{\varepsilon}_s = 2,462x10^{-17}\ \sigma^{4,82} \tag{8}$$

$$\dot{\varepsilon}_s = 1,512x10^{-21}\sigma^{6,7} \tag{9}$$

$$\dot{\varepsilon}_s = 3,991x10^{-19}\sigma^{5,64} \tag{10}$$

Os elevados valores de n determinados a 500ºC em todas as condições experimentais, e a 600 °C para a liga tratada termicamente também foram observados por Sastry (SASTRY, 1980), para a liga Ti-6Al-4V em testes conduzidos a tensão constante na faixa de 100 a 200 MPa a 400 e 650ºC. Os autores não apresentam justificativas para a forte dependência da taxa secundária com a tensão. Entretanto, neste trabalho, sugere-se que esta dependência, possivelmente, esteja associada a tensões internas contrárias à movimentação de discordâncias induzidas por barreiras, como as regiões interfaciais ao longo das lamelas da configuração de Widmanstätten (BARBOZA et al., 2006).

A 600ºC, os expoentes *n*=4,83 para a condição CR, *n*=4,82 para a liga nitretada e n=5,64 para a liga carbonetada encontram-se adequados para metais puros e ligas endurecidas por solução sólida (HAN, CHATUVERDI, 1987).

Apesar dos poucos resultados para a condição CR, a energia de ativação *Q* para o regime secundário pode ser estimada para as amostras CR e nitretada com base nas Equações 5 a 10 para a tensão de 300 MPa. Neste caso, os valores das respectivas taxas secundárias correspondem a $\dot{\varepsilon}_s$=1,96 x 10^{-7} (1/s) para a condição como recebida e $\dot{\varepsilon}_s$=1,58 x 10^{-7} (1/s) para a nitretada, a 500 °C. Analogamente, com base nos valores da taxa secundária obtidos a 500 °C para a liga TT e carbonetada a 300 MPa e considerando os valores obtidos para cada uma das condições a 600 °C para a tensão de 300 MPa, é possível a elaboração da Figura 53 e a determinação da energia de ativação para cada uma das condições estudadas. Os valores obtidos, Q=309 kJ/mol para a liga na condição CR, Q=272 kJ/mol para a nitretada, Q=303 kJ/mol para a condição TT e Q=277 kJ/mol para a carbonetada, encontram-se adequados a faixa apresentada por Tang (TANG, 2002) e por Gollapudi e colaboradores (GOLLAPUDI *et al.*, 2008) para um conjunto de ligas à base de titânio. A análise conjunta dos valores da energia de ativação e dos expoentes de tensão a 500 e 600ºC, indicam que o mecanismo predominante nesta faixa de temperatura para estas duas condições microestruturais esta associado à escalagem de discordâncias (EVANS, 1979).

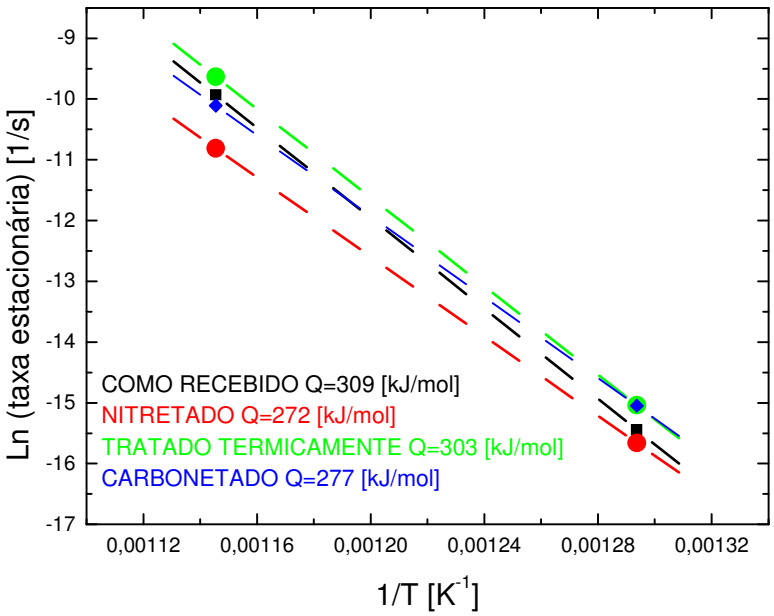


Figura 53. Diagrama para a determinação da energia de ativação.

As Figuras 54, 55 e 56 estabelecem o comportamento do tempo de fratura em função da tensão aplicada. Este parâmetro diminui com o aumento da tensão para todas as condições de temperatura. A 500ºC, com base na condição CR, a diferença percentual entre os valores do tempo de vida correspondem a 7,8 e 3,4% para as tensões de 350 e 450 MPa, respectivamente. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, 600ºC, a vida aumenta de 3 a 5 vezes com base nos valores obtidos para as tensões de 222 e 300 MPa. Este comportamento, observado pelos valores do tempo de fratura e pela taxa estacionária, resulta da formação da camada dura de TiN e Ti_2N, do endurecimento por solução sólida devido a difusão do elemento nitrogênio na matriz e pela contribuição na redução nos valores de rugosidade superficial (1,29 µm da amostra CR para 1,18 µm para a liga nitretada) induzidos pelo tratamento termoquimico. Com base nas amostras TT e carbonetada, os tempos de fratura a 222 MPa são similares, em 250 MPa há uma diminuição do tempo de vida de 1,3 vezes para a condição carbonetada. Entretanto, a 300 MPa houve um aumento de 1,5 vezes para a mesma quando comparada à liga TT. O aumento menos significativo observado para o tempo de fratura na amostra carbonetada pode estar relacionado com o aumento da rugosidade desta liga induzido pelo tratamento de carbonetação a plasma (1,28 µm da amostra tratada termicamente para 2,02 µm para a amostra carbonetada). De uma forma geral, o aumento da resistência, observado através das taxas estacionárias, resulta da formação da camada dura de TiC e do endurecimento por solução sólida devido a difusão do carbono na matriz α-Ti.

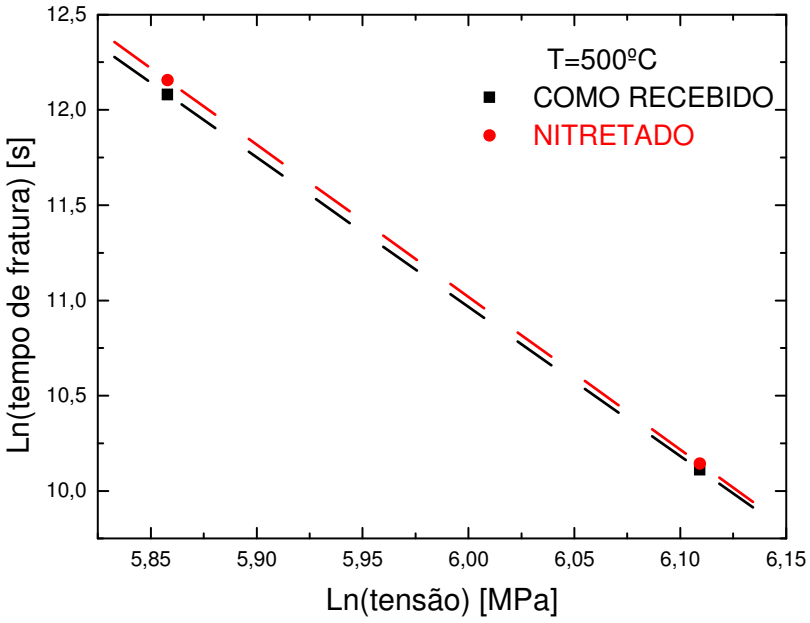


Figura 54. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições CR e nitretada a 500ºC.

