**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

KAREN MONIQUE DA SILVA PALMA

**ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO NA RESISTÊNCIA À
FLUÊNCIA DO TITÂNIO GRAU 2**

Lorena
2016

KAREN MONIQUE DA SILVA PALMA

ESTUDO DO EFEITO DA NITRETAÇÃO NA RESISTÊNCIA À
FLUÊNCIA DO TITÂNIO GRAU 2

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo 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.

Versão Original

Lorena
2016

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 pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Palma, Karen Monique da Silva

Estudo do efeito da nitretação na resistência à
fluência do titânio grau 2 / Karen Monique da Silva
Palma; orientador Miguel Justino Ribeiro Barboza -
Versão Original. - Lorena, 2016.
90 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2016

Orientador: Miguel Justino Ribeiro Barboza

1. Fluência. . 2. Titânio grau 2.. 3.
Nitretação.. 4. Caracterização. . 5. Propriedades
mecânicas.. I. Título. II. Barboza, Miguel Justino
Ribeiro , orient.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, aos meus pais João Bosco Jesus da Palma e Almira Lemes da Silva Palma, aos meus familiares, amigos, mestres e aos colaboradores das instituições pelas quais passei, pois, estas pessoas me ensinaram de formas diferentes e fizeram de mim o que sou hoje.

RESUMO

PALMA, K. M. S. **Estudo do efeito da nitretação na resistência à fluência do titânio grau 2**. 2016. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Titânio e suas ligas são materiais estruturais atrativos para várias aplicações em engenharia devido a alta resistência específica, boa resistência a corrosão e alto ponto de fusão. Em particular, o titânio grau 2 exerce um importante papel nas indústrias automotivas e aeroespaciais. Entretanto, a afinidade com o oxigênio e a baixa resistência ao desgaste são fatores que limitam a aplicação destas ligas como materiais estruturais em altas temperaturas. Os tratamentos termoquímicos tem sido uma eficiente alternativa para melhorar as propriedades tribológicas e o comportamento mecânico desta classe de ligas. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da nitretação a gás na resistência a fluência do titânio grau 2. A nitretação foi realizada a 850°C por um período de 9 h. As amostras foram caracterizadas por medidas de dureza e rugosidade, análises metalográficas e difração de raios X. Testes de curta duração foram realizados sob carga constante a 500°C. A nitretação gerou uma camada com Ti_2N and TiN , espessura de 4,5 μm com dureza de $1125 \pm 82,26$ HV. A nitretação aumentou em 60% a rugosidade superficial. As propriedades em fluência foram significativamente melhoradas pela nitretação. Os testes mostraram que a nitretação reduziu a taxa de fluência estacionária e aumentou o tempo de vida. Com base nos valores do expoente de tensão, o mecanismo predominante foi controlado por escalagem de discordâncias. Após a nitretação do titânio, observou-se um aumento do parâmetro de tolerância ao dano. As análises fractográficas revelaram que os mecanismos de fratura foram associados à nucleação e coalescimento de microcavidades.

Palavras-chave: Fluência. Nitretação. Titânio grau 2. Caracterização. Propriedades Mecânicas

ABSTRACT

PALMA, K. M. S. **Estudo do efeito da nitretação na resistência à fluência do titânio grau 2**. 2016. 90 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Titanium and its alloys are attractive structural materials for various engineering applications due to its high specific resistance, good corrosion resistance and high melting point. In particular, titanium grade 2 plays an important role in the automotive and aerospace industries. However, the affinity of titanium for oxygen and low wear resistance are factors that limit the application of titanium alloys as structural materials at high temperatures. The thermochemical treatments has been an efficient alternative for improving the tribological conditions and the mechanical behavior of these alloys. In this context, the main objective of this study was to evaluate the effect of gas nitriding on the creep resistance of titanium grade 2. The gas nitriding was performed at 850°C during 9h. The samples were characterized using hardness and roughness measurements, metallographic analysis and X-ray diffraction. Short-term creep tests were performed under constant tensile load in air at 500°C. The nitriding treatment produced a layer compound layer of Ti_2N and TiN , thickness of 4,5 μm and hardness of $1125 \pm 82,26$ HV. There was a 60% increase in the average roughness after nitriding. The creep properties of nitrided specimens were significantly improved in comparison with those of unnitrided Ti. The tests showed that the nitriding reduced the steady-state creep and increased the creep life. Based on the values of stress exponent, it was estimated that the dominant creep mechanism was controlled by dislocation climb. There was an increase in the damage tolerance after nitriding of titanium. The failure analysis revealed that the fracture mechanisms were associated with the nucleation and coalescence of microvoids.

Keywords: Creep. Nitriding. Titanium grade 2. Characterization. Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio.	18
Figura 2- Seção esquemática para ligas de titânio contendo estabilizadores α e β	19
Figura 3- Representação esquemática da cinética de formação e crescimento das camadas superficiais durante a nitretação do titânio.	22
Figura 4- Curva normal de Fluência	26
Figura 5- Comportamento da taxa estacionária com a tensão para a liga Ti-6Al-4V, 15%TiB _w / Ti e 15%TiC _p / Ti-6Al-4V.....	32
Figura 6- Curvas para a liga Ti-6Al-4V testadas a 319 MPa na condição recozida e recoberta por aspersão térmica.....	33
Figura 7- Curvas típicas de fluência para a liga Ti-6Al-4V testada ao ar e em atmosfera de nitrogênio a 600°C e 319 MPa.	33
Figura 8- Curvas de fluência para o material CR e nitretado a 222 MPa e 600°C.	34
Figura 9- Efeito dos revestimentos á base de TiN e TiAlN/TiAlCrN no comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V.....	35
Figura 10- Corpos de prova nas condições de a) como recebida e b) nitretado.	38
Figura 11- Representação das regiões utilizadas para obtenção dos valores de rugosidade.	40
Figura 12- Representação do corpo de prova utilizado nos testes de fluência (dimensão em mm).....	41
Figura 13- Microestrutura do material como recebido observada no MO nas ampliações: a) 500X e b) 1000X.....	42
Figura 14- Microestrutura da amostra tratada por nitretação observada no MO: ampliação 200X	44
Figura 15- Tamanho médio de grão na região central da amostra.....	45
Figura 16- Difratoograma de raios X da amostra como recebida.	46
Figura 17- Difratoograma de raios X da amostra tratada por nitretação.....	46
Figura 18- Topografia representativa da superfície da mostra como recebida na região central do corpo de prova: a) análise bidimensional e b) tridimensional.	48
Figura 19- Topografia representativa da superfície da mostra nitretada na região central do corpo de prova: a) análise bidimensional e b) tridimensional.	49

Figura 20- Análise de topografia via MEV das amostras a) CR e b) nitretada nas ampliações de 200x.	50
Figura 21- Diagrama de dureza para as amostras nas condições CR e nitretada.	52
Figura 22- Perfil de dureza da amostra como recebida na condição nitretada.....	54
Figura 23- Comportamento dos limites de escoamento e resistência em função da temperatura para o material na condição CR.....	56
Figura 24- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 55,5 MPa	57
Figura 25- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 75 MPa.	58
Figura 26- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 83 MPa.	58
Figura 27- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 100 MPa.	59
Figura 28- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 120 MPa.	59
Figura 29- Curva da deformação instantânea em função da tensão aplicada para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C.	61
Figura 30- Taxa estacionária em função da tensão aplicada para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C.....	62
Figura 31- Relação entre as taxas estacionárias da liga como recebida e nitretada como função da tensão aplicada.....	63
Figura 32- Dependência da taxa estacionária com a tensão a 500°C nas condições CR e nitretada.	64
Figura 33- Tempo de fratura em função da tensão aplicada para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C.....	65
Figura 34- Relação entre os tempos de fratura do material nitretado e na condição como recebida em função da tensão aplicada.	66
Figura 35- Dependência do tempo de fratura com a tensão a 500°C nas condições CR e nitretada.	67
Figura 36- Dependência do tempo de fratura com a taxa secundária a 500°C nas condições CR e nitretada.	69
Figura 37- Dependência da deformação final com a tensão aplicada a 500°C nas condições CR e nitretada.	70

Figura 38- Corpos de prova na condição CR e após fratura a 100 MPa.	71
Figura 39- Corpos de prova nitretado e após fratura a 100 MPa.	71
Figura 40- Superfície de fratura da amostra CR após fluência a 100 MPa com ampliação de 41x.	72
Figura 41- Superfície de fratura da amostra nitretada após fluência a 100 MPa com ampliação de 50x.....	72
Figura 42- Aspectos da superfície de fratura na condição CR após teste de fluência a 100 MPa com ampliação de 500x.	73
Figura 43- Aspectos da superfície de fratura da amostra nitretada após teste de fluência a 100 MPa com ampliação de 500x.	74
Figura 44- Difratoograma de raios X da amostra como recebida após a realização do ensaio de fluência a 100 MPa a temperatura de 500°C.....	76
Figura 45- Difratoograma de raios X da amostra nitretada após a realização do ensaio de fluência a 100 MPa a uma temperatura de 500°C.....	76
Figura 46- Relação entre os parâmetros de tolerância ao dano do material nitretado e na condição como recebido em função da tensão aplicada.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do titânio.	16
Tabela 2- Composição química do titânio comercialmente puro.	16
Tabela 3- Características das amostras nitretada de Ti-CP.	23
Tabela 4- Composição química do titânio puro Grau 2 utilizado neste estudo.	36
Tabela 5- Medidas de rugosidade média (Ra)	51
Tabela 6- Microdureza Vickers das amostras de titânio grau 2.....	52
Tabela 7- Valores obtidos no ensaio de nanodureza.	54
Tabela 8- Resultados dos testes de tração a quente.....	55
Tabela 9- Parâmetros experimentais a 500°C para a condição como recebida (CR).	60
Tabela 10- Parâmetros experimentais a 500°C para a condição nitretada.	60
Tabela 11- Valores obtidos para o parâmetro de tolerância ao dano (λ).	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Titânio.....	15
2.2 Ligas de titânio	18
2.2.1 Efeitos sobre o comportamento mecânico	20
2.3 Tratamentos superficiais	21
2.4 Mecanismos de deformação por fluência e a curva normal	24
2.4.1 Fluência por difusão	24
2.4.2 Fluência por atividade de discordâncias	25
2.4.3 Fluência por movimento relativo de grãos	25
2.4.4 Os estágios primário, secundário e terciário	26
2.5 A fluência em ligas de titânio e o efeito de tratamentos superficiais	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Titânio grau 2	36
3.2 Caracterização metalográfica	36
3.3 Tratamento termoquímico	37
3.4 Aquisição de imagens	38
3.5 Medidas de dureza.....	39
3.6 Caracterização por difratometria de raios X	39
3.7 Análise de rugosidade.....	40
3.8 Ensaio de tração a quente	40
3.9 Ensaio de fluência	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 Caracterização metalográfica	42
4.1.1 Amostra como recebida (CR)	42
4.1.2 Amostra tratada por nitretação	43
4.2 Difratometria de raios X	45
4.2.1 Amostra como recebida (CR) e amostra nitretada.	45
4.3 Medidas de rugosidade média (Ra).....	47
4.4 Medidas de dureza.....	52
4.5 Ensaio de tração a quente	55
4.6 Análises do comportamento em fluência	57
4.6.1 Curvas e parâmetros obtidos nos ensaios de fluência	57

4.6.2	Análise da deformação instantânea e taxa estacionária	61
4.6.3	Análise do tempo de fratura e a relação com a taxa estacionária	65
4.6.4	Análise da ductilidade e dos micromecanismos de fratura	69
4.6.5	Difração de raios X após a realização dos testes de fluência	74
4.6.6	A tolerância ao dano	77
5	CONCLUSÕES.....	80
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

A demanda por ligas leves para aplicações estruturais em temperaturas elevadas tem sido uma busca constante em vários setores industriais nos últimos anos. Neste contexto, a importância estratégica do titânio se destaca em vários setores industriais, a exemplo das indústrias automobilística e aeronáutica. O elevado ponto de fusão e a excelente resistência específica têm contribuído para o crescimento do uso desta classe de metais em que os níveis de resistência à fadiga, à oxidação e à fluência são considerados essenciais (GARDNER, 1994; TJONG; MAI, 2008)

Uma das características que mais tem contribuído para o crescimento do uso do titânio refere-se à possibilidade deste metal ser utilizado comercialmente puro e pela capacidade de gerar uma grande variedade de ligas convencionais e compósitos de última geração para diferentes aplicações em altas temperaturas. Neste caso específico, um dos principais mecanismos de falha em componentes está associado ao fenômeno da fluência (TJONG; MAI, 2008).

A importância técnica do fenômeno e da fratura por fluência tornou-se evidente a partir da metade do século, sendo reconhecida como um dos maiores problemas da área industrial devido ao crescente nível de exigência das condições de operação empregadas em usinas de força, instalações químicas e em elementos estruturais desenvolvidos junto às indústrias aeroespaciais. Os ensaios de fluência sob carga constante são considerados como um dos mais efetivos indicadores do desempenho de materiais quando submetidos a condições de serviço prolongado em temperaturas elevadas (EYLON et al., 1984).

Entretanto, a elevada reatividade do titânio e suas ligas e a baixa resistência aos processos de erosão e desgaste, fazem com que esta classe de materiais seja inadequada para diversas aplicações em engenharia (MEETHAM, 1988).

A afinidade com o oxigênio é um dos principais fatores que limitam a aplicação do titânio e suas ligas como material estrutural em altas temperaturas. A alta solubilidade do oxigênio no titânio resulta na perda de massa e na formação de uma camada frágil durante a exposição ao ar em temperaturas elevadas. Embora a oxidação superficial limite o uso destas ligas em temperaturas superiores a 500°C, a produção de novas ligas e os compósitos à base de matriz metálica tem como objetivo melhorar as condições tribológicas, reduzir a taxa de

oxidação e aumentar a temperatura de trabalho pela aplicação de forma conjunta ou independente de revestimentos superficiais, tratamentos térmicos e termoquímicos (FOUQUET et al., 2004).

O titânio e suas ligas respondem muito bem aos tratamentos termoquímicos, pois reagem facilmente com a maioria dos elementos intersticiais numa ampla faixa de temperaturas gerando a possibilidade de diferentes tratamentos superficiais. Das várias técnicas disponíveis, destacam-se a nitretação, carbonetação e a nitrocarbonetação. Os compostos formados sobre a superfície à base de carbonetos e nitretos apresentam elevada dureza e são estáveis em altas temperaturas quando comparados ao substrato, contribuindo de forma efetiva para aumentar a resistência ao desgaste, à oxidação e à corrosão (FOUQUET et al., 2004; KIM; PARK; WEY, 2003).

