

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPGE-3M

**INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO TÉRMICA SOBRE AS PROPRIEDADES DE
FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V**

Cíntia Gabriely Zimmer
Engenheira Metalúrgica

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPGE-3M

**INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO TÉRMICA SOBRE AS PROPRIEDADES DE
FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V**

Cíntia Gabriely Zimmer
Engenheira Metalúrgica

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE-3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2011

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Co-orientador: Prof. Dr. André Zimmer

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Ronaldo Fröhlich

Prof. Dr. Mario Wolfart Júnior

Profa. Dr. Cristiane de Souza Javorsky

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE-3M

À Victoria, que apesar de não ter entendido minha ausência, minha falta de tempo e que muitas vezes chorou para eu brincar com ela enquanto eu estava estudando, porém através do seu carinho, me deu motivação nos momentos mais difíceis do meu mestrado.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Afonso Reguly, Orientador;

Ao Professor Doutor André Zimmer, Co-orientador;

Ao Professor Doutor Telmo Roberto Strohaecker, Coordenador do LAMEF;

Ao Mestre Engenheiro Metalúrgico Leandro Pereira Costa: Coordenador do Grupo de Ensaios Mecânicos;

Ao Graduando em Engenharia Metalúrgica Jefferson Haag: Execução dos Ensaios Mecânicos.

Ao Engenheiro Metalúrgico Antônio Stadtländer: Auxílio na execução dos tratamentos térmicos;

Àquelas pessoas que não fizeram parte do quadro técnico, mas sim do coração, são elas: minha Família e meus Amigos;

À CAPES/REUNI pelo auxílio financeiro.

“Uma tese parece ter vida própria e expansionista. Uma das primeiras coisas que fazemos é tratá-la como uma pessoa, mas não uma pessoinha qualquer. Logo descobrimos que essa tal pessoa é caprichosa, cheia de vontades, uma bichinha dominadora e autoritária que quer nos sujeitar (o que acontece na maioria das vezes). Aprendemos a lidar com ela como uma intrusa que vem devagarinho e ganha espaço. No começo, humilde e tímida, fica circunscrita ao nosso posto de trabalho, depois ganha o sofá e, quando nos damos conta, a desavergonhada já nos acompanha até o banheiro e invade a nossa cama, disfarçada em forma de mais um livro, um caderno, uma folhinha de papel, com cara de inocente pousada na nossa cabeceira. Quando a nossa cama já tem um outro sócio, aí o circo está armado! Ele estará coberto de razão ao recusar-se a negociar com essa invasora”.

(Maria Ester de Freitas)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Histórico	1
1.2	Motivação.....	5
1.3	Justificativa.....	6
1.4	Objetivos	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1	Pinos Fusíveis Mecânicos	8
2.2	Aspectos Gerais do Titânio e suas Ligas.....	9
2.2.1	Dados sobre Titânio.....	9
2.2.2	A Liga Ti-6Al-4V.....	10
2.3	Metalurgia do Titânio e suas Ligas	12
2.4	Propriedades do Titânio	13
2.4.1	Resistência à Fadiga do Titânio e suas Ligas.....	13
2.4.1.1	Ensaio de Fadiga	14
2.4.2	Resistência ao desgaste do Titânio e suas Ligas	16
2.4.3	Resistência à Corrosão do Titânio e suas Ligas	17
2.5	Modificações Superficiais do Titânio e suas Ligas	18
2.5.1	Oxidação Térmica do Titânio	19

2.5.1.1	Camada Alfa	21
2.6	Estudos sobre Oxidação Térmica de Ligas de Titânio	22
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1	Material	26
3.2	Tratamento Térmico	27
3.3	Usinagem dos Corpos-de-Prova	28
3.4	Preparação dos Corpos-de-Prova.....	29
3.5	Oxidação Térmica.....	30
3.6	Análise Superficial Visual.....	31
3.7	Metalografia	32
3.8	Rugosidade Superficial	33
3.9	Ensaio de Microdureza	33
3.10	Ensaio de Tração.....	34
3.11	Ensaio de Fadiga.....	35
3.12	Fractografia.....	35
3.13	Estimativa das Combinações das Propriedades Adquiridas pela Oxidação Térmica.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Composição Química do Material	38
4.2	Análise Superficial Visual.....	38

4.3	Metalografia	42
4.4	Rugosidade Superficial	47
4.5	Ensaio de Dureza e Microdureza.....	47
4.6	Espessura da Camada.....	50
4.7	Ensaio de Tração.....	52
4.7.1	Estudo do Nível de Solicitação dos Pinos Fusíveis Mecânicos.....	53
4.8	Ensaio de Fadiga.....	55
4.9	Análise Fractográfica	56
4.10	Estimativa da Combinação das Propriedades Adquiridas pela Oxidação Térmica	61
5	CONCLUSÕES	64
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	ANEXO A.....	73
	ANEXO B.....	74
	ANEXO C.....	75
	ANEXO D.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1– Mangotes transportadores de petróleo. Fonte: desconhecida.	1
Figura 1.2– Imagem da seção de um mangote transportador de petróleo. Fonte: LAMEF.	2
Figura 1.3– Sistema <i>Double Closure Marine Breakaway Coupling</i> . A seta indica onde o pino é fixado. Fonte: LAMEF.	3
Figura 1.4– Pinos fusíveis mecânicos fraturados em serviço. Fonte: LAMEF.	3
Figura 1.5– Imagem mostrando os pinos fusíveis mecânicos. (a) Pino Reprojetoado: raio = 4mm, (b) Pino Original: raio = 0,6mm. Fonte: LAMEF.	4
Figura 1.6 – (a) Microestrutura equiaxial da liga Ti-6Al-4V, LRF=635MPa. (b) Microestrutura acicular da liga Ti-6Al-4V, LRF=500MPa. Magnificação: 500x. Fonte: (ZIMMER, 2009).....	5
Figura 2.1 – Funcionamento do sistema de segurança <i>Breakaway</i> com válvula tipo pétala. Fonte: (GALL THOMSON, 2010).	8
Figura 2.2 –. (a) Célula Unitária da Estrutura Hexagonal Compacta - fase α . (b) Célula Unitária da Estrutura Cúbica de Corpo Centrado – fase β . Fonte: (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).	12
Figura 2.3 – Efeito dos elementos de liga no equilíbrio dos diagramas de fases das ligas de titânio. Fonte: (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).	13
Figura 2.4 – Planos e direções de deslizamento para fase alfa - hexagonal compacta. Fonte: (LÜTJERING, 2007)	17
Figura 2.5 – Diagrama de fase Titânio-Oxigênio, com fases formadas a altas temperaturas – superior a 400°C. Fonte: (ALENCAR, 2002) apud Massalki (1992).	20
Figura 2.6 – Camada alfa em uma liga Ti-6Al-4V. Magnificação 250x. Fonte: (DONACHIE, 2000).	21

Figura 2.7 – Modelo da célula unitária para o Rutilo e Anatásio e os raios iônicos dos átomos. Fonte: (LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995).....	22
Figura 3.1 – Fluxograma esquemático das atividades desenvolvidas na parte prática.....	25
Figura 3.2 – Desenho esquemático do ciclo de tratamento térmico para a Rota 1 e Rota 4....	27
Figura 3.3 – Geometria dos corpos-de-prova, a qual simula a geometria do pino fusível mecânico.....	28
Figura 3.4 – Desenho esquemático de um corpo-de-prova (pino fusível mecânico), mostrando o local onde o material foi preparado.....	29
Figura 3.5 – Desenho esquemático dos corpos-de-prova submetidos às diferentes rotas de oxidação térmica.....	30
Figura 3.6 – Princípio de processos combinados.....	36
Figura 4.1 – Óxido dissociado para o pino oxidado termicamente através da Rota 4.....	40
Figura 4.2 – Aspecto da superfície do corpo-de-prova após oxidação térmica para Rota 3....	41
Figura 4.3 – Aspecto da superfície do pino após oxidação térmica para Rota 4.....	42
Figura 4.4 – Microestrutura da seção longitudinal do material como obtido. Magnificação 500x.....	43
Figura 4.5 – Microestrutura da seção transversal do material como obtido. Reagente Kroll – Magnificação 500x.....	43
Figura 4.6 – Microestrutura Pontos Triplos obtida após a Rota 1. Reagente Kroll – Magnificação 500x.....	44
Figura 4.7 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 2. Reagente Kroll – Magnificação 500x.....	44
Figura 4.8 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 3. Reagente Kroll – Magnificação 500x.....	45

Figura 4.9 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 4. Reagente Kroll – Magnificação 500x.....	46
Figura 4.10 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 4. Reagente Kroll – Magnificação 200x.....	46
Figura 4.11 – Perfil de microdureza Knoop do corpo-de-prova submetido à Rota 4.....	48
Figura 4.12 – Perfil de microdureza Knoop do pino submetido à Rota 4.....	50
Figura 4.13 – Desenho esquemático da vista frontal de uma seção do sistema <i>Breakaway</i>	53
Figura 4.14 – Gráfico σ -N para os pinos fusíveis mecânicos com as diferentes rotas de oxidação térmica e sem oxidação térmica.....	55
Figura 4.15 – Macromecanismo de fratura do pino fusível mecânico submetido à Rota 4.	58
Figura 4.16 – Interface entre a fratura e a lateral do pino submetido à Rota 2.	59
Figura 4.17 – Interface entre a fratura e a lateral do pino submetido à Rota 3.	59
Figura 4.18 – Interface entre a fratura e a lateral do pino submetido à Rota 4.	60
Figura 4.19 – Aspecto de fratura frágil na camada com subsequente fratura intergranular, para o pino submetido à Rota 4.....	60
Figura 4.20 – Interface entre a fratura e a lateral do corpo-de-prova que não foi submetido à oxidação térmica.	61
Figura 4.21 – Princípio de processos combinados utilizado na avaliação do desempenho geral do pino fusível mecânico polido e oxidado termicamente.....	62
Figura 6.1 – Espectro de DRX das superfícies oxidadas por 5 horas em ar ambiente (T = titânio, A = anatásia, R = rutilo) para as amostras de Ti-6Al-4V. Fonte: (ESPÍNDOLA, 2008).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Custo médio de alguns materiais metálicos. Fonte: Callister (2008).	10
Tabela 2.2 – Comparação de propriedades de tração <i>versus</i> densidade de diferentes metais. Fonte: (CALLISTER, 2008).	11
Tabela 2.3 – Limite de resistência à tração e à fadiga para diferentes microestruturas. Fonte: (ZIMMER, 2009).	14
Tabela 2.4 – Número mínimo de corpos-de-prova <i>versus</i> tipo de ensaio. Fonte: (ASTM E 739, 2010).	15
Tabela 4.1 – Composição química da liga Ti-6Al-4V ELI como obtida.	38
Tabela 4.2 – Aparência superficial dos componentes antes e após oxidação térmica.	39
Tabela 4.3 – Valores de rugosidade superficial para as diferentes rotas de oxidação térmica.	47
Tabela 4.4 – Valores do perfil de microdureza Knoop com a conversão equivalente em Vickers e o distanciamento da impressão de dureza em relação à superfície.	49
Tabela 4.5 – Valores da espessura da camada total para os componentes oxidados termicamente.	51
Tabela 4.6 – Tensão de ruptura e alongamento do pinos de Ti-6Al-4V submetidos às diferentes rotas de oxidação térmica até a ruptura.	52
Tabela 4.7 – Limite de resistência à fadiga para o pino fusível mecânico submetido as diferentes rotas de oxidação térmica.	56
Tabela 4.8 – Comparação do aspecto da fratura para os pinos fusíveis mecânicos submetido às diferentes rotas de oxidação térmica e tensões aplicadas.	57
Tabela 6.1 – Resumo dos resultados obtidos do trabalho sobre influência da microestrutura nas propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V. Fonte: Zimmer (2009).	73

Tabela 6.2 – Taxa de desgaste para amostras de Ti-6Al-4V oxidadas por 5 e 24 horas e a profundidade teórica da pista, para um percurso de 50 metros. Fonte: (ESPÍNDOLA, 2008).74

Tabela 6.3 – Fases observadas por difração de raios-X (DRX), presentes nos filmes do óxido do Ti_cp e da liga Ti-6Al-4V. Fonte: (ESPÍNDOLA, 2008)..... 75

Tabela 6.4 – Resumo dos resultados obtidos no presente trabalho. 76

RESUMO

Esta dissertação, investiga o comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V após o tratamento superficial denominado oxidação térmica, para aplicação em pinos fusíveis mecânicos. A oxidação térmica controlada do titânio e suas ligas apresenta propriedades interessantes na resistência à corrosão-desgaste, devido a sua alta estabilidade e dureza, contudo, há lacunas na literatura se esse benefício é recíproco nas propriedades da vida em fadiga. Corpos-de-prova foram tratados termicamente em atmosfera de ar ambiente e após foram submetidos a ensaios de rugosidade, metalografia, dureza, tração, fadiga e análise fractográfica. Os resultados obtidos em fadiga foram comparados com a mesma liga não oxidada, mostrando que as propriedades em fadiga não são recíprocas às propriedades de corrosão-desgaste da liga Ti-6Al-4V, após o tratamento superficial de oxidação térmica. Enquanto para uma determinada condição de tratamento superficial, houve melhora de até 30x na resistência à corrosão-desgaste (redução de 97% na taxa de desgaste), nas propriedades mecânicas houve redução de 18% no limite de resistência à fadiga.

Palavras-chave: Liga de titânio Ti-6Al-4V, Oxidação térmica, Camada alfa, Fadiga.

ABSTRACT

This dissertation investigates the fatigue behavior of thermally oxidized Ti-6Al-4V alloy, applied to break bolts. The controlled thermal oxidation of titanium and its alloys presents interesting properties in fretting-corrosion resistance, especially to the high stability and hardness. However, there are gaps in the literature regarding the effect of this oxide layer on fatigue properties. Thermally Oxidized specimens were tested for roughness, metallography, hardness, tensile strength, fatigue and fractographic analysis. The results were compared with the fatigue results of the same alloy when untreated, showing that the fatigue properties and the fretting-corrosion properties of thermally oxidized Ti-6Al-4V are not reciprocal. While with a given condition for the thermal oxidation, an improvement up to 30x occurred on fretting-corrosion resistance (97% reduction in the rate of wear), the endurance decreased 18%.

Keywords: Ti-6Al-4V Alloy, Thermal Oxidation, Alpha Case, Fatigue.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ELI	Extra-Low Interstitial
HV	Unidade de Dureza Vickers
HK	Unidade de Dureza Knoop
LAMEF	Laboratório de Metalúrgica Física
LRF	Limite de Resistência à Fadiga
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscopia Óptica
Ti-6Al-4V	Liga de titânio 6% (em massa) alumínio, 4% (em massa) vanádio
TiO ₂	Óxido de titânio
T°T°	Tratamento Térmico
α	Fase alfa
β	Fase beta
σ	Tensão

1 INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO

O estudo sobre pinos fusíveis mecânicos – componente alvo dessa dissertação – para aplicação em sistemas de segurança no transporte de petróleo, *Double Closure Marine Breakaway Coupling*¹, começou em 2002. A Figura 1.1 apresenta a instalação de mangotes² transportadores de combustíveis, partindo de uma plataforma em direção a um navio coletor.



Figura 1.1– Mangotes transportadores de petróleo. Fonte: desconhecida.

O sistema *Breakaway* é conectado entre as seções dos mangotes e os pinos fusíveis são fixados na junção dos acoplamentos. Na Figura 1.2 e Figura 1.3 é mostrada, em detalhe, a real posição de colocação dos componentes.

¹ Tradução *Double Closure Marine Breakaway Coupling*: Fechamento duplo do acoplamento marinho através da quebra de dispositivo.

² Significado de mangote: Mangueira curta, geralmente de borracha vulcanizada, para quaisquer fins.

Os pinos são fabricados a partir da liga de titânio Ti-6Al-4V, justamente pelo fato do ambiente de trabalho dos pinos ser águas marítimas – meio mais agressivo devido aos cloretos – e por ter uma tensão de ruptura bastante definida. Os pinos rompem em caso de sobrecarga, para prevenir que os mangotes rompam primeiro, causando derramamento de combustível.



Figura 1.2– Imagem da seção de um mangote transportador de petróleo. Fonte: LAMEF.



Figura 1.3– Sistema *Double Closure Marine Breakaway Coupling*. A seta indica onde o pino é fixado. Fonte: LAMEF.

Inicialmente foi realizada uma análise de falha em pinos fusíveis que estavam fraturando prematuramente. Na análise verificou-se que os pinos estavam rompendo por fadiga e não por sobrecarga, devido a um raio de concordância que atuava como concentrador de tensões. A Figura 1.4 apresenta os pinos fraturados por fadiga.



Figura 1.4– Pinos fusíveis mecânicos fraturados em serviço. Fonte: LAMEF.

Após a análise, surgiu a idéia da alteração da geometria dos pinos, visando o aumento do desempenho em fadiga. O LAMEF³ sugeriu uma alteração na geometria dos pinos, os quais foram produzidos e ensaiados. A Figura 1.5 mostra o pino original e o pino reprojetoado, destacando a diferença entre os raios.

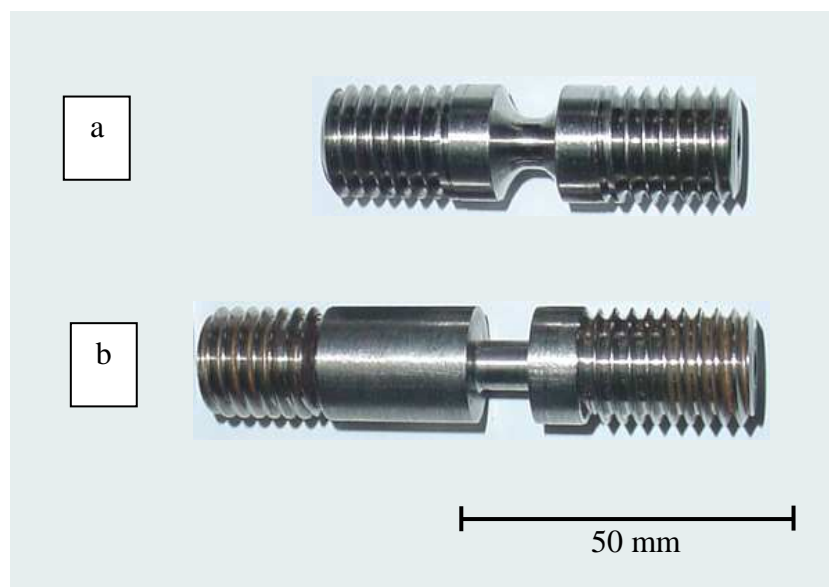


Figura 1.5– Imagem mostrando os pinos fusíveis mecânicos. (a) Pino Reprojetoado: raio = 4mm, (b) Pino Original: raio = 0,6mm. Fonte: LAMEF.

O projeto desencadeou resultados consideráveis na vida útil desses pinos, propiciando um menor efeito concentrador de tensões (menor K_t^4), aumentando a vida em fadiga de 240 MPa para 500 MPa, aumento esse de 108%, (SENNA, 2003).

Num segundo estudo, foi avaliado por (ZIMMER, 2009) a influência da microestrutura no comportamento em fadiga do pino, onde foram ensaiados pinos confeccionados com a liga de titânio Ti-6Al-4V, tratados termicamente para obtenção das microestruturas equiaxial, e acicular, Figura 1.6. Foi constatado que pode haver uma diferença de até 135 MPa, no limite de resistência à fadiga (LRF) entre uma microestrutura acicular e outra equiaxial.

³ LAMEF: Laboratório de Metalurgia Física; Laboratório pertencente ao Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

⁴ K_t : fator geométrico de concentração de tensão.

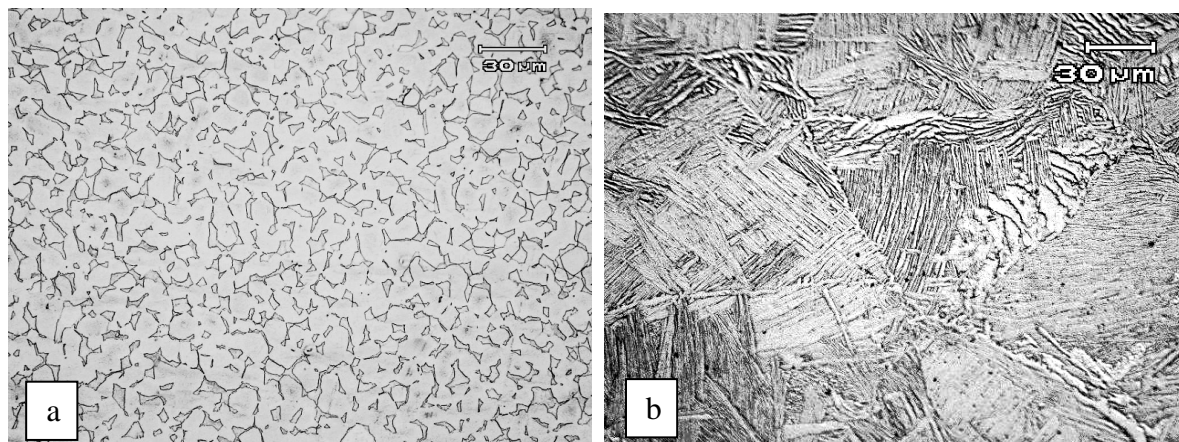


Figura 1.6 – (a) Microestrutura equiaxial da liga Ti-6Al-4V, LRF=635MPa. (b) Microestrutura acicular da liga Ti-6Al-4V, LRF=500MPa. Magnificação: 500x. Fonte: (ZIMMER, 2009)

A busca permanente de melhor desempenho dos componentes, em geral, conduz à necessidade do aprimoramento das propriedades. Para tanto, é fundamental a pesquisa, a qual geralmente ocorre mediante tentativas de diferentes combinações de parâmetros ou modificações/alterações do processo.