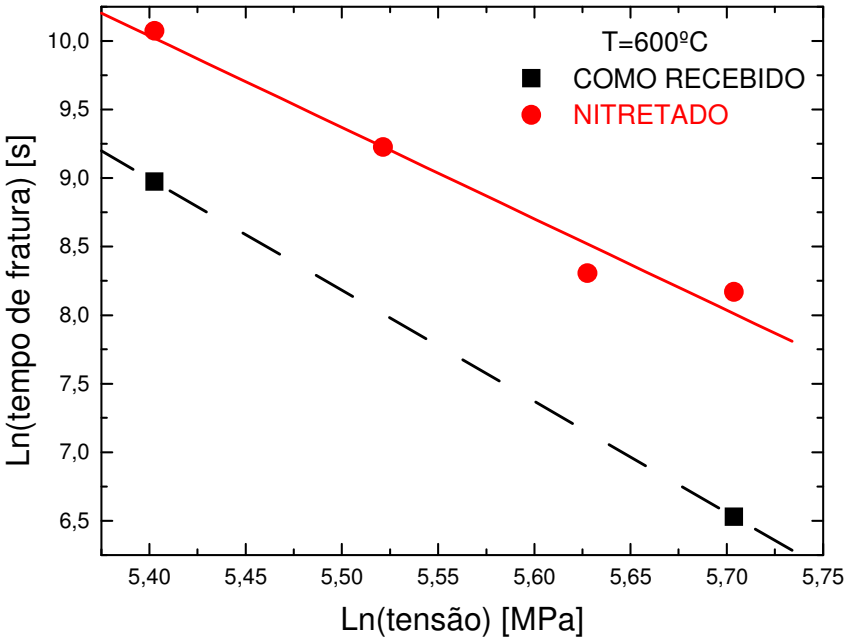


Figura 55. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições CR e nitretada a 600ºC.

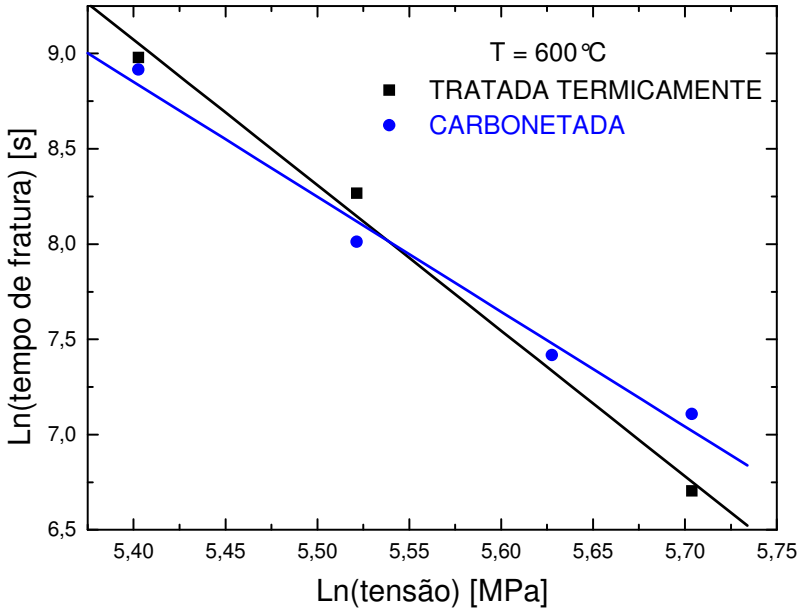


Figura 56. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições TT e carbonetada a 600ºC.

Os níveis de ductilidade, apresentados nas Tabelas 11, 12 e 14, quantificados pela deformação final ε_f, diminuem com o aumento da tensão aplicada para todo o conjunto experimental realizado neste trabalho. Este comportamento está relacionado aos efeitos da

degradação superficial, resultantes da ação do meio sobre o material, induzindo a formação de trincas superficiais. Entretanto, a redução de ε_f apresentada pela microestrutura de Widmanstätten na condição TT a 600 °C, quando comparada aos valores de ductilidade das amostras nas condições CR e nitretada, demonstram a influência do tamanho do grão de 946 µm e da espessura das lamelas juntamente com a estrutura de colônias, que apresentaram os valores médios de 4,25 µm e 211 µm (BARBOZA *et al.*, 2004). Nesse contexto, a heterogeneidade da deformação induzida pelo tamanho de grão e pelas colônias mais grosseiras contribuem para a redução da ductilidade (ARUNACHALAM, 1980).

3.5.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE FLUÊNCIA

Para um melhor entendimento dos efeitos dos tratamentos térmico e termoquímico, fez-se uma comparação entre os valores correspondentes a taxa estacionária e os tempos de fratura para cada condição ensaiada a 600 °C. Os resultados são apresentados nas Figuras 57 e 58.

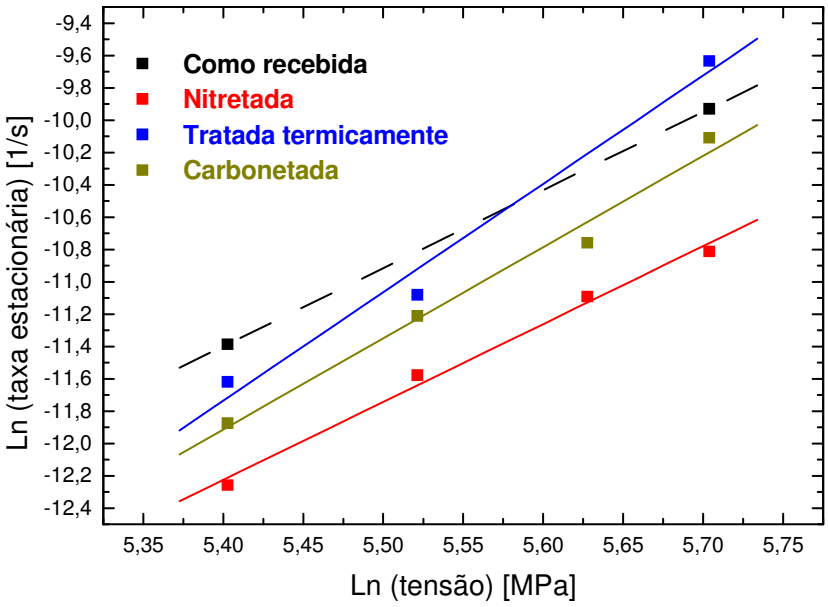


Figura 57. Dependência da taxa estacionária com a tensão a 600ºC para a liga nas condições CR, TT, nitretada e carbonetada.

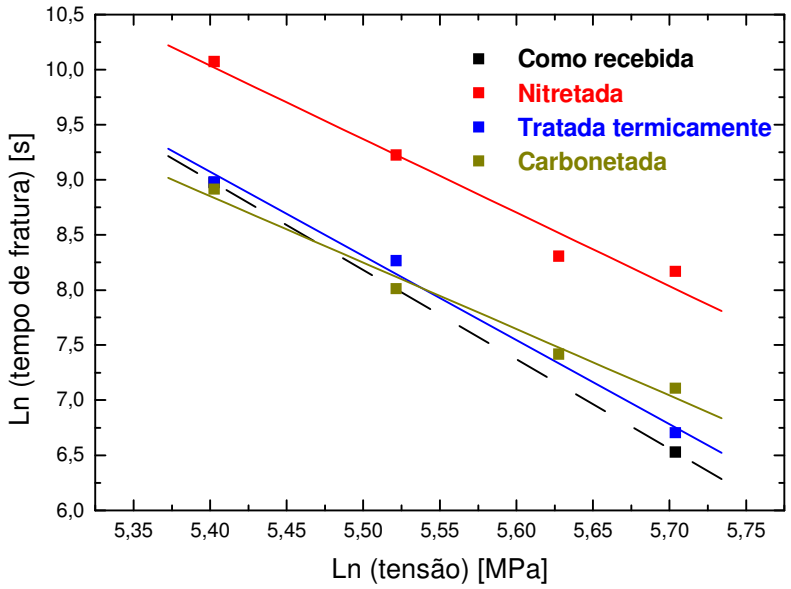


Figura 58. Dependência do tempo de fratura com a tensão para as condições CR, TT, nitretada e carbonetada a 600ºC.