Nos últimos anos, um conjunto de informações e dados experimentais foi obtido e compilado em teses, dissertações e vários trabalhos científicos sobre o fenômeno fluência na liga Ti-6Al-4V sob a coordenação do respectivo orientador desta Dissertação. Os resultados mais significativos envolveram o desenvolvimento equações constitutivas para previsão de vida (BARBOZA; MOURA NETO; SILVA, 2004), avaliações em ambientes ricos em nitrogênio (REIS et al., 2005) efeitos de microestrutura (BARBOZA et al., 2006), revestimentos por aspersão térmica (REIS et al., 2008), tratamentos termoquímicos e deposição de filmes finos (REIS et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2012; REIS et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2016) contribuindo, assim, para a melhor compreensão do fenômeno e aumentar a resistência à fluência.

Em todos os casos, os tratamentos e os revestimentos utilizados foram executados em colaboração com empresas privadas e instituições de pesquisa. Os resultados promissores motivaram a continuidade destes estudos com a tecnologia de tratamentos termoquímicos utilizando, neste trabalho, o titânio comercialmente puro. Neste caso, a técnica utilizada para nitretação, apesar de simples e de baixo custo, foi desenvolvida nos laboratórios do DEMAR-EEL com o objetivo de facilitar a execução dos tratamentos.

Com base nestas considerações, pretende-se avaliar neste trabalho, a influência da nitretação na resistência à fluência do titânio Grau 2. Os testes serão realizados a 500°C sob condições de carga constante na faixa de 55,5 a 120 MPa. Os resultados serão complementados por análises microestruturais, difratometria de raios X, medidas de rugosidade, dureza e pela avaliação dos principais mecanismos de fratura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Titânio

O Titânio metálico é o nono elemento químico em abundância na crosta terrestre, porém não é encontrado livremente da natureza. Dentre os diversos minerais portadores do metal, a ilmenita e o rutilo são os mais utilizados comercialmente para a obtenção do titânio.

O titânio foi descoberto 1791 na Inglaterra, pelo mineralogista e químico Willian Gregor encontrando os primeiros indícios da existência do titânio a partir do minério ilmenita (FeTiO_3). Mais tarde, por volta de 1795 o químico alemão Martin Klaproth através de suas pesquisas conseguiu identificar o rutilo denominando-o de titânio em referência a “Titans” da mitologia grega. A forma pura do titânio era muito difícil de ser encontrada por ser um metal muito reativo. Em 1910, Matthew Hunter desenvolveu um processo que consistia em aquecer o tetracloreto de titânio com sódio entre temperaturas de 700 e 800°C, obtendo o metal com 99,9% de pureza. Em 1938, William Justin Kroll conseguiu desenvolver o processo de refino que ficou então conhecido como “Processo Kroll”, em que o mesmo extraia o titânio de forma comercialmente viável (BAUER et al., 2002; LEYENS; PETERS, 2003). As principais propriedades do titânio podem ser observadas de acordo com a Tabela 1.

O titânio comercialmente puro (Ti-CP) quando exposto ao ar, reage com o oxigênio instantaneamente formando uma camada de óxido de titânio, podendo alcançar espessuras de 2nm a 10nm. Esta camada de óxido fornece ao titânio a base da resistência a corrosão (EINSENBARTH et al., 2002).

O titânio conhecido como comercialmente puro (Ti-CP.) apresenta teores de pureza que variam entre 98 a 99,5%. Os graus do Ti-CP são atribuídos de acordo com a concentração de elementos residuais decorrentes do processo de purificação. Suas propriedades físicas podem variar de acordo com o grau de impurezas de elementos residuais (WANG; FENTON, 1996).

As concentrações dos elementos residuais são rigidamente controladas pela ASTM (American Society for Testing and Material), e podem ser observados de acordo com a Tabela 2.

Tabela 1- Propriedades do titânio.

Propriedades	
Número atômico	22
Peso atômico	47,9 u.a.
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668°C
Ponto de ebulição	3260°C
Dureza	100 a 300 HV
Resistência à tração	315 a 660 MPa
Tensão de escoamento	215 a 530 MPa
	Tração – 105 GPa
Módulo elástico	

Fonte: METALS HANDBOOK, 1990.

Tabela 2- Composição química do titânio comercialmente puro.

Concentração de impurezas em Ti-CP (% em peso)								
	Grau 1		Grau 2		Grau 3		Grau 4	
	Chapa	Barra ou tarugo	Chapa	Barra ou tarugo	Chapa	Barra ou tarugo	Chapa	Barra ou tarugo
N	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
H	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125
O	0,18	0,18	0,25	0,25	0,35	0,35	0,40	0,40
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Fe	0,20	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50	0,50
Ti	Balanço							

Fonte: Adaptado da norma ASTM F67.

Em diferentes condições de pressão e temperatura muitos elementos, como o titânio, apresentam mais de uma forma cristalina através de um fenômeno conhecido como polimorfismo ou alotropia. (SMITH; HASHEMI, 2012).

O fenômeno da alotropia, pode ser observado no titânio a uma temperatura de transformação conhecida como β -transus, de aproximadamente 882°C. Em temperaturas inferiores, o titânio apresenta uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (HC) conhecida como fase α . Acima de 882°C a fase α se transforma em um reticulado cristalino do tipo cúbico de corpo centrado (CCC), denominada de fase β , mantendo-se estável até a temperatura de fusão. (BALAZIC et al., 2007). Desta forma, além das inúmeras aplicações do titânio comercialmente puro em diferentes setores industriais, o material é utilizado para gerar ligas importantes em função da adição de outros elementos.

As ligas de titânio podem ser obtidas através do controle da temperatura de transformação alotrópica, a partir da adição de elementos ligantes, que podem aumentar ou diminuir a temperatura β -transus. A temperatura β -transus pode ser definida como a menor temperatura em que 100% do material contém a fase β . Geralmente, vários tratamentos térmicos envolvendo ligas de titânio são definidos com base nessa temperatura. Os elementos ligantes podem ser classificados como α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros. Os elementos classificados como α -estabilizadores são representados pelos elementos intersticiais O, N e C, pois formam solução sólida intersticial com o titânio e ajudam a estabilizar a fase α (DONACHIE, 1988; NOORT, 1987; ZHANG; HENRICH, 1992), além dos elementos substitucionais pertencentes as famílias IIIA e IVA. Os elementos β -estabilizadores permitem diminuir a temperatura β -transus, pertencem a esse grupo os elementos de transição e os metais nobres.

De acordo com a Figura 1, os elementos β -estabilizadores podem ser subdivididos, em β -isomorfos representados pelos elementos miscíveis na fase β , destacando molibdênio, nióbio, tântalo e o vanádio ou ainda β -eutetóide, compostos por elementos que apresentam baixa solubilidade na fase α , que mesmo em frações volumétricas muito baixas podem formar compostos intermetálicos. Os principais elementos que fazem parte deste grupo são o magnésio, níquel, cobalto, cobre e ferro (DONACHIE, 1988). São classificados como elementos neutros o Zr e o Sn por apresentarem pouca ou nenhuma influência na temperatura β -transus e possuir alta solubilidade em ambas as fases (LEYENS; PETERS, 2003).

Figura 1- Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio.

Fonte: LEYENS; PETERS, 2003.

2.2 Ligas de titânio

A ligas de titânio podem ser classificadas de maneira ampla com referência as linhas da transformação martensítica inicial (Mi) e final (Mf), que são geralmente muito próximas ou coincidentes. De acordo com o diagrama de fases para as ligas de titânio, representado pela Figura 2, podemos dividir as ligas de titânio em cinco classes: ligas α , ligas near- α , ligas $\alpha+\beta$, ligas near- β e ligas β , que variam de acordo com a retenção da fase β à temperatura ambiente (BALAZIC et al., 2007; LEYENS, PETERS, 2003).

Figura 2- Seção esquemática para ligas de titânio contendo estabilizadores α e β

Fonte: BALAZIC et al., 2007.

As ligas α geralmente são utilizadas em projetos em que se necessita alta resistência à corrosão. Apresentam grande resistência em aplicações de altas temperaturas, soldabilidade e tenacidade. Por não apresentarem comportamento dúctil/ frágil essas ligas são apropriadas para aplicações em baixas temperaturas (BALAZIC et al., 2007; LEYENS; PETERS, 2003). Estão nesta categoria o titânio puro e ligas com estabilizadores alfa (LEYENS; PETERS, 2003). A partir da fase α três tipos de microestrutura podem ser obtidos: grãos equiaxiais formados a partir do resfriamento no campo α , transformação em martensita hexagonal formada ao se resfriar rapidamente o material a partir do campo β e através da formação de grãos muito grandes de α (COLLINGS, 1984; PEREZ, 2004).

As ligas near- α apresentam pequenas quantidades de elementos estabilizadores β . Quando resfriadas a partir do campo β , apresentam uma pequena quantidade de fase β metaestável nos contornos de grão da fase α . Suas propriedades mecânicas são ligeiramente superiores às ligas α , apresentam razoável facilidade de forjamento, excelente resistência a fluência e a soldabilidade. As principais aplicações estão na produção de componentes para motores aeronáuticos e automotivos, por serem indicadas para trabalho em temperaturas acima de 600°C (FLOWER, 1990; LEYENS; PETERS, 2003; OLIVEIRA, 2004; PEREZ, 2004).

As ligas $\alpha+\beta$ são formadas a partir da presença moderada de estabilizadores alfa e beta que fazem com que ambas as fases coexistam a temperatura ambiente. Apresentam boa usinabilidade, conformabilidade, razoável soldabilidade e ótima relação resistência/peso. Em faixas de temperatura superiores a ambiente apresentam moderada resistência mecânica (WEISS, 1996; OLIVEIRA, 2004; BALAZIC et al., 2007).

As ligas near- β possuem uma quantidade suficiente de estabilizadores β que fazem com que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente. Apresentam os maiores níveis de resistência mecânica quando comparado as demais ligas, boa conformabilidade, baixa soldabilidade e frágeis quando utilizadas em baixas temperaturas (WEISS, 1996; OLIVEIRA, 2004).

As ligas β apresentam grandes quantidades de estabilizadores β que diminuem a temperatura β -transus, fazendo com que apenas esta fase esteja em equilíbrio a temperatura ambiente. Elas possuem boa resistência à corrosão, algumas são utilizadas em aplicações biomédicas devido ao baixo módulo de elasticidade, não sendo indicadas para aplicações em baixas temperaturas por apresentarem o comportamento dúctil-frágil. (WEISS, 1996; OLIVEIRA, 2004; BALAZIC et al., 2007).

2.2.1 Efeitos sobre o comportamento mecânico

O comportamento mecânico das ligas de titânio sofre a influencia direta da adição de elementos de liga, os quais podem induzir a formação de uma segunda fase ou propiciar o endurecimento por solução sólida. Dependendo do teor de impureza nos interstícios, a ductilidade do titânio puro pode variar de 20 a 40% no alongamento e de 45 a 65% de redução de área (BAUER et al., 2002; ZHECHEVA et al., 2005).

Os elementos intersticiais como o oxigênio, o ferro, o nitrogênio e o carbono podem elevar a resistência do titânio e ao mesmo tempo fragiliza-lo (ZHECHEVA et al., 2005). O ganho de resistência ocorre porque, estes elementos passam a preencher os espaços vazios ou interstícios, gerando campos de deformações que interagem com discordâncias restringindo a movimentação das mesmas, diminuindo o eventual deslizamento de planos

quando sujeito a forças externas aumentando dessa forma, a resistência a deformação plástica (CALLISTER, 2008).

A fase β , quando comparada a fase α , apresenta maior ductilidade devido à presença de 48 sistemas preferências de escorregamento, pertencentes a estrutura cúbica de corpo centrado. A fase α , é caracterizada como hexagonal compacta e apresenta 3 sistemas preferenciais e secundários de escorregamento (DIETER, 1981).

Os metais de estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta apresentam como plano mais compacto o plano basal (0001) e as direções mais compactas os três eixos diagonais $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A relação ideal de c/a em um cristal hexagonal é igual a 1,633. No titânio puro a relação c/a diminui para 1,587, podendo facilitar o escorregamento de outros sistemas de deslizamento (DIETER, 1981; MEYERS; CHAWLA, 1982). O escorregamento na fase α pode acontecer nos planos basal (0001), piramidal $\{10\bar{1}1\}$ e prismático $\{10\bar{1}0\}$, combinados com as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A deformação e consequente ductilidade da fase α são resultantes das deformações adicionais de sistemas de escorregamento secundários (normalmente em altas temperaturas) e da formação de maclas mecânicas (em baixas temperaturas) (LEYENS; PETERS, 2003). A combinação das fases α e β proporciona um grande número de mecanismos de deformação, responsáveis pelo comportamento mecânico das ligas $\alpha + \beta$ (DIETER, 1981).

2.3 Tratamentos superficiais

As técnicas de tratamentos superficiais vêm sendo amplamente desenvolvidas, devido à enorme gama de operações em ambientes extremamente corrosivos e/ou oxidantes. Algumas variáveis como a microestrutura, o regime de carregamento, agressividade do meio e a temperatura devem ser observadas com o objetivo de minimizar o risco de falha prematura, que normalmente se inicia com a ruptura da camada passiva expondo o material ao meio (EVANS; WILSHIRE, 1985).

As técnicas superficiais de proteção do titânio e suas ligas podem ser divididas em três grupos: tratamento térmico, tratamentos termoquímicos e revestimentos (ZHECHEVA et al., 2005).

Por ser extremamente reativo, o titânio e suas ligas apresentam uma boa resposta quando submetidos a tratamentos termoquímicos, melhorando consideravelmente a resistência ao desgaste e à corrosão, devido à formação de compostos na superfície do material, diminuindo o coeficiente de fricção e aumentando a resistência ao desgaste (FOUQUET et al., 2004).

Atualmente, várias técnicas são utilizadas para o tratamento de nitretação de forma promissora, entre elas a nitretação a gás. Os tratamentos de nitretação promovem a difusão do nitrogênio, através da formação de compostos duros e estáveis a elevadas temperaturas que contribuem para o aumento da resistência ao desgaste e da dureza na superfície (LI et al., 2014; KIM; PARK; WEY, 2003). A formação e o crescimento das camadas durante a nitretação do titânio podem ser observados de acordo com a Figura 3 (ZHECHEVA et al., 2005).

Figura 3- Representação esquemática da cinética de formação e crescimento das camadas superficiais durante a nitretação do titânio.