1.2 MOTIVAÇÃO

O titânio tem excelentes propriedades de corrosão em diversos ambientes agressivos, bem como propriedades mecânicas superiores além de menor densidade, quando comparado a outros metais. Contudo, existem restrições em sua utilização nas situações que envolvem superfície em contato sob carregamento e/ou movimento relativo, isto é, resistência ao desgaste (JAVORSKY, 2001).

Nos últimos 30 anos, vários estudos têm sido realizados com titânio justamente para solucionar esse problema (OMIDBAKHS, 2011), dentre esses estudos, um tratamento térmico superficial relativamente simples foi anunciado por Dong e Bell em 1999 (DONG e BELL, 2000), como uma nova alternativa no benefício contra o desgaste, enfatizando um

custo-benefício atraente. A partir disso, vários estudos sobre oxidação térmica vêm sendo investigados devido ao interesse por suas propriedades distintas, em particular, foi dado um maior interesse na resistência ao desgaste.

O dióxido⁵ de titânio, TiO_2 , comumente denominado por “óxido de titânio”, decorrente da oxidação térmica, também foi apontado recentemente como um excelente material biocompatível, até mesmo melhor que o titânio.

O fenômeno de formação da camada alfa⁶, composta por TiO_2 , a qual é considerada dura e frágil pela literatura, foi utilizada por Espíndola (2008) como uma oportunidade de aumento na resistência à corrosão-desgaste – para aplicação em próteses articulares – apresentando resultados até 30x melhores do que o titânio sem a camada de óxido. Esse fato motivou o presente estudo para avaliação das propriedades de fadiga em contrapartida com o estudo elaborado por Espíndola (2008).

1.3 JUSTIFICATIVA

A Oxidação Térmica do titânio e suas ligas é um processo relativamente recente, está sendo continuamente estudado, contudo, pouca atenção foi dada ao comportamento em fadiga do titânio oxidado termicamente (OMIDBAKSHI, 2011). Conseqüentemente, poucos estudos foram conduzidos para conferir a influência do aumento da camada de TiO_2 , decorrente da oxidação térmica, nas propriedades de fadiga.

A partir disso, esse fenômeno foi estudado como uma oportunidade de melhoria no desempenho de pinos fusíveis mecânicos, o qual apresenta grande importância na prevenção de acidentes, que podem decorrer durante o transporte de petróleo, no ambiente marinho.

⁵ Dióxido de titânio: O dióxido consiste em 1 molécula com 2 átomos de oxigênio enquanto o óxido é composto por 1 molécula com 1 átomo de oxigênio.

⁶ Camada alfa: é referenciada por este nome, pois o oxigênio estabiliza a fase alfa.

1.4 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a influência do aumento da camada de óxido no comportamento em fadiga de pinos fusíveis mecânicos produzidos a partir da liga Ti-6Al-4V.

Além da avaliação das propriedades em fadiga, objetiva-se também a investigação das mudanças decorrentes do aumento da camada de óxido no que se refere a:

- i) coloração da superfície pós-oxidação térmica;
- ii) espessura da camada;
- iii) rugosidade;
- iv) dureza;
- v) resistência à tração e ductilidade;
- vi) aspecto da fratura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PINOS FUSÍVEIS MECÂNICOS

O pino fusível mecânico, componente utilizado no presente estudo, é um dispositivo montado dentro de uma sequência de mangotes flexíveis transportadores de líquido, como por exemplo, petróleo, que é projetado para suportar cargas axiais com ruptura instantânea, quando essas cargas são excedidas. O dispositivo previne incidentes que possam resultar no rompimento de mangotes, ou danos aos sistemas de tubulações, tanques e acessórios, com conseqüente poluição do meio ambiente (OCIMF, 2008). Os pinos são fabricados a partir de materiais com tensão de ruptura altamente previsível (GALL THOMSON, 2010).

A Figura 2.1, apresenta um exemplo de um sistema de válvula tipo pétala e as subsequentes etapas até o estancamento da passagem do líquido.

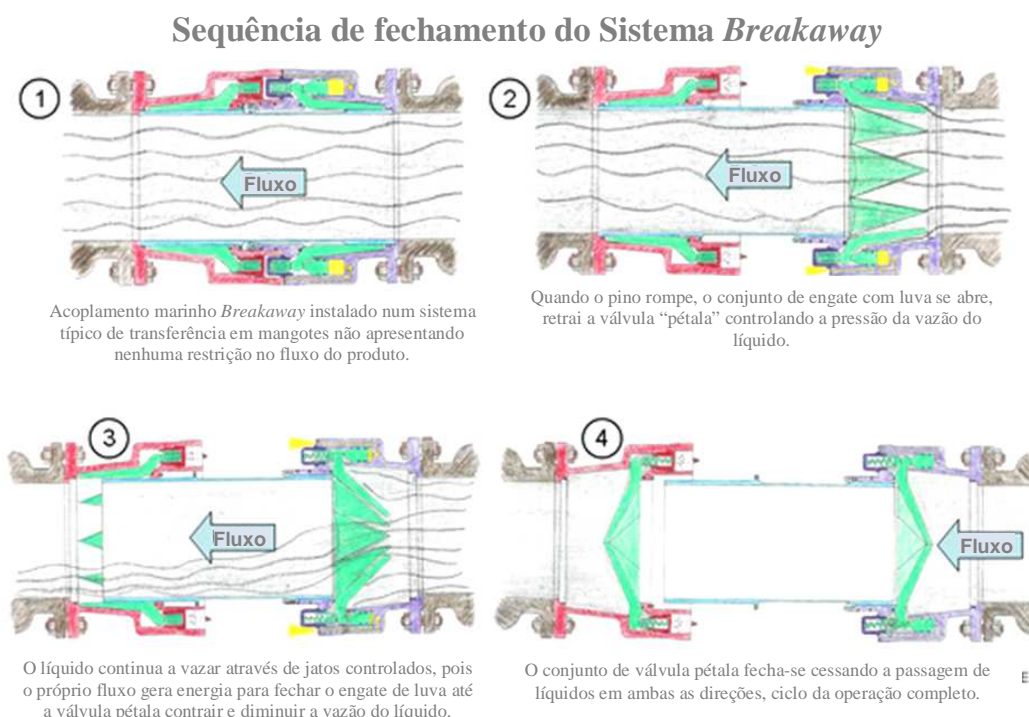


Figura 2.1 – Funcionamento do sistema de segurança *Breakaway* com válvula tipo pétala.
Fonte: (GALL THOMSON, 2010).

Existem diferentes versões de válvulas e formas de como o sistema de segurança opera, contudo, o princípio de funcionamento consiste no estancamento da vazão do líquido, impedindo sua passagem através do rompimento de um conjunto de pinos fusíveis.

2.2 ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

2.2.1 Dados sobre Titânio

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da terra, não aparece livre, porém combinado com outros elementos. Tem forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio da litosfera⁷ esteja na forma de óxido.

Os minérios mais importantes, comercialmente, são a ilmenite (FeTiO_3) e o rutilo (TiO_2), os quais são encontrados na Austrália, Argentina, EUA, África Central, Brasil, entre outros países com menor evidência. O Brasil possui 6% das reservas mundiais de titânio e produziu no ano de 2008 aproximadamente 2,1% da produção mundial do minério. Minas Gerais é o estado brasileiro com a maior reserva de minério de titânio, com aproximadamente 111 milhões de toneladas, em reserva medida de minério contido, seguido pelo estado da Paraíba, Goiás, Pernambuco e Rio de Janeiro (DNPM, 2008). Apesar da importância estratégica do titânio e suas ligas, e da nossa crescente indústria aeronáutica, o Brasil nada produz desse metal (PEIXOTO, 2006).

O alto custo do titânio, em relação a outros metais, deve-se a dificuldade de beneficiamento e processamento, chega consumir 16 vezes mais energia do que o aço para sua obtenção, restringindo seu uso às funções mais nobres, como: indústria aeronáutica e aeroespacial⁸, implantes cirúrgicos, peças que estejam submetidas a altas taxas de corrosão; ou seja, em situações onde é exigido eficiência de resistência (PEIXOTO, 2006). A Tabela 2.1 apresenta noções de preço de uma liga de titânio, em comparação com outros materiais metálicos, mostrando a diferença abrupta de valor entre o titânio e outros metais.

⁷ Litosfera: camada sólida mais externa de um planeta rochoso, composto por rochas e solo. No caso da Terra, é formada pela crosta terrestre e por parte do manto superior.

⁸ Cerca de 60% do titânio é utilizado nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, sendo aplicado na fabricação de peças para motores e turbinas e fuselagem de aviões e foguetes (DNPM, 2008)

Tabela 2.1 – Custo médio de alguns materiais metálicos. Fonte: Callister (2008).

Material	Custo (US\$/kg)
Liga de aço 1020 chapa grossa	0,50 – 0,90
Liga de aço inox 316 chapa grossa	3,00 – 4,40
Liga de alumínio 1100 chapa fina	7,25 – 10,00
Liga de titânio Ti-6Al-4V	55,00 – 130,00

Além do titânio puro que pode existir em quatro subdivisões, determinadas pelo grau de pureza do material, estima-se que existam em torno de 34 ligas de titânio, contudo, a liga Ti-6Al-4V é considerada a mais importante de todas (ANISSIMOV, 2011).

2.2.2 A Liga Ti-6Al-4V

A liga de titânio Ti-6Al-4V é atualmente a mais largamente utilizada pela indústria, pois apresenta uma ótima combinação de resistência, ductilidade, usinabilidade, capacidade de forjamento e estabilidade estrutural. Por causa da sua popularidade, a liga Ti-6Al-4V é a mais entendida entre as ligas de titânio (MARGOLIN, 1995).

Sua caracterização microestrutural evidencia a presença de duas fases, α e β , onde é possível obter diferentes arranjos microestruturais através do histórico de processamento e também através do tratamento térmico da liga. A fase beta pode ficar dispersa na matriz alfa, como também ocorrer o oposto, sendo as microestruturas classificadas como globular, acicular ou equiaxial, dependendo da sua morfologia.

A liga Ti-6Al-4V é encontrada com maior frequência na condição recozida, onde a liga contém um pequeno montante da fase beta (entre 10% do volume a temperatura ambiente) e alfa a fase dominante (em torno de 90% do volume a temperatura ambiente).

Sendo assim, neste caso, as propriedades físicas e mecânicas da fase alfa serão dominantes (HANDBOOK, 1996).

Todo histórico de processamento afeta diretamente na microestrutura, a qual pode conferir a combinação adequada de resistência e ductilidade, contudo, isso não é o que confere maior tenacidade e resistência à propagação de trinca, pois nenhuma microestrutura apresenta melhor desempenho em todas as aplicações (DONACHIE, 2000). A correlação de vantagens entre microestrutura e propriedades mecânicas, relatada por Donachie, é que a microestrutura equiaxial possui melhor resistência para nucleação de trinca, mas que a microestrutura acicular possui melhor resistência à propagação de trincas.

A liga Ti-6Al-4 V apresenta alto desempenho em tração, obtendo assim o título de material metálico com maior relação resistência/densidade. Sua densidade é 42% menor do que o aço e sua resistência é maior que 100% do que o aço. A Tabela 2.2 mostra a resistência à tração de diferentes materiais metálicos e a respectiva densidade.

Tabela 2.2 – Comparação de propriedades de tração *versus* densidade de diferentes metais. Fonte: (CALLISTER, 2008).

Material	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Densidade (g/cm³)
Liga de aço 1020 recozida	395	7,85
Liga de aço inox 316 recozida	620	8,00
Liga de alumínio 1100 recozida	90	2,71
Liga de titânio Ti-6Al-4V recozida	900	4,43
Titânio puro recozido	240	4,51

2.3 METALURGIA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio puro existe em duas formas cristalinas: hexagonal compacta (HC – Figura 2.2a – fase α) à temperatura ambiente; e cúbica de corpo centrado (CCC – Figura 2.2b – fase β) em temperaturas superiores a 883°C. A razão entre os parâmetros de rede c/a apresenta valor 1,585 sendo idealizado hexagonal compacto, o qual convencionalmente apresenta o valor da razão c/a 1,633. A inserção de átomos intersticiais ou substitucionais aumenta a razão c/a do titânio (LEYENS e PETERS, 2004).

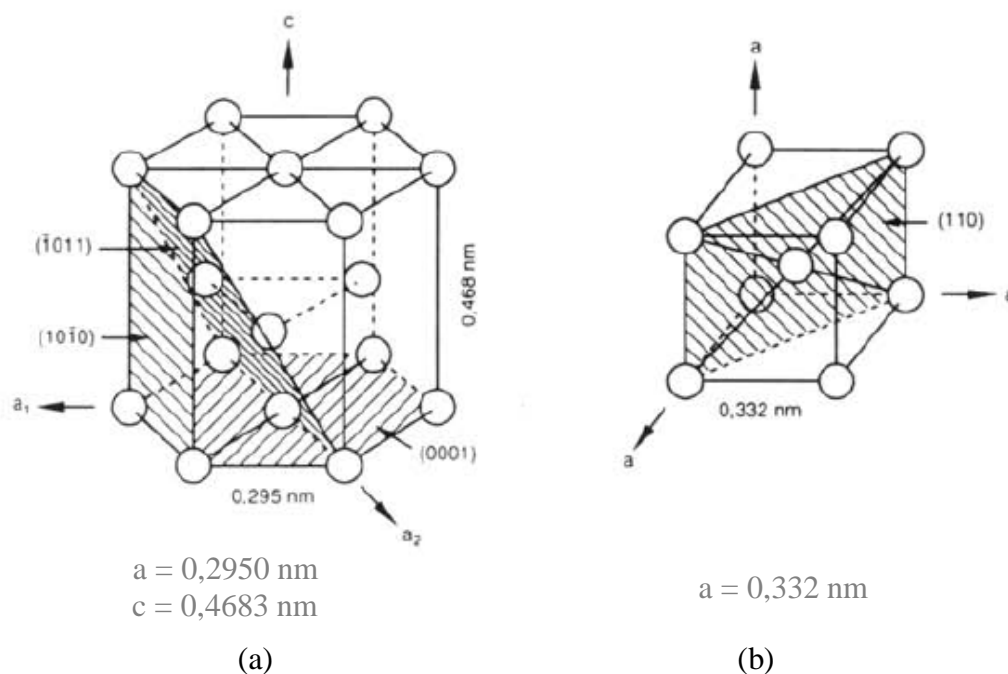


Figura 2.2 – (a) Célula Unitária da Estrutura Hexagonal Compacta - fase α . (b) Célula Unitária da Estrutura Cúbica de Corpo Centrado – fase β . Fonte: (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

A manipulação das fases α e β pode ocorrer através da adição de elementos de liga, sendo esses fatores a base para as propriedades dos materiais (LEINENBACH e EIFLER, 2009). A modificação das fases é possível acontecer, pois os elementos de liga agem como alfa ou beta estabilizadores.

Nos diagramas de fase mostrados na Figura 2.3, é possível observar a influência dos diferentes elementos de liga na estabilização da fase alfa ou beta, além disso, eles também

interferem nas propriedades do material (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Por exemplo, alumínio e vanádio aumentam a tensão de ruptura do material, porém reduzem a ductilidade. Já o oxigênio, tem forte influência na estabilização da fase alfa, gerando aumento na resistência, porém com o risco de causar fragilidade (LEINENBACH e EIFLER, 2009).

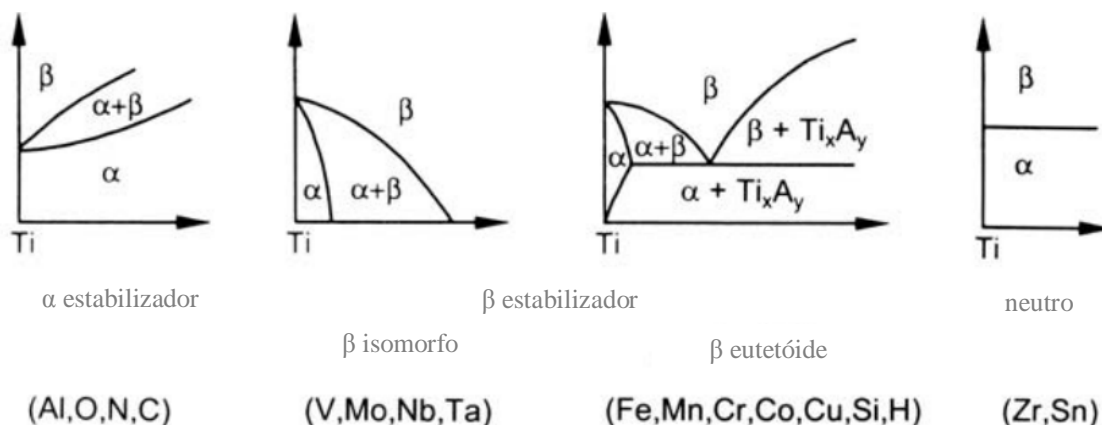


Figura 2.3 – Efeito dos elementos de liga no equilíbrio dos diagramas de fases das ligas de titânio. Fonte: (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

2.4 PROPRIEDADES DO TITÂNIO

2.4.1 Resistência à Fadiga do Titânio e suas Ligas

As falhas por fadiga em materiais metálicos representam cerca de 90% das falhas em serviço (MADAYAG, 1969), (DIETER, 1981), (CALLISTER, 2008). Acontecem abaixo da tensão de escoamento e geralmente ocorrem de forma inesperada e catastrófica, motivo suficiente para despertar atenção e estudo antes da conclusão de um projeto.

Para o fenômeno de fadiga ocorrer é necessário a ocorrência simultânea de: tensões cíclicas ou variáveis, deformações plásticas locais (macro ou microscópicas) e tensões normais de tração (POOK, 2007). Alternativas para aumentar a vida em fadiga para contornar os itens destacados acima são: se possível diminuir a amplitude das tensões cíclicas; criar uma

superfície resistente a deformações plásticas ou desenvolver uma superfície com tensões compressivas.

O limite de resistência à fadiga é significativamente influenciado pela origem e histórico do material, até mesmo mais do que outros ensaios mecânicos, como por exemplo, fatores microestruturais, os quais têm uma relevante influência no comportamento em fadiga, enquanto muito pouco na tensão de ruptura. Este fato pode ser verificado através de um trabalho realizado por Zimmer (2009), onde os resultados do estudo estão mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Limite de resistência à tração e à fadiga para diferentes microestruturas. Fonte: (ZIMMER, 2009).

Microestrutura Liga Ti-6Al-4V	Limite de Resistência à tração (MPa)	Limite de Resistência à Fadiga (MPa)
Acicular	1044	500
Equiaxial	1164	635

Outro fator que influencia com bastante intensidade no comportamento em fadiga e não tanto na tensão de ruptura são os fatores de superfície. O efeito do tratamento ou modificação superficial é um caso específico para cada tipo de tratamento, isto é, o efeito depende de fatores tais como a mudança da composição ou se são introduzidas tensões residuais benéficas ou não (LEIS e COLUMBUS, 1996). Diante disso é difícil de serem encontrados valores de fadiga tabelados em guias ou livros.

2.4.1.1 Ensaio de Fadiga

O ensaio de fadiga é resultante da aplicação e remoção contínua de um carregamento, seja ele axial, fletivo ou rotativo e pode ocorrer sob elevado ou reduzido número de ciclos. Quando o número de carregamento necessário para causar ruptura por

fadiga é menor que 10^4 ciclos, a fadiga é denominada de baixo ciclo. Quando o número de ciclos supera esta faixa, a fadiga é denominada de alto ciclo (POOK, 2007).

São necessários vários corpos-de-prova para determinação do limite de resistência à fadiga, os quais são submetidos a um carregamento, geralmente senoidal, e amplitude constante até que ocorra a fratura do mesmo, ou até que seja atingido o número máximo de ciclos estipulados. O número de corpos-de-prova depende da finalidade da curva a ser gerada e da variabilidade dos resultados (COSTA, 2010). Segundo a norma (ASTM E 739, 2010), a determinação do número de corpos-de-prova deve ser avaliada conforme o tipo de ensaio. A Tabela 2.4 apresenta o número mínimo de corpos-de-prova para cada tipo de ensaio específico.

Tabela 2.4 – Número mínimo de corpos-de-prova *versus* tipo de ensaio. Fonte: (ASTM E 739, 2010).

Tipo de Ensaio	Número Mínimo de Corpos-de-prova
Preliminares e pesquisas (ensaios de pesquisas e desenvolvimento)	6 a 12
Pesquisa e desenvolvimento de componentes	6 a 12
Valores admissíveis para dados de projeto	12 a 24
Dados de confiabilidade	12 a 24

São necessários apenas dois parâmetros para descrever completamente um ciclo de fadiga com amplitude constante. Combinações possíveis são: tensão máxima e razão de fadiga ($R=\sigma_{\text{mínima}}/\sigma_{\text{máxima}}$) ou amplitude de tensão e tensão média (COSTA, 2010).

A construção da curva σ -N utiliza o procedimento de ensaiar o corpo-de-prova com valor elevado de tensão, onde se espera que a fratura do corpo-de-prova ocorra para um baixo número de ciclos “N”. Em seguida, é diminuído progressivamente o valor da tensão até

que não ocorra mais a fratura do corpo-de-prova, onde teoricamente para valores abaixo desta tensão, o material teria vida infinita (PASTOUKHOV, 1995).