Com base nas Figuras 57 e 58, observa-se que a 600 °C, em todas as condições de tensão, as amostras nitretadas obtiveram um desempenho melhor do que as amostras carbonetadas, CR e TT com base nos valores de taxa secundária e nos respectivos tempos de fratura.

De uma forma geral, as amostras CR e TT apresentaram um comportamento em fluência bastante parecido, sendo que, para os valores de tensões mais baixas a taxa estacionária para a liga TT apresentou uma redução de aproximadamente 20%. No entanto, em tensões mais elevadas se observa que a taxa do material CR apresenta uma redução de 34%.

As variações observadas nos tempos de fratura para as amostras CR e TT são bastante similares. As amostras carbonetadas, apesar de apresentarem menores valores de taxa estacionária do que ambas as condições, apresentam valores para o tempo de fratura similares. Este efeito pode estar vinculado a maior rugosidade superficial obtida nas amostras carbonetadas. Este efeito induz a maiores níveis de concentração de tensão conduzindo a aceleração do processo de fluência ao longo do regime terciário.

Pode-se concluir, portanto, que os tratamentos térmico e termoquímico contribuíram para a melhora do desempenho da liga Ti-6Al-4V em fluência. O tratamento que se

apresentou como o mais efetivo foi o de nitretação por plasma, o qual apresentou uma combinação de menor taxa de deformação e maior tempo de vida útil.

3.6 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

A complementação deste trabalho compreende o estudo dos principais aspectos fractográficos de algumas amostras representativas das condições CR, TT, nitretada e carbonetada. As Figuras 59 e 60 correspondem, respectivamente, à condição como recebida testada a 350 MPa e 500 °C e a 222 MPa e 600 °C.

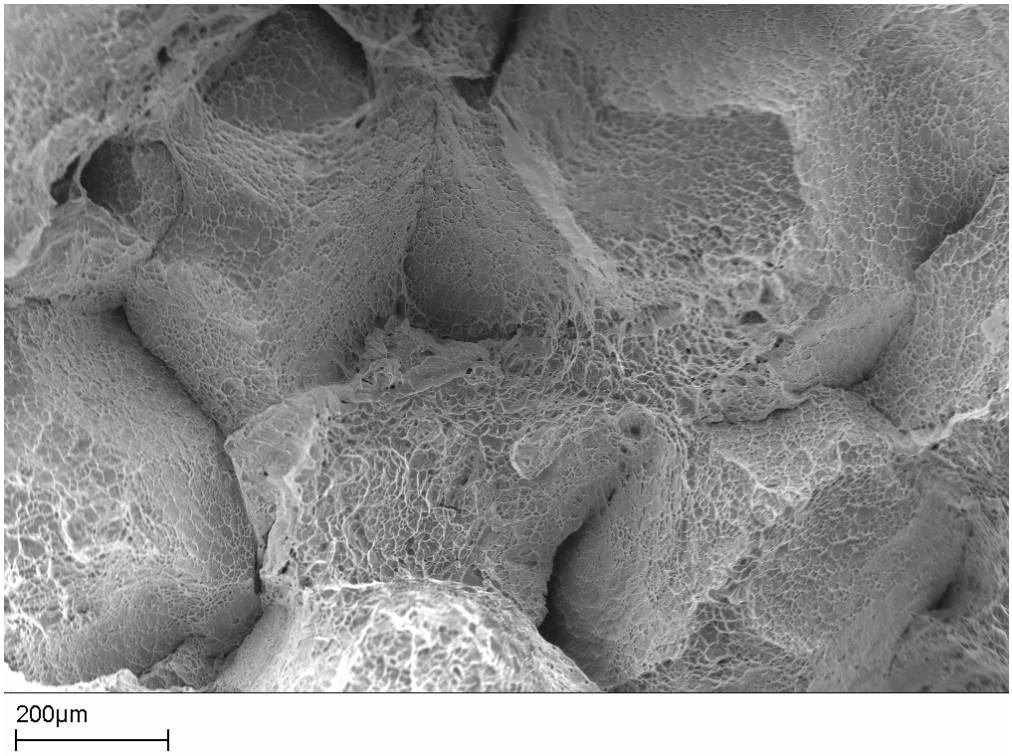


Figura 59. Aspecto geral da superfície de fratura a 500°C e 350 MPa na condição CR.

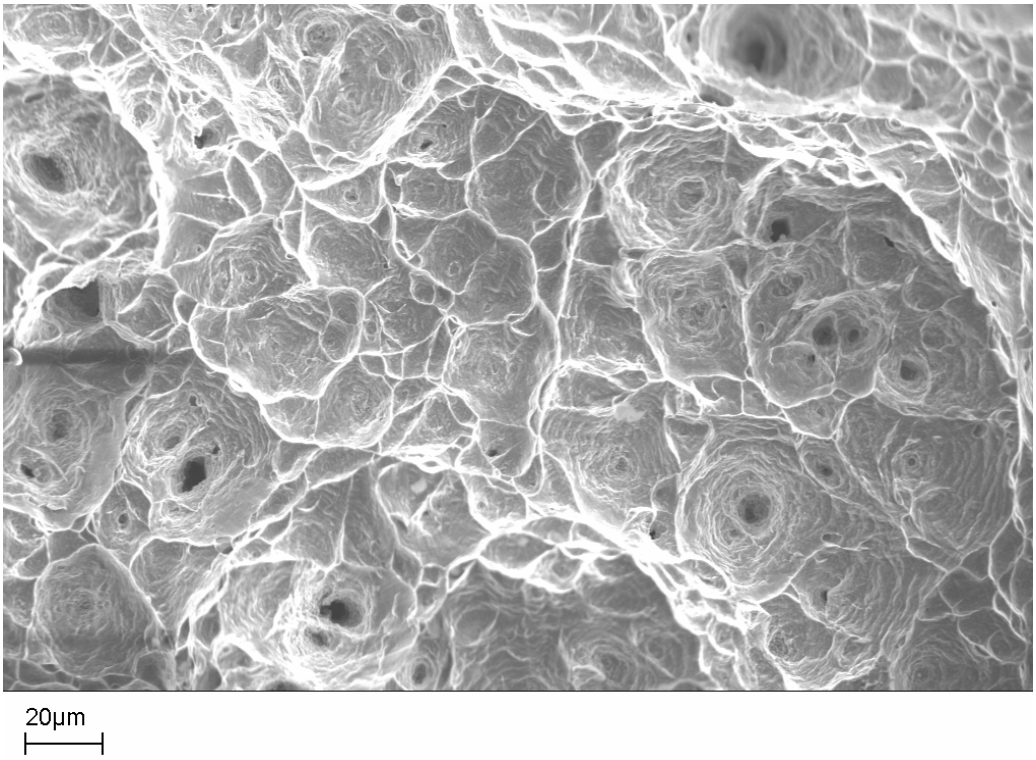


Figura 60. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 222 MPa na condição CR.

A Figura 61 corresponde à amostra tratada termicamente ensaiada a 600ºC sob tensão inicial de 300 MPa.