Fonte: ZHECHEVA et al., 2005.

Este modelo é aplicável para temperaturas de nitretação abaixo da zona β transus. Em alta temperatura, se o titânio estiver em uma atmosfera contendo nitrogênio reativo, uma transferência de massa pode acontecer do meio ao metal sólido. Uma solução intersticial, de estrutura cristalina hexagonal compacta de nitrogênio na fase α -Ti é difundida no titânio através do nitrogênio absorvido na superfície, sendo formada uma camada chamada de zona de difusão (α (N)), tendo continuidade enquanto a matriz α -Ti puder dissolver nitrogênio na interface de nitrogênio/sólido (onde é maior a concentração de nitrogênio). Quando a concentração de nitrogênio na interface gás / metal torna-se maior que a capacidade da fase α retê-lo em solução intersticial, ocorre então a formação de uma nova fase, Ti_2N , de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. Obtém-se um aumento da concentração do nitrogênio na superfície da amostra, fazendo como que a camada nitretada seja composta Ti_2N no topo e uma zona difusional abaixo da superfície. A formação da fase TiN de estrutura cúbica de face centrada, segue a mesma regra quando na interface a concentração de nitrogênio é maior que a aceitável em Ti_2N . A saturação e posterior crescimento da camada nitretada em temperaturas moderadas, ocorre a medida em que a camada TiN se forma, agindo como uma barreira para a difusão do nitrogênio responsável pela saturação e posterior crescimento da camada (FOUQUET, et al., 2004). A subcamada contendo apenas os nitretos (Ti_2N e TiN) forma a camada composta, enquanto que α (N) está na zona de difusão (OLIVEIRA, 2010; ZHECHEVA et al., 2005).

Experimentos a partir do tratamento de nitretação a gás foram realizados por (LI, et al., 2014) e os valores obtidos nas diversas condições podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3- Características das amostras nitretada de Ti-CP.

	Não tratada	A	B	C	D
Temperatura de Nitretação/°C	700	850	850	850	1000
Tempo de nitretação/h	16	4	8	16	16
Espessura da camada/μm	$2,4 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,5$
Espessura da zona de difusão/μm	$40,8 \pm 3,5$	$45,8 \pm 5,4$	$60,3 \pm 9,2$	$95,2 \pm 15,5$	$120,5 \pm 20,3$
Dureza superficial/HV (50g)	$1023,5 \pm 45,4$	$977,4 \pm 36,8$	$1083,7 \pm 46,4$	$1158,6 \pm 52,6$	$1225,3 \pm 59,7$

Fonte: LI et al., 2014.

Com base na Tabela 3, nota-se que a espessura da camada nitretada depende do tempo e da temperatura de nitretação. Observa-se um aumento de aproximadamente 3,6 vezes para um mesmo período de tempo (16 h) em amostras tratadas a 700 e 1000°C. No entanto, valores próximos de camada de $2,4 \pm 0,3$ e $2,5 \pm 0,3$ μm foram obtidos a 700 e 850°C para os tempos de 16 e 4 h, respectivamente. Os valores obtidos para a zona de difusão, em geral, bastante efetiva na redução da taxa de oxidação, variaram em função do aumento da temperatura em uma faixa de $40,8 \pm 3,5$ a $120,50 \pm 20,3$ μm . Os valores de dureza em torno de $977,4 \pm 36,8$ a $1225,3 \pm 59,7$ HV demonstraram que são dependentes do tipo e constituição da camada formada, da uniformidade e se estão isentas de trincas e imperfeições em função do tempo de nitretação. Desta forma, as análises demonstraram a necessidade de uma definição adequada para execução do tratamento em função da aplicação do material sob condições de fluência.

2.4 Mecanismos de deformação por fluência e a curva normal

Os principais mecanismos de deformação por fluência estão associados à difusão, fluxo de discordâncias e ao movimento relativo de grãos.

2.4.1 Fluência por difusão

Este mecanismo está associado ao fluxo atômico movimento sem envolver diretamente o movimento de discordâncias. Dependendo das condições de tensão e temperatura, o fluxo pode ocorrer principalmente através da rede ou dos contornos de grão. Neste contexto, no mecanismo proposto por Nabarro (1948) e Herring (1950), o fluxo ocorre através do volume da rede cristalina. No mecanismo proposto por Coble (1963), a deformação resultante está vinculada preferencialmente à difusão ao longo dos contornos de grão. Neste caso, Nabarro-Herring predomina em condições de temperaturas elevadas (T

$>0,7T_f$) em metais com granulação grosseira e Coble predomina preferencialmente em temperaturas mais baixas ($0,4T_f < T < 0,7T_f$) em materiais de estrutura granular fina.

2.4.2 Fluência por atividade de discordâncias

Em um intervalo de temperaturas de $0,25 < T/T_f < 0,5$, mecanismos específicos de deformação como a difusão ao longo de discordâncias controlam a taxa de deformação, sugerindo que mecanismos típicos de temperaturas elevadas como a escalagem pode controlar a fluência em temperaturas intermediárias pelo processo de difusão de lacunas. Neste caso, discordâncias ancoradas ou outras barreiras cristalinas bloqueando a atividade de outras discordâncias nos seus planos de escorregamento conduzem à formação de empilhamentos, de tal forma que a ascensão da primeira discordância bloqueada permite a continuidade da deformação e controla a taxa de fluência (LANGDON, 1985). Além da continuidade da deformação, quando este mecanismo em conjunto com deslizamento com desvio de componentes em hélice, contribuem para conduzir aos processos de endurecimento e recuperação dinâmica.

2.4.3 Fluência por movimento relativo de grãos

Neste mecanismo, o processo de deformação ocorre com o movimento relativo entre grãos de um metal policristalino através da ação de componentes cisalhantes de tensão, tornando-se mais efetivo com o aumento da temperatura e redução da taxa de deformação. O deslizamento de contornos é considerado como resultado da ação combinada do movimento de discordâncias e mecanismos de fluência por difusão. Assim, ambos os processos de deslizamento intergranular e componentes de deformação resultantes de atividades no interior dos grãos são importantes para um processo de acomodação da

microestrutura e desempenha um papel fundamental sobre os modos fratura em temperaturas elevadas (HIRTH, 1972).

2.4.4 Os estágios primário, secundário e terciário

A Figura 4 corresponde à configuração da curva normal de fluência e as regiões primária, secundária e terciária com os principais parâmetros identificados pela deformação instantânea (ϵ_0), taxa estacionária ou estacionária ($\dot{\epsilon}_s$), a deformação final correspondente à fratura (ϵ_f) e o tempo de fratura (t_f).

Figura 4- Curva normal de Fluência

Fonte: BARBOZA, 2001.Ra

Após a aplicação da carga a uma dada temperatura, o material apresenta uma deformação instantânea, dando origem ao estágio primário ou transiente, no qual a taxa de

fluência decresce com o tempo devido ao fenômeno do encruamento. A deformação durante este estágio envolve a produção, movimentação, multiplicação, interação entre discordâncias e barreiras cristalinas (ARGON; BHATTACHARYA, 1987).

Posteriormente, observa-se o estado estacionário em que a taxa de deformação permanece constante, resultante do equilíbrio entre a taxa de encruamento e recuperação. Nesta fase, as análises em fluência referem-se aos produtos oriundos dos mecanismos de recuperação associados à formação de células e, principalmente, pela formação de subgrãos. A redução da energia armazenada ocorre pela eliminação e reestruturação de defeitos na microestrutura com a contribuição dos mecanismos de escalagem efetuados por discordâncias em cunha e deslizamentos com desvio por componentes em hélice. Sob esse aspecto, observou-se ao longo dos anos, um forte estímulo ao desenvolvimento de equações empíricas que pudessem descrever os efeitos da temperatura e tensão sobre a taxa de deformação referente ao estágio secundário. Dentre as várias relações propostas na literatura, a de maior aplicabilidade prática, relaciona a dependência da taxa de fluência estacionária com a tensão (σ) e temperatura (T) pela relação (1) onde o coeficiente B e o expoente de tensão n dependem da temperatura, composição, microestrutura e da tensão. Estes parâmetros são determinados por meio de um conjunto de curvas à carga ou tensão e temperaturas constantes, com o expoente de tensão representando o gradiente da relação $\ln \dot{\epsilon}_s$ vs $\ln \sigma$. Como a deformação por fluência ocorre por processos termicamente ativados, Q_c corresponde à energia de ativação, cujos valores podem ser obtidos graficamente através de um conjunto de ensaios à tensão ou carga constantes pela relação $\ln \dot{\epsilon}_s$ vs $(1/RT)$, sendo R a constante universal dos gases (EVANS, WILSHIRE, 1985).

$$\dot{\epsilon}_s = B \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (1)$$

Evans e Wilshire (1985) atribuem para os metais puros, os valores entre 4 e 6 para o expoente de tensão. Em temperaturas acima de $0,7 T_f$, onde T_f é a temperatura de fusão, em níveis intermediários de tensão, a escalagem ocorre por difusão de vacâncias através da rede, com valores de $Q_c \cong Q_{sd}$, sendo Q_{sd} a energia para autodifusão. No entanto, valores de $Q_c \cong 0,5Q_{sd}$ com o expoente n entre 4 e 6 em níveis intermediários de tensão, o mecanismo de

difusão passa a ocorrer ao longo de discordâncias. Para baixos níveis de tensão e temperaturas acima de $0,7 T_f$ ou na faixa de $0,4$ a $0,7 T_f$, os valores de n são próximos de 1 e correspondem aos processos difusionais de Nabarro- Herring com $Q_c = Q_{sd}$ e Coble com $Q_c = 0,5 Q_{sd}$, respectivamente.

Para o titânio puro, os expoentes de tensão na faixa de entre 4,1 e 4,3 obtidos por Ranganath e Mishra (1996) são consistentes com os valores reportados por Malakondaiah e Rao (1981) para temperaturas de 550 a 650°C. Os valores para a energia de ativação para autodifusão do titânio puro mostram uma grande variação e foram reportados na faixa de 123 a 242 kJ/mol. No entanto, Koppers et al. (1997) mostraram que o teor e a natureza das impurezas exercem vários efeitos sobre a autodifusão no titânio, indicando que valores de 303 e 329 kJ/mol foram encontrados para autodifusão neste material.

Alguns trabalhos reportaram a necessidade de melhorar o desempenho do titânio puro em temperaturas elevadas sob condições de fluência em função da demanda de ligas leves de alto desempenho em muitos setores industriais. Tais propostas vêm de encontro aos objetivos desta dissertação. Neste caso, destacam-se os estudos de Ranganath e Mishra (1996) e Tjong e Mai (2008) envolvendo a produção de compósitos à base de matriz metálica, onde a matriz pode ser constituída por titânio puro ou ligas à base de titânio, a exemplo da liga Ti-6Al-4V. Os estudos com o titânio puro envolveram o reforço da matriz por partículas ou *whiskers* à base de Ti_2C e TiB ou pela combinação de diferentes teores de (TiB- Ti_2C). As análises em fluência em temperaturas na faixa de 550 a 650°C revelaram expoentes de tensão variando de 5,4 a 6,2 sendo, portanto, que os mecanismos de deformação predominantes nestes compósitos foram associados à escalagem de discordâncias.

O estágio terciário se desenvolve com o aumento da velocidade de fluência conduzindo o material a um processo de fratura. Os eventuais mecanismos que possam conduzir a um processo de fratura estão correlacionados à aceleração da taxa de fluência a partir do início do estágio terciário. Mecanismos de dano responsáveis por esse comportamento são constituídos pela ação gradativa de ambientes inadequados e por modificações microestruturais condicionados aos efeitos das condições de trabalho, como a temperatura e a tensão aplicada. Este estágio pode ser caracterizado como o produto do acoplamento entre as taxas de fluência e de dano resultantes de mecanismos que promovam o aumento da tensão em testes realizados a carga constante. Este aumento é decorrente da redução da área efetiva do material pela ação conjunta ou independente de fatores como a

agressividade do meio, o fenômeno da estrição e o desenvolvimento de microcavidades. As atividades relacionadas a instabilidades metalúrgicas na composição de dano por fluência concentram-se em processos relacionados ao crescimento de grão, recristalização dinâmica, dissolução ou coalescimento de precipitados e alterações em subestruturas de baixa energia (EVANS, WILSHIRE, 1985).

As investigações efetuadas por Yoo e Trinkaus (1983) apontaram os possíveis mecanismos responsáveis por fraturas em condições de temperatura. Estes mecanismos envolvem a nucleação de cavidades ao longo de contornos de grão, partículas de segunda fase, contornos de maclas, os quais contribuem para a nucleação de trincas. A origem dos mecanismos de fratura transgranular conduz à formação e coalescência de estruturas alveolares em regiões de intensa deformação localizada resultante da atividade dos sistemas de deslizamento. Em geral, os pontos considerados favoráveis incluem inclusões, partículas de segunda fase e a formação de empilhamentos de discordâncias. Os danos induzidos por cisalhamento e/ou descolamento de partículas, em geral, apresentam forte dependência com a temperatura de trabalho e a carga aplicada. Este fato tem influência direta no tempo de vida. Desta forma, um dos parâmetros representativos do terceiro estágio, o tempo t_f , pode ser representado por uma lei de potência pela relação (2) para uma dada temperatura. Os parâmetros A e p são dependentes da temperatura e da microestrutura e a expressão resultante entre o tempo de vida e a tensão aplicada pode ser usada para extrapolação de dados a uma dada temperatura (EVANS, WILSHIRE, 1985).

$$t_f = A\sigma^p \quad (2)$$

Entretanto, o reflexo dos diferentes modos de fratura em materiais sujeitos à fluência pode ser associado à relação (3), originalmente proposta por Monkman e Grant (1956) onde k e C_{MG} são constantes dependentes das características do material, da tensão aplicada e da temperatura:

$$t_f (\dot{\epsilon}_s)^k = C_{MG} \quad (3)$$

Os valores do parâmetro k indicam que a relação entre a taxa estacionária e o tempo de fratura constitui-se em um importante guia para a identificação dos mecanismos de fratura, originando uma conexão aproximada entre o processo de deformação e os processos pelos quais ocorrem a formação de trincas, microcavidades e a ruptura final.