O método básico de apresentação de dados experimentais de fadiga é através da curva σ -N, também chamada de Curva de Wöhler⁹ onde a curva é lançada em um gráfico de tensão “ σ ” contra o número de ciclos necessários para a fratura “N”. Normalmente, emprega-se uma escala logarítmica para N (DIETER, 1981).

2.4.2 Resistência ao desgaste do titânio e suas ligas

A principal razão tecnológica para não aplicação do titânio e suas ligas em engenharia é a pobre resistência ao desgaste que pode ser atribuída a combinação de três fatores, a saber, a fragilidade do filme de oxido formado, a natureza reativa do titânio e o sistema de escorregamento de metais hexagonais compactos (JAVORSKY, 2001) apud Bell, Morton e Bloyce (1994).

No caso do sistema hexagonal do titânio, o qual apresenta baixa relação do parâmetros de rede c/a , os modos de escorregamento produzem baixa resistência ao cisalhamento e um alto coeficiente de fricção. Diante disso pequenas tensões de tração permitirão o desgaste do material mediante mecanismo de desgaste adesivo. Por outro lado, baixos valores de dureza sugerem como consequência a deterioração do material em consequência do mecanismo de desgaste abrasivo (BLOYCE, MORTON e BELL, 1994).

A Figura 2.4 mostra os vários planos e direções de deslizamento para a fase alfa do titânio. Dentre os três diferentes planos de deslizamento, juntamente com a possibilidade das direções de deslizamento, existem no total 12 possíveis sistemas de coordenada.

Para minimizar o desgaste do titânio é necessário introduzir uma camada superficial que funcione como uma barreira de separação entre as duas superfícies (JAVORSKY, 2001) apud Morton e Bell (1988). Na prática têm-se como regra que esta barreira tenha maior dureza que o material base. Esta barreira pode ser um revestimento ou pode ser produzida por endurecimento superficial do próprio substrato (JAVORSKY, 2001).

⁹ Wöhler: nome dado em homenagem à August Wöhler, que foi pioneiro no estudo de fadiga dos materiais. Seus estudos iniciaram em 1870, quando realizou vários experimentos para desvendar falhas em eixos na área ferroviária.

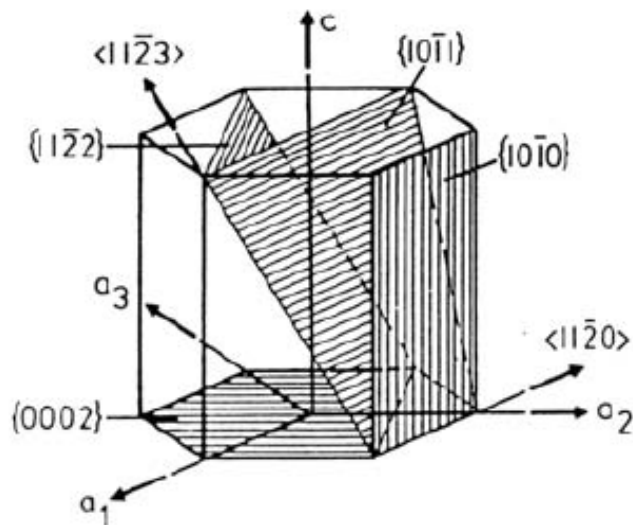


Figura 2.4 – Planos e direções de deslizamento para fase alfa - hexagonal compacta. Fonte: (LÜTJERING, 2007)

2.4.3 Resistência à Corrosão do Titânio e suas Ligas

Na série galvânica¹⁰, o titânio tem potencial de eletrodo padrão em torno de -1,63V, sendo com isto o quarto metal, comercial, mais reativo (também chamado de fator de nobreza¹¹), o que confere alta resistência em diversos meios, como por exemplo, soluções contendo cloretos, sulfatos, ácido nítrico entre outros. Por outro lado o titânio possui baixa resistência à corrosão sob condições redutoras, onde o filme protetor natural se rompe. Por exemplo, o filme se dissolve bastante rápido em meios contendo ácido fluorídrico, sulfúrico e clorídrico (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

¹⁰ A Série Galvânica: Progressivamente mais inerte (catódico) ← Platina, Ouro, Grafita, Titânio, Prata, Aço inoxidável 316 (passivo), Aço inoxidável 304(passivo), Iconel, Níquel, Monel, Ligas cobre-níquel, Bronzes, Cobre, Latões, Iconel, Níquel, Estanho, Chumbo, Aço inoxidável 316 (ativo), Aço inoxidável 304 (ativo), Ferro fundido, Ferro e aço, Ligas de alumínio, Cádmio, Alumínio comercialmente puro, Zinco, Magnésio e Ligas de Magnésio → Progressivamente mais ativo (catódico). Fonte: (CALLISTER, 2008).

¹¹ Fator de Nobreza: vinculada à reatividade do metal, maior a resistência à corrosão maior a nobreza. Os metais que têm maior tendência de ceder elétrons são mais reativos e aparecem no início da fila de reatividade dos metais. Os metais nobres não devem ser confundidos com os metais preciosos, embora muitos metais nobres sejam preciosos.

O titânio apresenta ótima resistência à corrosão devido à formação espontânea de uma camada passiva de óxido, TiO_2 , à temperatura ambiente. Este filme é bastante fino (entre 2 e 6 nm) e é facilmente rompido em condições de atrito. Quando a camada nanométrica rompe, um novo filme passivado se forma, ocorrendo uma dissolução contínua do metal subjacente depois do rompimento do filme, resultando desta forma num consumo gradual do material (GILBERT, BUCKLEY e LAUTENSCHLAGER, 1996).

As ligas de titânio são geralmente menos resistentes à corrosão do que o titânio puro (HANDBOOK, 2003), contudo, ambos apresentam resistência muito maior por pites do que outros metais, pois virtualmente estão livres de inclusões (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007) e no caso da corrosão por frestas, pode ocorrer quando o titânio for submetido em temperaturas superiores a 70 graus, pois nessa temperatura o filme pode se desestabilizar (SCHUTZ *et al.*, 1987).

Uma alternativa para aumentar ainda mais a resistência à corrosão do titânio e suas ligas é aumentar a espessura do filme formado por TiO_2 , conforme estudo realizado por Velten (2001), que comprovou que há aumento da resistência à corrosão com a formação de um filme de TiO_2 a partir de 100nm, adquirido por oxidação térmica entre outros tratamentos superficiais.

2.5 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

As razões para modificar a superfície do titânio são devido aos problemas já relacionados anteriormente: aumentar resistência ao desgaste, corrosão e fadiga, mas também pode ser utilizada para garantir atoxidade em biomateriais, aumentar temperatura de oxidação em altas temperaturas e até mesmo para obtenção de colorações diferentes na superfície.

Os estudos sobre tratamentos superficiais do titânio e suas ligas iniciaram a partir da década de 80 (ESPÍNDOLA, 2008). Existem diferentes técnicas de modificações superficiais, do titânio e suas ligas, com intuito de aprimorar as propriedades de superfície, quer seja nas propriedades mecânicas, quer seja em outras propriedades específicas, esses métodos podem ser físicos ou químicos.

Dentre os métodos físicos, se destaca o jateamento, também conhecido por *shot peening* e dentre os métodos químicos, o mais conhecido é a nitretação. A oxidação térmica, processo relativamente recente e não tão reconhecido, despertou o interesse de alguns pesquisadores, pois é um processo simples, com custo viável e propriedades contra o desgaste bastante atraentes. No item 2.6 (páginas 22, 23 e 24) serão apresentados alguns trabalhos realizados sobre oxidação térmica.

2.5.1 Oxidação Térmica do Titânio

Uma das maneiras mais simples – dentre os processos conhecidos – de gerar uma camada protetora é tratar termicamente o titânio em forno com ar ambiente, o qual produz uma camada superficial de óxido, onde a conversão da superfície metálica ocorre pela difusão do oxigênio através de uma solução sólida. A oxidação térmica visa obter *in situ* um revestimento cerâmico¹² baseado principalmente em TiO₂. (KUMAR *et al.*, 2010).

É bem conhecido que revestimentos cerâmicos são quimicamente inertes em meios ácidos ou neutros. Portanto, os revestimentos cerâmicos, em teoria, podem separar o substrato do meio agressivo desde que o revestimento não tenha defeitos (DONG, SUN e BELL, 1997).

A excelente resistência à corrosão do titânio diante de condições normais de temperatura, como já visto, é devido à formação de um filme bastante estável, muito aderente e protetor na superfície, porém muito fino e de baixa resistência ao desgaste. Com a oxidação térmica, este óxido se torna mais espesso e duro, proporcionando uma resistência à corrosão e ao desgaste superior (DONG e BELL, 2000).

O titânio e suas ligas são capazes de absorver oxigênio em solução sólida no seu retículo cristalino até cerca de 40% em massa atômica, quando há elevação da temperatura, conforme mostrado no diagrama de fases Titânio-Oxigênio, Figura 2.5. Quando o oxigênio ultrapassa 40%, o titânio perde suas características metálicas assumindo uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado, pertencente à fase TiO.

¹² Cerâmicos: composto que apresenta ligação iônica entre um metal e um não metal, como por exemplo: Titânio + Oxigênio.

Os parâmetros do processo de oxidação térmica se resumem no tempo e na temperatura, pois é um processo dependente da difusão que ocorre pela mobilidade atômica. Existem combinações ideais de tempo e temperatura para atingir os melhores resultados, sejam eles em relação à espessura, aderência ou até mesmo se a temperatura irá influenciar na microestrutura do substrato.

Várias combinações (tempo x temperatura) estão sendo estudadas por diferentes autores, conforme observado nos diferentes trabalhos referenciados no presente trabalho, onde são destacadas principalmente a profundidade do filme adquirida, dureza, aderência ou alterações na composição do filme.

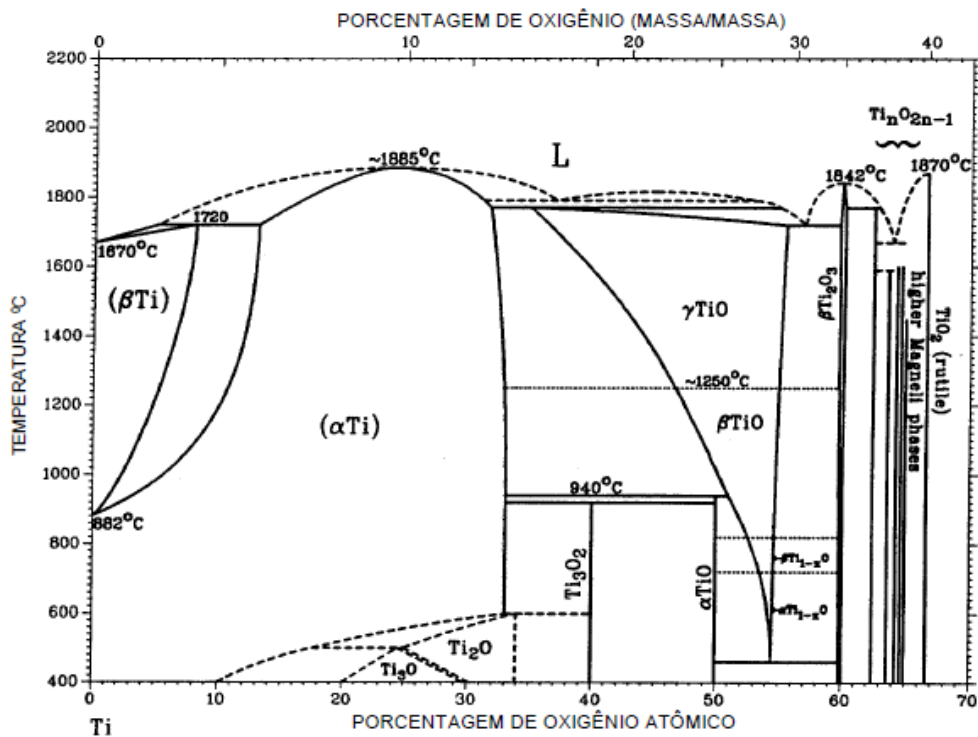


Figura 2.5 – Diagrama de fase Titânio-Oxigênio, com fases formadas a altas temperaturas – superior a 400°C. Fonte: (ALENCAR, 2002) apud Massalki (1992).

As mudanças mais notáveis do titânio após a oxidação térmica são a rugosidade superficial e a dureza da camada do óxido. Por exemplo, as modificações da camada decorrente da oxidação térmica à 600°C durante 60 horas, de uma liga Ti-6Al-4V, estudadas por Guleryuz e Cimenoglu, resultaram no aumento da rugosidade de 0,17 para 0,96 μm e aumento na dureza de 454 para 1300HV (GULERYUZ e CIMENOGLU, 2005), contudo

ainda não existem resultados tabelados de dureza *versus* temperatura e tempo, havendo contradições de resultados entre diferentes autores.

2.5.1.1 Camada Alfa

A camada alfa é a fase enriquecida de oxigênio que ocorre no titânio e suas ligas quando expostas em altas temperaturas e atmosferas oxidantes (CHEN, FRAY e FARTHING, 2001). Ocorre pela difusão através da solução sólida intersticial do oxigênio no titânio ou em alguns casos podendo ser carbono e nitrogênio (DONACHIE, 2000). Baseado na imagem de microscopia óptica, Figura 2.6, é possível observar uma liga de titânio com presença da camada alfa.

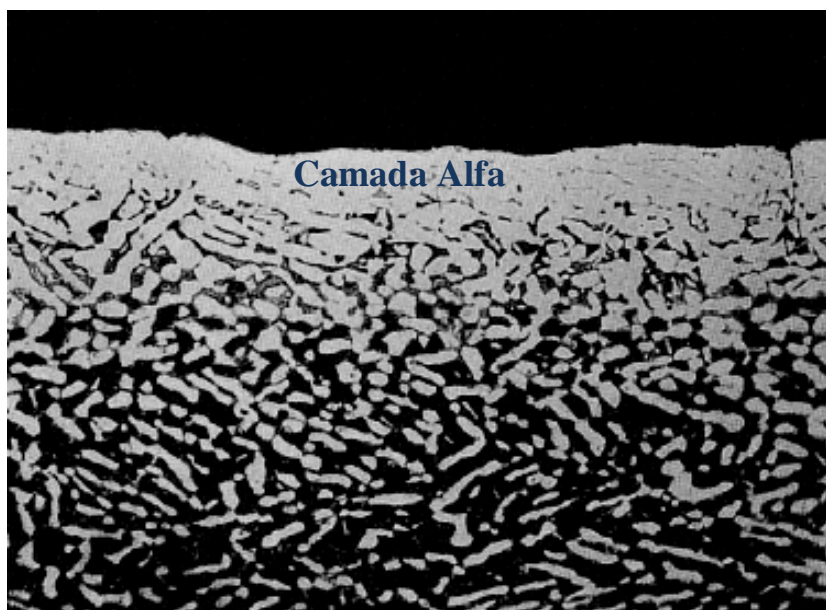


Figura 2.6 – Camada alfa em uma liga Ti-6Al-4V. Magnificação 250x. Fonte: (DONACHIE, 2000).

O retículo cristalino do titânio sofre uma ligeira expansão podendo formar diferentes tipos de cristais, tal fenômeno é chamado polimorfismo. Os tipos de óxido mais encontrados estão apresentados na Figura 2.7, os quais são chamados: Rutilo e Anatásio. As estruturas formadas são octaedros e se diferem pela distorção de cada octaedro. Outros tipos de distorção, no caso do titânio, também podem ser encontrados, porém são mais raros.

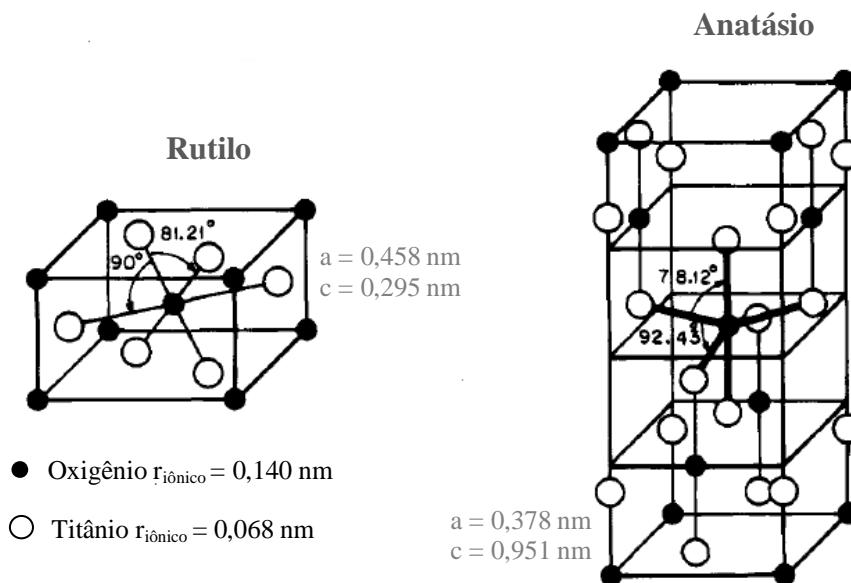


Figura 2.7 – Modelo da célula unitária para o Rutílio e Anatásio e os raios iônicos dos átomos.
Fonte: (LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995).

Livros sobre titânio – (DONACHIE, 2000), (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007), (BRUNETTE *et al.*, 2001) – pouco falam sobre a camada alfa, mas enfatizam que é prejudicial e deve ser removida. A literatura formada por livros ainda não reconhece a camada alfa como uma alternativa nas propriedades tribológicas do titânio, conseqüentemente, os componentes confeccionados com titânio são processados em atmosfera inerte ou sob vácuo, de forma a evitar a camada alfa. Quando não é possível evitá-la, recomenda-se remover por usinagem ou banho ácido.

2.6 ESTUDOS SOBRE OXIDAÇÃO TÉRMICA DE LIGAS DE TITÂNIO

Por muitos anos a camada alfa tem sido tratada como vilã pela literatura, contudo pouca atenção foi dada à suas propriedades tribológicas. Recentemente uma série de trabalhos vem sendo desenvolvida, mostrando algumas propriedades e possíveis aplicações para

camada alfa. Nos parágrafos abaixo são apresentados diferentes estudos, enfatizando os diversos tipos de aplicação. A ordem cronológica demonstra somente que esse assunto está sendo continuamente estudado.

Em 1999 é registrada a patente do então novo tratamento superficial chamado “Oxidação Térmica” para aplicação em titânio. Estudos demonstraram com sucesso a utilização desse tratamento térmico no aumento da resistência ao desgaste da liga Ti-6Al-4V. (DONG e BELL, 2000).

Em 2001, estudos comparativos sobre a resistência à corrosão de amostras submetidas à oxidação térmica e amostras somente polidas, mostraram que as amostras com camadas de espessura a partir de 100nm conferiram maior resistência à corrosão em ambientes agressivos (VELTEN *et al.*, 2001).

Em 2003 foi estudada a influência do titânio puro oxidado termicamente e a subsequente cultura de osteoblastos¹³, com o objetivo de melhorar a aderência entre uma prótese e o corpo humano. Concluiu-se que o titânio oxidado termicamente propicia condições adequadas para uma maior atividade das células. (FENG *et al.*, 2003).

Em 2004, foi comprovada que a resistência à corrosão e corrosão-desgaste da liga Ti-6Al-4V melhora significativamente após a oxidação térmica a 600°C durante 60 horas (GÜLERYÜZ e CIMENOGLU, 2004).

Em 2005 investigou-se o mecanismo de formação da camada-alfa em ligas de titânio fundido. A partir desse estudo, foi proposta a utilização dessa camada na formação de ligas em moldes para titânio (SUNG e KIM, 2005).

Em 2007 estudou-se a bioatividade¹⁴ do rutilo, camada proveniente da oxidação térmica a 800°C durante 1 hora. O rutilo provou ser mais bioativo que o titânio (FORSGREN *et al.*, 2007).

Em 2007 foi ressaltado por Li, Horspool e Dong, que apesar do bom desempenho da oxidação térmica na corrosão-desgaste, suas influências sobre as propriedades em fadiga, ainda são motivos de atenção para componentes que envolvam esforços de fadiga (LI, HORSPOOL e DONG, 2007).

¹³ Osteoblastos: células responsáveis pela síntese dos componentes orgânicos da matriz óssea.

¹⁴ Bioatividade: refere-se à propriedade inerente de alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas.

Em 2008 foi relatado que os efeitos da oxidação térmica nas propriedades de fadiga, da liga Ti-4Al-2V, submetida às temperaturas de 600 e 750°C, reduziram o limite de fadiga em 3 e 18% respectivamente (EBRAHIMI, 2008).

Em 2009 investigou-se a influência da oxidação térmica, em ligas de titânio, na resistência à fadiga. As ligas oxidadas termicamente apresentaram menor resistência à fadiga, em número de ciclos para uma mesma tensão, quando comparado com o mesmo material não oxidado (LEINENBACH e EIFLER, 2009).

Em 2010 comparou-se a resistência à corrosão-desgaste entre amostras de titânio puro: sem tratamento térmico superficial, anodizadas e oxidadas termicamente a 650°C durante 48 horas; em solução Ringer¹⁵ para aplicações em próteses. Os resultados apontaram que ambos os tratamentos superficiais melhoraram a resistência à corrosão desgaste, e que entre os dois tratamentos o oxidado termicamente apresentou melhor desempenho (KUMAR *et al.*, 2010).