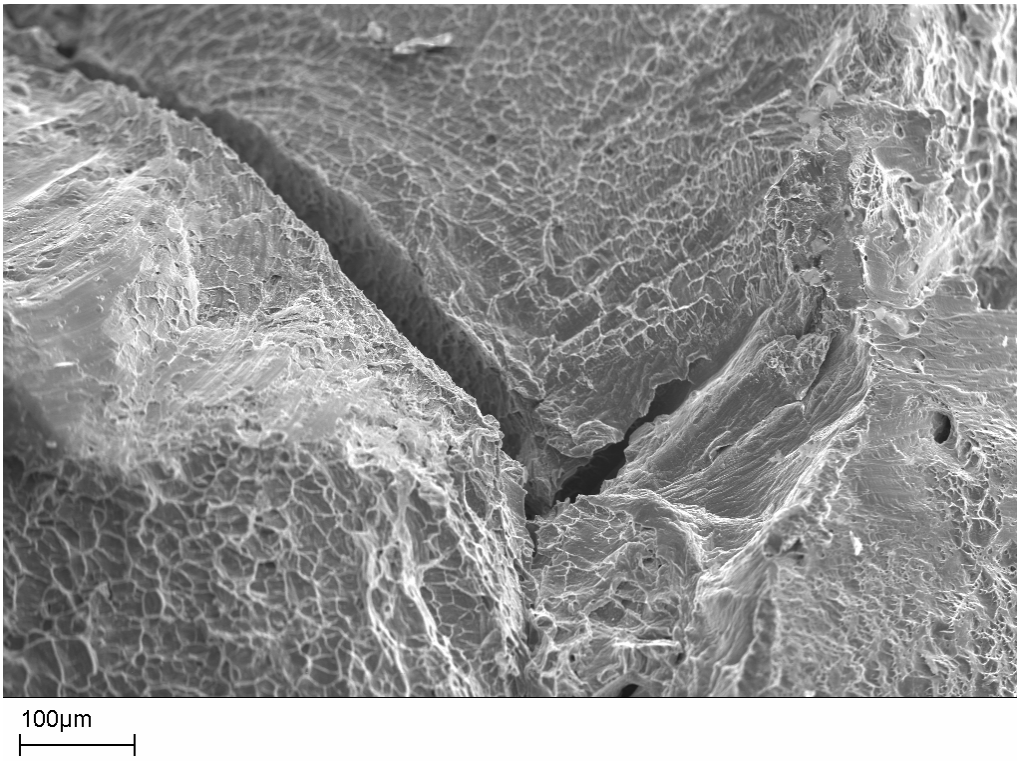


Figura 61. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 300 MPa na condição TT.

As Figuras 62 e 63 correspondem às amostras nitretadas ensaiadas a 500 e 600ºC sob tensões iniciais de 450 e 350 MPa, respectivamente.

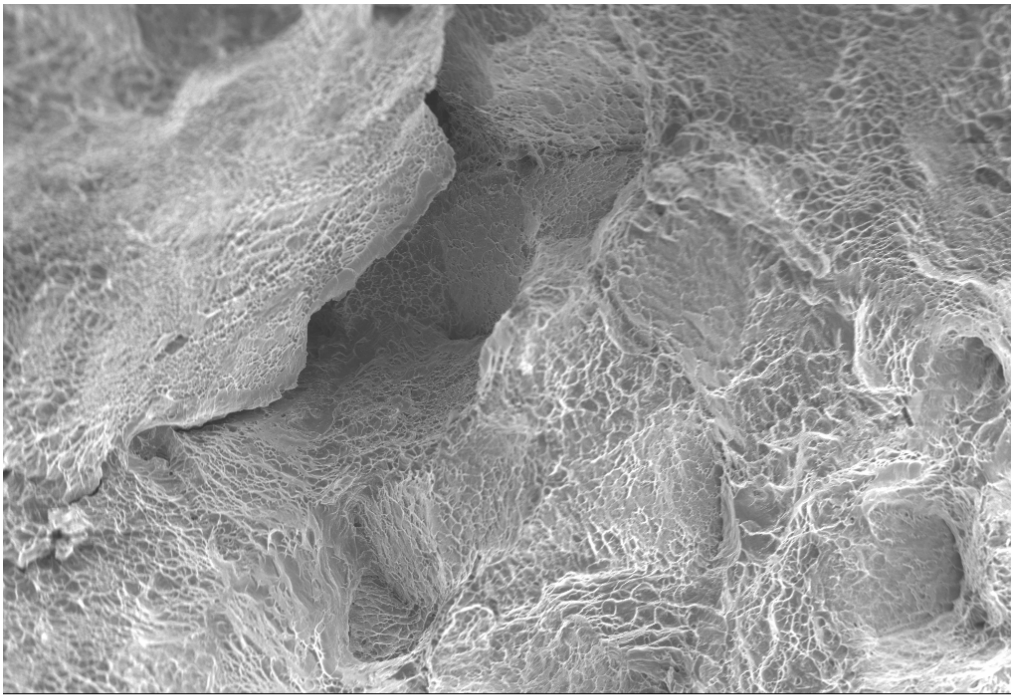


Figura 62. Aspecto geral da superfície de fratura a 500°C e 450 MPa na condição nitretada.

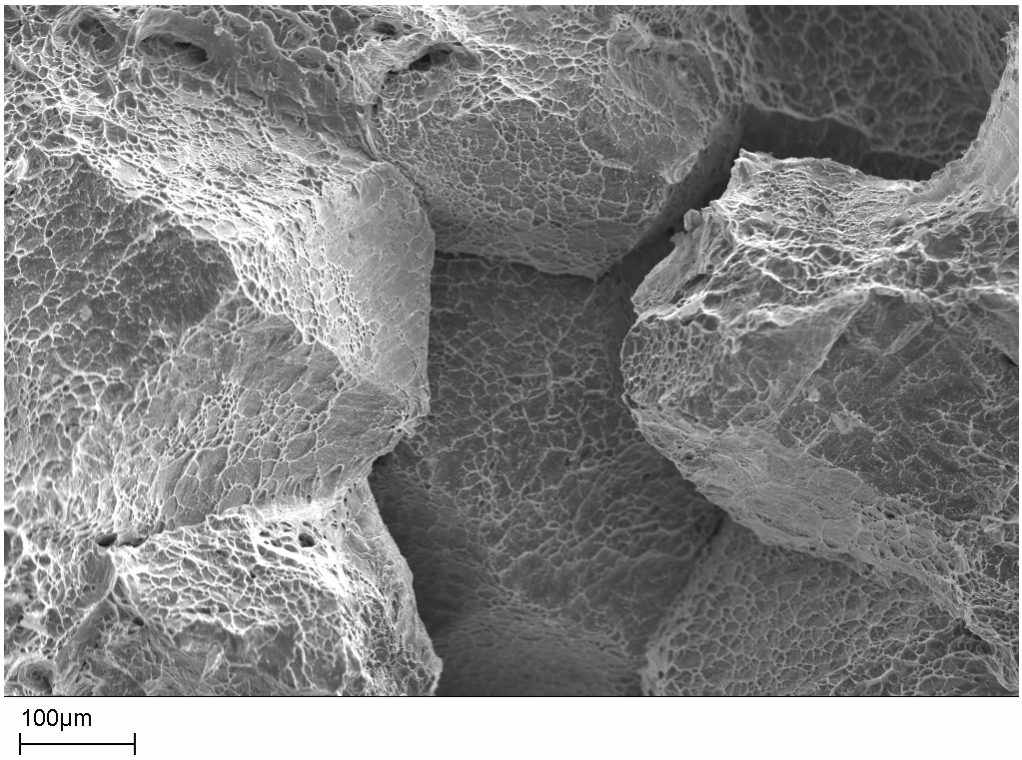


Figura 63. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 350 MPa na condição nitretada.

A Figura 64 corresponde à amostra carbonetada ensaiada a 600ºC sob tensão inicial de 222 MPa.