2.5 A fluência em ligas de titânio e o efeito de tratamentos superficiais

Apesar da eficiência dos tratamentos térmicos na condução de microestruturas mais resistentes aos processos de degradação, a elevada reatividade das ligas à base de titânio e a baixa resistência aos processos de erosão e desgaste em temperaturas elevadas, fazem com que esta classe de materiais seja inadequada para diversas aplicações em engenharia em diferentes meios e condições de temperatura (MEETHAM, 1988; MARRIOTT, 1990). Desta forma, com o objetivo de melhorar as condições tribológicas das ligas de titânio, as técnicas de endurecimento e revestimento superficiais por plasma tem-se destacado em muitos trabalhos científicos voltados para produção de componentes para alta temperatura, indústria automobilística e para aplicações na área de biomateriais. Neste caso, a nitretação, carbonitretação e a carbonetação além da combinação com a técnica de deposição de revestimentos por PVD assistida por plasma, tem apresentado excelentes resultados quando comparados aos conhecidos métodos convencionais na solução de problemas tribológicos (MOLINARI et al., 1997; FOUQUET et al., 2004).

A técnica vem sendo explorada para obtenção de melhor desempenho de diferentes materiais sujeitos à fadiga de alto ciclo (KIM; PARK; WEY, 2003), fadiga por *fretting* (VADIRAJ; KAMARAJ, 2007), fadiga térmica (PELLIZZARI; MOLINARI; STRAFFELINI, 2001), fluência (PARK et al., 2006) e aos processos de oxidação, corrosão à quente, erosão e a fragilização por hidrogênio (PÉREZ, 2005; YILBAS et al., 1998).

Os estudos de Pitt e Ramulu (2004) demonstraram que o fenômeno da oxidação em ligas de titânio é fortemente dependente da composição química, das fases presentes, da estrutura granular, da temperatura e do tempo de exposição. Apesar da complexidade do fenômeno, as análises de Pérez (2005) estabeleceram que, a resistência à oxidação foi afetada

pelo tratamento prévio de nitretação. Em testes realizados com a liga nitretada na faixa de 700 a 800°C, acima da faixa de temperatura real de trabalho prevista para a liga Ti-6Al-4V, a camada superficial reduziu a taxa de absorção de oxigênio e contribuiu para a redução do processo de oxidação. De forma similar, Yilbas et al. (1998) também demonstraram que a proteção superficial adotada à base de TiN reduz os processos de oxidação e a fragilização pelo hidrogênio em ligas de titânio. Quanto ao processo de erosão, as análises de Zhou e Bahadur (1995) esclarecem que a taxa de erosão aumenta com a temperatura de trabalho sendo diretamente afetada por mudanças nas propriedades físicas e químicas de uma liga com a temperatura.

Pellizzari, Molinari e Straffellini (2001) avaliaram o comportamento do aço SAE 7140, submetido à fadiga térmica, nitretado e carbonitretado por técnicas convencionais e a plasma. Segundo os autores, as camadas obtidas por plasma apresentaram menor densidade de trincas após oscilações térmicas que atingiram a temperatura máxima de 600°C.

Em um importante trabalho de pesquisa, Park et al. (2006) propuseram um novo tratamento dúplex, combinando a carbonetação a plasma e revestimento à base de CrN na liga Ti-6Al-4V. As investigações realizadas pelos autores conduziram a um aumento de 25 vezes no tempo de fratura da liga tratada, quando comparado aos valores obtidos para a liga não tratada na faixa de 510 a 550°C submetidas a testes de fluência.

Os estudos realizados em fluência pelo coordenador e orientador desta respectiva dissertação, propiciaram a nucleação de um Grupo de Trabalho para estudos de fluência, o qual tem publicado resultados para a liga Ti-6Al-4V em congressos e periódicos internacionais importantes, como destacado na introdução deste trabalho.

Investigações recentemente elaboradas por este proponente (BARBOZA et al., 2006) demonstram a clara necessidade de novas investigações envolvendo a mesma configuração de Widmanstätten para a liga Ti-6Al-4V. Neste estudo, resumidamente compilado na Figura 5, mostra a maior resistência da liga a 600°C quando comparado aos resultados obtidos por Tsang, Chao e Ma (1997) e Ma, Mishra e Tjong (2002) para os compósitos à base de matriz metálica, 15%TiB_w/Ti e 15%TiCp/Ti-6Al-4V, respectivamente, a 550°C. Os valores do expoente de tensão de 4,0 para TiB_w/Ti e 4,3 para TiCp/Ti-6Al-4V revelaram que, apesar dos reforços utilizados em cada uma das matrizes, o mecanismo predominante de deformação foi associado ao movimento não conservativo de discordâncias.

Figura 5- Comportamento da taxa estacionária com a tensão para a liga Ti-6Al-4V, 15%TiB_w/ Ti e 15%TiC_p/ Ti-6Al-4V.

Fonte: BARBOZA et al., 2006.

Entretanto, outros resultados elaborados por este grupo, tem mostrado que a técnica de recobrimento superficial por aspersão térmica com deposição de uma camada de CoNiCrAlY+ZrO₂ sobre a liga Ti-6Al-4V recozida, conduziu a bons resultados para testes de curta duração ao ar, quando comparados às amostras da mesma liga sem recobrimento a 600°C e 319 MPa (REIS et al., 2008), como mostra a Figura 6.

Os efeitos ambientais também foram objetos de discussão, quando a mesma liga ($\alpha+\beta$) recozida, foi avaliada sob condições de carga constante em atmosfera de nitrogênio (REIS et al., 2005). Resultados importantes, como mostra a Figura 7, demonstraram a eficiência do meio na redução da taxa de fluência estacionária e no aumento da vida da liga em questão. A formação de nitretos na superfície devido à difusão de nitrogênio durante os testes de fluência contribuiu para o melhor desempenho da liga Ti -6Al-4V.

Figura 6- Curvas para a liga Ti-6Al-4V testadas a 319 MPa na condição recozida e recoberta por aspensão térmica.

Fonte: REIS et al., 2008.

Figura 7- Curvas típicas de fluência para a liga Ti-6Al-4V testada ao ar e em atmosfera de nitrogênio a 600°C e 319 MPa.

Fonte: REIS et al., 2005.

Os primeiros resultados correlacionando fluência e a liga Ti-6Al-4V submetida a tratamentos termoquímicos por plasma foram elaborados por Oliveira et al. (2012). A Figura 8 apresenta duas curvas representativas referentes a este projeto para a liga Ti-6Al-4V na condição como recebida (CR) e nitretada.

Figura 8- Curvas de fluência para o material CR e nitretado a 222 MPa e 600°C.

Fonte: OLIVEIRA et al., 2012.

Neste estudo a 600°C, observou-se um aumento de 3 a 5 vezes na vida para a faixa de tensões de 222 a 300 MPa para a liga nitretada. Este comportamento, observado pelos valores do tempo de fratura e da taxa estacionária, resultaram da formação de camadas duras à base de TiN e Ti₂N, do endurecimento por solução sólida devido a difusão do elemento nitrogênio e pela redução nos valores de rugosidade superficial induzidos pelo tratamento superficial da liga nitretada.

Recentemente, outras investigações realizadas por Oliveira et al. (2016) demonstraram os efeitos da deposição de filmes finos à base de TiN e TiAlN/TiAlCrN no comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V. Os testes foram realizados a 600°C de faixa de 190 a 300 MPa. A Figura 9 mostra um conjunto de curvas obtidas a 300 MPa para o material sem proteção superficial e revestidas por TiN e TiAlN/TiAlCrN. Nestas investigações, os revestimentos e a nitretação reduziram a taxa de oxidação e colaboraram para reduzir a taxa estacionária e aumentar o tempo de fratura. O expoente de tensão de 4,82 foi obtido para a liga sem revestimento. A liga Ti-6Al-4V revestida por TiN e TiAlN/TiAlCrN apresentaram valores de n variando de 3,58 a 5,3 e 4,69 a 6,86, respectivamente, relacionando o mecanismo dominante ao movimento não conservativo de discordâncias. No entanto, nesta condição específica de 300 MPa, observa-se que a liga

nitretada foi mais eficiente, revelando um aumento de 1,5 a 2,3 vezes no tempo de vida quando comparado aos materiais revestidos.

Figura 9- Efeito dos revestimentos á base de TiN e TiAlN/TiAlCrN no comportamento em fluência da liga Ti-6Al-4V.

Fonte: OLIVEIRA et al., 2016.

O conjunto de resultados apresentados e o fato de que, não há na literatura estudos envolvendo o efeito da nitretação em titânio puro sob condições de fluência, motivaram novos estudos com a utilização de tratamentos termoquímicos no titânio grau 2. Os resultados e discussões serão apresentados nos próximos itens dessa dissertação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Titânio grau 2

Para a realização deste trabalho foi utilizado titânio Grau 2 adquirido junto a Realum Indústria e Comércio de Metais Puros e Ligas Ltda. na forma de barras cilíndricas com 12 mm de diâmetro e 1,0 m de comprimento. A Tabela 4 apresenta a composição química (% peso) fornecida pelo Certificado de Qualidade.

Tabela 4- Composição química do titânio puro Grau 2 utilizado neste estudo.

Elemento químico	% peso
Fe	0,05
C	0,03
O	0,22
N	0,03
H	0,001
Ti	Balanço

Fonte: Arquivo pessoal.

3.2 Caracterização metalográfica

As amostras utilizadas na caracterização metalográfica, foram retiradas da seção transversal do material nas condições de como recebido e nitretado seguindo os padrões convencionais de preparação. As etapas de preparação envolveram o seccionamento, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.

O seccionamento das amostras, foram realizados por meio de uma cortadeira metalográfica Buehler Isomet 1000 Precision Saw utilizando um disco de 4" de carbeto de silício. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um embutimento à quente com baquelite, em uma embutidora modelo Pré.40 Mi da Arotec Indústria e Comércio Ltda.

Para o lixamento das amostras foram realizados em uma lixadeira semiautomática da Arotec Indústria e Comércio Ltda., modelo Aropol dupla 2V. As amostras foram preparadas em lixas d'água à base de SiC com granulometria de 180, 240 320,400, 600, 1000,1200, 1500, 2000 e 2400 mesh. A cada troca de lixa, as amostras eram rotacionadas em 90° seguindo o padrão usual de preparação.

O polimento das amostras foi realizado em uma politriz semiautomática, modelo Aropol 2V da Arotec Indústria e Comércio Ltda., na rotação de 600 RPM, com pano de feltro marrom da Panambra. O agente polidor utilizado foi a Sílica Coloidal de 0,05 μm da marca Allied, seguido de polimento químico realizado a base de ácido oxálico e alumina na proporção de 1:5. A técnica utilizada durante o polimento consistia em girar a amostra contra a rotação da politriz para que se fossem retirados os riscos mais grosseiros decorrente do lixamento. Para a finalização do polimento as amostras foram mantidas fixas em um determinado ponto com objetivo de evitar possíveis riscos ocasionados pelo agente polidor.

Foi utilizado um ataque Kroll modificado (1% HF, 4% de Nital a 5% e água) e, posteriormente, lavadas em água corrente e secas em jatos de ar quente.

3.3 Tratamento termoquímico

Para a realização dos tratamentos superficiais, todos os corpos de prova foram devidamente lavados em água corrente e sabão neutro para a retirada de possíveis resquícios de óleos ou graxas oriundos do processo de fabricação, seguido de lavagem por ultrassom em álcool isopropílico. Para o tratamento termoquímico de nitretação, as amostras foram inicialmente encapsuladas em tubos de quartzo de 12 mm em uma atmosfera rica em nitrogênio. Para a realização do tratamento, utilizou-se um forno mufla da marca Fornitec

Indústria Comércio Ltda. com temperatura máxima de 1200°C, instalado na EEL-USP. A Figura 10 apresenta as amostras na condição como recebida (CR) e nitretada.

Figura 10- Corpos de prova nas condições de a) como recebida e b) nitretado.

Fonte: Arquivo pessoal.

3.4 Aquisição de imagens

As imagens apresentadas neste trabalho foram obtidas de duas formas: via microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das imagens de caracterização microestrutural, obtidas via microscopia óptica foi utilizado um microscópio da marca Olympus modelo BX51M instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP, por meio de uma câmera da marca evolution LC color, com o software Analysis. As ampliações utilizadas neste equipamento foram de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes, de forma aleatória em diversos pontos da sua superfície a fim de verificar a microestrutura do metal em toda a sua extensão. O *software Image J* foi utilizado para auxiliar na estimativa do tamanho médio de grão em ambos os materiais, como recebido e nitretado. As imagens da superfície de fatura e da camada formada após o

tratamento termoquímico de nitretação foram obtidas via MEV, em ampliações que variaram de 50 a 3000 vezes, em um equipamento da marca Jeol modelo JFM6360 que se encontra instalado na EEL - USP.

3.5 Medidas de dureza

As medidas de microdureza foram realizadas ao longo da seção transversal das amostras como recebida e nitretada utilizando uma carga de 1kgf, durante 30s, em um microdurômetro da marca Mitutoyo modelo MHV 2000 instalado no laboratório de metalografia da Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba, com base na norma ASTM E384-16, “Standard for test method for microhardnes”. O ensaio de nanodureza foi realizado no Instituto de Estudos Avançados localizado no Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA).

3.6 Caracterização por difratometria de raios X

A caracterização das amostras como recebida e nitretada foram realizadas pela técnica de difratometria de raios X para determinação das fases presentes e dos compostos formados na superfície do material após a realização do tratamento termoquímico. Os parâmetros utilizados foram: radiação de Mo-K α , ângulo inicial de 10° e final de 70°, ângulo de passo de 0,05° e tempo de 20s em cada passo. O difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6000 encontra-se instalado na Escola de Engenharia de Lorena- USP. Os compostos foram identificados a partir de dados contidos no registro Villars-Calvert (1991) e as fases presentes nas amostras determinadas com o auxílio do programa PowderCell for Windows.

3.7 Análise de rugosidade

O perfilômetro ótico do tipo Wyko NT 1100, versão 2.303, foi utilizado para determinar o parâmetro de rugosidade média R_a das amostras na condição como recebida e nitretada. 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 este, que permite a análise de amostras mais rugosas. A área de medição foi de $229 \times 301 \text{ nm}^2$ e a ampliação foi de 20,5X. A rugosidade média R_a calculada neste trabalho é a média das rugosidades calculadas para cada ponto da superfície das diferentes amostras em 3 regiões distintas, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11-Representação das regiões utilizadas para obtenção dos valores de rugosidade.

Fonte: Arquivo pessoal.

3.8 Ensaios de tração a quente

Os ensaios de tração a quente foram realizados em um equipamento Instron pertencente ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), com base na norma ASTM E21-2005, “Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials”.