Em 2011 estudou-se a oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V para bio-implementação. Foram utilizados diferentes parâmetros de temperatura e tempo de exposição da liga Ti-6Al-4V. As amostras expostas à 750°C durante 12 a 24 horas, apresentaram os melhores resultados para bio-implementação (GAUTAM, 2011).

Apesar de existir informações que a camada alfa pode afetar as propriedades de fadiga, pelos poucos trabalhos publicados, não se pôde ter certeza que tal falta era decorrente de parâmetros específicos aplicados no determinado estudo ou se para um determinado componente submetido a qualquer rota de oxidação térmica, será prejudicado em maior ou menor proporção.

¹⁵ Solução Ringer: solução que apresenta as mesmas quantidades de elementos presentes nos fluidos corporais.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido através da comparação experimental do desempenho mecânico entre corpos-de-prova com camada alfa (proveniente da oxidação térmica controlada) e corpos-de-prova sem a camada superficial (sem oxidação térmica). A escolha da geometria dos corpos-de-prova, do tratamento térmico e das rotas de oxidação térmica foram decorrentes de estudos anteriores, partindo assim dos melhores resultados obtidos. A Figura 3.1, mostra o fluxograma esquemático das atividades de estudo.

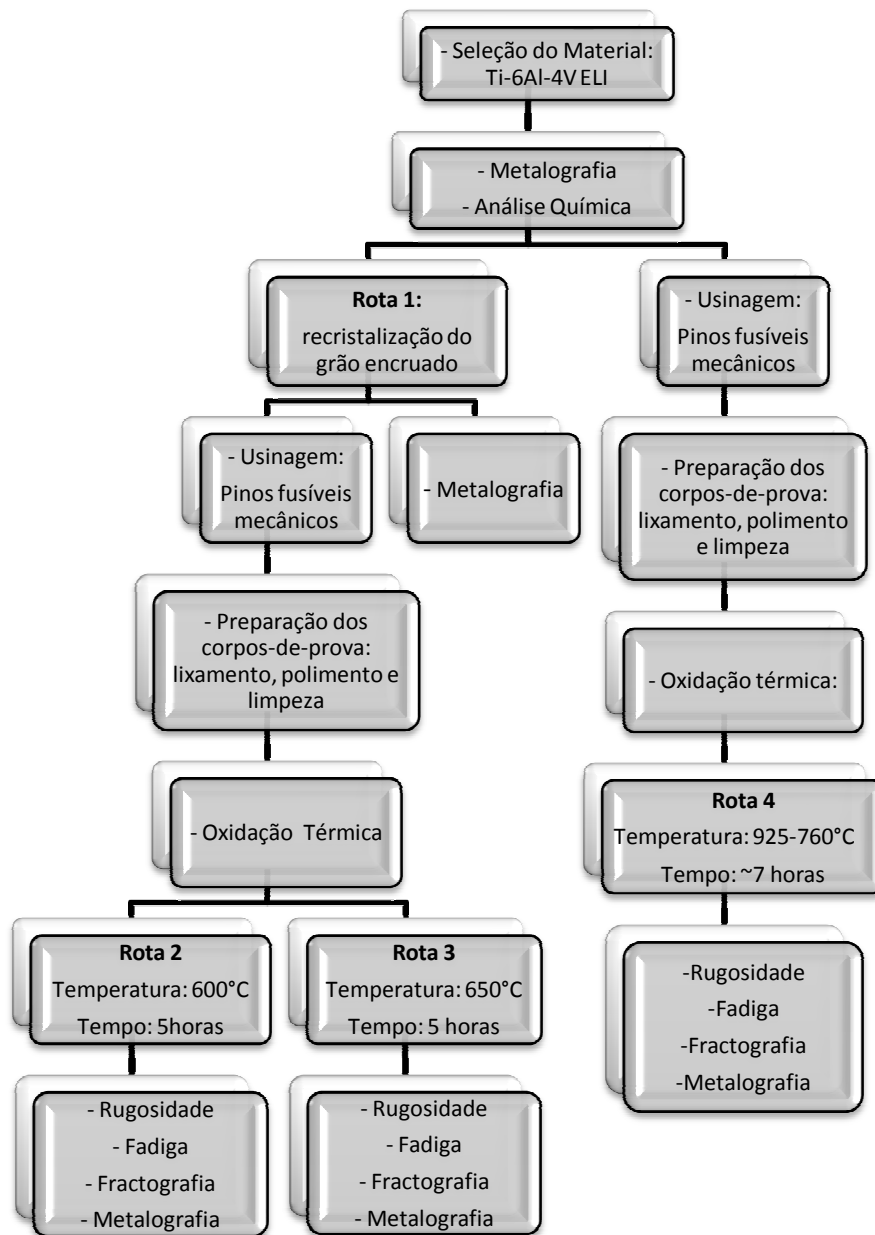


Figura 3.1 – Fluxograma esquemático das atividades desenvolvidas na parte prática.

3.1 MATERIAL

O material utilizado neste trabalho trata-se da liga de titânio Ti-6Al-4V ELI¹⁶, a qual apresenta composição química segundo os critérios da norma (ASTM F 136, 2008). O material foi adquirido em barras de 19 mm de diâmetro no estado recozido.

Com intuito de verificar a composição química do material, foram realizadas três queimas em um espectrômetro de emissão óptica marca Quantron Magelan, sempre observando a repetibilidade das mesmas e então extraída a média.

O histórico de processamento também foi investigado, pois tem grande influência nas propriedades, para tanto foi feita a metalografia das barras tanto no sentido transversal, para avaliar a homogeneidade da microestrutura, como longitudinal para avaliar o grau de encruamento do material. No item 3.7 (página 30) “Metalografia” será descrito o procedimento utilizado na análise metalográfica.

O material foi dividido em duas partes, seguindo a sistemática descrita abaixo:

- Uma parte foi submetida a um tratamento térmico antes da usinagem, descrito pela Rota 1.
- A outra parte foi primeiramente usinada (usinagem do material como obtido) para depois aplicar a Rota 4.

Cabe ressaltar:

R1=R4, porém em etapas e com objetivos diferente;

R1= tornar microestrutura equiaxial;

R4= avaliar a camada de óxido proveniente da rota de recristalização.

¹⁶ ELI: *Extra low Intersticial* a sigla indica que o material apresenta os elementos intersticiais, oxigênio e carbono, cuidadosamente controlados para obtenção de material com maior ductilidade e tenacidade à fratura.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

A Rota 1 e Rota 4 é descrita pelo desenho esquemático mostrado na Figura 3.2. Este ciclo consiste no aquecimento e resfriamento controlado, o qual é dividido em quatro etapas:

Etapa I: Aquecer o material até a temperatura de 925°C;

Etapa II: Permanecer nesta temperatura durante 4 horas;

Etapa III: Resfriar até 760°C, a uma taxa de 50°C por hora;

Etapa IV: Resfriar o material ao ar.

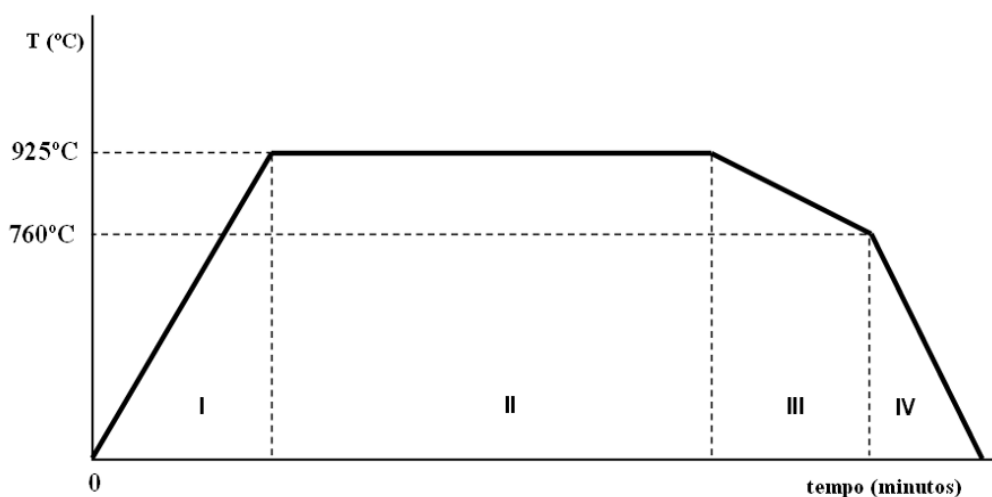


Figura 3.2 – Desenho esquemático do ciclo de tratamento térmico para a Rota 1 e Rota 4.

No caso da Rota 1, o tratamento térmico empregado foi utilizado para recristalização do material encruado, o qual visa obter uma microestrutura equiaxial, chamada Pontos Triplos. A camada alfa que surgiu na superfície das barras, decorrente desse tratamento térmico, foi removida durante a usinagem dos corpos-de-prova.

A escolha da microestrutura equiaxial foi em decorrência de um estudo realizado por Zimmer (2009), onde foi verificado que esta microestrutura apresenta melhor desempenho em fadiga dentre outras microestruturas estudadas. O ANEXO A mostra os resultados obtidos no trabalho realizado por Zimmer.

No caso da Rota 4, o tratamento térmico foi realizado em atmosfera oxidante, justamente com intuito de verificar as propriedades da camada de óxido originada desse tratamento térmico.

3.3 USINAGEM DOS CORPOS-DE-PROVA

A usinagem dos corpos-de-prova foi realizada no material com diferentes condições, conforme descrito no item 3.1 (página 26), tanto na parte que foi tratada termicamente através da Rota 1 como também na outra parte do material, assim como obtido.

Os corpos-de-prova foram usinados de acordo com a Figura 3.3 a qual simula a geometria do pino fusível mecânico.

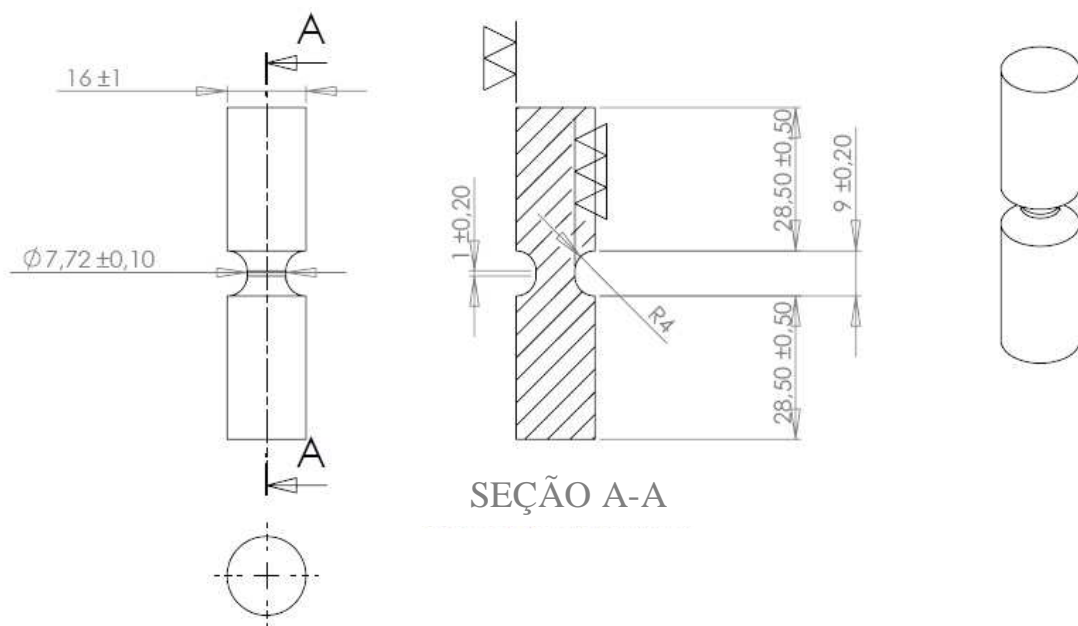


Figura 3.3 – Geometria dos corpos-de-prova, a qual simula a geometria do pino fusível mecânico.

3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova (pinos fusíveis mecânicos) foram preparados somente na região central, conforme indicado na Figura 3.4, pois essa é a região de interesse em ensaios de fadiga. Essas regiões foram lixadas com lixas de carbetto de silício, partindo da granulometria mais grosseira (120) até a granulometria mais refinada (1200). O acabamento final foi feito através do polimento com pano metalográfico e pasta diamantada de 2 μm . Tanto o lixamento como o polimento foram realizados com auxílio de uma ferramenta rotativa.



Figura 3.4 – Desenho esquemático de um corpo-de-prova (pino fusível mecânico), mostrando o local onde o material foi preparado.

Após o polimento os corpos-de-prova foram lavados em solução de água e tensoativo, em seguida foram embebidos em um recipiente com acetona e colocados em uma cuba de ultrassom durante 15 minutos, para eliminar algum possível resíduo de contaminação. Por fim as amostras foram secadas à temperatura ambiente.

A limpeza é necessária para remover qualquer contaminante, até mesmo as digitais, pois a reatividade do titânio sob altas temperaturas pode levar à fragilidade e também aumentar a susceptibilidade à corrosão sob tensão devido à contaminação (DONACHIE, 2000). Após a limpeza os corpos-de-prova foram manipulados com luva para evitar recontaminação.

3.5 OXIDAÇÃO TÉRMICA

Os pinos fusíveis mecânicos que anteriormente foram usinados com o material a partir de duas condições diferentes: uma com T°T° (Rota 1, conforme Figura 3.2) e outra sem T°T° prévio, nessa etapa a parte com T°T° foi subdividida em duas novas partes, com objetivo de aplicar duas rotas de oxidação térmica diferentes. A Figura 3.5 mostra de forma esquemática a sequência do trabalho.

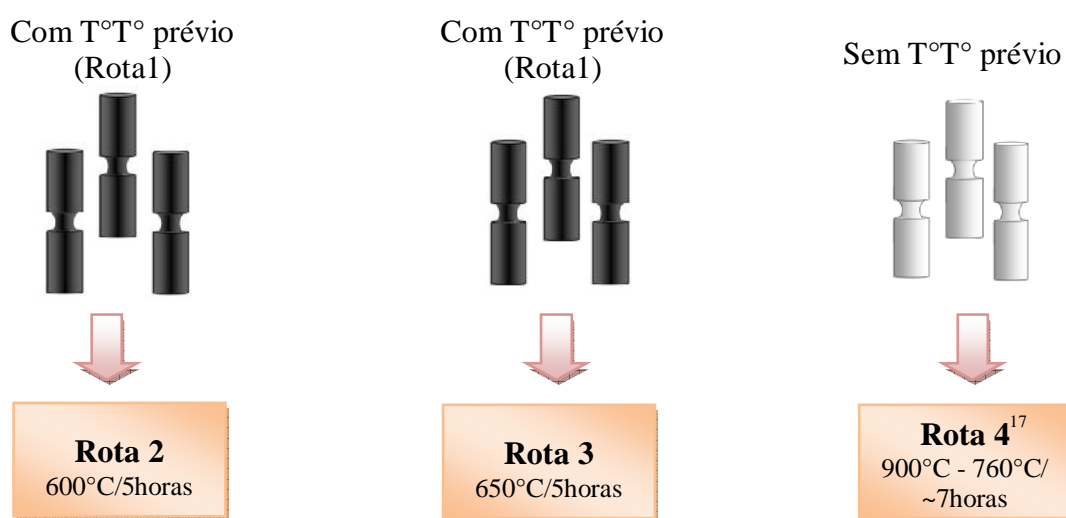


Figura 3.5 – Desenho esquemático dos corpos-de-prova submetidos às diferentes rotas de oxidação térmica.

Os pinos fusíveis mecânicos foram oxidados termicamente após a usinagem e preparação dos mesmos. A oxidação foi realizada em atmosfera de ar ambiente, em um forno tipo mufla, marca Sanches, através de três diferentes ciclos de temperaturas:

Rota 2: 650°C durante 5 horas. (material que foi submetido previamente ao tratamento térmico descrito pela Rota 1);

Rota 3: 600°C durante 5 horas. (material que foi submetido previamente ao tratamento térmico descrito pela Rota 1);

Rota 4: 925°C-760°C durante ~7horas, rota descrita na Figura 3.2. (material sem tratamento térmico prévio).

¹⁷ Para a Rota 4, a faixa de temperatura varia de 925° (4 horas) a 760°C (~3 horas), somando um tempo total de aproximadamente 7 horas. A sequência está detalhada no item 3.2 (página 27)

A temperatura e o tempo da Rota 2 e Rota 3, foram os parâmetros que apresentaram os melhores resultados em corrosão-desgaste no trabalho elaborado por Espíndola (2008). O ANEXO B apresenta os parâmetros e os resultados obtidos nos ensaios de corrosão-desgaste realizados por Espíndola.

Para a Rota 4, a temperatura e o tempo surgiram em consequência ao tratamento térmico para obtenção da microestrutura equiaxial. Para este caso, a intenção foi avaliar as propriedades da camada resultante diretamente do próprio tratamento de recristalização do material encruado.

A oxidação térmica foi conduzida pela introdução dos corpos-de-prova dentro da câmara do forno depois de atingida a temperatura pré-determinada para cada rota em particular, a partir desse passo foi iniciada a contagem do tempo de oxidação, retirando os corpos-de-prova do forno após decorrido o tempo de cada rota, os quais resfriaram em temperatura ambiente.

3.6 ANÁLISE SUPERFICIAL VISUAL

As superfícies dos componentes foram analisadas através do uso de lupa Olympus 5z-ctv, para visualizar o aspecto da superfície em aumentos até 80 vezes, quanto à ocorrência de defeitos superficiais.

Os pinos fusíveis mecânicos também foram fotografados antes e após a oxidação térmica, para destacar as diferentes colorações obtidas em cada rota que o pino foi submetido. As imagens foram obtidas através de uma câmera fotográfica marca Sony, modelo DSC-HX1, Optical Steady Shot Zoom.

3.7 METALOGRAFIA

Com objetivo de avaliar as mudanças microestruturais em cada etapa do processo, amostras foram coletadas desde o recebimento do material e após cada rota que foram submetidos os pinos.

As amostras foram cortadas no sentido transversal com intuito de analisar a camada alfa obtida e alguma possível mudança na morfologia da microestrutura do substrato do pino. Também foram cortadas amostras no sentido longitudinal, no caso do material como obtido, para verificar o aspecto da microestrutura.

Para facilitar o manuseio, após cortadas, as amostras foram embutidas em meio à resina termorrígida, baquelite, e lixadas através de uma sequência de lixas abrasivas de carbeto de silício, partindo da granulometria mais grossa (120) até a granulometria mais refinada (1200).

Posteriormente as amostras foram polidas em pano de polimento metalográfico, abrasivo alumina e como lubrificante água, até adquirir uma superfície especular, livre de riscos de lixa, para então serem atacadas com reagente químico específico para titânio.

As amostras foram atacadas de modo a revelar a sua microestrutura, segundo a recomendação do Metals Handbook volume 9 (BOYER, 1998), onde se utilizou solução Kroll, com 3mL de ácido fluorídrico, 6mL de ácido nítrico e 91mL de água. A técnica utilizada foi de imersão da amostra, acompanhando a revelação da microestrutura (cerca de 10 segundos).

Após a revelação da microestrutura, as amostras foram observadas em microscópio óptico marca Olympus, modelo BX51M e obtidas imagens com diferentes aumentos, de 50 a 1000x.

A determinação do tamanho de grão e da espessura da camada superficial obtida, foi realizada com auxílio de um programa de análise de imagens chamado *ImageJ*¹⁸.

¹⁸ *ImageJ* é um processador de imagem baseado em Java, que exhibe, edita, analisa, processa, salva imprime imagens.

3.8 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Para determinar a rugosidade superficial dos componentes foi empregado um rugosímetro Mitutoyo, modelo SJ-500, utilizando-se como comprimento de amostragem 5 x *Cutoff* de 0,08 mm, onde o raio da ponta do apalpador apresentava 2 μ m.

Os pinos foram submetidos à análise antes e depois de cada rota de oxidação térmica aplicada, com objetivo de avaliar as possíveis modificações que o processo poderia acarretar.

Foi utilizado o método do perfil, o qual foi baseado na norma (ABNT NBR ISO 4287, 2002). Foram efetuadas três medidas aleatórias em cada amostra e obtida a média dos valores.

3.9 ENSAIO DE MICRODUREZA

Uma das conseqüências que a oxidação térmica resulta é o aumento da dureza superficial. Para avaliar a variação da dureza superficial foi realizado um perfil de microdureza Knoop.

O endentador Knoop apresenta ponta de pirâmide alongada, permitindo um perfil de dureza com as impressões mais próximas, admitindo um maior detalhamento da mudança de dureza da camada.

Na literatura, foram encontrados somente resultados de dureza na escala Vickers. Contudo, o endentador Vickers apresenta ponta em forma piramidal quadrada, restringindo dessa forma um espaçamento mais curto entre as impressões de dureza, seguindo a regra de distanciamento entre um ponto e outro. Sendo assim pode haver perda de detalhes da mudança gradual de dureza. Diante disso, serão apresentados os valores de dureza Knoop e a conversão dos mesmos em Vickers para nível de comparações.

Para determinação da dureza superficial, as amostras foram ensaiadas através do uso de microdurômetro, marca Struers, modelo Duramin, utilizando carga de 200g e endentador Knoop (HK).