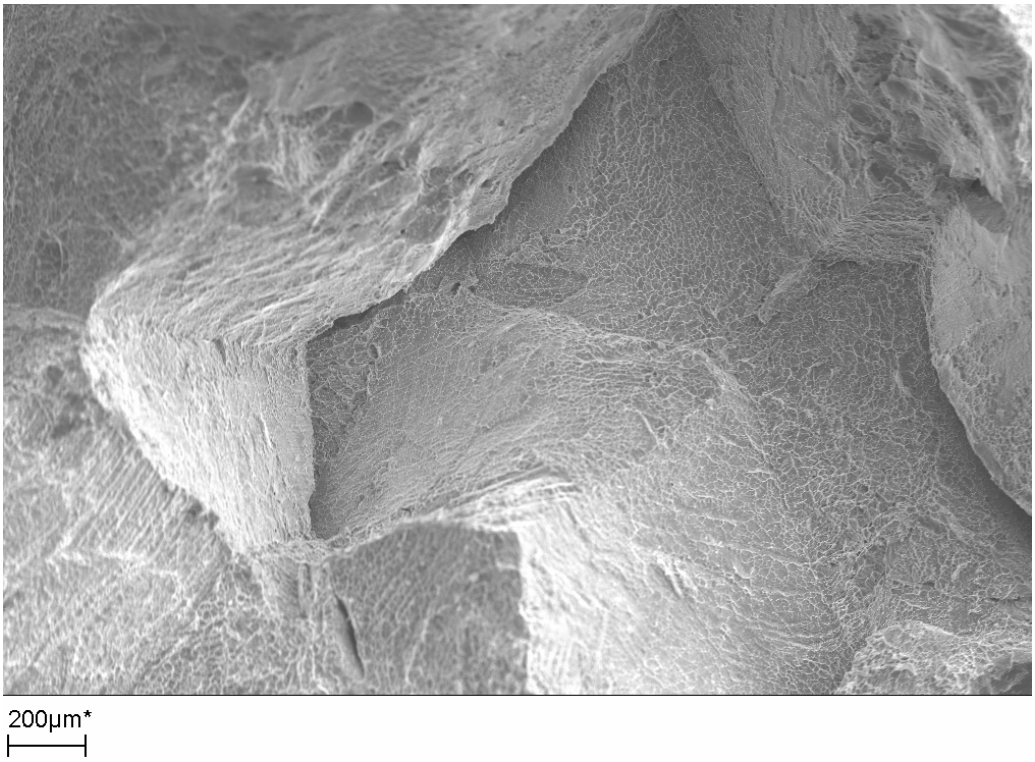


Figura 64. Aspecto geral da superfície de fratura a 600°C e 222 MPa na condição carbonetada.

Para a condição CR, observam-se diferenças no modo de fratura. A 500ºC, a Figura 59 apresenta a presença de estrutura típica de alvéolos que está associada à decoesão intergranular. Este modo de fratura é similar às amostras TT, nitretada e carbonetada representado nas Figuras 61 a 64. Entretanto, a 600ºC a amostra na condição CR, Figura 60, apresenta fratura tipicamente transgranular por nucleação e coalescência de microcavidades. Este modo de fratura dúctil pode estar associado à variações no tamanho de grão (grãos menores) oriundas do processamento termomecânico. Este resultado está de acordo com os testes de fadiga feitos por Ghonem (GHONEM, 2010) conduzidos com a liga Timetal-1100 de microestrutura Widmanstätten, a 593 °C, e com os testes de fluência na liga Ti-6Al-4V feitos por Barboza (BARBOZA, 2001) a 600 °C e 278 MPa.

Em geral, as microcavidades são nucleadas em regiões de descontinuidades como inclusões e regiões envolvendo empilhamento de discordâncias, cujas tensões localizadas induzem a formação de vazios como forma de aliviar a tensão local. O modo de fratura intergranular pode estar vinculado ao tamanho de grão, devido a baixa capacidade de acomodar a deformação induzida pelo fenômeno da fluência (BROOKS, 1993). No processo

de deformação, como a granulação das amostras deste trabalho é grosseira, os grãos não conseguem se deformar uniformemente e, portanto precisam se deslocar em relação ao outro para acomodarem todo o processo de deformação. Este deslocamento ocorre preferencialmente na região dos contornos de grão propiciando a nucleação de trincas intergranulares.

As análises metalográficas nas regiões de fratura são apresentadas nas Figuras 65 a 68 ao longo da seção longitudinal das amostras CR, TT, nitretada e carbonetada.

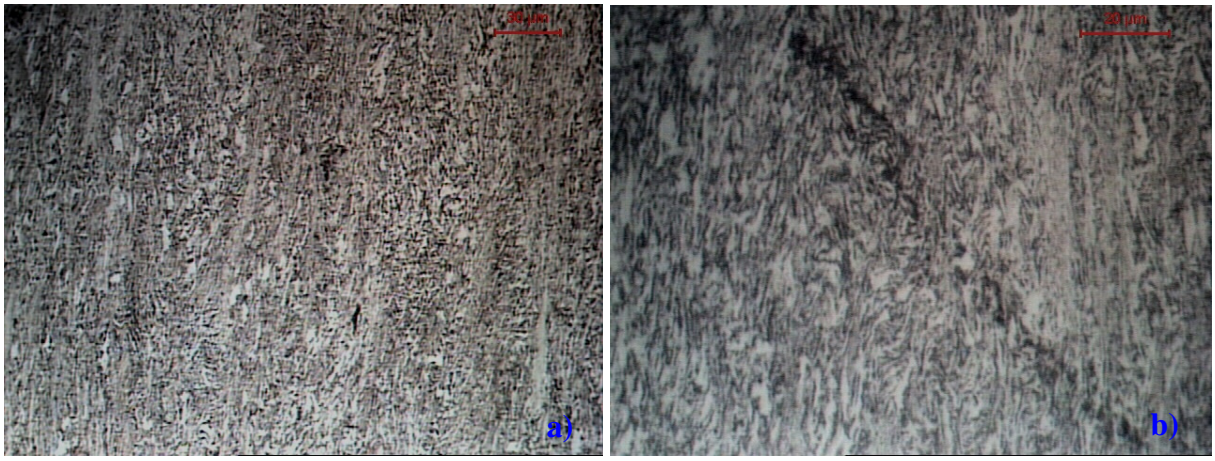


Figura 65. Aspecto geral da seção longitudinal da amostra na condição CR e fraturada a 600°C e 222MPa.

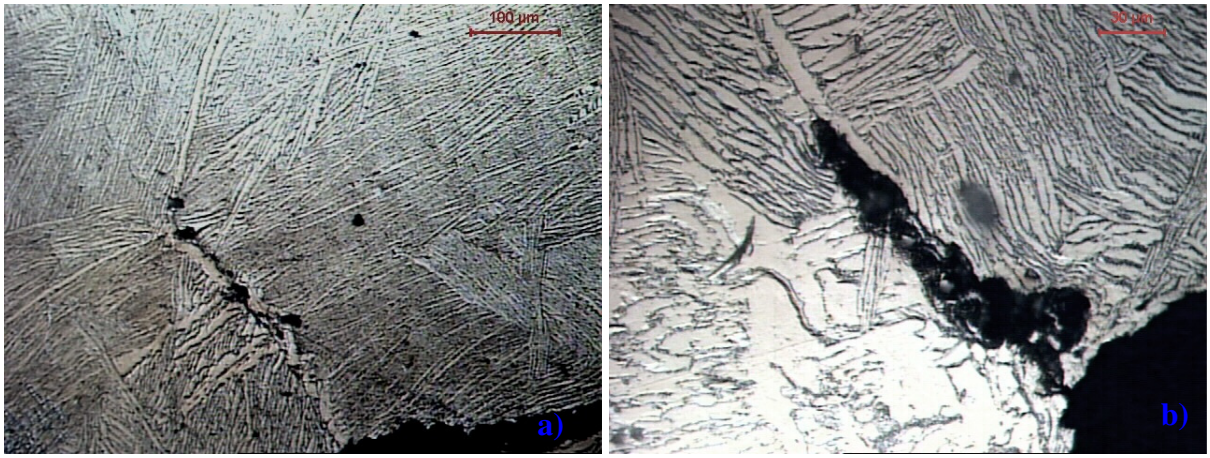


Figura 66. Aspecto geral da seção longitudinal da amostra na condição TT e fraturada a 600°C e 222MPa.