3.9 Ensaios de fluência

Os ensaios de fluência foram conduzidos a 500°C para as tensões de 55,5, 75, 83, 100 e 120 MPa para o titânio na condição como recebida e nitretado. Os testes de fluência foram feitos no equipamento Instron Model M3 Creep and Stress Rupture Tester com capacidade de 30 kN com base na norma ASTM E139-2003, “Standard practice for conducting creep, creep-rupture, and stress-rupture tests of metallic materials”. Os corpos de prova foram confeccionados na EEL-USP conforme representado na Figura 12.

Figura 12- Representação do corpo de prova utilizado nos testes de fluência (dimensão em mm).

Fonte: Arquivo pessoal.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização metalográfica

4.1.1 Amostra como recebida (CR)

A Figura 13 ilustra a microestrutura do titânio grau 2 na condição como recebida (CR) com tamanho médio de grão de 12,22 μm . Este valor encontra-se compatível com as análises efetuadas por Macêdo (2011). A microestrutura apresentada neste trabalho é bastante similar à encontrada por Contieri, Zanotello e Caram (2010) e Couto, Vatauvuk; Carrio (2012) para o titânio puro.

Figura 13- Microestrutura do material como recebido observada no MO nas ampliações: a) 500X e b) 1000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Com base na Figura 13, observa-se no material como recebido (CR) nas regiões circuladas, a presença de maclas de deformação oriundas da aplicação de carga mecânica sobre o material durante o processo de laminação a frio. Segundo Zhang et al. (2008), a

deformação a frio (com altas velocidades de deformação) pode gerar em materiais com estrutura do tipo hexagonal compacta, a formação de bandas de cisalhamento e maclas mecânicas. A formação de maclas ocorre como um sistema alternativo de deformação e pode ser favorecida pela restrição da mobilidade de discordâncias, pela taxa de deformação, pela temperatura de trabalho durante a conformação e pela quantidade de sistemas de deslizamento ativos. Quanto aos sistemas, o titânio por apresentar estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, tem como mais denso, o plano basal (0001) e as direções mais compactas os três eixos diagonais $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. No caso do titânio puro a relação c/a é menor (1,587) que para um cristal hexagonal ideal (1,633), favorecendo o escorregamento de outros sistemas de deslizamento ativos não tão densos. O escorregamento da fase α pode acontecer na família de planos basal (0001), piramidal $\{10\bar{1}1\}$ e prismático $\{10\bar{1}0\}$ combinados com as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (LEYENS; PETERS, 2003).

4.1.2 Amostra tratada por nitretação

Após a realização do tratamento termoquímico de nitretação, verificou-se a formação de uma fina camada de nitretos na superfície da amostra, seguida de uma zona de difusão em consequência do endurecimento por solução sólida da matriz pelo nitrogênio. A camada nitretada e a zona de difusão podem ser observadas na Figura 14. O valor médio da camada nitretada (região de coloração branca de menor espessura) encontrado foi de aproximadamente 4,50 μm e, a respectiva camada de difusão, em torno 30,50 μm . Resultados experimentais de Li et al. (2014) em amostras tratadas na mesma condição de temperatura (850°C) por 8 horas, demonstraram que a espessura da camada nitretada pode variar de 2,5 a 8,1 μm e a zona de difusão em uma faixa de 30,8 a 95,2 μm .

Os valores de rugosidade, dureza e espessura da camada nitretada são diretamente dependentes da temperatura, do tempo e do método de nitretação. Os estudos realizados por Zhecheva et al. (2005) demonstraram que a nitretação a gás quando comparada as demais técnicas, apresenta a possibilidade de tratamento de peças com diferentes geometrias sem a utilização de equipamentos especiais. No entanto, requer elevadas temperaturas que variam

em uma faixa de 650 a 1000°C e longos períodos de tempo que podem atingir até 100 horas. Neste caso, os resultados experimentais apresentados pelos autores abrangem os valores obtidos no presente trabalho e aqueles propostos por Li et al. (2014) ao reportarem que a espessura de camadas em titânio e suas ligas pode variar entre 1 e 50 μm e a zona de difusão no intervalo de centenas de micrometros (ZHECHEVA et al., 2005).

Figura 14- Microestrutura da amostra tratada por nitretação observada no MO: ampliação 200X

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 15 apresenta a microestrutura após o tratamento de nitretação na região central da amostra.

Figura 15- Tamanho médio de grão na região central da amostra

Fonte: Arquivo pessoal.

Houve crescimento de grão grãos com morfologia equiaxial na região central da amostra além da presença de maclas decorrentes do processo laminação a frio, como destacadas na Figura 13. O tamanho médio de grão dessa região é de aproximadamente 30,25 μm , apresentando um aumento de aproximadamente 2,5 vezes quando comparado ao material na condição CR.

4.2 Difratometria de raios X

4.2.1 Amostra como recebida (CR) e amostra nitretada.

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados obtidos por difratometria de raios X no material como recebido (CR) e nitretado.

Figura 16- Difratoograma de raios X da amostra como recebida.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 17- Difratoograma de raios X da amostra tratada por nitretação.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na condição CR observa-se na superfície da amostra a presença das fases α de estrutura hexagonal compacta em picos de maior intensidade, observados em $2\theta = 18,52^\circ$ e $2\theta = 16,13^\circ$, com níveis de 5789,14 e 2964,14 cps, referentes aos planos (101) e (100). Resíduos da fase β de estrutura cubica de corpo centrado, foi observado em picos de menor intensidade verificados em $2\theta = 44,21^\circ$ e $2\theta = 30,95^\circ$, com níveis de 1392,88 e 557,06 cps, referentes aos planos (222) e (211). De acordo com Gollapudi, Charit e Murty (2008), as ligas de Ti- α ou *near α* , geralmente possuem uma microestrutura de grãos de fase α com a presença de fase β distribuída nos contornos de grão ou em pontos triplos. A presença da fase β nessas ligas pouco influencia o comportamento durante a deformação devido a teores relativamente baixos.

Após a realização do tratamento termoquímico, foram detectados na superfície da amostra a presença das fases TiN de estrutura cubica responsável pela típica coloração amarelada observada na Figura 10 e elevado valor de dureza apresentados na Tabela 6. O pico de maior intensidade corresponde a fase α verificado em $2\theta = 18,27^\circ$, no nível 2336,62 cps, referente ao plano (101), seguido de TiN em $2\theta = 27,25^\circ$, no nível 1525,38 cps, referente ao plano (220), Ti_2N em $2\theta = 27,25^\circ$, no nível 1525,38 cps, referente ao plano (002) e a fase β verificado em $2\theta = 33,50^\circ$, no nível 525,10 cps, referente ao plano (211). A presença da fase Ti_2N com estrutura tetragonal e a presença da fase α estão compatíveis com trabalhos de vários autores como Albayrak et al. (2013), Donachie (1988) e Li et al. (2014).

4.3 Medidas de rugosidade média (Ra)

A caracterização da superfície, particularmente a análise da rugosidade, é de fundamental importância para muitas aplicações envolvendo atrito, lubrificação, desgaste e adesão de filmes finos.

As medidas de rugosidades das amostras nas condições como recebida e nitretada foram realizadas por microscopia de força atômica como descrito no item 3.7, considerando-se a rugosidade média (Ra) como parâmetro de análise. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 5, sendo os mesmos avaliados em uma área de aproximadamente $301,3 \times 229,2 \text{ nm}^2$ em três regiões distintas (central e bordas), conforme ilustrado na Figura 11.

As Figuras 18 e 19 apresentam as análises topográficas das amostras nas condições como recebida e nitretada obtidas por meio de um perfilômetro ótico. As diferentes colorações adotadas nas análises correspondem à intensidade dos picos e vales, sendo os picos representados pela coloração próxima ao vermelho e os vales próximos à coloração azul. A Figura 20 (a) e (b), obtida por microscopia eletrônica de varredura, ilustra a topografia dos corpos de prova nas condições como recebida e nitretada.

Figura 18- Topografia representativa da superfície da mostra como recebida na região central do corpo de prova: a) análise bidimensional e b) tridimensional.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 19- Topografia representativa da superfície da mostra nitretada na região central do corpo de prova: a) análise bidimensional e b) tridimensional.

(a)

(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 20- Análise de topografia via MEV das amostras a) CR e b) nitretada nas ampliações de 200x.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 18 apresenta as análises topográficas bidimensionais (2D) em (a) e tridimensionais (3D) em (b), do material na condição como recebido. Os valores para a rugosidade média em cada região, R_a , correspondem a 329,8 e 328,4 nm nas extremidades direita e esquerda, respectivamente, e 345,1 nm na região central. Estes valores indicam que a amostra na condição como recebida apresenta boa uniformidade da superfície apresentando valor médio de 334,43 nm. Segundo Lira (2015), a qualidade da superfície está relacionada a irregularidades induzidas pelos processos de usinagem dos corpos de prova, pelos processos de produção ou por tratamentos térmicos. Na imagem da Figura 20 (a), observam-se os sulcos com orientação bem definida na superfície, resultantes da ação das ferramentas na usinagem dos corpos para os testes mecânicos.

Para o material nitretado (Figura 19), os valores médios (R_a) obtidos pelo perfilômetro ótico foram 530,28 e 530,56 nm nas extremidades direita e esquerda, respectivamente, e 545,34 nm na região central, resultando no valor médio de 536,72 nm. A Figura 20 (b) ilustra a superfície da amostra na condição nitretada. Nesta imagem os sulcos decorrentes do processo de usinagem não são evidenciados como destacado nas amostras na condição CR devido a presença da camada nitretada composta por TiN e Ti_2N . Portanto, houve um aumento de 60 % na rugosidade após a nitretação quando comparado à amostra na condição como recebida.

A Tabela 5 apresenta os valores de rugosidade média para as condições avaliadas neste trabalho.

Tabela 5- Medidas de rugosidade média (Ra)

Amostra	Rugosidade média R_a (nm)
Como recebida	$334,43 \pm 31,756$
Camada nitretada	$536,72 \pm 22,027$

Fonte: Arquivo pessoal.

Albayrak et al. (2013), realizaram tratamentos termoquímicos de nitretação semelhantes aos utilizados neste trabalho, sendo suas amostras submetidas a um fino acabamento superficial. Os valores de rugosidade encontrados para as condições como recebida e nitretada foram, respectivamente, $0,1227 \pm 0,004 \mu\text{m}$ e $0,16970 \pm 0,002 \mu\text{m}$, apresentando um aumento percentual de rugosidade de aproximadamente 38% quando comparada a condição inicial. As amostras foram previamente lixadas em lixas de SiC com granulação que variaram de 400-1200 mesh, polidas e na sequência atacadas quimicamente com o reagente Kroll a temperatura ambiente durante 60s. Antes do tratamento termoquímico de nitretação as amostras utilizadas pelos autores foram previamente pulverizadas por hidrogênio por 15 min a 500 V e pressão de 5×10^2 Pa. Posteriormente, as amostras foram lavadas em água corrente com detergente líquido e lavadas por ultrassom em uma solução de 50% de água e 50% de álcool, para que se fossem retirados possíveis resquícios de graxa ou óleo decorrente do processo de usinagem. O objetivo não é o de comparar os valores obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por Albayrak et al. (2013) e sim, demonstrar que mesmo com um tratamento prévio superficial das amostras, observa-se um aumento significativo no valor de rugosidade.

4.4 Medidas de dureza

Os valores médios de microdureza das amostras de titânio grau 2 nas condições avaliadas podem ser observados na Tabela 6 e no diagrama apresentado na Figura 21.

Tabela 6- Microdureza Vickers das amostras de titânio grau 2.

Condição	Microdureza (HV)
Como recebida	$289,85 \pm 66,64$
Camada nitretada	$1125,14 \pm 82,26$

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 21- Diagrama de dureza para as amostras nas condições CR e nitretada.

Fonte: Arquivo pessoal.

A amostra na condição como recebida apresentou um valor médio de $289,85 \pm 66,64$ HV e está compatível com a média obtida por Li et al. (2014) em análises sobre o efeito da nitretação a gás em titânio puro. O desvio padrão observado ($\pm 66,64$ HV), eventualmente, pode estar associado a regiões macladas observadas na microestrutura apresentada na Figura 13 (DIETER, 1981).

O valor médio de microdureza da camada nitretada, $1125,14 \pm 82,26$ HV, encontrado neste trabalho são compatíveis com os valores encontrados por Li et al. (2014), que obtiveram o valor médio em torno de $1083,7 \pm 46,4$ HV. A amostra na condição nitretada apresenta valor médio de microdureza superior a condição como recebida, devido a difusão do nitrogênio na superfície do material e a formação de fases duras composta pelos nitretos TiN e Ti₂N, conforme observado nas análises de difratometria de raios X com base nos diagramas das Figuras 16 e 17.

Tokaji, Ogawa e Shibata (1994), avaliaram o efeito da nitretação em amostras de titânio comercialmente puro tratadas em temperaturas de 700, 850 e 1000°C. Foram observados em seus experimentos, que a profundidade e a dureza da camada nitretada apresentaram maiores valores com o aumento da temperatura de nitretação. No entanto, foram observados crescimento acentuado do tamanho de grão e o aumento da rugosidade média nas amostras tratadas a 1000°C, contribuindo para a redução da resistência mecânica do material. Neste caso, para as análises da resistência à fadiga, a melhor condição de tratamento definida pelos autores foi de 850°C por um período de 9 h, a qual foi utilizada como base para o desenvolvimento do presente trabalho.

As análises de nanodureza permitiram a elaboração da Tabela 7 e do diagrama apresentado Figura 22.

Tabela 7- Valores obtidos no ensaio de nanodureza.

Distância da borda (μm)	Dureza (HV) (10gf)
0	$1125,14 \pm 82$
9	690 ± 53
17	602 ± 30
25	481 ± 17
35	343 ± 10
40	338 ± 15
80	288 ± 13

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22- Perfil de dureza da amostra como recebida na condição nitretada.

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com a Figura 22 e os dados apresentados na Tabela 7, observa-se a redução dos valores de dureza a partir da superfície em direção à região central da amostra até a uma profundidade de 80 μm . A partir de 40 μm a partir da borda, o valor de dureza encontrado é de 338 ± 15 HV, estando muito próximo do valor médio obtido na amostra na condição como

recebida de $289,85 \pm 66,64$ HV, ou seja, nesta região não existem quantidades significativas de nitrogênio caracterizando, portanto, essa região como substrato. Por outro lado, abaixo da superfície a uma distância de 9 a 40 μm , nota-se um aumento significativo do valor de dureza na faixa 338 ± 15 HV (40 μm) a 690 ± 53 HV (9 μm) devido a formação da zona de difusão. Neste caso, quando a concentração de nitrogênio é maior que a capacidade do substrato (fase alfa) de retê-lo, ocorre a formação de uma nova fase (Ti_2N). Quando a concentração de nitrogênio se torna maior que a aceitável em Ti_2N , ocorre a formação de TiN de elevado valor de dureza como observado na superfície ($1125,14 \pm 82$ HV) (ZHECHEVA et al., 2005). Assim, a região denominada de difusão corresponde a aproximadamente 31 μm . Este valor encontra-se próximo do valor de 30,5 μm estimado pelas análises por MEV e indicado na Figura 14.