O ensaio se deu através de endentações partindo da superfície da amostra em direção ao núcleo. O perfil foi realizado somente para o corpo-de-prova submetido à Rota 4 devido ao fato da espessura da camada nessa rota ser mais espessa, possibilitando a medição do perfil de microdureza com o equipamento disponível.

Foram também realizados três testes de microdureza Vickers sob a superfície oxidada do corpo-de-prova oxidado bem como no substrato, com intuito de verificar a diferença de dureza sob a superfície oxidada em relação ao substrato do pino.

3.10 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado para determinar o limite de resistência à tração suportada pelo componente. O teste consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo-de-prova até a ruptura.

O ensaio foi realizado em temperatura ambiente e com taxa de deformação de 1mm/minuto, sendo esta taxa suficientemente lenta para medir satisfatoriamente a resistência do material. O equipamento utilizado foi uma máquina Eletromecânica Instron, modelo 5585H.

Neste ensaio avaliou-se somente o limite de resistência à tração e o deslocamento em milímetros, devido à geometria do pino fusível mecânico não permitir aplicação de extensômetro¹⁹, para determinação do escoamento do material.

Após o ensaio de tração, foi realizado um estudo do nível de sollicitação dos pinos, para verificar se a oxidação térmica interfere no sistema de segurança do fusível mecânico. A base para esta análise foi a fórmula:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Equação 1})$$

¹⁹ Extensômetro: Dispositivo utilizado para medir deformação em corpos submetidos a algum tipo de força.

Onde:

σ = Tensão

F= Carga instantânea aplicada

A=Área da seção reta original

3.11 ENSAIO DE FADIGA

O ensaio de fadiga foi realizado sob tensão axial e amplitude controlada em uma máquina Servo-Hidráulica MTS, modelo 810 *Material Test System*, à temperatura ambiente. Foi utilizada a razão de carregamento $R = 0,1$ e frequência $f=30$ Hz.

Para o primeiro pino, aplicou-se um nível de tensão máxima próximo ao limite de escoamento do material, até a ruptura. A tensão de escoamento foi consultada na literatura²⁰ e não pelo ensaio de tração, devido ao fato já citado, onde as dimensões do corpo-de-prova não permitiram a utilização de extensômetro.

Para os demais pinos, foram utilizadas tensões sucessivamente mais baixas, até o momento que o pino resistiu mais do que 10^6 ciclos, número de ciclos requerido para vida infinita dos pinos fusíveis mecânicos, e foi determinado então o limite de resistência à fadiga.

As curvas de Wöhler foram obtidas através do ajuste de curva por mínimos quadráticos, e após plotadas em um gráfico com a tensão (σ) na ordenada y e o número de ciclos (N) na abscissa.

3.12 FRACTOGRAFIA

Ao término dos ensaios de fadiga, os pinos rompidos foram observados tanto em lupa Olympus 5z-ctv, para visualizar o aspecto da fratura em aumentos até 80 vezes, como

²⁰ Tensão de escoamento da liga Ti-6Al-4V: $\sigma_{esc} = 830$ MPa, Fonte:(CALLISTER, 2008)

também no microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SSX – 550 para aumentos entre 30 e 500 vezes.

O objetivo das inspeções foi observar detalhadamente os macromecanismos e micromecanismos de fratura. As imagens produzidas pelo MEV foram obtidas no modo de elétrons secundários.

3.13 ESTIMATIVA DAS COMBINAÇÕES DAS PROPRIEDADES ADQUIRIDAS PELA OXIDAÇÃO TÉRMICA

Alta resistência contra desgaste, corrosão e fadiga de metais, pode ser conseguida por diferentes processos. Combinações bem sucedidas de processos podem resultar no aumento de determinada propriedade, por causa das vantagens que o processo exerce no material.

Para uma escolha adequada de técnicas promissoras e combinações de adequadas, um método foi definido através de um estudo realizado por Kessler, Hoffmann e Mayr (1998), onde o princípio básico da combinação de processos é demonstrado na Figura 3.6.

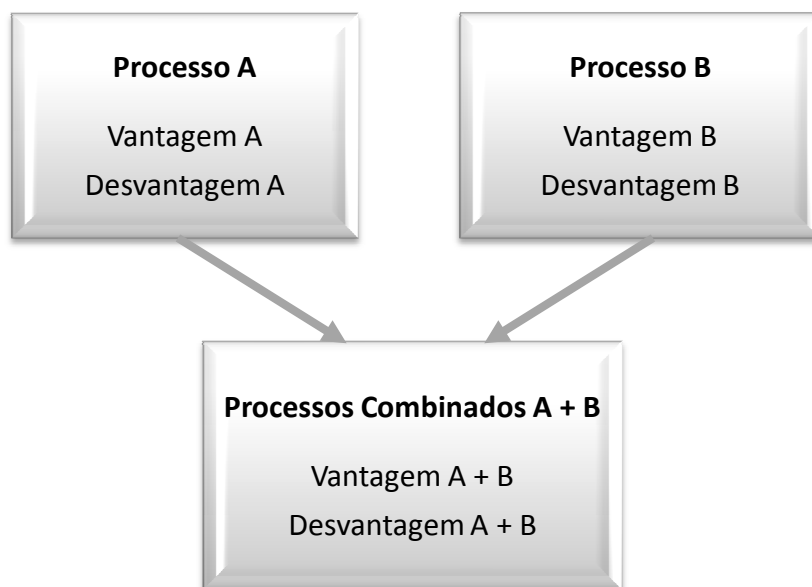


Figura 3.6 – Princípio de processos combinados.

O potencial técnico é determinado pelas vantagens e desvantagens que cada processo proporciona nas propriedades do material, com objetivo de enfatizar os prós e contras que um processo pode causar nas propriedades do material.

O potencial técnico do pino polido e do pino oxidado termicamente, foram analisados. A classificação dos potenciais é um resultado de agora e terá de ser adaptado a um possível desenvolvimento futuro.

Além dos potenciais técnicos, os custos dos processos combinados também devem ser considerados.

O benefício desta classificação deve-se ao fato da maneira como ela é representada, a qual se apresenta de forma clara para um grande número de processos combinados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL

A composição química da liga Ti-6Al-4V ELI estudada, está mostrada na Tabela 4.1 em comparação com norma ASTM F136, objetivando verificar se os teores de elementos intersticiais estão nos limites determinados pela norma, e conseqüentemente obter uma análise mais apurada da influência que os elementos intersticiais, nesse caso o oxigênio, causam nas propriedades do material.


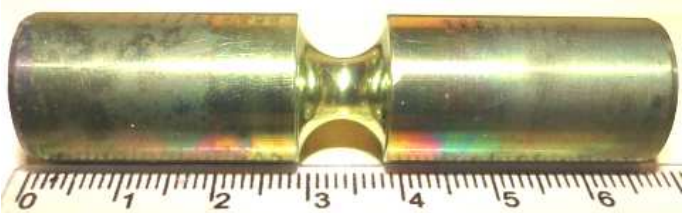


Tabela 4.1 – Composição química da liga Ti-6Al-4V ELI como obtida.

Elementos	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Liga Ti-6Al-4V Norma ASTM F136-08	Máx. 0,005	Máx. 0.08	Máx. 0.012	Máx. 0.25	Máx. 0.13	5.5– 6.50	3,50- 4,50	Balanço
Material de Ensaio como obtido	0,004	0,031	0,003	0,200	0,120	6,120	4,000	Balanço

4.2 ANÁLISE SUPERFICIAL VISUAL

A Tabela 4.2 apresenta a observação visual dos componentes para as diferentes rotas de oxidação térmica, em comparação com um componente sem oxidação térmica. Observaram-se colorações distintas para as diferentes rotas de oxidação. Para a Rota 2 os pinos apresentaram cor dourada; para a Rota 3 os pinos apresentaram cor marrom e por fim para a Rota 4 os pinos apresentaram cor cinza escuro.

Tabela 4.2 – Aparência superficial dos componentes antes e após oxidação térmica.

Condição	Componente
Sem oxidação térmica	
Rota 2	
Rota 3	
Rota 4	

A mudança de cor após a oxidação térmica ocorre devido ao aumento da espessura da camada do óxido, e como consequência há mudança na interferência da radiação da luz incidente, segundo Kumar *et al* (2009).

Os diferentes tipos de óxidos formados também podem influenciar na cor, pois cada tipo de óxido apresenta cores características. Por exemplo, o rutilo apresenta-se nas cores vermelha e castanho avermelhado a preta, já o anatásio apresenta-se na coloração castanha, segundo informações do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2008).

Outro fator que influencia na absorção seletiva da cor é a excitação dos elétrons. No caso dos metais todas as frequências de luz visível são absorvidas devido à disponibilidade de estados eletrônicos vazios. A maior parte da luz absorvida é reemitida a partir da superfície do metal na forma de luz visível com o mesmo comprimento de onda, a qual aparece como uma luz refletida. A cor percebida é determinada pela distribuição dos comprimentos de onda da radiação refletida. No caso da superfície ser convertida em cerâmico, há um espaçamento entre as bandas de energia dos fótons, dessa forma a fração de luz visível é absorvida seletivamente pelas transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER, 2008).

Segundo o trabalho desenvolvido por Espíndola (2008), nos corpos-de-prova submetidos à 600 e 650°C, os óxidos são formados por Rutilo e Anastase. O ANEXO C mostra os resultados do trabalho de Espíndola.

Para a Rota 4, o óxido formado durante o estágio de oxidação térmica foi completamente dissociado. Esse fato confere com um estudo realizado sobre a oxidação térmica do titânio, utilizando-se diversas combinações de temperaturas e tempos diferentes, onde se constatou que amostras expostas a temperaturas acima de 800°C, por tempo prolongado, levam ao descolamento do óxido (KRISHNA e SUN, 2007). Segundo Guleryz e Cimenoglu, acima de 700°C o filme de óxido torna-se extremamente frágil, em função de defeitos gerados durante a oxidação térmica (GULERYUZ e CIMENOGLU, 2005).

A camada de óxido dissociado, para o pino mostrado na Figura 4.1, mediu aproximadamente 1mm.



Figura 4.1 – Óxido dissociado para o pino oxidado termicamente através da Rota 4.

As superfícies dos pinos, após a oxidação térmica de cada rota, foram examinadas em lupa para examinar quanto a ocorrência de possíveis defeitos.

Para os pinos submetidos à Rota 2, não foram constatados defeitos superficiais.

Para os pinos submetido à Rota 3, pôde-se observar a formação de produtos de corrosão na superfície dos componentes, conforme pode ser visto na Figura 4.2. A imagem mostra que houve um pequeno aumento no volume do óxido, provocando relevo.

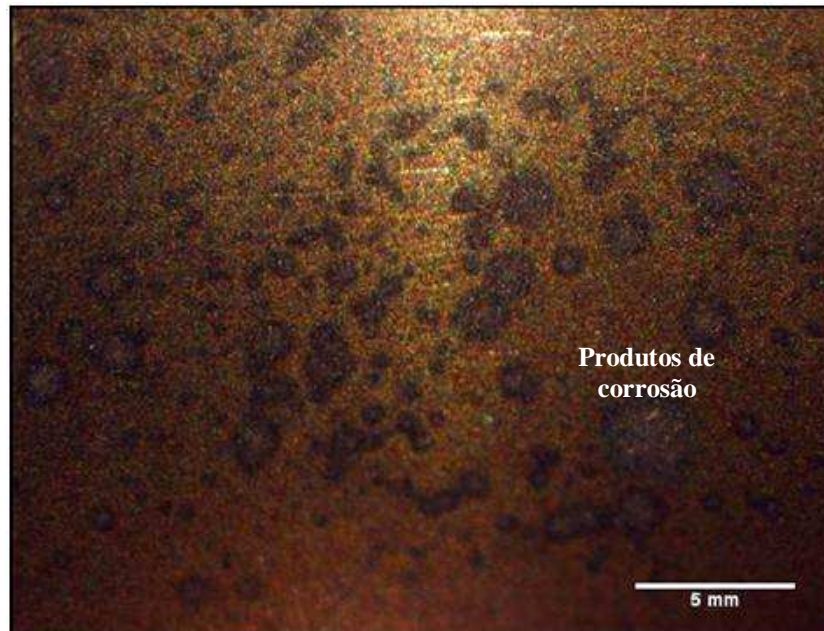


Figura 4.2 – Aspecto da superfície do corpo-de-prova após oxidação térmica para Rota 3.

Para os pinoa submetidos à Rota 4, pôde-se observar a presença de *pites*²¹ e carepas, conforme mostrado na Figura 4.3.

Pites não ocorrem somente na presença de cloretos ou outros haletos em solução, mesmo em água pura, a altas temperaturas, podem ser detectados *pites* (MICHELI, 1994). Para evitar sua formação, deve-se determinar a temperatura crítica de formação de *pites* através de ensaios com variações crescentes de temperatura.

²¹ *Pite*: ataque localizado de corrosão, onde pequenos buracos se formam no material.

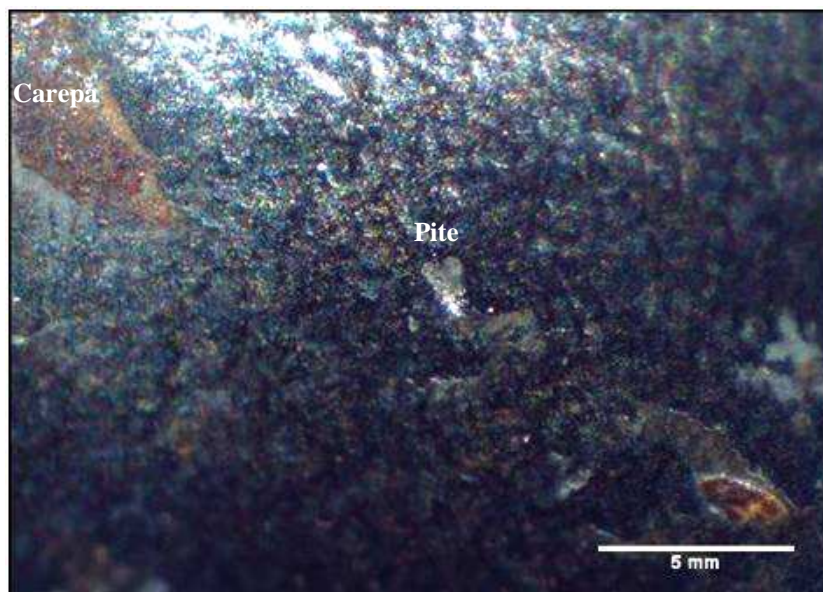


Figura 4.3 – Aspecto da superfície do pino após oxidação térmica para Rota 4.

4.3 METALOGRAFIA

A Figura 4.4 apresenta a micrografia da seção longitudinal da barra de Ti-6Al-4V ELI, da forma como obtida. Observam-se grãos α alongados (região clara) e a fase β ao longo dos contornos de grão (região escura). Os grãos encontram-se levemente encruados (alongados), devido ao processo de laminação das barras.

A Figura 4.5 apresenta a micrografia da seção transversal da barra de Ti-6Al-4V ELI, como obtida, sendo a matriz composta pela fase alfa (região clara) e a fase beta globular (região escura) dispersa uniformemente. Essa microestrutura se apresenta no estado recozido e possivelmente é anisotrópica. Por mais esse motivo optou-se por tratar termicamente o material, além da microestrutura equiaxial ter melhores propriedades em fadiga, buscou-se obter propriedades mais uniformes, independentemente da direção.

A Figura 4.6 apresenta a micrografia, do núcleo das barras de Ti-6Al-4V ELI, após o tratamento térmico descrito pela Rota 1, o qual visava a formação de uma

microestrutura equiaxial, através da recristalização do material encruado. Na microestrutura pode-se observar grãos equiaxiais α com tamanho médio de $10\ \mu\text{m}$ e β intergranular.



Figura 4.4 – Microestrutura da seção longitudinal do material como obtido. Magnificação 500x.

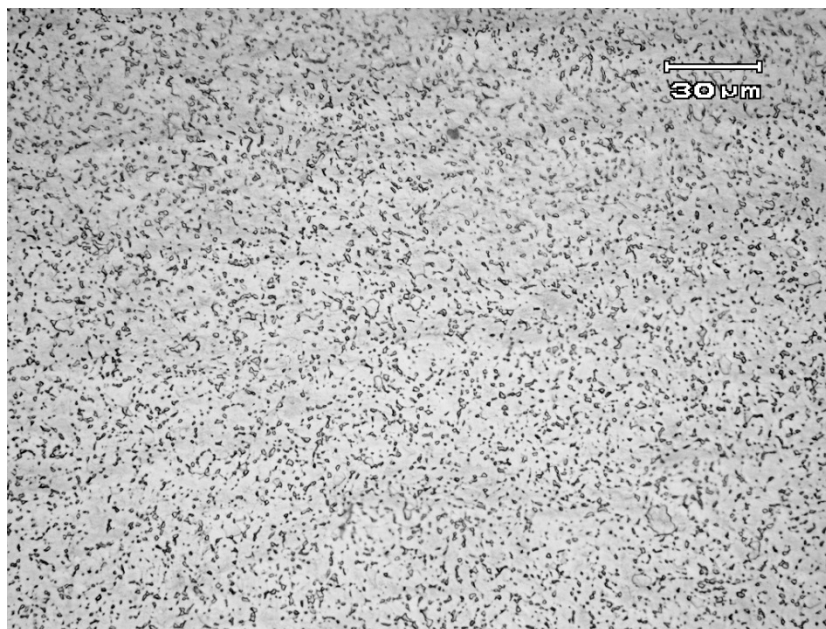


Figura 4.5 – Microestrutura da seção transversal do material como obtido. Reagente Kroll – Magnificação 500x.

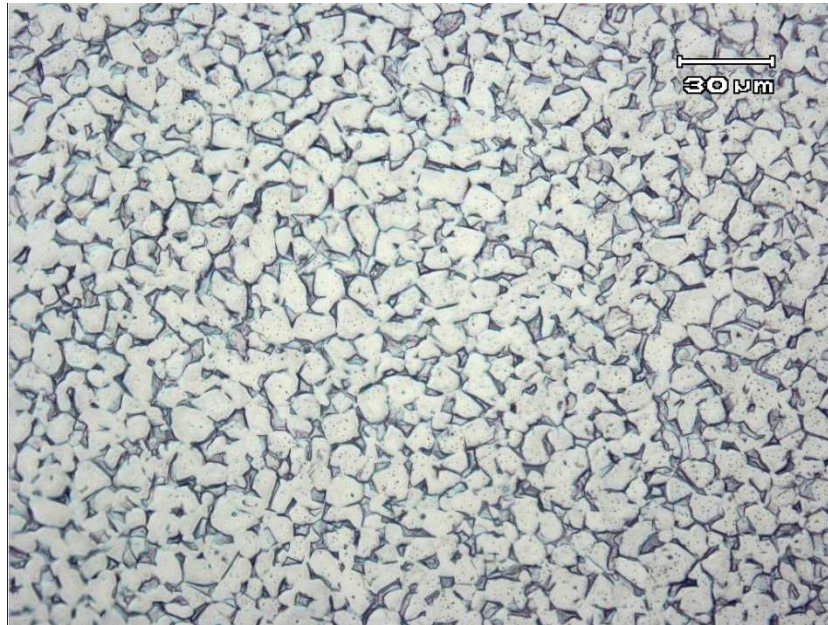


Figura 4.6 – Microestrutura Pontos Triplos obtida após a Rota 1. Reagente Kroll – Magnificação 500x.

A Figura 4.7 apresenta a micrografia da superfície do pino de Ti-6Al-4V ELI, após a oxidação térmica pela Rota 2.



Figura 4.7 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 2. Reagente Kroll – Magnificação 500x.

É possível observar a camada alfa originada, sendo uma camada linear contínua de cor branca, a qual está indicada na figura. Nessa rota, a temperatura utilizada para oxidação térmica, não causou mudança microestrutural no substrato, onde a microestrutura permaneceu equiaxial e também não causou alteração no tamanho de grão, permanecendo o grão alfa com 10 μm .

A Figura 4.8 apresenta a micrografia da superfície do pino de Ti-6Al-4V ELI, após oxidação térmica pela Rota 3, destacando a camada alfa, que se apresentou da mesma forma como no caso anterior, linear e contínua, porém visualmente já se percebe que ela apresenta uma espessura levemente maior. Nesse caso também não ocorreu alteração microestrutural do substrato e nem mudanças no tamanho de grão, em decorrência à temperatura e tempo do tratamento superficial.



Figura 4.8 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 3. Reagente Kroll – Magnificação 500x.

A Figura 4.10 e a Figura 4.10 apresentam a micrografia da superfície do pino de Ti-6Al-4V ELI, após a oxidação térmica com a Rota 4, destacando a camada alfa. Nota-se que para esta rota a camada branca apresentou uma espessura bem superior às duas rotas anteriormente abordadas. Nesse caso tanto a temperatura como o tempo são maiores, propiciando um processo de difusão mais efetivo.