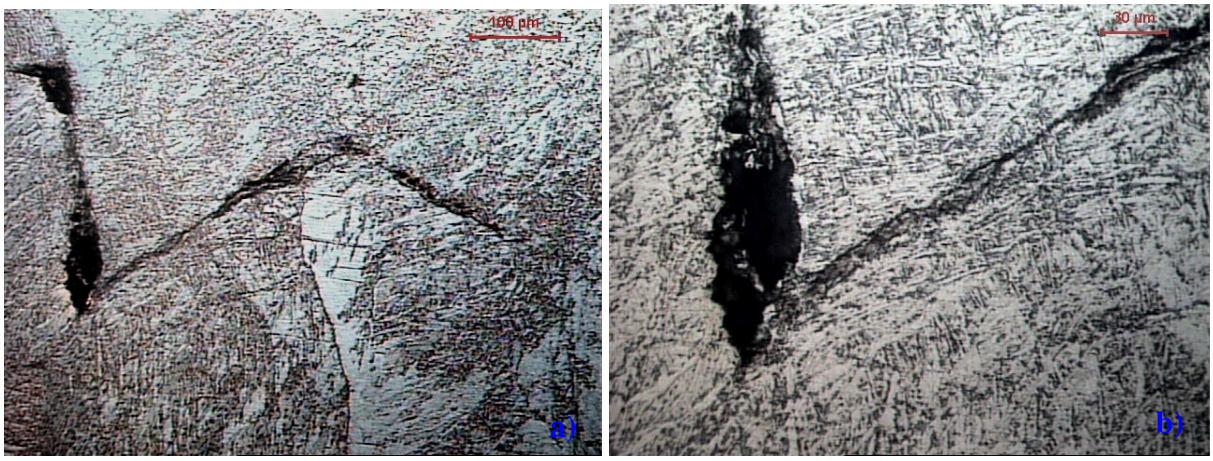


Figura 67. Aspecto geral da seção longitudinal da amostra na condição nitretada e fraturada a 600°C e 222 MPa.

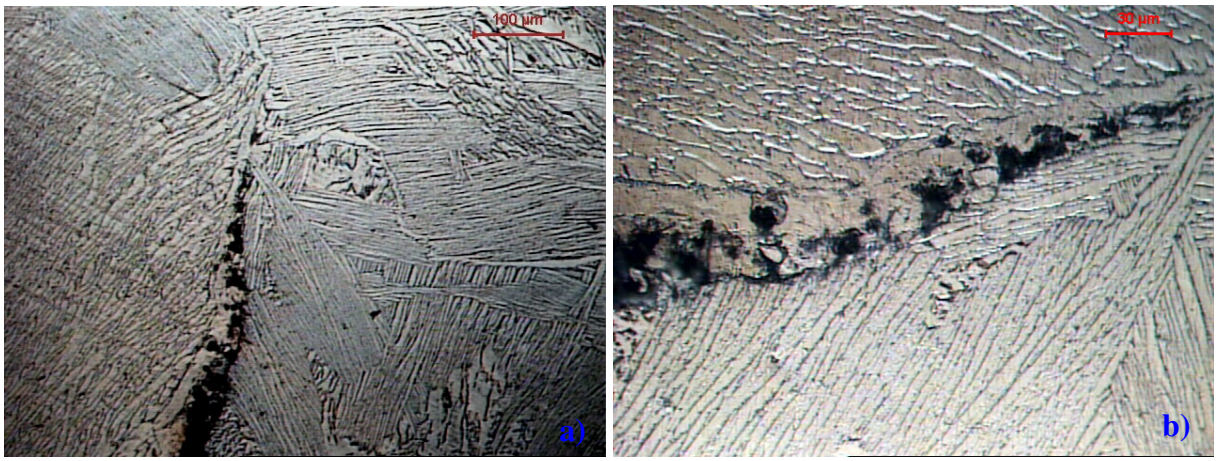


Figura 68. Aspecto geral da seção longitudinal da amostra na condição carbonetada e fraturada a 600°C e 222 MPa.

Para a condição CR testada a 600 °C e 222 MPa (Figuras 60 e 65) a fratura foi do tipo transgranular e não se observa a nucleação de microcavidades ao longo dos contornos de grão. Entretanto, com base no item 1.5.4, observam-se as microcavidades do tipo w formadas em regiões de ponto triplo (Figuras 66b, 67). As cavidades do tipo r, que correspondem aos vazios com morfologia esférica e, quando se acumulam, formam trincas com o aspecto semelhante às observadas nas Figuras 66a e 68. Ambas as formas, w e r, estão associadas ao escorregamento de contornos de grão originando as fraturas intercristalicas. Os modos de fratura observados estão de acordo com as análises realizadas por Seco e Irisarri (SECO; IRISARRI, 2001).

4. CONCLUSÕES

O estudo sobre fluência na liga Ti-6Al-4V nitretada e carbonetada a plasma, testada a 500 e 600 °C, numa faixa de tensão de 222 a 450 MPa conduziu às seguintes conclusões:

- Todo o grupo experimental de amostras é constituído das fases α+β com a morfologia de Widmanstätten;
- A camada formada por nitretação a plasma é constituída de TiN e Ti_2N, enquanto que a camada carbonetada é constituída de $TiC_{0,66}$. A espessura das camadas formadas via nitretação e carbonetação sobre o substrato foram de 4 µm e 1,5 µm respectivamente;
- O tratamento de carbonetação a plasma aumentou o valor de dureza (809 HV) e de rugosidade média (2,02 µm) quando comparado com as amostras não tratadas a plasma.
- O tratamento de nitretação a plasma apresentou o maior valor de dureza (1539 HV) e a menor rugosidade média (1,18µm);
- A amostra tratada termicamente apresentou um comportamento em fluência muito parecido com a amostra na condição como recebida. No entanto, apresentou menor taxa de deformação secundária devido ao tamanho do grão (946 µm) e à espessura de lamelas (4,5 µm), valores esses maiores do que os da condição como recebida (395 e 2,5 µm para tamanho do grão e espessura lamelar, respectivamente);
- As amostras tratadas termoquimicamente apresentaram maior resistência à fluência do que as mesmas amostras não tratadas a plasma. Verificou-se, nos dois tratamentos termoquímicos, valores de taxas de deformação secundária menores. Contudo, o tratamento de nitretação a plasma foi o mais efetivo, pois combinou menor taxa de deformação secundária e maior tempo de fratura. Este comportamento é devido à maior dureza, maior espessura da camada e menor rugosidade do material conferidos pelo tratamento termoquímico;
- Os expoentes de tensão variaram de 4,82 a 7,28. Com os cálculos de energia de ativação feitos para as amostras nas condições CR (272 kJ/mol), TT (303 kJ/mol), nitretada (309 kJ/mol) e carbonetada (277 kJ/mol), pode-se concluir nesses dois casos, através da relação expoente de tensão e energia de ativação, que os mecanismos de fluência estão associados à escalagem de discordâncias;
- As análises fractográficas evidenciaram que o modo de fratura do conjunto experimental foi por decoesão intergranular. Exceto no caso da condição como recebida, testada a 600 °C e

sob uma carga de 222 MPa, a qual apresentou uma fratura tipicamente transgranular, caracterizada por formação e coalescência de vazios (*dimples*).

REFERÊNCIAS

AHMED T.; RACK, H. J. Phase transformations during cooling in α + β titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 206-211, 1998.

ARUNACHALAM, V. S.; BANERJEE, D. Titanium alloys for high temperature. Metallurgical Society of AIME, v. 3, p. 2972-2979, 1980. Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium, 4, 1980. Kyoto, Titanium's 80 Science and Technology.

ASM handbook. Alloy Phase diagrams**.** Ohio: ASM International, 1992, v.3, seção 1, pág. 24.

ASM handbook. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. Ohio: ASM International, 1990, v.2, pág. 592-634, 1328 p.

BABU, B. **Physically based model for plasticity and creep of Ti-6Al-4V.** 2008, 55 f. Tese (Licentiate Thesis) – Division of Materials Mechanics, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleä University of Technology, Sweden, 2008.

BADINI, C.; UBERTALLI, G.; PUPPO, D.; FINO, P. High temperature behavior of a Ti-6Al-4V/TiCp composite processed by BE-CIP-HIP method. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3903-3912, 2000.

BALASUBRAMANIAN, S.; ANAND, L. Plasticity of initially textured hexagonal polycrystals at high homologous temperatures: application to titanium. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 133-148, 2002.

BALAZIC, M.; KOPAC, J.; JACKSON, M. J.; AHMED, W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. **International Journal of Nano and Biomaterials**, v. 1, n. 1, p. 3-34, 2007.