4.5 Ensaios de tração a quente

A Tabela 8 e a Figura 23 apresentam os valores e o comportamento relativos ao limite de escoamento do (σ_e), limite de resistência (σ_r), alongamento percentual (A_p) e redução de área (ϕ) para a amostra na condição CR em função da temperatura de 400, 500 e 600°C.

Tabela 8- Resultados dos testes de tração a quente.

Temperatura (°C)	σ_e (MPa)	σ_r (MPa)	A_p (%)	ϕ (%)
400	150	226	25	31
500	125	177	30,5	34
600	39	41	88,5	93

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 23- Comportamento dos limites de escoamento e resistência em função da temperatura para o material na condição CR.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os valores obtidos para os limites de escoamento (σ_e) e resistência (σ_r) encontram-se na faixa de 150 a 39 MPa e 226 a 41 MPa, respectivamente, demonstrando que a temperatura exerce um forte efeito nas propriedades mecânicas do titânio. De 400 a 600°C houve uma redução de 1,2 a 3,8 vezes nos valores do limite de escoamento e de 1,3 a 5,5 vezes para o limite de resistência. No entanto, observa-se um aumento na ductilidade de 3,5 vezes para o alongamento percentual (A_p) e 3,0 vezes na redução em área (ϕ). De uma forma geral, nos metais cristalinos, os principais mecanismos de deformação plástica geralmente ocorrem por deslizamento planar associado ao movimento de discordâncias e pela formação de maclas. Em temperaturas elevadas, as forças de coesão e a tensão de cisalhamento crítica são reduzidas, facilitando a movimentação dos defeitos de linha e contribuindo efetivamente para reduzir os valores de resistência e aumentar a ductilidade (DIETER, 1981).

Os ensaios de tração contribuem na definição das cargas e as respectivas tensões iniciais para os testes de fluência com base nos valores do limite de escoamento (σ_e). Neste trabalho, foram adotadas as tensões na faixa de 55,5 a 120 MPa e a temperatura de 500°C. O desenvolvimento experimental proposto está consistente com o trabalho proposto por Tsang, Chao e Ma (1997) para as análises de compósitos à base de matriz metálica a 550°C.

Neste caso, os ensaios acelerados de fluência, têm como objetivo principal avaliar o efeito da nitretação sob condições mais severas de trabalho.

4.6 Análises do comportamento em fluência

4.6.1 Curvas e parâmetros obtidos nos ensaios de fluência

As Figuras 24 a 28 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 para vários níveis de tensão.

Figura 24- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 55,5 MPa

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 25- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 75 MPa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 26- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 83 MPa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 27- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 100 MPa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 28- Curva deformação x tempo para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C e 120 MPa.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Tabelas 9 e 10 apresentam aos valores correspondentes à deformação instantânea ε_0 , à taxa de fluência estacionária $\dot{\varepsilon}_s$, ao tempo de fratura t_f e à deformação correspondente à fratura ε_f .

Tabela 9- Parâmetros experimentais a 500°C para a condição como recebida (CR).

Parâmetros	Tensão (MPa)				
	55,5	75	83	100	120
ε_0 (mm/mm)	0,00094	0,0012	0,0014	0,0016	0,0019
$\dot{\varepsilon}_s$ (1/s)	$6,98 \times 10^{-7}$	$3,472 \times 10^{-6}$	$6,243 \times 10^{-6}$	$1,665 \times 10^{-5}$	$4,595 \times 10^{-5}$
t_f (10^3 s)	409,687	81,639	43,812	16,727	6,027
ε_f (mm/mm)	0,609	0,724	0,817	0,868	0,977

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 10- Parâmetros experimentais a 500°C para a condição nitretada.

Parâmetros	Tensão (MPa)				
	55,5	75	83	100	120
ε_0 (mm/mm)	0,00084	0,0010	0,0012	0,0014	0,00167
$\dot{\varepsilon}_s$ (1/s)	$1,274 \times 10^{-7}$	$3,98 \times 10^{-7}$	$5,753 \times 10^{-7}$	$1,165 \times 10^{-6}$	$2,367 \times 10^{-6}$
t_f (10^3 s)	824,10	171,147	99,997	37,782	14,718
ε_f (mm/mm)	0,880	0,780	0,681	0,584	0,519

Fonte: Arquivo pessoal.

4.6.2 Análise da deformação instantânea e taxa estacionária

As curvas obtidas apresentam os estágios primário, secundário e terciário muito bem definidos. Com base nos dados das Tabelas 9 e 10 e na Figura 29, observa-se um comportamento crescente da deformação ε_0 em função da tensão inicialmente aplicada. No entanto, o material nitretado apresentou os menores valores da deformação instantânea em função da maior dureza superficial em torno de $1125,14 \pm 82,26$ HV e do aumento da rigidez elástica. A elevada dureza superficial e a rigidez são provenientes da camada formada por TiN e Ti₂N, detectada pelas análises de difração de raios X e apresentadas nas Figuras 16 e 17. A rigidez foi estimada em aproximadamente 133 GPa por Barboza (2013) após a realização de tratamentos de nitretação em ligas de titânio.

Figura 29- Curva da deformação instantânea em função da tensão aplicada para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 30 mostra a dependência da taxa estacionária nas condições CR e nitretada com a tensão aplicada. A análise das curvas permite concluir que a taxa secundária aumenta

com a tensão aplicada para todas as condições investigadas. Observa-se, portanto, o efeito agressivo da tensão inicialmente aplicada sobre o titânio puro na condição como recebida, ou seja, há um aumento de 65 vezes quando são comparados os valores referentes às taxas obtidas a 55,5 e 120 MPa. Numa análise similar, para a mesma faixa de tensão, observa-se um aumento de 19 vezes para o material nitretado. A relação absoluta entre as referidas taxas estacionárias do titânio puro (CR) e do material nitretado ($\dot{\epsilon}_{sCR} / \dot{\epsilon}_{sN}$) são apresentados no diagrama da Figura 31 como função da tensão aplicada. Os resultados demonstram que a eficiência da nitretação aumenta gradualmente com a tensão aplicada. A taxa estacionária referente ao material sem tratamento superficial é aproximadamente cinco vezes maior a 55,5 MPa e dezenove vezes superior na tensão correspondente de 120 MPa.

Nos estudos elaborados por Barboza (2013) e Oliveira (2015) a 600°C envolvendo a nitretação por plasma da liga Ti-6Al-4V, as taxas de fluência do material sem tratamento superficial variaram de 2,10 a 2,42 vezes maiores quando comparados aos valores obtidos para a liga nitretada, demonstrando a eficiência deste tipo de tratamento sob condições de fluência. No entanto, a carbonetação da mesma liga investigada na mesma faixa de tensão e temperatura demonstraram resultados mais conservadores. O material não tratado apresentou valores referentes às taxas estacionárias na faixa de 1,13 a 1,61 vezes maiores que a liga tratada superficialmente.

Figura 30- Taxa estacionária em função da tensão aplicada para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 31- Relação entre as taxas estacionárias da liga como recebida e nitretada como função da tensão aplicada.

Fonte: Arquivo pessoal.

A linearização dos dados compilados na Figura 30 está configurada na Figura 32 e permite determinar os parâmetros da lei de potência definida pela equação (1) para cada um dos materiais estudados. As relações (4) e (5) correspondem ao material como recebido e nitretado, respectivamente.

$$\dot{\epsilon}_s = 2,366 \times 10^{-16} \sigma^{5,43} \quad (4)$$

$$\dot{\epsilon}_s = 3,219 \times 10^{-14} \sigma^{3,78} \quad (5)$$

Figura 32- Dependência da taxa estacionária com a tensão a 500°C nas condições CR e nitretada.

Fonte: Arquivo pessoal.

A 500°C, os expoentes $n=5,43$ para a condição CR e $n=3,78$ para a liga nitretada, respectivamente, encontram-se adequados para metais puros e ligas endurecidas por solução sólida (SASTRY; PAO; SANKARAN, 1980). Os valores do expoente de tensão sugerem que o mecanismo predominante nesta faixa de temperatura para todas as amostras está associado ao deslizamento e à escalagem de discordâncias e, por consequência, à ativação de mecanismos de recuperação da estrutura de discordâncias (EVANS; WILSHIRE 1985). Os elevados valores de n determinados a 500°C também foram observados por Sastry, Pao e Sankaran (1980), Barboza (2013) e Oliveira (2015) para a liga Ti-6Al-4V. Assim, taxa de deformação do estado estacionário referente ao material puro na condição CR é muito superior aos valores encontrados para o material nitretado sugerindo, neste caso, altas taxas de geração e intensa mobilidade de discordâncias ativadas por exposição a altas temperaturas. Tal efeito foi minimizado pela nitretação, a qual conduz a maior resistência superficial e ao endurecimento por solução sólida com a formação da zona de difusão observada com a obtenção do perfil de dureza apresentado na Figura 22.

4.6.3 Análise do tempo de fratura e a relação com a taxa estacionária

A Figura 33 estabelece o comportamento do tempo de fratura das amostras analisadas em função da tensão aplicada.

Este parâmetro diminui com o aumento da tensão para ambas as condições. A relação absoluta entre os valores obtidos para os tempos de fratura do material nitretado e do material na condição como recebida (t_{fN} / t_{fCR}) são apresentados no diagrama da Figura 34 como função da tensão aplicada. Os resultados demonstram que a eficiência da nitretação aumenta gradualmente com a tensão aplicada. O tempo de fratura referente ao material nitretado é duas vezes maior a 55,5 MPa e, aproximadamente duas vezes e meia superior na tensão correspondente a 120 MPa.

Figura 33- Tempo de fratura em função da tensão aplicada para o titânio nas condições como recebida e nitretada a 500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 34- Relação entre os tempos de fratura do material nitretado e na condição como recebida em função da tensão aplicada.

Fonte: Arquivo pessoal.

Este comportamento, observado pelos valores do tempo de fratura e pela taxa estacionária, resulta da formação da camada dura de TiN e Ti₂N, do endurecimento por solução sólida devido a difusão do elemento nitrogênio na matriz. Observa-se, portanto, que o aumento de 60% nos valores de rugosidade superficial induzidos pelo tratamento termoquímico não afetaram o comportamento mecânico pela formação de eventuais concentradores de tensão. Tais concentradores, em geral, aceleram o processo de fluência e podem contribuir para reduzir o tempo de vida de um componente com eventual redução do estágio terciário e perda da ductilidade, promovendo a redução da tolerância ao dano em temperaturas elevadas. Neste contexto, os estudos de fluência a 600°C elaborados por Oliveira (2015) demonstraram que a rugosidade após a carbonetação a plasma da liga Ti-6Al-4V apresentou um valor médio de 2,02 μm induzindo a um aumento de 58% quando comparado ao valor de rugosidade obtido para a liga não carbonetada. A camada de TiC com dureza 815 HV e espessura média de 1,7 μm formada após o tratamento, contribuiu para reduzir o regime terciário e afetou diretamente o tempo de vida. Neste caso, observou-se tempo de vida similar a 222 MPa, redução de 29% na liga carbonetada a 250 MPa e aumento em torno de 1,5 vezes a 300MPa no tempo de vida do material carbonetado. Entretanto,

apesar do aumento de 34% nos valores de rugosidade média induzido pela nitrocarbonetação da liga Ti-6Al-4V, os estudos realizados a 600°C revelaram um aumento no tempo de vida na faixa de 2,4 a 3,5 vezes quando comparado aos tempos obtidos para a liga sem tratamento superficial (BARBOZA, 2013).

Como destacado no item 2.5, Pitt e Ramulu (2004) demonstraram que o fenômeno da oxidação em ligas de titânio é dependente da composição química, microestrutura, temperatura e do tempo de exposição. O fenômeno conduz a formação de camadas frágeis de óxidos com a perda de massa do componente. No entanto, as análises de Pérez (2005) demonstraram que em testes de oxidação realizados na faixa de 700 a 800°C com uma liga de titânio nitretada, a camada superficial reduziu a taxa de absorção de oxigênio e, conseqüentemente, a taxa de oxidação. Desta forma, a redução da área de sustentação da força aplicada é minimizada e pode conduzir a tempos de vida mais elevados e temperaturas elevadas, como observado no presente trabalho.

As linearizações apresentadas na Figura 35 conduzem as relações (6) e (7) para o material CR e nitretado, respectivamente. Esta correlação entre o tempo de vida e a tensão aplicada pode ser usada para extrapolação de dados para uma dada temperatura (EVANS; WILSHIRE, 1993).

Figura 35- Dependência do tempo de fratura com a tensão a 500°C nas condições CR e nitretada.

Fonte: Arquivo pessoal.

$$t_f = 1,02 \times 10^{23} \sigma^{-8,15} \quad (6)$$

$$t_f = 5,25 \times 10^{19} \sigma^{-6,55} \quad (7)$$

A correlação entre a taxa estacionária e o tempo de fratura pode ser avaliada pela relação proposta por Monkman-Grant (MG) com base na Equação (3), onde k e C_{MG} são constantes dependentes das características do material, da tensão aplicada e da temperatura (MONKMAN; GRANT, 1956).

Em geral, a proposta relaciona a contribuição da fluência estacionária à deformação total obtida nos testes de fluência e tem sido utilizada para previsão de vida com base em testes de curta duração. As avaliações dos autores para diferentes materiais indicaram que $k \sim 1$ para uma grande variedade de materiais, indicando que o tempo de fratura é inversamente proporcional à taxa secundária (MONKMAN; GRANT, 1956).

A Figura 36 apresenta a correlação entre a taxa estacionária e o tempo de fratura para as condições CR e nitretada, com base nos dados apresentados nas Tabelas 9 e 10. Após a linearização da Equação (3), os valores de k correspondem a 1,00 e 1,38 e C_{MG} correspondem a 0,254 e 0,000244 para a condição CR e nitretada, respectivamente. Apesar da menor resistência à fluência da liga na condição CR quando comparada à condição nitretada, o maior valor da constante C_{MG} indica maior contribuição da deformação secundária à deformação total para o material não nitretado. Neste caso, o valor de $k = 1,38$ para o material nitretado pode ser resultante do efeito benéfico bem mais pronunciado do referido tratamento termoquímico sobre a taxa estacionária do que sobre os tempos de fratura, como discutido anteriormente.