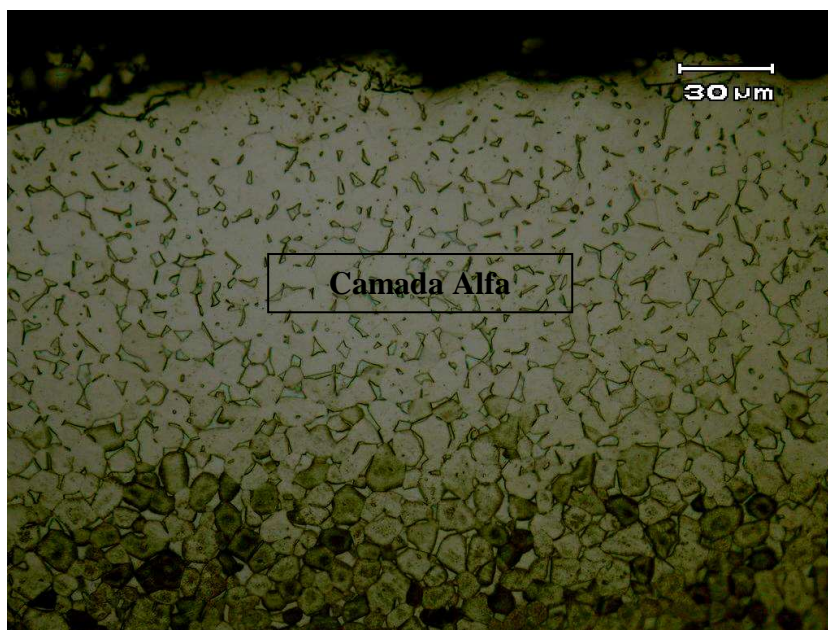


Figura 4.9 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 4. Reagente Kroll – Magnificação 500x.

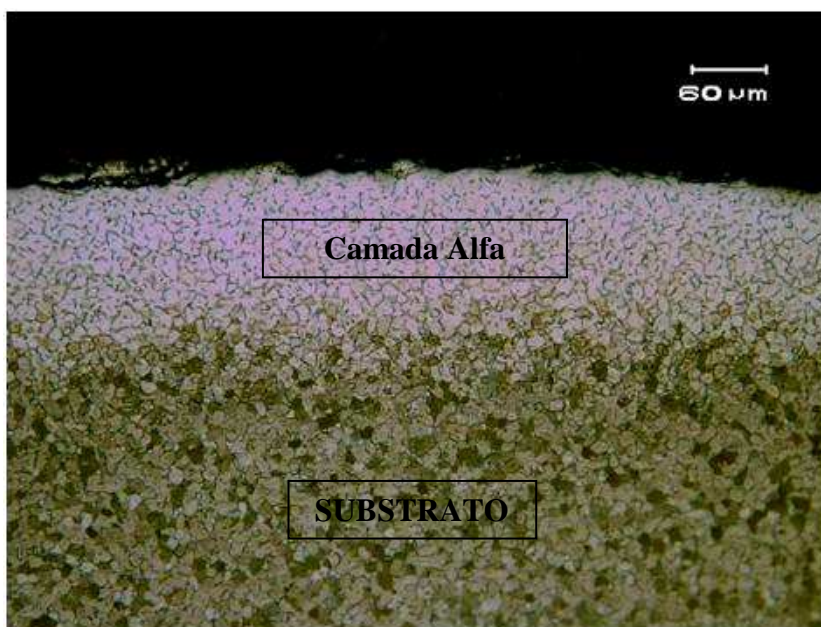


Figura 4.10 – Camada alfa decorrente da oxidação térmica para Rota 4. Reagente Kroll – Magnificação 200x.

4.4 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

A Tabela 4.3 apresenta os resultados encontrados na avaliação da camada endurecida em termos da mudança de rugosidade. O aumento da rugosidade ocorre de forma gradual em correspondência à maior temperatura empregada na rota de oxidação térmica. Como observado na análise da superfície das amostras, a partir de 650°C o material começa a desenvolver produtos de corrosão e conseqüentemente gera aumento da rugosidade. Já a amostra que foi oxidada à 600°C que não apresentou defeitos superficiais a rugosidade teve uma mudança relativamente não significante.

Tabela 4.3 – Valores de rugosidade superficial para as diferentes rotas de oxidação térmica.

Condição	Rugosidade Ra (μm)
Sem Oxidação Térmica	0,11
Rota 2	0,15
Rota 3	0,70
Rota 4	1,50

4.5 ENSAIO DE DUREZA E MICRODUREZA

Ressaltando que o ensaio de microdureza foi realizado somente para o corpo-de-prova submetido à Rota 4 e portanto só serão apresentados os resultados para esta condição de oxidação térmica.

A dureza encontrada no núcleo do corpo-de-prova (substrato) apresentou 325 HV, enquanto que na superfície, sob a camada oxidada, obteve-se uma dureza aproximadamente três vezes maior, sendo esta 925 HV.

O valor de dureza da camada (em torno de 900HV) é correspondente aos trabalhos realizados por (KUMAR *et al.*, 2010) e também (BORGIOLO *et al.*, 2005). Já no estudo sobre oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V realizado por Guleryus e Cimenoglu (2009), com parâmetros muito próximos aos utilizados no presente estudo, foi encontrado o valor em torno de 1300HV na camada oxidada.

O aumento de dureza da camada ocorre devido ao tipo de ligação atômica gerada na formação do óxido. A ligação é iônica (Ti+O), sendo a formação de um composto cerâmico e uma das características mais notáveis dos cerâmicos é a alta dureza.

A Figura 4.11 apresenta o perfil de microdureza Knoop realizado para avaliação da camada endurecida, elaborado a partir da superfície do corpo-de-prova em direção ao centro. Foi utilizado um avanço de 20µm no eixo x e 50 µm no eixo y entre cada ponto. Em cada impressão de dureza está representado o valor correspondente de dureza encontrado.

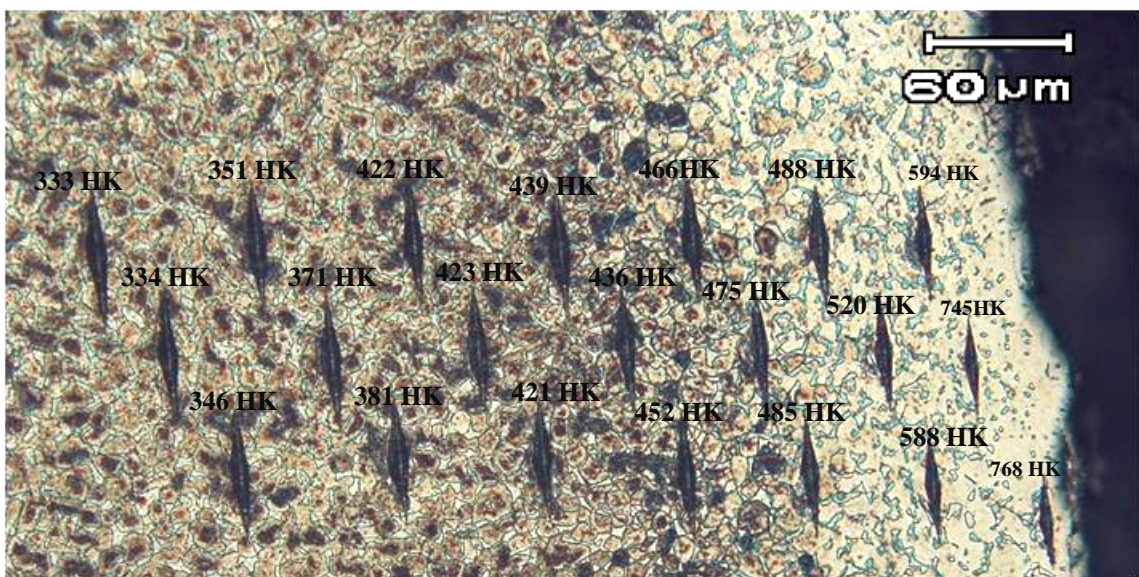


Figura 4.11 – Perfil de microdureza Knoop do corpo-de-prova submetido à Rota 4.

A Tabela 4.4 apresenta os valores medidos do perfil de microdureza Knoop e a respectiva conversão em Vickers, para nível de comparação com outros trabalhos publicados, que apresentam resultados em Vickers.

Tabela 4.4 – Valores do perfil de microdureza Knoop com a conversão equivalente em Vickers e o distanciamento da impressão de dureza em relação à superfície.

Dureza Knoop (HK)	Conversão para Dureza Vickers (HV)	Distanciamento (μm)
939	925	0
768	741	10
745	714	30
594	560	50
588	555	70
520	494	90
488	464	110
485	462	120
475	454	140
466	447	160
452	434	180
436	422	200
439	424	220
421	408	240
423	410	260
422	409	280
381	373	310
371	364	330
351	345	350
346	340	370
334	327	390
333	325	410

A Figura 4.12 mostra o gráfico do perfil de microdureza Knoop, evidenciando o aumento de dureza em relação ao centro-superfície.

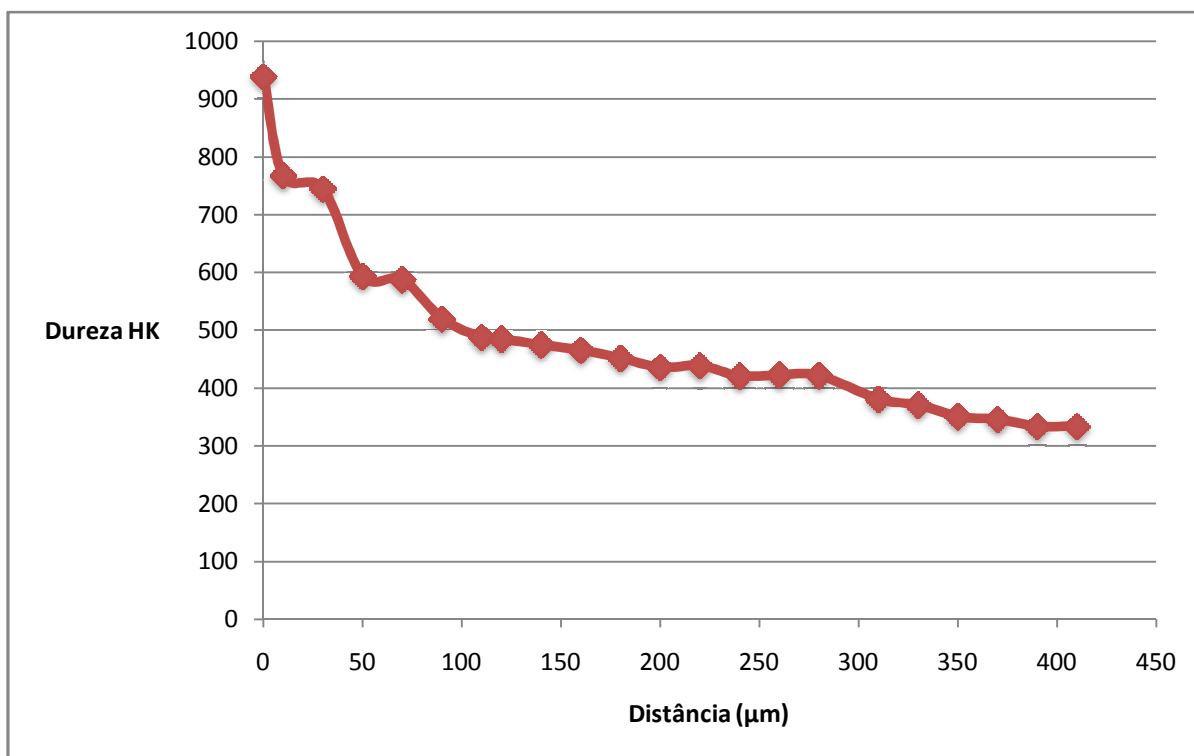


Figura 4.12 – Perfil de microdureza Knoop do pino fusível mecânico submetido à Rota 4.

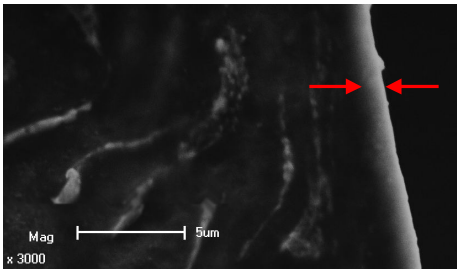
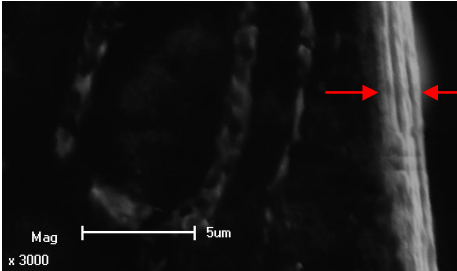
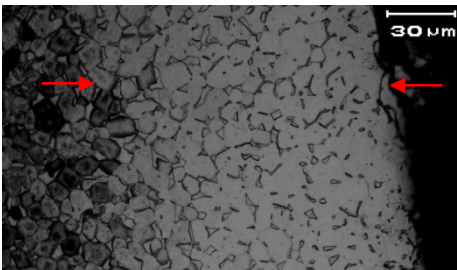
4.6 ESPESSURA DA CAMADA

A espessura da camada total da camada foi determinada através das metalografias utilizando o programa de análise de imagens chamado “*ImageJ*”. As amostras também foram analisadas no MEV onde foi utilizado um recurso para medir distâncias entre dois pontos, tendo assim medidas mais exatas das camadas. Para a Rota 4, o perfil de microdureza também foi utilizado para determinar até aonde houve aumento de dureza em relação ao substrato. A Tabela 4.5 mostra as camadas com as respectivas espessuras, onde através dos dois métodos utilizados obtiveram-se valores similares.

Nesse caso, sobre a espessura da camada, é difícil realizar comparações com outros trabalhos, por vezes os parâmetros aplicados no ensaio são bastante distintos, por outro

lado, a metodologia empregada para mensurar a camada também pode influenciar na diferença de valores.

Tabela 4.5 – Valores da espessura da camada total para os componentes oxidados termicamente.

Condição	Imagem	Técnica empregada	Espessura (μm)
Rota 2		MEV	2
Rota 3		MEV	4
Rota 4		MO	130

A espessura da camada alfa obtida para as diferentes rotas se apresentou proporcional ao tempo e temperatura de exposição, maior tempo e/ou temperatura de exposição, maior a espessura da camada obtida. Tal fato já era esperado desde que o processo depende da difusão intersticial, a qual é em grande parte ativada pelo aumento da temperatura.

Nos trabalhos disponíveis pela literatura não é enfatizado de forma expressiva a importância da espessura da camada, mas sim a aderência do filme. No caso da camada obtida

na Rota 4, que foi a mais espessa, não necessariamente é a camada que apresenta as melhores propriedades em corrosão-desgaste, por exemplo.

4.7 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Tabela 4.6 apresenta as tensões de ruptura e o alongamento para os pinos submetidos às diferentes rotas de oxidação térmica. Pode-se observar que a tensão de ruptura é afetada pela oxidação térmica para Rota 4, que é a rota com temperatura mais elevada. Nas demais rotas, que os pinos são oxidados com temperaturas mais baixas, não se percebem diferenças consideráveis que possam ser comentadas a respeito do desempenho em tração.

Tabela 4.6 – Tensão de ruptura e alongamento do pinos de Ti-6Al-4V submetidos às diferentes rotas de oxidação térmica até a ruptura.

Condição	σ de Resistência Máxima (MPa)	Alongamento (mm)
Sem Oxidação Térmica	1164	1,6
Rota 2	1100	1,5
Rota 3	1139	1,8
Rota 4	996	0,85

O alongamento foi apresentado somente em milímetros e não em porcentagem, como convencional, pois não foi possível colocar o extensômetro nos pinos. Através do alongamento total antes da ruptura é possível avaliar a variação de ductilidade do material. No ensaio de tração pôde-se evidenciar que a oxidação térmica influencia na ductilidade para determinadas temperaturas, especificadamente para temperaturas mais elevadas, como no

caso da Rota 4. Neste caso o alongamento reduziu praticamente a metade em comparação às demais rotas.

4.7.1 Estudo do Nível de Solicitação dos Pinos Fusíveis Mecânicos

A carga prevista para o colapso do sistema *Breakaway* é de 35 toneladas. Após a quebra dos pinos ocorre o fechamento da válvula, obstruindo o fluxo de petróleo, visando a preservação dos mangotes (evitando que os mangotes fraturem antes dos pinos) e conseqüentemente o vazamento do combustível.

Para verificar esse fator, e ter um melhor entendimento dos cálculos do nível de solicitação, a Figura 4.13 mostra um desenho esquemático da vista frontal da seção da válvula *Breakaway* (baseada na imagem real, Figura 1.3), sendo esta composta por 8 pinos fusíveis mecânicos e o diâmetro de cada pino possui 6,72 mm.

Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação 1 (página 34), onde é possível descobrir a carga que cada pino suporta ao esforço trativo. Para se ter a carga total que o sistema suporta, multiplica-se por oito, sendo este o número de pinos do sistema.

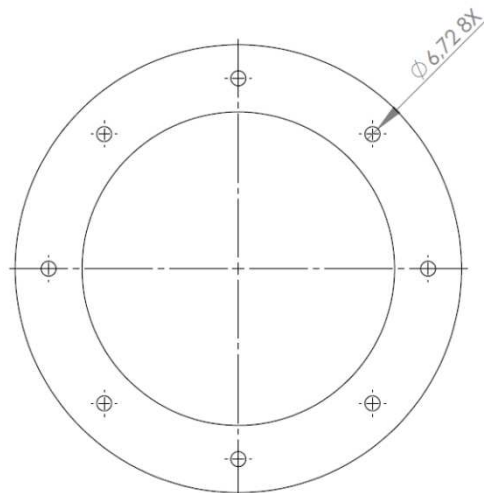


Figura 4.13 – Desenho esquemático da vista frontal de uma seção do sistema *Breakaway*.

Considerando as tensões de resistência máxima obtida para cada rota, podem-se fazer os seguintes cálculos:

- **Pino Fusível Mecânico Sem Oxidação térmica**

$$\sigma = \frac{F}{a} \rightarrow 1164 = \frac{F}{\pi(r)^2} = 4,2 \text{ toneladas (carga suportada por pino).}$$

Carga total = 4,2 x 8 = 33,6 toneladas (carga que o sistema *Breakaway* suportaria com esta condição antes da ruptura).

- **Pino Fusível Mecânico submetido à Rota 2:**

$$\sigma = \frac{F}{a} \rightarrow 1100 = \frac{F}{\pi(r)^2} = 3,9 \text{ toneladas (carga suportada por pino).}$$

Carga total = 3,9 x 8 = 31,8 toneladas (carga que o sistema *Breakaway* suportaria com esta condição antes da ruptura).

- **Pino Fusível Mecânico submetido à Rota 3:**

$$\sigma = \frac{F}{a} \rightarrow 1139 = \frac{F}{\pi(r)^2} = 4,1 \text{ toneladas (carga suportada por pino).}$$

Carga total = 4,1 x 8 = 32,8 toneladas (carga que o sistema *Breakaway* suportaria com esta condição antes da ruptura).

- **Pino Fusível Mecânico submetido à Rota 4:**

$$\sigma = \frac{F}{a} \rightarrow 996 = \frac{F}{\pi(r)^2} = 3,6 \text{ toneladas (carga suportada por pino).}$$

Carga total = 3,6 x 8 = 28,8 toneladas (carga que o sistema *Breakaway* suportaria com esta condição antes da ruptura).

Todos os cálculos de carga total apresentaram valores inferiores a 35 toneladas, desta forma, todas as rotas teriam tensão máxima de ruptura aceitável para a segurança do sistema. Porém a melhor eficiência de resistência seria para o pino sem oxidação térmica, sendo o mais próximo de 35 toneladas.

4.8 ENSAIO DE FADIGA

Na Figura 4.14 estão representadas as curvas de resistência à fadiga para as diferentes condições de tratamento superficial. Observa-se que quanto maior a temperatura empregada na oxidação térmica, menor a resistência à fadiga. Ressalta-se que os pinos que estão representados no gráfico da Figura 4.14 em 10^6 ciclos não romperam (setas) e teoricamente teriam vida infinita para valores de tensões abaixo da reta que determina o limite de resistência à fadiga.

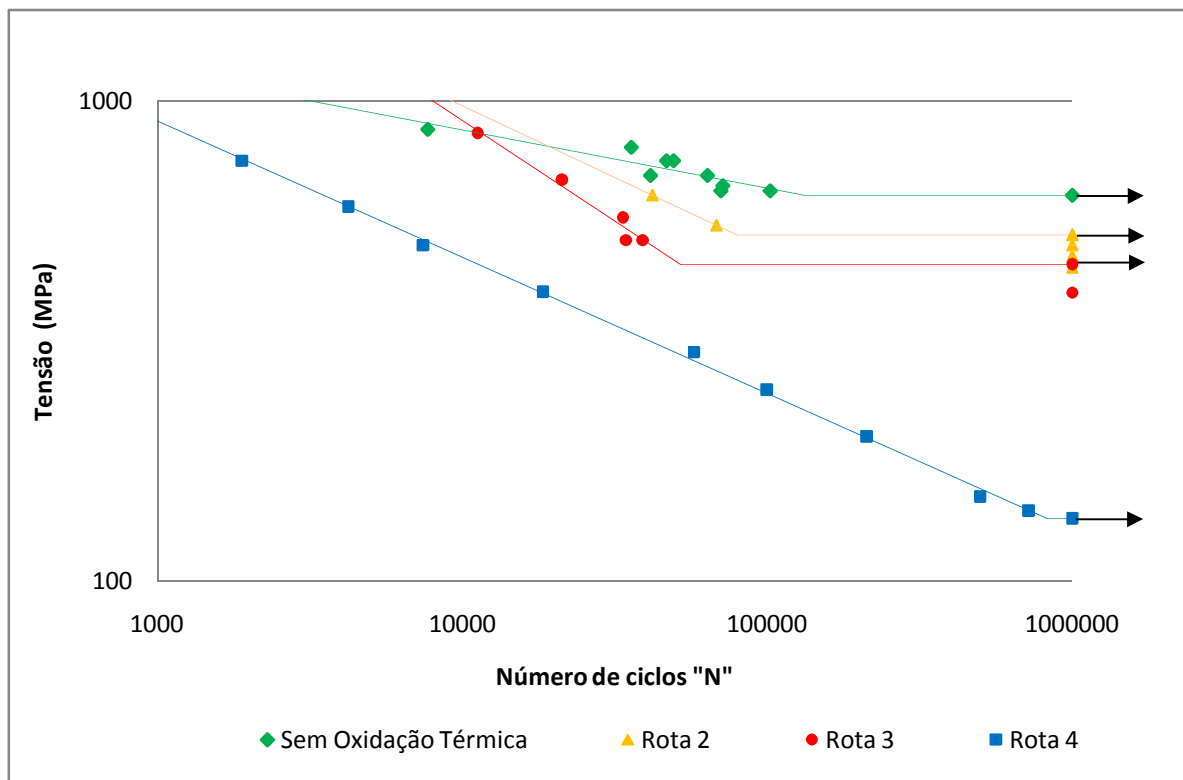


Figura 4.14 – Gráfico σ -N para os pinos fusíveis mecânicos com as diferentes rotas de oxidação térmica e sem oxidação térmica.