BARBOZA, M. J. R. **Estudo e modelagem sob condições de fluência da liga Ti-6Al-4V.** 2001, 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

BARBOZA, M.J.R.; MOURA NETO, C.; SILVA, C. R. M. Creep mechanisms and physical modeling for Ti-6Al-4V. **Materials Science and Engineering A**, v. 369, p. 201-209, 2004.

BARBOZA, M.J.R.; PEREZ, E. A. C.; MEDEIROS, M. M.; REIS, D. A.P.; NONO, M. C. A.; PIORINO NETO, F.; SILVA, C. R. M. Creep behavior of Ti-6Al-4V and comparison with titanium matrix composites. **Materials Science & Engineering A**, v. 428, p. 319-326, 2006.

BARRET, C. R.; NIX, W. D. A model for steady state creep based on the motion of jogged screw dislocation. **Acta Metallurgica**, v. 13, p. 1247-1258, 1965.

BINDER, S.; LENGAUER, W.; ETTMAYER, P.; BAUER, J.; DEBUIGNE, J.; BOHN, M. Phase equilibria in the systems Ti-C-N, Zr-C-N and Hf-C-N. **Journal of alloys and Compouds**, v. 217, p. 128-136, 1995.

BLUM, W.; EINSENLOHR, P.; BREUTINGER, F. Understanding creep – a Review. **Metallugical and Materials Transactions** A, 33A, p. 291-303, 2002.

BOEHLERT, C. J.; CHEN, W. The elevated-temperature creep behavior of boron-modified Ti-6Al-4V alloys. **Materials Transactions**, v. 50, n. 7, p. 1690-1703, 2009.

BOEHLERT, C. J.; MIRACLE, D. B. Part II. The creep behavior of Ti-Al-Nb O + Bcc orthorhombic alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 2349-2367, 1999.

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609-658, 2002.

BROOKS, C. R., CHOUDHURY, A. **Metallurgical failure analysis.** New York: McGraw-Hill, 1993, p. 119-211.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p. 174–176.

CAPALDI, M. J.; SAIDI, A.; WOOD, J. V. Reaction Synthesis of TiC and Fe-TiC Composites. **ISIJ International**, v. 37, n. 2, p. 188-193, 1997.

CARTER, T. J. Common failures in gas turbine blades. **Engineering Failure Analysis**, v. 12, p. 237-247, 2005.

CHU, P. K; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG, N. Plasma-Surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 36, p. 143-206, 2002.

COBLE, R. L. A model for boundary difusion controlled creep in polycrystalline materials. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 6, p. 1679-1682, 1963.

COLAFEMINA, J. P. **Estudo da microusinabilidade do Ti (CP) e da liga Ti-6Al-4V no torneamento com ferramenta de diamante.** 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

COUTO, A.A.; FALDINI, S. B.; ALMEIDA, G. F. C.; SEKERES, T. S.; KUNIOSHI, C. T.; MORCELLI, A. E.; LIMA, N. B. **Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu – PR.

CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A.; BUFFAT, P. A.; LUCKI, M.; MOSKALEWICS, T.; RAKOWSKI, W.; LEKKI, J.; WIERZCHON, T. Transmission electron microscopy and atomic force microscopy characterisation of titanium-base alloys nitrided under glow discharge. **Acta Materialia**, v. 53, p. 4367-4377, 2005.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica.** 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. p. 385-418.

DING, R.; GUO, Z. X.; WILSON, A. Microstructural evolution of a Ti-6Al-4V alloy during thermomechanical processing. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, p. 233-245, 2002.

DONACHIE Jr, M. J. **Titanium:** A Technical Guide. Ohio: ASM International, 1988. 469 p.

ELMER, J.W.; PALMER, T.A.; WONG J. In situ observations of phase transitions in Ti-6Al-4V alloy welds using spatially resolved x-ray diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 4, p. 1941-1947, 2003.

ES-SOUNI, M. Primary, secondary and anelastic creep of a high temperature near α-Ti alloy Ti6242Si. **Materials Characterization**, v. 45, p. 153-164, 2000.

ES-SOUNI, M. Creep behavior and creep microstructure of a high temperature titanium alloy Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.35Si-0.06C (Timetal 834) Part. I Primary and steady-state creep. **Materials Characterization**, v. 46, p. 365-379, 2001a.

ES-SOUNI, M. Creep deformation behavior of three high-temperature near α-Ti alloys: IMI 834, IMI 829, and IMI 685. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.32a, p. 285-293, 2001b.

EVANS, W. J.; HARRISON, G. F. Validity of friction stress σ_0 measurements for high-temperature creep. **Metal Science**, v. 13, n. 6, p. 346-350, 1979.

EVANS, R. W.; WILSHIRE B. **Introduction to creep.** London: The Institute of Materials, 1993. 115 p.

FARIAUT, F.; BOULMER-LEBORGNE, C.; LE MENN, E.; SAUVAGE, T.; ANDREAZZA-VIGNOLLE, C.; ANDREAZZA, P.; LANGLADE, C. Excimer laser induced plasma for aluminum alloys surface carburizing. **Applied Surface Science**, v. 186, p. 105-110, 2002.

FILIP, R.; KUBIAK, K.; ZIAJA, W.; SIENIAWISKI, J. The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 133, p. 84-89, 2003.

FOUQUET, V.; PICHON, L.; STRABONI, A.; DROUET, M. Nitridation of Ti-6Al-4V by PBII: study of the nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism. **Surface & Coatings Technology**, v. 186, p. 34-39, 2004.

FU, L. S. Creep crack growth in technical alloys at elevated temperature – A review. **Engineering Fracture Mechanisms**, v. 13, p. 307-330, 1980.

GHONEM, H. Microstructure and fatigue crack growth mechanisms in high temperature titanium alloys. **International Journal of Fatigue**, v. 32, n. 9, 1448-1460, 2010.

GOGIA, A. K. High temperature titanium alloys**. Defence Science Journal**, v. 55, n. 2, p. 149-173, 2005.

GOLLAPUDI, S.; CHARIT, I.; MURTY, K. L. Creep mechanisms in Ti-3Al-2,5V alloy tubing deformed under closed-end internal gas pressurization. **Acta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 2406-2419, 2008.

HAN, Y.; CHATURVEDI, M. C. Steady State Creep Deformation of Superalloy Inconel 718. **Materials Science and Engineering**, v. 89, p. 25-33, 1987.

HAMMOND, C.; NUTTING, J. The physical metallurgy of superalloys and titanium alloys. **Metal Science**, p. 474-490, 1977.

HAPER, J.; DORN, J. E. Viscous creep of aluminum near its melting temperature. **Acta Metallurgica**, v. 5, p. 654-665, 1957.

HAYES, R. W. Minimum strain rate and primary transient creep analysis of a fine structure orthorhombic titanium aluminide. **Scripta Materialia**, v. 34, p. 1005-1012, 1996.

JCPDS – ICDD Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, 1st ed. Swarthmore: JCPDS, 1988.

KAESTNER, P.; OLFE, J.; HE, J. –W.; RIE, K., -T. Improvement in the load-bearing capacity and adhesion of TiC coatings on Ti-6Al-4V by duplex treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 928-933, 2001.

KASSNER, M. E.; HAYES, T. A. Creep cavitation in metals. **International Journal of Plasticity**, v. 19, p. 1715-1748, 2003.

KIM, J. H; SEMIATIN, S. L.; LEE, C.S. Constitutive analysis of the high-temperature deformation of Ti-6Al-4V with a transformed microstructure. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5613-5626, 2003.

KIM, T.; PARK, Y.; WEY, M. Characterization of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing process. **Materials Science and Engineering A**, v. 361, p. 275-280, 2003.

KIZLING, M. B.; JARAS, S. G. A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 147, p. 1-21, 1996.

KOSTOV, K.G.; UEDA, M.; LEPIENSKY, M.; SOARES JUNIOR, P. C.; GOMES, G. F.; SILVA, M. M.; REUTHER, H. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 186, p. 204-208, 2004.