Figura 36- Dependência do tempo de fratura com a taxa secundária a 500°C nas condições CR e nitretada.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.6.4 Análise da ductilidade e dos micromecanismos de fratura

Com base nos dados das Tabelas 9 e 10, o diagrama correspondente à Figura 37 mostra o comportamento da deformação ε_f obtidos nos testes de fluência a 500°C. Observa-se o aumento da deformação final com a tensão aplicada para o material não nitretado na faixa de 0,61 (55,5 MPa) $< \varepsilon_f < 0,98$ (120 MPa). A redução deste parâmetro com a tensão o aumento da tensão para o material nitretado encontra-se no intervalo de 0,52 (120 MPa) $< \varepsilon_f < 0,88$ (55,5 MPa). O comportamento para o material CR está compatível com os poucos dados elaborados por Ferreira, Costa e Reis (1996). O aumento da deformação com o aumento da tensão aplicada pode estar relacionado com o maior fluxo de discordâncias móveis no metal puro em função do processo de escalagem ($n=5,43$), observando-se que, a tensão de 120 MPa corresponde a 96% do limite de escoamento obtidos em testes de tração uniaxial a 500°C e apresentado na Tabela 8. Para o material nitretado, é possível que em

tensões mais elevadas, o elemento nitrogênio em solução sólida restringe a atividade de parte do fluxo de discordâncias e reduza a ductilidade. No entanto, o aumento da deformação com a redução da tensão aplicada pode estar vinculada aos efeitos da escalagem e a maior capacidade de recuperação ($n = 3,78$) observada nas análises da taxa estacionária, em função do maior tempo de exposição em temperaturas elevadas.

Figura 37- Dependência da deformação final com a tensão aplicada a 500°C nas condições CR e nitretada.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os níveis de ductilidade no intervalo de $0,52 < \epsilon_f < 0,98$, para ambos os materiais e redução em área (ϕ) na faixa de $43,1\% < \phi < 89,9\%$ para o titânio na condição CR e na faixa de $43,6\% < \phi < 72,2\%$ para o material nitretado, conduziram ao mesmo comportamento quanto ao principal modo de falha para as várias amostras testadas. No entanto, com o objetivo de ilustrar o principal aspecto de fratura decorrente dos testes de fluência, as Figuras 38 a 43 destacam as amostras nas condições como recebida e nitretada antes e após a realização dos ensaios de fluência na tensão de 100 MPa. As Figuras 38 a 41, obtidas por microscopias ótica e eletrônica de varredura, evidenciam o fenômeno da estricção para o material CR (Figuras 38 e 40) e nitretado (Figuras 39 e 41). Neste caso específico, foi

observado para o material CR, redução em área de 75,5% e uma deformação correspondente à fratura de 0,868. Para o material nitretado, a redução em área foi de 49,8% e deformação final de 0,584, demonstrando bons níveis de ductilidade após o tratamento superficial.

Figura 38- Corpos de prova na condição CR e após fratura a 100 MPa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 39- Corpos de prova nitretado e após fratura a 100 MPa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 40- Superfície de fratura da amostra CR após fluência a 100 MPa com ampliação de 41x.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 41- Superfície de fratura da amostra nitretada após fluência a 100 MPa com ampliação de 50x.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 42 e 43 foram obtidas para o material CR e nitretado, respectivamente, na região central das amostras apresentadas nas Figuras 40 e 41. As análises das superfícies de fratura, em ambos os casos, demonstram que o mecanismo predominante é caracterizado pela formação e coalescência de microcavidades com forma e dimensões variadas, consistentes com as avaliações de Rao, Y., Rao, V. e Rao, P. (1970). Em geral, as cavidades são nucleadas em regiões de descontinuidades, tal como inclusões e, possivelmente, em pontos envolvendo empilhamento de discordâncias, cujas tensões localizadas induzem a formação de vazios como forma de aliviar a tensão local. O tamanho e a forma da estrutura de alvéolos são governados pelo número e distribuição de microcavidades nucleadas, como propõe Brooks e Choudhury (1970). Dessa forma, o aumento na velocidade da fluência terciária está relacionado a uma conjunção de fatores que contribuem efetivamente para a redução da área resistente. No caso específico desse trabalho, os materiais CR e nitretado apresentaram além da geração de cavidades transgranulares, a estricção e microtrincas superficiais resultantes da interação entre o metal e o meio em temperaturas elevadas.

Figura 42- Aspectos da superfície de fratura na condição CR após teste de fluência a 100 MPa com ampliação de 500x.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 43- Aspectos da superfície de fratura da amostra nitretada após teste de fluência a 100 MPa com ampliação de 500x.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.6.5 Difração de raios X após a realização dos testes de fluência

As Figuras 44 e 45 representam os espectros obtidos por difração de raios X do titânio nas condições como recebido e nitretado, respectivamente, após a realização dos ensaios de fluência a 100 MPa. As análises comparativas foram realizadas com base nas Figuras 16 e 17.

Na amostra CR, observou-se uma variação mínima da posição angular e uma variação expressiva das intensidades dos picos pertencentes as fases fase α e β . Os picos de fase α que inicialmente foram verificados em $2\theta = 18,52^\circ$ e $2\theta = 16,13^\circ$, com níveis de 5789,14 e 2964,14 cps, referentes aos planos (101) e (100), passaram então a serem observados em $2\theta = 18,36^\circ$ e $2\theta = 16,45^\circ$, com níveis de 361,82 e 192,03 cps, referentes aos planos (101) e (100). Os picos da fase β (de menor intensidade) inicialmente foram

verificados em $2\theta = 44,21^\circ$ e $2\theta = 30,95^\circ$, com níveis de 1392,88 e 557,06 cps, referentes aos planos (222) e (211), passaram a ser observados em β em $2\theta = 44,15^\circ$ e $2\theta = 23,79^\circ$, com níveis de 229,63 e 173,80 cps, referentes aos planos (222) e (211). O titânio por apresentar alta afinidade com o oxigênio forma espontaneamente uma camada densa de diversos óxidos sobre a superfície com espessuras que podem variar de 1,5 nm e 17 nm se formada a temperatura ambiente. Em temperaturas elevadas, Jasinski et al. (2016), observaram que após o ensaio de oxidação (a uma temperatura de aproximadamente 600°C durante 8 horas em titânio puro), a formação de um revestimento óxido composto por TiO e TiO_2 . Neste trabalho verificou-se a formação de TiO em picos de baixa e média intensidade .

A amostra nitretada apresentou uma variação mínima da posição angular e a redução das intensidades dos picos pertencentes às fases fase α , fase β , TiN, Ti_2N devido a formação de TiO. As fases encontradas neste trabalho estão em bom acordo com as apresentadas por alguns autores após a realização dos processos de nitretação (KAMAT; COPLEY; TODD, 2016); POHRELYUK et al., 2016). Os picos da fase α antes do ensaio de fluência eram observados em $2\theta = 18,27^\circ$, no nível 2336,62 cps, referente ao plano (101), após a realização do mesmo passaram a ser observados em $2\theta = 18,31^\circ$, no nível 670,06 cps. A fase β verificada em $2\theta = 33,50^\circ$, no nível 525,10 cps referente ao plano (211) passou a ser verificada em $2\theta = 31,02^\circ$, no nível 249,92 cps, referente ao plano (211). O composto TiN observado em $2\theta = 27,25^\circ$, no nível 1525,38 cps, referente ao plano (220), passou a ser observado em $2\theta = 28,04^\circ$, no nível 324,84 cps e Ti_2N em $2\theta = 27,25^\circ$, no nível 1525,38 cps, referente ao plano (002) passou a ter como pico de maior intensidade o plano da mesma família (200) localizado em $2\theta = 18,31^\circ$, no nível 670,06 cps. Entretanto, o composto TiO é identificado, na sua maioria, com picos sobrepostos às fases alfa e beta, ao contrário da análises para o material CR.

Em ambos os casos, a variação observada em relação ao deslocamento angular e a diminuição das intensidades dos picos pode ser atribuída ao surgimento da fase composta por TiO, pela absorção de oxigênio e pela deformação das amostras pelo fenômeno da fluência. O aspecto mais relevante destas análises demonstra que a camada formada pela nitretação se mantém sob a ação de cargas e temperaturas elevadas, mas não impede a formação de óxidos na superfície. Neste aspecto, as análises propostas por Pérez (2005) demonstraram que a nitretação não impede a oxidação, mas reduz a taxa de oxidação.

No entanto, outras análises devem ser realizadas em outros níveis de tensão e outras faixas de temperatura para melhor compreensão da relação entre a nitretação, oxidação e os ensaios de fluência.

Figura 44- Difratoograma de raios X da amostra como recebida após a realização do ensaio de fluência a 100 MPa a temperatura de 500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 45- Difratoograma de raios X da amostra nitretada após a realização do ensaio de fluência a 100 MPa a uma temperatura de 500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.6.6 A tolerância ao dano

A relação de Monkman-Grant não descreve a evolução de dano e o seu acoplamento com a taxa de deformação. Este acoplamento é adequadamente descrito pelo conceito da Mecânica do Dano Contínuo (MDC). Na abordagem da MDC, o dano é tratado como uma variável de estado interna e, neste caso, um importante resultado desta abordagem corresponde ao fator de tolerância ao dano por fluência (λ) definido pela razão entre a deformação final (ε_f) e a relação proposta por Monkman-Grant ($\dot{\varepsilon}_s \times t_f$) como mostra a Equação (8).

$$\lambda = \frac{\varepsilon_f}{\dot{\varepsilon}_s \times t_f} \quad (8)$$

O parâmetro λ é importante na avaliação da susceptibilidade de um material à formação de trincas localizadas e à capacidade de acumular dano ao longo do processo de fluência. Em geral, diferentes mecanismos de dano podem contribuir para a degradação de um material sujeito à carga e temperatura constantes. O coalescimento e/ou descolamento de partículas em ligas endurecidas por precipitação, a formação de microcavidades, a ocorrência de estrição e alterações na configuração de discordâncias, podem alterar de forma significativa o regime terciário e reduzir a resistência à fluência de ligas em temperaturas elevadas. A interação com o oxigênio pode reduzir a área de sustentação da carga aplicada com a formação de produtos de oxidação e atuar conjuntamente com os diferentes mecanismos de dano conduzindo à possibilidade de uma falha catastrófica (ROY et al., 2013).

Os valores de λ encontram-se na faixa de 1 a 20 para ligas de aplicação em temperaturas elevadas. A faixa de $1 < \lambda < 2,5$ implica em um material susceptível à cavitação ao longo de contornos de grão e, em geral, acompanhada de baixos valores de deformação ε_f . Esta combinação de efeitos torna-se indesejável em função da eminência de uma falha repentina. Para o intervalo de $2,5 < \lambda < 5,0$, a fluência terciária ocorre, inicialmente, pela formação da estrição precedida por maiores valores de deformação plástica, em geral,

acima de 20%. No caso de valores de $\lambda > 5$, o fenômeno da estrição pode ser acompanhado por instabilidades microestruturais a exemplo da redução na população de discordâncias, coalescimento de precipitados ou pela formação de subestruturas como subgrãos ou células de discordâncias induzido por processos de recuperação. Tais fenômenos podem contribuir com deformações plásticas acima de 20% e para o aumento do período de tempo referente ao estágio terciário. Desta forma, a maior capacidade de deformação plástica pode conduzir a maior tolerância ao dano (TERADA; SATO, 2013; ROY et al., 2013).

A Tabela 11 apresenta os valores de λ obtidos para cada um dos materiais estudados.

Tabela 11- Valores obtidos para o parâmetro de tolerância ao dano (λ).

Ti Puro	σ (MPa)				
	55,5	75	83	100	120
Como Recebido (λ_{CR})	2,13	2,55	2,99	3,12	3,53
Nitretado (λ_N)	8,38	11,45	11,82	13,26	14,92

Fonte: Arquivo pessoal.

Os valores de tolerância no intervalo $2,13 < \lambda < 3,53$ para a condição CR indicam que a microestrutura sofreu degradação oriunda de processos de recuperação com grande atividade de discordâncias resultando em deformações plásticas (ε_f) acima de 60%. A formação de estrição na faixa de 43% (55,5 MPa) $< \phi < 90\%$ (120 MPa) conduziu a um modo de fratura predominantemente dúctil com uma região terciária bem desenvolvida. A afinidade da liga em questão com o oxigênio reduziu a área efetiva e também contribuiu para a redução do tempo de vida.

Para o material nitretado, com $8,38 < \lambda < 14,92$, observou-se redução em área na faixa de 72,2% (55,5 MPa) $< \phi < 43,6\%$ (120 MPa) e deformações correspondentes à fratura acima de 52% (Tabela 10). De forma similar, o modo de fratura observado foi por coalescência de microcavidades. Neste caso, o efeito da oxidação foi minimizado pelo tratamento termoquímico. Em ambos os casos não foram observadas regiões com decoesão intergranular.

A relação entre os valores de tolerância ao dano obtido para o material nitretado (λ_N) e para o material na condição CR (λ_{CR}), resultaram em aumentos da ordem de 3,93 a 4,49 vezes como mostra a Figura 46. Tais valores podem ser associados à significativa contribuição do tratamento termoquímico na redução da taxa de deformação estacionária na faixa de 5 a 19 vezes, como destacado nas análises referentes à taxa estacionária e demonstradas na Figura 31.

Figura 46- Relação entre os parâmetros de tolerância ao dano do material nitretado e na condição como recebido em função da tensão aplicada.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para efeito comparativo, os estudos de Oliveira (2014) para a liga Ti-6Al-4V nitretada a plasma e investigada a 600°C, revelaram valores de λ entre 2,63 e 3,23 com redução em área (ϕ) na faixa de 19,9% (300MPa) a 30% (222MPa) e deformações ε_f na faixa de 21 a 36%. Neste caso, o efeito tratamento termoquímico contribuiu para reduzir a taxa estacionária em média 2,3 vezes e aumentar o tempo de vida de 3 a 5 vezes. A redução da taxa de oxidação contribuiu para aumentar o tempo de vida e foram observadas regiões com decoesão intergranular nas análises fractográficas.

5 CONCLUSÕES

A caracterização microestrutural das amostras como recebida demonstrou que o material é constituído por maclas e tamanho médio de grão de $12,22\ \mu\text{m}$. Após a realização da análise de difratometria de raios X foram observadas, nas amostras como recebida, as fases α e β residual e dureza em torno de $289,85 \pm 66,64\ \text{HV}$.