A Tabela 4.7 apresenta os limites de resistência à fadiga para as diferentes rotas de oxidação térmica, destacando a perda de resistência à fadiga em porcentagem. Nota-se que o limite de resistência à fadiga diminui sensivelmente conforme mais elevada a temperatura aplicada no processo de oxidação térmica dos pinos.

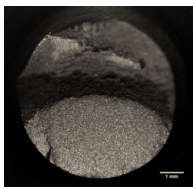
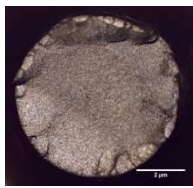
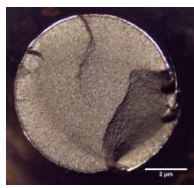
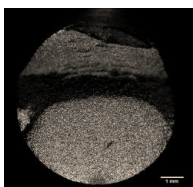
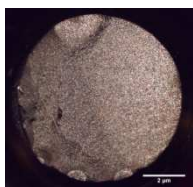
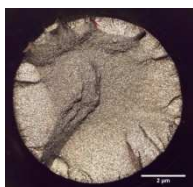
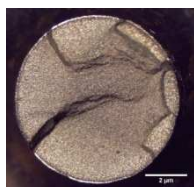

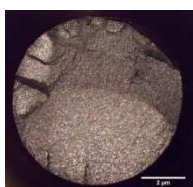





Tabela 4.7 – Limite de resistência à fadiga para o pino fusível mecânico submetido as diferentes rotas de oxidação térmica.

Condição	Limite de resistência à fadiga (MPa)	Redução do limite de resistência à fadiga (%)
Sem Oxidação Térmica	635	Condição de comparação
Rota 2	525	~18
Rota 3	456	~28
Rota 4	135	~79

4.9 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

O aspecto da fratura dos pinos sem oxidação térmica em comparação com os pinos com oxidação térmica, após o ensaio de fadiga, mostram dois detalhes com certa peculiaridade e repetibilidade. Um deles é que os pinos oxidados apresentam vários núcleos de iniciação de trinca e a fratura apresenta-se bastante plana, característica essa de fragilização do material. Já os corpos-de-prova sem oxidação térmica, surgem entre dois a três pontos de nucleação de trinca, a trinca propaga de forma plana e ao final ela muda de direção impondo uma resistência à propagação. A Tabela 4.8 apresenta os valores de tensão aplicada e a respectiva superfície de fratura para os pinos fusíveis mecânicos ensaiados em fadiga.

Tabela 4.8 – Comparação do aspecto da fratura para os pinos fusíveis mecânicos submetido às diferentes rotas de oxidação térmica e tensões aplicadas.

Sem Oxidação Térmica		Rota 2		Rota 3		Rota 4	
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Aspecto da fratura	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Aspecto da fratura	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Aspecto da fratura	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Aspecto da fratura
800		Não realizado	Não realizado	855		751	
665		635		684		601	
635	Vida infinita	550		570		550	
580	Vida infinita	525	Vida infinita	513		501	
Não realizado	Vida infinita	475	Vida infinita	456	Vida infinita	400	
Não realizado	Vida infinita	Não realizado	Vida infinita	399	Vida infinita	150	

Os macromecanismos de fatura indicam que o material rompe a partir do trincamento da camada. A imagem obtida por lupa do corpo-de-prova submetido à Rota 4, Figura 4.15, mostra a camada dividida em várias facetetas.

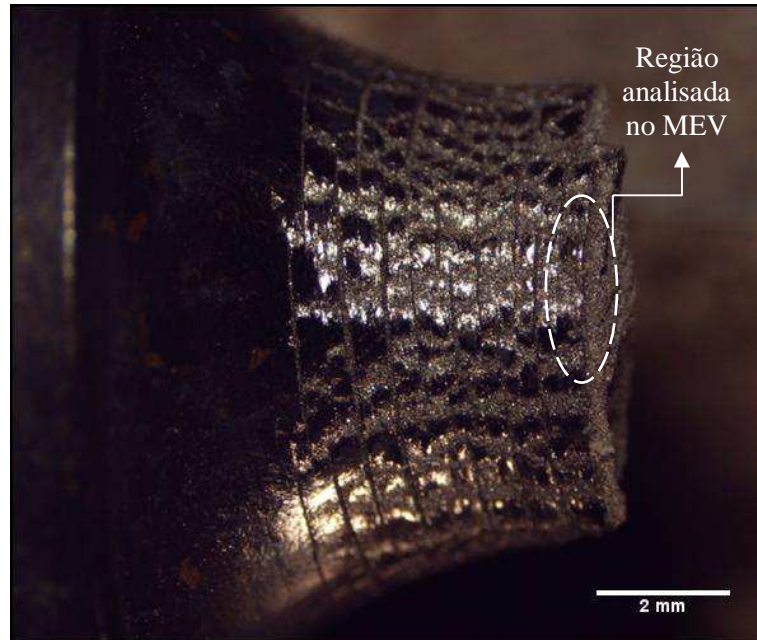


Figura 4.15 – Macromecanismo de fratura do pino fusível mecânico submetido à Rota 4.

As imagens obtidas na interface da superfície lateral do pino e a superfície de fratura, conforme indicado na Figura 4.15, mostram as várias trincas superficiais originadas após o ensaio de fadiga, que provavelmente geraram múltiplos sítios de nucleação de trinca, propiciando a ruptura por fadiga, com um número menor de ciclos, e conseqüentemente, reduzindo o limite de resistência à fadiga para a solicitação requerida.

Em maior detalhe são mostradas na Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18 as trincas na camada decorrente da oxidação térmica para as diferentes rotas de oxidação empregadas.

Na imagem da fratura, ocorrida para o pino submetido à Rota 4, Figura 4.19, observa-se que na camada endurecida o material rompeu de maneira frágil. O micromecanismo não representa aspecto intergranular nem transgranular, houve crescimento contínuo da trinca, como se não houvesse obstáculos para impedir o crescimento da trinca. Ao final da camada a fratura começa a apresentar aspecto intergranular, porém como a trinca provavelmente atingiu um tamanho crítico, o pino não suportou mais a tensão aplicada e

rompeu com uma tensão bastante inferior do que seria esperado para a liga Ti-6Al-4V sem modificação superficial.

Os micromecanismos de fratura mostram que para os pinos submetidos à Rota 2 e Rota 3 os micromecanismos são característicos de fratura transgranular.

Para a Rota 4, a fratura próximo da interface é característica de fratura intergranular e no núcleo é característica de fratura transgranular.

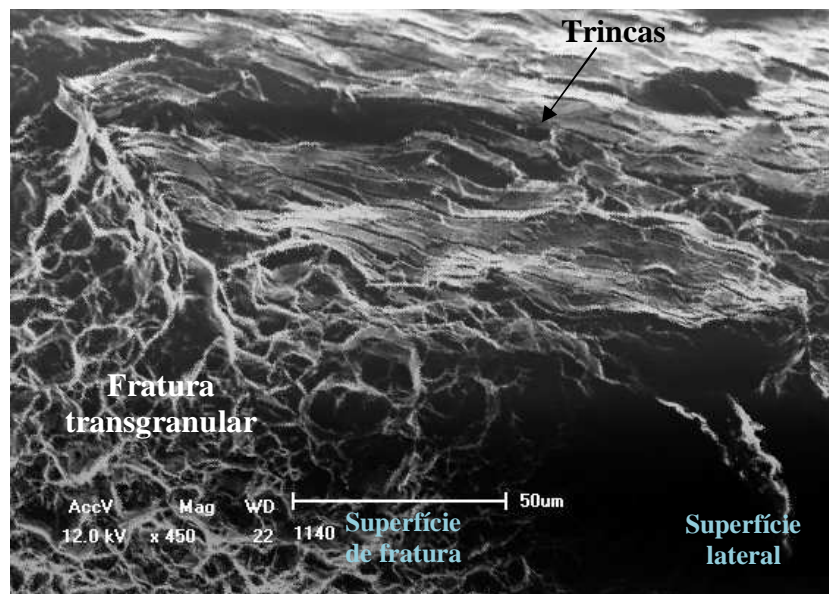


Figura 4.16 – Interface entre a fratura e a lateral do pino submetido à Rota 2.

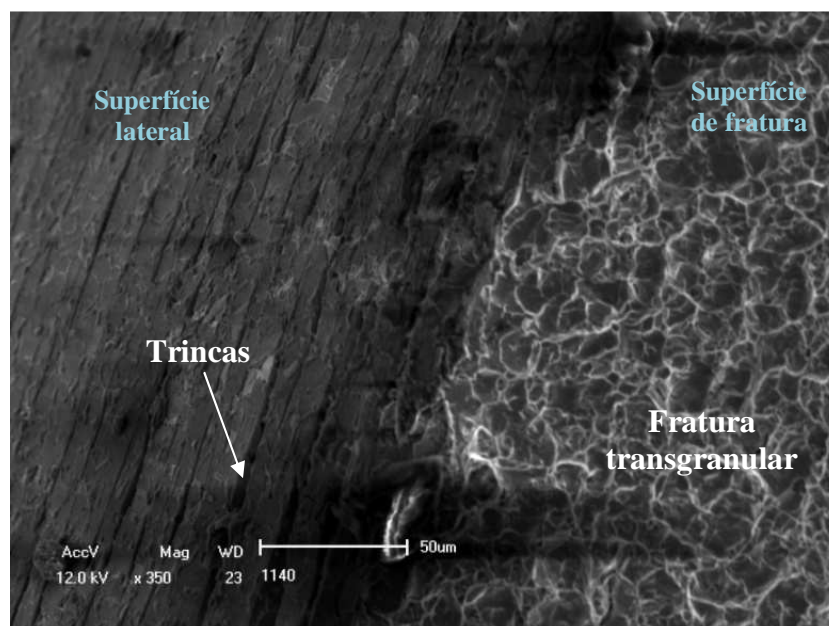


Figura 4.17 – Interface entre a fratura e a lateral do pino submetido à Rota 3.

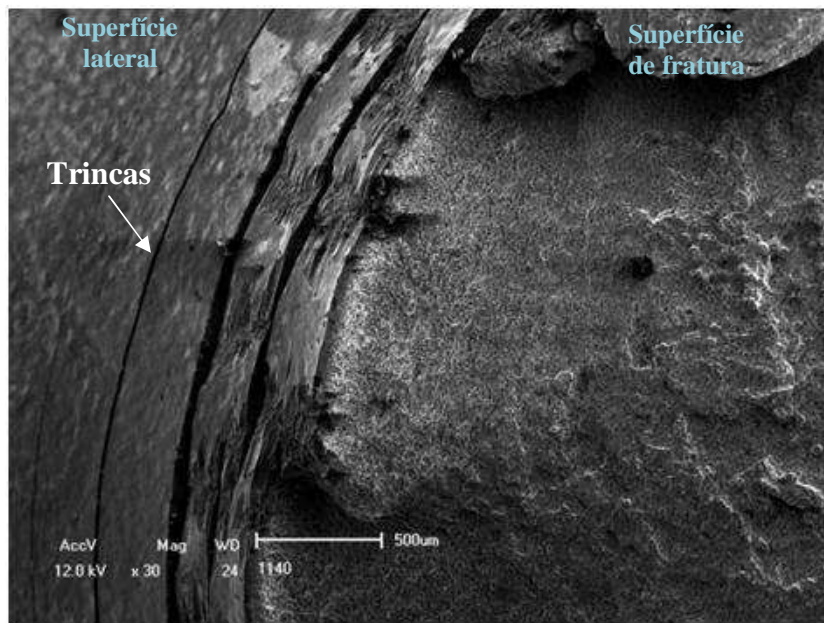


Figura 4.18 – Interface entre a fratura e a lateral do pino submetido à Rota 4.

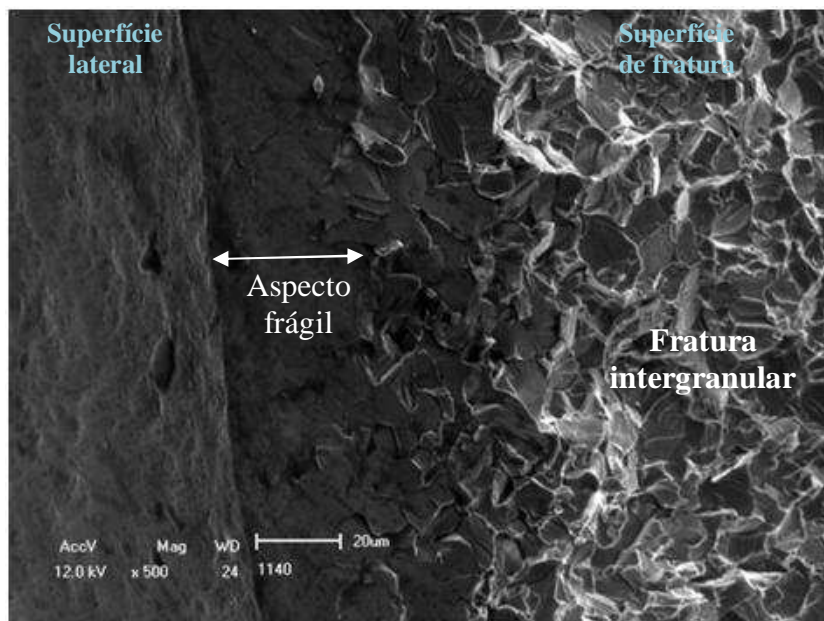


Figura 4.19 – Aspecto de fratura frágil na camada com subsequente fratura intergranular, para o pino submetido à Rota 4.

O pino sem tratamento superficial, ou seja, sem camada de óxido, apresentou trincas com aspecto dúctil e micromecanismo de fratura transgranular, conforme pode-se observar na Figura 4.20. Provavelmente devido a esse fato, o material obteve maior resistência à fadiga, pois é sabido que ao mesmo tempo que o material deforma, há um encruamento local, o que impede o avanço da trinca.

Já no caso dos pinos modificados com a camada de óxido, ao ser imposto um esforço trativo, a camada rompe fragilmente, agindo como um nucleante de trinca.

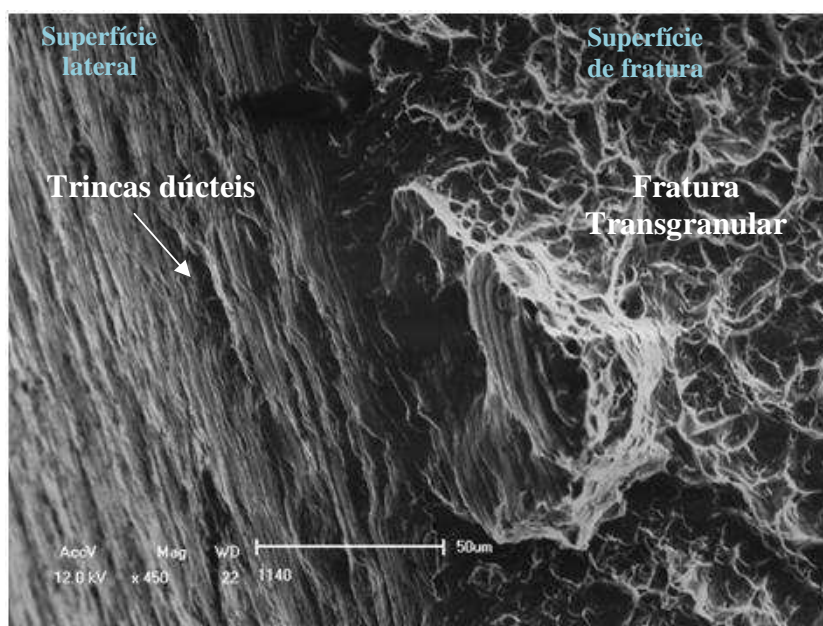


Figura 4.20 – Interface entre a fratura e a lateral do corpo-de-prova que não foi submetido à oxidação térmica.

4.10 ESTIMATIVA DA COMBINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ADQUIRIDAS PELA OXIDAÇÃO TÉRMICA

Diante do presente estudo, a partir dos dados obtidos de todas as análises realizadas (no ANEXO D pode-se ver a apresentação do resumo geral comparativo dos resultados das análises realizadas) bem como através da análise teórica, salienta-se que a

utilização do tratamento superficial “Oxidação Térmica”, deve ser cautelosamente aplicado, sob avaliação das solicitações de serviço que o componente oxidado termicamente será exposto.

A estimativa das vantagens e desvantagens que o tratamento acarreta está apresentado na Figura 4.21, mostrando as combinações das propriedades dos pinos fabricados a partir da liga Ti-6Al-4V, polido e oxidado termicamente.

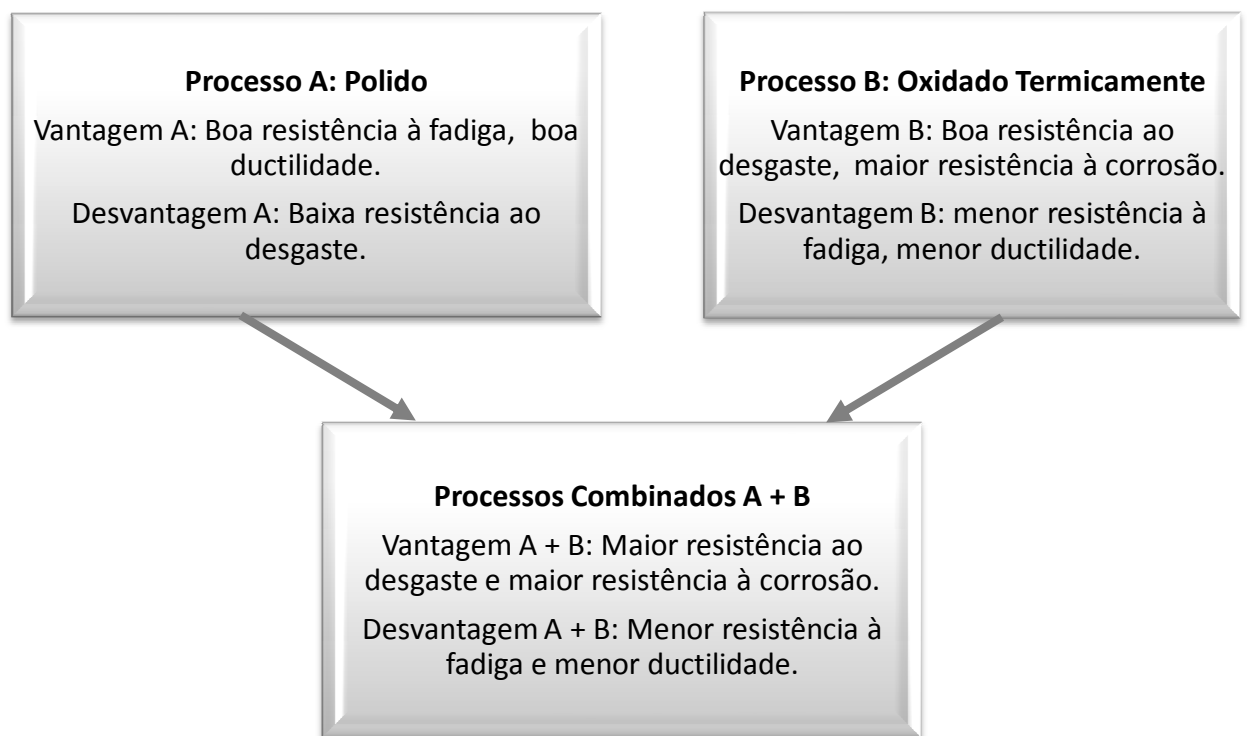


Figura 4.21 – Princípio de processos combinados utilizado na avaliação do desempenho geral do pino fusível mecânico polido e oxidado termicamente.

O fluxograma nos fornece a clara evidência que a oxidação térmica confere aumento nas propriedades de corrosão e desgaste, em contraposição, conduz a perda de resistência à fadiga.

No caso dos pinos fusíveis mecânicos, a tensão estimada aplicada em campo varia de 450 a 500 MPa, portanto a Rota 2, que apresentou um limite de resistência à fadiga de 525 MPa poderia ser utilizada nos pinos.

Um fator relevante que poderia ser levado em consideração na utilização deste tratamento superficial em pinos fusíveis mecânicos, é de se obter maior resistência à corrosão (tanto por *pites* como por frestas).