LANGDON, T. G. Identifying creep mechanisms at low stresses. **Materials Science and Engineering A**, v. 283, p. 266-273, 2000.

LANGDON, T. G. Creep at low stresses: An evaluation of diffusion creep and Harper-Dorn creep as viable creep mechanisms. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33A, p. 249-259, 2002.

LAPIN, J. Creep behavior of a cast intermetallic Ti-45.2Al-2W-0.6Si-0.7B alloy. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 261-265, 2004.

LAPIN, J. Creep behavior of a cast TiAl-based alloy for industrial applications. **Intermetallics**, v. 14, p. 115-122, 2006.

LAPIN, J.; NAZMY, M. Microstructure and creep properties of a cast intermetallic Ti-46Al-2W-0.5Si alloy for a gas turbine applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 380, p. 298-307, 2004.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications.** Weinheim: WILEY-VCH, 2003, 499 p

LIU, W.; DUPONT, J. N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engineered Net Shaping. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 1337-1342, 2003.

LISTER, G. G. Low-pressure gas discharge modeling. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 25, p. 1649-1680, 1992.

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

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium.** 2nd ed. New York: Springer–Verlag; Berlin Heidelberg, 2003. p. 32-33.

MAJORELL, A.; SRIVATSA, S.; PICU, R. C. Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures – Part I: Experimental results. **Materials Science and Engineering A**, v. 326, p. 297-305, 2002.

MARGOLIN, H.; FARRAR, P. The physical metallurgy of titanium alloys. **Ocean Engineering**, v. 1, p. 329-345, 1969.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de metalurgia mecânica.** São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1982. p. 406-421.

MURAY, J. L. **Phase diagrams in binary titanium alloys.** Ohio: ASM Internatinal, 1987. p. 48, 176.

NASTAC, L.; GUNGOR, M. N.; UCOK, I.; KLUG, K. L.; TACK, W. T. Advances in investment casting of Ti-6Al-4V alloy: a review. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 19, n. 2, p. 73-93, 2006.

ORLOVÁ, O.; CADEK, J. Dislocation structures and structural steady state in steady state creep. **Materials Science and Engineering**, v. 81, p. 371-377, 1986.

PARK, Y. G.; WEY, M. Y.; HONG, S. I. Enhanced wear and fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing/CrN coating. **Journal Mater. Sci: Mater. Med.**, v. 18, p. 925-931, 2007.

PELLIZZARI, M.; MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Thermal fatigue resistance of gas and plasma nitrided 41CrAlMo7 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 325, p. 186-194, 2003.

PEREZ, E. A. C. **Influência da microestrutura no comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V.** 2004. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

PEREZ, P. Influence of nitriding on oxidation behavior of titanium alloys at 700°C. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, p. 293-302, 2005.

PICU, R. C.; MAJORELL, A. Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures – Part II constitutive modeling. **Materials Science and Engineering A**, v. 326, p. 306-316, 2002.

RAJASEKARAN B., RAMAN S. G. S. Plain fatigue and fretting fatigue behaviour of plasma nitrided Ti-6Al-4V. **Materials Letters**, v. 62, p. 2473 – 2475, 2008.

RAVEH, A.; KIMMEL, G.; CARMI, U.; INSPEKTOR, A. Characteristics of R.F plasma nitrided titanium alloys. **Surface and coatings technology**, v. 36, p. 183-190, 1988.

REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles.** New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1964. p. 571-611.

REIS, D. A. P. **Efeito do recobrimento cerâmico e da atmosfera de ensaio na fluência de liga metálica refratária de titânio.** 2005. 204 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

SAGARA, M.; TAKAYAMA, I.; NISHIDA, T. Application of titanium for automotive use in Japan. **Nippon Steel Technical Report**, n. 62, p. 23-28, 1994.

SASTRY, S.M.L.; PAO, P.S.; SANKARAN, K.K. High temperature deformation of Ti-6Al-4V. **Storming Media**, v. 2, p. 873-886, 1980.

SCHÜTZE, A.; JEONG, J. Y.; BABAYAN, S. E.; PARK, J.; SELWYN, G. S.; HICKS, R. F. The Atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 26, n. 6, p. 1685-1695, 1998.

SEARLES, T.; TILEY, J.; TANNER, A.; WILLIANS, R.; ROLLINS, B.; LEE, E.; KAR, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. Rapid characterization of titanium microstructural features for specific modelling of mechanical properties. **Measurement Science and Technology**, v. 16, p. 60-69, 2005.

SECO, F. J.; IRISARRI, A. M. Creep failure mechanisms of Ti-6Al-4V thick plate. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 24, p. 741-750, 2001.

SHERBY, O. D.; BURKE, P. M. Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature. **Progress in Materials Science**, v. 13, p. 323-390, 1968.

SILVA, S.L.R.; KERBER, L. O.; AMARAL, L.; SANTOS, C. A. X-ray diffraction measurements of plasma – nitrided Ti-6Al-4V. **Surface & Coatings Technology**, v. 116-119, p. 342-346, 1999.

SOUZA, S. A. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos.** São Paulo: Editora Blucher, 5 ed., 1982, pág. 201-219, 286 p.

SWINDEMAN, R. W.; DOUGLAS, D. A. Improvement of high-temperature strength properties of reactor materials after fabrication. **Journal of Nuclear Materials**, v. 1, p. 49-57, 1959.

TANG, F.; NAKAZAWA, S.; HAGIWARA, M. Transient creep of Ti-Al-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 325, p. 194-201, 2002.

TSUJI, N.; TANAKA, S.; TAKASUGI, T. Effects of combined plasma-carburizing and shot-peening on fatigue and wear properties of Ti-6Al-4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 1400-1405, 2009a.

TSUJI, N.; TANAKA, S.; TAKASUGI, T. Effect of combined plasma-carburizing and deep-rolling on notch fatigue property of Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 499, p. 482-488, 2009b.

VALANIS, K. C.; LEE, C. F. Deformation kinetics of steady state creep in metals. **International Journal of Solids Structures**, v. 17, p. 589-604, 1981.

VALLAURI, D.; ADRIÁN, I.C.A.; CHRYSANTHOU, A. TiC-TiB_2 composites: A review of phase relationships, processing and properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1697-1713, 2008.

VILLARS, P.; CALVERT, L. **Pearson´s handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2.ed., American Society for Metals: Materials Park, 1991.

YILBAS, B. S.; SAHIN, A. Z.; AHMAD, Z.; ABDUL ALEEM, B. J. Hydrogen embrittlement of Ti-6Al-4V alloy with surface modification by TiN coating. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 23, p. 483-489, 1998.

YILDIZ, F.; YETIM, A. F.; ALSARAN, A.; ÇELIK, A. Plasma nitriding behavior of Ti-6Al-4V orthopedic alloy. **Surface and coatings technology**, v. 202, p. 2471-2476, 2008.

WANG, J. N. A microphysical model of Harper-Dorn creep. **Acta Materialia**, v. 44, n. 3, p. 855-862, 1996.

WEERTMAN, J. Theory of steady-state creep based on dislocation climb. **Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 10, p. 1213-1217, 1955.

WEERTMAN, J. Steady state creep of crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 10, p. 1185-1189, 1957.

WEERTMAN, J.; WEERTMAN, J. R. **Elementary dislocations theory.** New York: Macmillan Company, 1964. 213 p.

WILSHIRE, B.; BATTENBOURGH, A.J. Creep and creep fracture of polycrystalline copper. **Materials Science and Engineering A**, v. 447, p. 156-166, 2007.

WILSHIRE, B.; BURT, H. Damage evolution during creep of steels. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 85, p. 47-54, 2008.

WILSHIRE, B.; WHITTAKER, M. T. The role of grain boundaries in creep strain accumulation. **Acta Materialia**, v. 57, p. 4115-4124, 2009.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surfacers and Coatings Technology**, v. 200, p. 2192-2207, 2005.

ZUEVA, L. V.; GUSEV, A. I. Effect of nonstoichiometry and ordening on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. **Physics of The Solid State**, v. 41, n. 7, p. 1032-1038, 1999.