Após a nitretação foram detectadas por difração de raios X a presença das fases α e β residual e os compostos TiN e Ti_2N na formação da camada superficial com espessura média de $4,5\ \mu\text{m}$, uma zona de difusão de $35,5\ \mu\text{m}$ e um substrato com tamanho de grão em torno de $30,25\ \mu\text{m}$. O tratamento aumentou a dureza superficial para $1125,14 \pm 82,26\ \text{HV}$ e promoveu um aumento de 60 % na rugosidade média.

A nitretação contribuiu para reduzir a taxa de deformação secundária de cinco a 19 vezes em relação ao material sem tratamento. Com base nos valores dos expoentes de tensão de 5,43 e 3,78 para o material CR e nitretado, respectivamente, e o principal mecanismo de fluência foi associado ao movimento não conservativo de discordâncias.

A nitretação aumentou o tempo de vida em aproximadamente duas vezes quando comparado ao material como recebido.

A relação entre o tempo de vida e a taxa estacionária revelaram, respectivamente, valores de k e C_{MG} de 1,00 e 0,254 para o material CR e 1,38 e 0,000244 para o nitretado. Apesar da menor resistência à fluência da liga na condição CR, o maior valor da constante C_{MG} indicou maior contribuição da deformação secundária à deformação total. O valor de $k = 1,38$ para o material nitretado foi associado ao efeito benéfico mais pronunciado do referido tratamento termoquímico sobre a taxa estacionária do que sobre os tempos de fratura.

A deformação correspondente à fratura aumentou com a tensão aplicada para o material como recebido e foi relacionado com o maior fluxo de discordâncias móveis no metal puro em função do processo de escalagem ($n=5,43$).

Para o material nitretado observou-se a redução deste parâmetro com a tensão. Apesar de prevalecer o mecanismo de escalagem ($n=3,78$), o comportamento foi atribuído ao efeito do elemento nitrogênio em solução sólida na redução do fluxo de discordâncias e

pela maior capacidade de recuperação em tensões mais baixas pelo maior tempo de exposição em temperaturas.

As análises das superfícies de fratura, em ambos os casos, demonstram que o mecanismo predominante é caracterizado pela formação e coalescência de microcavidades.

As análises por difratometria de raios X após os testes de fluência revelaram a formação de TiO em ambos os materiais. No entanto, este composto foi identificado, na sua maioria, com picos sobrepostos às fases alfa e beta para o material nitretado, ao contrário das análises para o material CR. As análises permitiram concluir que a nitretação pode ter contribuído para menor absorção de oxigênio pelo material nitretado.

As análises referentes ao parâmetro de tolerância ao dano demonstraram que a nitretação melhorou a susceptibilidade ao dano com aumentos da ordem de 3,93 a 4,49 vezes. Estes valores foram vinculados à significativa contribuição do tratamento termoquímico na redução da taxa de deformação estacionária na faixa de 5 a 19 vezes e contribuíram para aumentar a vida em fluência.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Aperfeiçoamento da técnica utilizada para nitretação no DEMAR e estudos sobre a influência do tempo de tratamento e da temperatura na espessura, homogeneidade, composição e dureza da camada nitretada.

Realização de testes de fluência em Ti-CP em diferentes temperaturas (300, 400 e 600°C) para o material nitretado e sem tratamento superficial.

Análise por microscopia de transmissão (MET) antes e após a realização dos ensaios de fluência em amostras de Ti-CP na condição como recebida e nitretada.

Estudo da influência do tamanho de grão e da combinação tamanho de grão e nitretação no comportamento em fluência do Ti-CP em diferentes temperaturas.

Efeito na nitretação na oxidação isotérmica e cíclica em amostras nitretadas em diferentes faixas de temperatura para o Ti-CP.

Estudo comparativo das técnicas de nitretação a plasma, efetuadas em outras instituições de pesquisa e ensino, e a nitretação realizada pela técnica utilizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ALBAYRAK, Ç. et al. Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in Simulated Body Fluid. **Materials Science and Engineering A**, p.302, 2013.

ARGON, A.S., BHATTACHARYA, A. S. Primary creep in nickel: experiments and theory. **Acta Metallurgica**, v.35, p.1499-1514, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard for test method for microhardnes**. Philadelphia, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials**. Philadelphia, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Standard practice for conducting creep, creep-rupture, and stress-rupture tests of metallic materials**. Philadelphia, 2003.

BALAZIC, M. et al. 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 do efeito de tratamentos termoquímicos na resistência à fluência da liga Ti-6Al-4V**. Tese (Livre Docência), Universidade de São Paulo, 2013.

BARBOZA, M. J. R. **Estudo e modelagem sob condições de fluência da liga Ti6Al4V**, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

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

BARBOZA, M. J. R. et al. Creep behavior of Ti-6Al-4V and a comparison with titanium matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 428, p.319-326, 2006.

BAUER, J. R. O. et al. Titânio e ligas de titânio: propriedades e técnicas de fundição. **Revista de pós-graduação da Faculdade de Odontologia para o desenvolvimento científico, São Paulo: BBO – odontologia**, v. 1, 2002.

BROOKS, C.R.; CHOUDHURY, A. **Metallurgical failure analysis**. Fracture mechanisms and microfractographic features. New York: McGraw-Hill, 1993.

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

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

COLLINGS, E. W. **The physical metallurgy of titanium alloys**. Ohio: American Society for Metals. Metals Park. 1984. 261p.

CONTIERI, R. J.; ZANOTELLO, M.; CARAM, R. Recrystallization and grain growth in highly cold worked CP-Titanium. **Materials Science and Engineering**. v. 527. p. 3994-4000, 2010.

COUTO, A. A.VATAVUK, JAN; CARRIO, J. A. G.. **Caracterização microestrutural e mecânica do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V utilizados como biomaterial (Implantes)**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2012.

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

DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**/ASM International Metals Park, 1988.

EISENBARTH, E. et al. Cell orientation and cytoskeleton organization on ground titanium surface. **Biomaterials Engineering**, v. 19, p.233-237, 2002.

EVANS, R. W.; WILSHIRE, B. **Creep of metals and alloys**. London: The Institute of Metals, 1985.

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

EYLLON, D. et al. High-temperature titanium alloys- a review. **Journal of Metals**, p.55-62, 1984.

FERREIRA, J. A. M.; COSTA, J. D. M.; REIS P. N. B. Fatigue and creep in titanium grade 2, **International Journal Fatigue**, v.18, p. 227-233, 1996.

FLOWER, H. M.; Microstructural Development in Relation to Hot Working of Titanium Alloys. **Materials Science and Technology**, v. 6, p. 1082, 1990.

FOUQUET, V. et al. Plasma assisted nitridation of Ti-6Al-4V. **Applied Surface Science**, v.221, p.248-258, 2004.

GARDNER, A. Tight times for titanium. **Metal Bulletin Monthly**, v.286, p.34-35, 1994.

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, 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.

HERRING, C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. **Journal of Applied Physics**, v.21, p.437-445, 1950.

HIRTH, J.P. The influence of grain boundaries on mechanical properties. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.3047-3067, 1972.

JASINSK, J. J. et al. Effect of hybrid oxidation on the titanium oxide layer's properties investigated by spectroscopic methods. **Journal of Molecular Structure**. In Press. Corrected Proof. 2016.

KAMAT, A. M.; COPLEY, S. M.; TODD, J. A. Effect of processing parameters on microstructure during laser-sustained plasma (LSP) nitriding of commercially-pure titanium. **Acta Materialia**.v.107. p. 72-82, 2016.

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

KOPPERS, M. et al. Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in α -Ti. **Acta Mater.** v. 45, p. 4181-4191, 1997.

LANGDON, T. G. Dislocations and Properties of Real Materials. **The Institute of Metals**, London: p.221-237, 1985.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. v. 496 p.9.

LI, H. et al. Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti. **Applied Surface Science**, p. 298, 164-170, 2014.

LIRA, F. A. **Metrologia dimensional- Tecnicas de Medição e Instrumentos para Controle e Fabricação Industrial**. São Paulo: Editora Blucher, 2015. v.5, p. 201-219.

MA, Z.Y.; MISHRA, R. S.; TJONG, S.C. High-temperature creep behavior of TiC particulate reinforced Ti-6Al-4V alloy composite. **Acta Materialia**, v.50, p.4293-4302, 2002.

MACÊDO, H. R. A. et al. Estudo da Resposta Biológica no Ti-cp Tratado Termicamente. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde**, v.1. p.4-12, 2011.

MALAKONDAIAH, G.; RAO, P. R. Creep of Alpha-Titanium at low stresses. **Acta Metall.** v.29 p.1263-1275, 1981.

MARRIOTT, J. B. Future materials requirements for high temperature power engineering components. **Materials and Design**, v.11, p.122-128, 1990.

MEETHAM, G.W. Requirements for and factors affecting high temperature capability. Part A of : The requirements for the limitations of materials at high temperatures. **Materials and Design**, v.9, p.244-252, 1988.

METALS HANDBOOK. Properties and selection: nonferrous alloys and special- purpose materiais. **ASM International**, p. 3199-3200, 1990.

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

MOLINARI, A. et al. Effects of load and sliding speed on the tribological behaviour of Ti-6Al-4V plasma nitrided at different temperatures. **Wear**, v.203, p.447-454, 1997.

MONKMAN, F. C.; GRANT, N. J. An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate in creep-rupture tests. **ASTM Proceedings**, v. 56, p. 593-620, 1956.

NABARRO, F. R. N. Strength in solids. **Phys. Soc.**, London, 1948.

NOORT, V. R. Review, Titanium:the implant material of today. **Journal of Materials Science**. v. 22. p. 3801-3811, 1987.

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. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

OLIVEIRA, V. M. C. A. et al. **Creep behaviour of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CREEP AND FATIGUE AT ELEVATED TEMPERATURES, 9., 2012, London. Integrity of High Temperature Welds and Creep and Fatigue at Elevated Temperatures. London: University of Nottingham, UK, 2012. p. 278-283.

OLIVEIRA, V. M. C. A. et al. Short-term creep properties of Ti-6Al-4V alloy subjected to surface plasma carburizing process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, p. 359-3669, 2015.

OLIVEIRA, V. M. C. A. et al. Nitride Coatings Improve Ti-6al-4v Alloy Behavior In Creep Tests. **Materials Science & Engineering**. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, v. 670, p. 357-368, 2016.

OLIVEIRA, V. M. **Liga de Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão**. 2004. 85p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PARK, Y.G. et al. Creep and high temperature fatigue resistance of Ti-6Al-4V modified by duplex plasma carburization/CrN coating. **Solid State Phenomena**, v.118, p.515-520, 2006.

PELLIZZARI, M.; MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel. **Surface and Coating Technology**, v.142-144, p.1109-1115, 2001.

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.

PÉREZ, P. Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700°C. **Surface and Coating Technology**, v.191, p.293-302, 2005.

PITT, F.; RAMULU, M. Influence of grain size and microstructure on oxidation rates in titanium alloy Ti-6Al-4V under superplastic forming conditions. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.13, p.727-734, 2004.

POHRELYUK, I. M. et al. Increasing of functionality of c.p. titanium/UHMWPE tribo-pairs by thermodiffusion nitriding of titanium componente. **Biotribology**, v. 7. p. 38–45, 2016.

RANGANATH, S.; MISHRA, R. S. Steady state creep behaviour of particulate-reinforced titanium matrix composites. **Acta Mater.** v.44, p.927–935, 1996.

RAO, Y.K.M., RAO, V.K., RAO, P.R. **Fracture mechanism map for alloy Ti-6Al-4V**. In: The science, technology and application of titanium, New York: Pergamon Press, 1970. p.1701-1707.

REIS, A. G. et al. Creep behavior study at 500°C of laser nitrided Ti-6Al-4V alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, p. 48-51, 2013.

REIS, A. G. et al. Influence of Laser Treatment on the Creep of the Ti-6Al-4V Alloy. **Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 42, p. 3031-3034, 2011.

REIS, D. A. P. et al. Effect of coating on the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing**, v. 486, p. 421-426, 2008.

REIS, D. A. P. et al. Effect of environment on the creep behavior of the Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing**, v. 399, p. 276-280, 2005.

ROY, N. et al. Creep characterization and damage assessment of long term service exposed P-22 grade of steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 560, p. 802-810, 2013.

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.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5, ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 734 p.

TERADA, Y.; SATO, T. Relationship between minimum creep rate and rupture life for a die-cast Mg-Al-Mn alloy. **Materials Transactions**, v. 49, p. 439-442, 2008.

TJONG, S. C.; MAI, Y. Processing-structure-property aspects of particulate and whisker reinforced titanium matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 583 - 601, 2008.

TOKAJI, K.; OGAWA, T. H.; SHIBATA, H. The effect of gas nitriding on fatigue behaviour in pure titanium. **International Journal of Fatigue**. v. 16, p. 331-336, 1994.

TSANG, H. T.; CHAO, C. G.; MA, C.Y. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in-situ TiB / Ti MMC. **Acta Metallurgica**, v. 37, p. 1359–1365, 1997.

VADIRAJ, A.; KAMARAJ, M. Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys. **Tribology International**, v.40, p.82-88, 2007.

VILLARS, P., CALVERT, L. D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1991.

WANG, R. R.; FENTON, A. Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature. **Quintessence International**. PubMed, 1996. PMID: 8941834.

WEISS, I. **Advances in the Science and Technology of titanium Alloy Processing**. Pennsylvania, USA: Publication of the Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1996.

YILBAS, B. S. et al. Hydrogen embrittlement of Ti-6Al-4V alloy with surface modification by TiN coating. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.23, p.483-489, 1998.

YOO, M.H.; TRINKAUS, H. Crack and cavity nucleation at interfaces during creep. **Metallurgical Transactions A**, v.14, p.547-561, 1983.

ZHANG, LI. et al. Low-Temperature Creep Behavior of Commercially Pure Titanium TA2. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 37, p. 2114-2117, 2008.

ZHANG, Z.; HENRICH, V.E. Electronic Interactions in the Vanadium/TiO₂(110) and Vanadia/TiO₂(110) model Catalyst Systems. **Surface Science**, v. 289, p. 297 – 306, 1992.

ZHECHEVA, A. et al. 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.

ZHOU, J.; BAHADUR, S. Erosion-corrosion of Ti-6Al-4V in elevated temperature air environment. **Wear**, v.186-187, p.332-339, 1995.