A camada alfa propiciaria maior proteção (devido a sua estabilidade) ao componente tanto pelo fato de estar em ambiente marinho, como também pelo fato de ter a possibilidade dos pinos estarem em contato com outros metais de menor potencial de corrosão, podendo assim sofrer corrosão eletroquímica.

5 CONCLUSÕES

O tratamento de modificação superficial da liga Ti-6Al-4V ELI, através da oxidação térmica controlada, influenciou praticamente em todas as características da liga, à citar:

i) A coloração da superfície do componente mudou para cada rota de tempo e temperatura empregada. Essa mudança pode ser devido às diferentes espessuras obtidas para cada camada e conseqüentemente foi gerada uma mudança na interferência da radiação da luz incidente ou pela mudança na composição do óxido.

ii) A espessura da camada aumentou proporcionalmente de acordo com o tempo e a temperatura aplicada na oxidação térmica. Maior o tempo e a temperatura, maior a camada obtida, como já esperado, devido ao mecanismo do processo ser a difusão.

iii) A rugosidade da superfície aumentou gradualmente conforme o acréscimo de temperatura aplicada na rota de oxidação. Tal fato pode ser explicado pelo surgimento de defeitos superficiais com a elevação da temperatura.

iv) A dureza obtida na camada endurecida foi praticamente o triplo da dureza encontrada no substrato (325 - 925HV). O aumento de dureza já é esperado, contudo, há divergências entre valores de dureza relatados entre diferentes autores.

v) A tensão de ruptura só foi afetada significativamente para a Rota 4, sendo esta rota a que apresenta maior temperatura, tempo e conseqüentemente maior espessura de camada. Essa redução na resistência à ruptura é provavelmente causada pela fragilidade que a camada apresenta ao esforço trativo.

vi) A análise fractográfica aponta que a camada rompeu em vários pontos, devido à fragilidade do filme de óxido, gerando múltiplos núcleos de crescimento trinca.

E por fim, o objetivo principal desse trabalho, a avaliação da influência da oxidação térmica nas propriedades de fadiga, mostrou que o limite de resistência à fadiga reduziu em todas as rotas de oxidação térmica, porém quanto maior a temperatura aplicada na rota de oxidação térmica, maior a degradação nas propriedades de fadiga.

De acordo com a literatura, a camada alfa fornece boas propriedades em corrosão-desgaste, porém em fadiga o desempenho é prejudicado.

No caso dos pinos fusíveis mecânico, baseado na tensão aplicada em campo (450 a 500 MPa) , a Rota 2, que apresentou um limite de resistência à fadiga de 525 MPa poderia ser utilizada com a vantagem de apresentar maior resistência à corrosão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudo das tensões residuais na camada alfa.
- b) Avaliação da camada alfa no comportamento em corrosão induzida por frestas.
- c) Realizar teste do riscamento na camada alfa.
- d) Realizar mais testes de fadiga *versus* oxidação térmica do titânio, com novas combinações de tempo e temperatura: uma tendência seria utilizar menor temperatura e maior tempo.
- e) Estudo da camada de difusão decorrente da oxidação térmica nas propriedades de desgaste e fadiga.
- f) Estudo do comportamento em fadiga dos pinos fusíveis com tratamento superficial de *Laser Peening*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR ISO 4287. **Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2002.

ALENCAR, A. C. **Estudo das modificações na superfície do Ti cp titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V usados como biomateriais utilizando-se deposição por plasma spray.** Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Química. UNESP. 2002. (Araquara).

ANISSIMOV, M. What is titanium alloy? **Wisegeek**, 2011. Disponível em: <<http://www.wisegeek.com/what-is-titanium-alloy.htm>>. Acesso em: 22 julho 2011.

ASTM E 739. **Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (e-N) Fatigue Data.** American Society for Testing and Materials. 2010.

ASTM F 136. **Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).** American Society for Testing and Materials. 2008.

BLOYCE, A.; MORTON, P. H.; BELL, T. Surface Engineering of Titanium and Titanium Alloys: **ASM HANDBOOK.** ASM International, v. 5, 1994.

BORGIOLI, F.; *et al.* Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation. **Materials Letters**, v. 59, p. 2159–2162, 2005.

BOYER, R. R. Titanium and Titanium Alloys: Metallographic Techniques and Microstructures. **ASM HANDBOOK.** 9ª. ed. p. 825: ASM International, v. 9, 1998.

BRUNETTE, D. M.; AL, E. **Titanium in Medicine**. 1^a. ed. Berlin: Springer, 2001.

CALLISTER, W. D. J. . **Ciência e engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W. Cathodic deoxygenation of alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 32B, 2001.

COSTA, L. P. **Avaliação da Incerteza de Medição no Levantamento de Curvas de Fadiga S-N de Materiais Metálicos a Temperatura Ambiente**. Dissertação de Mestrado: PPGE-3M. UFRGS. 2010. (Porto Alegre).

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2^a. ed. Traduzido por Sousa, A. S.; *et al.* Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3999>. Acesso em: 01 julho 2011.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A technical guide**. 1^a. ed. EUA: ASM Internacional, 2000.

DONG, H.; BELL, T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal. **Wear**, v. 238, p. 131–137, 2000.

DONG, H.; SUN, Y.; BELL, T. Enhanced corrosion resistance of duplex coatings. **Surface and Coatings Technology** , v. 90, p. 91-101, 1997.

EBRAHIMI, A. R. Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 203 , p. 199–203, 2008.

ESPÍNDOLA, E. S. **Influência da Oxidação Térmica sobre as propriedades de superfície do Titânio e da liga Ti-Al-4V para aplicações Biomédicas e Odontológicas.** Tese de Doutorado: Departamento de Engenharia Mecânica. UDESC. 2008. (Joinville).

FENG, B.; *et al.* Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast. **Biomaterials**, China, v. 24, p. 4663–4670, 2003.

FORSGREN, J.; *et al.* Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 980–984, 2007.

GALL THOMSON. Flip Flap Valve Type, 01 Julho 2010. Disponível em: <<http://www.gall-thomson.co.uk/web/index.php?id=55>>. Acesso em: 01 julho 2011.

GAUTAM, G. **Thermal oxidation of Ti6Al4V for Bio-implementation.** Thesis: Department of Biotechnology and Medical Engineering. National Institute of Technology. 2011. (Rourkela).

GILBERT, J. L.; BUCKLEY, C. A.; LAUTENSCHLAGER, E. P. Titanium oxide film fracture and repassivation: The effect of potential, pH and aeration. In: BROWN, S. A.; LEMONS, J. E. **Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues.** Philadelphia: ASTM STP 1272, 1996. p. 199–214.

GÜLERYÜZ, H.; CIMENOGLU, H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear. **Biomaterials**, v. 25, p. 3325–3333, 2004.

GULERYUZ, H.; CIMENOGLU, H. Surface modification of a Ti–6Al–4V alloy by thermal oxidation. **Surface & Coatings Technology**, v. 192, p. 164–170, 2005.

Guleryuz, H.; Cimenoglu, H. Oxidation of Ti–6Al–4V alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 241–246, 2009.

HANDBOOK. Fatigue and Fracture Properties of Titanium Alloys. ASM INTERNATIONAL, v. 19, 1996.

HERTZBERG, R. W. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. NY: J.Wiley, 1996.

JAVORSKY, C. S. **Produção e caracterização de amostras nitretadas a plasma da Liga Ti-6Al-4V ELI**. Tese de Doutorado: PPGEM. UFRGS. 2001. (Porto Alegre).

KESSLER, O. H.; HOFFMANN, F.T.; MAYR, P. Combinations of coating and heat treating processes: establishing a system for combined processes and examples. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, p.211–216, 1998.

KRISHNA, D. S. R.; SUN, Y. L. B. Thick rutile layer on titanium for tribological applications. **Tribology International**, v. 40, p. 329–334, 2007.

KUMAR, S.; *et al.* Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 337–346, 2010.

KUMAR, S.; *et al.* Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time. **Materials Science and Engineering C**, India, v. 29, p. 1942–1949, 2009.

KUMAR, S.; *et al.* Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing. **Materials Science and Engineering C**, Deutsche Forschungsgemeinschaft, v. 30, p. 921–927, 2010.

LEINENBACH, C.; EIFLER, D. Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 2810–2819, 2009.

LEIS, B.; COLUMBUS, B. Effect of Surface Conditions and Processing on Fatigue Performance. ASM HANDBOOK, **Fatigue and Fracture**. ASM International, v. 19, 1996.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. 1ª. ed. Köln/Germany: Wiley -VCH, 2004.

LI, C. X.; HORSPOOL, D.; DONG, H. Effect of ceramic conversion surface treatment on fatigue. **International Journal of Fatigue**, v. 29, p. 2273–2280, 2007.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. J. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. 2ª. ed. Berlin: Springer, 2007.

MADAYAG, A. F. **Metal Fatigue: Theory and design**. 1ª. ed. California: John Wiley & Sons Inc, 1969.

MARGOLIN, H. Titanium Alloys Fatigue and Fracture. **Fatigue Data Book: Light Structural Alloys**. 1ª. ed. USA: ASM International, v. A279 207-216, 1995.

MEYERS, A. M. E. A. **Princípios de metalurgia mecânica**. E. Blücher, 1982.

MICHELI, L. **Estudo Comparativo da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis austeníticos 254, 316 e 304 em meios de cloreto**. Dissertação de Mestrado: Instituto de Química da USP. 1994. (São Paulo).

OCIMF. Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments. **Oil Companies International Marine Forum**, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://www.ocimf.com/Search-Site?SearchTerm=MARINE+BREAKAWAY>>. Acesso em: 19 Julho 2011.

OMIDBAKHS, F. Effect of oxygen boost diffusion treatment on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 2954–2963, 2011.

PASTOUKHOV, V. A. **Introdução a mecânica da integridade estrutural**. UNESP, 1995.

PEIXOTO, E. M. A. Metal Handbook vol. 15, 10th ed., Castings. **Divisão de Estudo de Química**, 2006. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc23/a14.pdf>>. Acesso em: 20 julho 2011.

POOK, L. P. **Metal Fatigue: What it is, what it matters**. 1ª. ed. Springer, 2007.

SCHUTZ, R. W.; *et al.* Corrosion of Titanium and Titanium Alloys. In: **CORROSION ASM HANDBOOK**. ASM International, v. 13, 1987.

SENNA, P. J. **Análise de Falha e vida em fadiga de pinos fusíveis de uma liga Ti-6Al-4V**. Trabalho de Conclusão de Curso: Departamento de Metalurgia. UFRGS. 2003. (Porto Alegre).

SUNG, S.; KIM, Y. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. **Materials Science and Engineering A**, v. 405, p. 173–177, 2005.

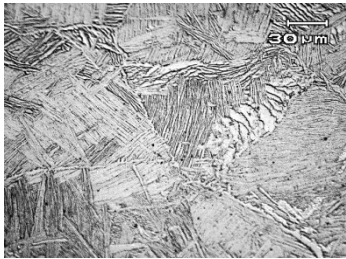
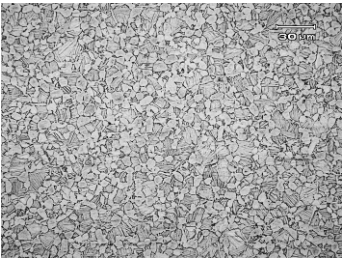
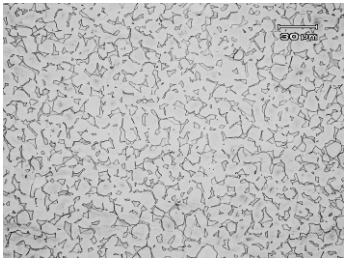
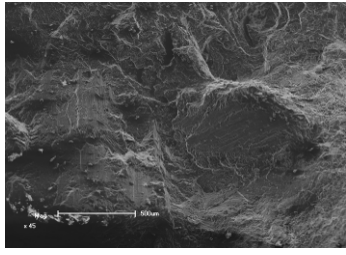
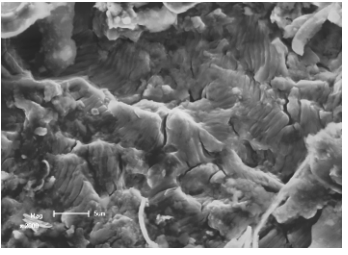
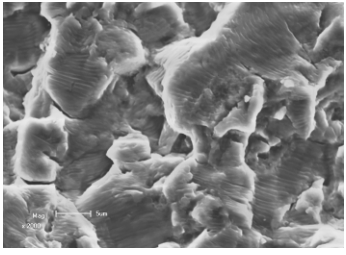
VELTEN, D.; *et al.* Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. **John Wiley & Sons, Inc.**, p. 18-28, 2001.

ZIMMER, C. G. **Avaliação do comportamento em fadiga de uma liga Ti-6Al-4V tratada termicamente**. Trabalho de Conclusão de Curso: Departamento de Metalurgia. UFRGS. 2009. (Porto Alegre).

ANEXO A

A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos por (ZIMMER, 2009) no estudo para avaliar a resistência à fadiga de diferentes microestruturas para aplicação em pinos fusíveis.

Tabela 6.1 – Resumo dos resultados obtidos do trabalho sobre influência da microestrutura nas propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V. Fonte: Zimmer (2009).

Estrutura	Widmanstätten	Denominada Equiaxial	Pontos Triplos
Metalografia			
Microestrutura	α acicular em β transformada	α equiaxial em β transformada	α equiaxial com β intergranular
Fractografia			
Micromecanismos de Fratura	Transgranular (estriações dúcteis) e intergranular (facetadas lisas).	Transgranular, pode-se ver extrações dúcteis.	Transgranular, pode-se ver estriações dúcteis.
Tempo T ⁹⁰ T ⁰	~3h30min	~1h30min	~7h30min
Tamanho de Grão	395 μ m	6 μ m	8 μ m
Dureza HV	325	338	349
$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	1044	1155	1164
Limite de resistência Fadiga (MPa)	500	620	635

ANEXO B

A Tabela 6.2 apresenta os resultados obtidos por (ESPÍNDOLA, 2008) no ensaio de corrosão-desgaste em meio a um fluido sintético que simula os líquidos corpóreos. A partir desses resultados, foi escolhido o que apresentou melhor desempenho em corrosão-desgaste para testar em fadiga, o qual utilizou temperatura de 600°C e tempo de 5 horas.

Tabela 6.2 – Taxa de desgaste para amostras de Ti-6Al-4V oxidadas por 5 e 24 horas e a profundidade teórica da pista, para um percurso de 50 metros. Fonte: (ESPÍNDOLA, 2008).

Ti-6Al-4V_5horas			Ti-6Al-4V_24 horas		
Amostra (°C)	Taxa de Desgaste x10E-13 (m³/Nm)	Profundidade da pista (µm)	Amostra (°C)	Taxa de Desgaste x10E-13 (m³/Nm)	Profundidade da pista (µm)
T ambiente	27,07 ± 1,87	15,4 ± 1,3	T ambiente	27,07 ± 2,87	15,4 ± 1,3
300	11,00 ± 1,34	11,1 ± 1,7	300	15,33 ± 2,04	12,4 ± 1,8
400	12,19 ± 1,60	11,8 ± 1,6	400	13,65 ± 1,60	10,6 ± 2,0
500	12,19 ± 2,41	12,4 ± 2,0	500	2,72 ± 1,16	3,6 ± 0,4
600	0,77 ± 0,08	1,5 ± 0,2	600	0,53 ± 0,10	0,9 ± 0,2
650	3,64 ± 0,44	3,9 ± 0,7	650	7,91 ± 1,18	7,3 ± 0,9
700	5,76 ± 1,01	5,2 ± 1,1	700	17,29 ± 4,33	12,4 ± 2,6

ANEXO C

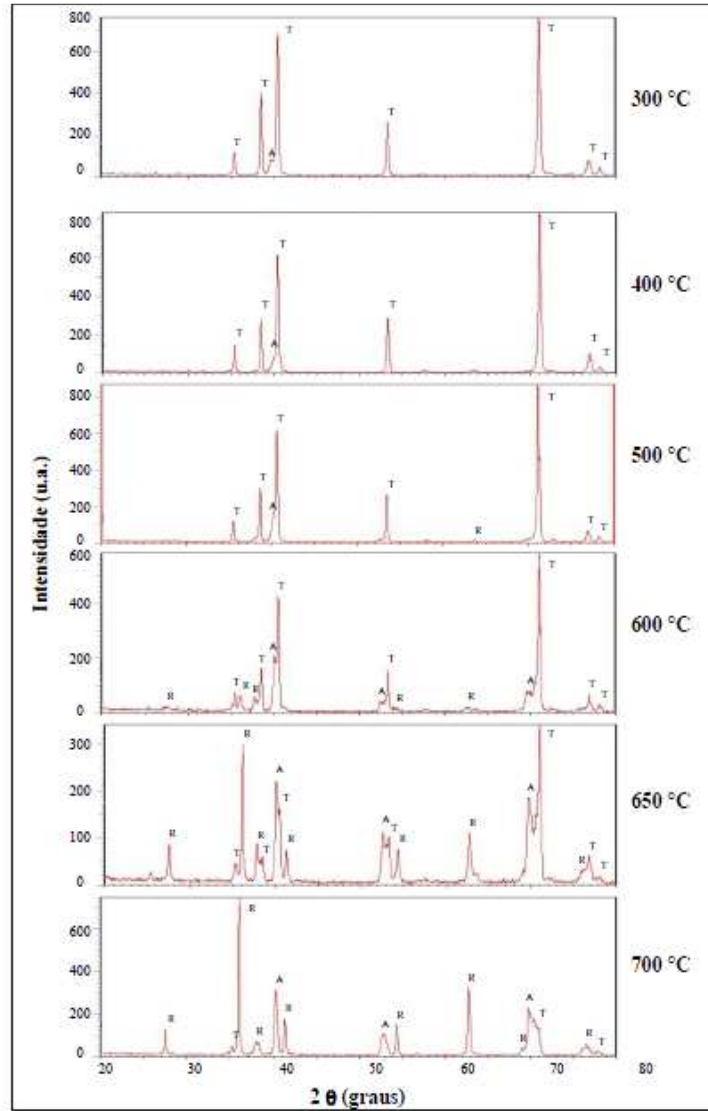


Figura 6.1 – Espectro de DRX das superfícies oxidadas por 5 horas em ar ambiente (T = titânio, A = anatásia, R = rutilo) para as amostras de Ti-6Al-4V. Fonte: (ESPÍNDOLA, 2008).

Tabela 6.3 – Fases observadas por difração de raios-X (DRX), presentes nos filmes do óxido do Ti_{cp} e da liga Ti-6Al-4V. Fonte: (ESPÍNDOLA, 2008).


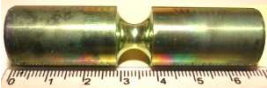


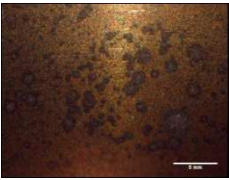
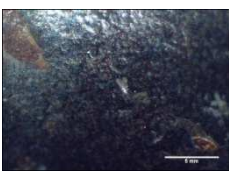
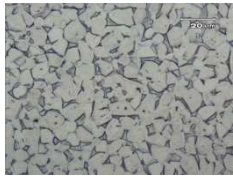



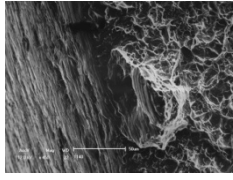
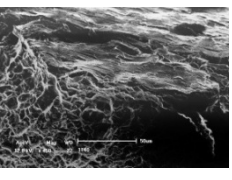
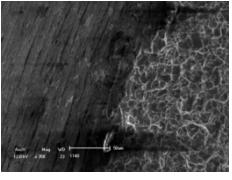
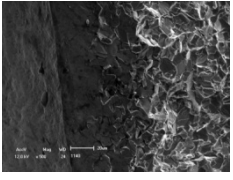
Amostras	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	650 °C	700 °C
Ti _{cp} - 5 horas	A, T	A, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T
Ti _{cp} - 24 horas	A, T	A, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T
Ti-6Al-4V - 5 horas	A, T	A, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T
Ti-6Al-4V - 24 horas	A, T	A, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T	A, R, T

Sendo A = anatásia, R = rutilo e T = titânio.

ANEXO D

A Tabela 6.1 apresenta o resumo comparativo dos resultados obtidos.

Tabela 6.4 – Resumo dos resultados obtidos no presente trabalho.

Rota	Sem oxidação térmica	Rota 2	Rota 3	Rota 4
Análise Superficial				
Cor	“Prateada”	“Dourada”	“Marrom”	“Cinza escuro”
Defeitos Superficiais	Não se aplica	Superfície sem defeitos		
Tipo de defeito	Não se aplica	Sem defeitos	Produtos de corrosão	Pites e carepas
Microestrutura				
Microestrutura	Alfa equiaxial, com beta intergranular	Igual, porém com camada superficial	Igual, porém com camada superficial	Igual, porém com camada superficial
Espessura da camada	Não se aplica	2 μm	4 μm	130 μm
Tamanho de Grão	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm
Rugosidade Ra	0,11 μm	0,15 μm	0,70 μm	1,50 μm
Tempo total de oxidação térmica	Não se aplica	5 horas	5 horas	~7h30min
Dureza	325 HV (núcleo)	325 HV (núcleo)	325 HV (núcleo)	925 HV (camada)
$\sigma_{\text{máx}}$	1164 MPa	1100 MPa	1139 MPa	996 MPa
Limite de Fadiga	635 MPa	525 MPa	456 MPa	135 MPa
Fractografia				

Folha de Guarda