

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS (P2CEM)**

**INFLUÊNCIA DA DURAÇÃO DA OXIDAÇÃO TÉRMICA NO COMPORTAMENTO À**  
**FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V**

**GUSTAVO DÓRIA LIMA**

São Cristóvão – SE

Fevereiro de 2019

**GUSTAVO DÓRIA LIMA**

**INFLUÊNCIA DA DURAÇÃO DA OXIDAÇÃO TÉRMICA NO COMPORTAMENTO À  
FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais da Universidade Federal de  
Sergipe, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais

São Cristóvão – SE

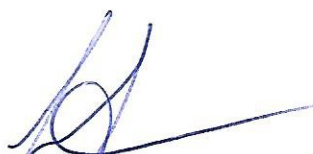
Fevereiro de 2019

“Influência da duração da oxidação térmica no comportamento à fadiga da liga Ti-6Al-4V”.

Gustavo Dória Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



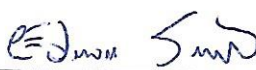
---

Prof. Dr. Sandro Griza



---

Prof. Dr. Andre Luiz de Moraes Costa



---

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2019

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

L732i Lima, Gustavo Dória  
Influência da duração da oxidação térmica no comportamento à fadiga da liga Ti-6AL-4V / Gustavo Dória Lima ; orientador Sandro Griza. - São Cristóvão, 2018.  
68 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)  
– Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Ciência dos materiais. 2. Titânio. 3. Oxidação. 4. Fadiga. I. Griza, Sandro orient. II. Título.

CDU 66.017



## **AGRADECIMENTOS**

Durante o desenvolvimento deste trabalho tive a oportunidade de estar inserido em um ambiente acadêmico que me proporcionou grande desenvolvimento científico, profissional e pessoal. Quero agradecer ao meu orientador, Sandro Griza, pela confiança e pelos conhecimentos compartilhados ao longo do trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Eduardo Kirinus Tentardini e André Luiz de Moraes Costa, obrigado pelas considerações e sugestões feitas para melhoria deste trabalho.

Aos professores e equipe técnica/administrativa do P2CEM, em especial ao Lucas Campos Félix pelo auxílio técnico no MEV e ao André Romão Terto, pelo apoio na operação do DRX.

Aos demais membros do LAMP, Raphael Calazans Cardoso, Silvano Vieira Santos, Abraão Santos Silva, Príscylla Ferreira dos Santos, Lucas Silva Fontes, Matheus Duarte Macedo, Matheus Mariano da Silva Reis, Matheus Porto Trindade e Luís Felipe Félix Filho, pela troca de experiência e excelente convívio neste período. Ao Brenno Lima Nascimento pelo suporte dado nos ensaios de fadiga.

A todos os meus familiares, em especial à minha esposa Fabiana, pelo grande suporte e companheirismo. Ao meu pai Jorge Eduardo, minha mãe Ana Amélia e ao meu irmão Eduardo, pelo apoio e presença nos melhores e piores momentos. E aos meus avós, que sempre contribuíram para meu desenvolvimento.

Resumo da Dissertação apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

## INFLUÊNCIA DA DURAÇÃO DA OXIDAÇÃO TÉRMICA NO COMPORTAMENTO À FADIGA DA LIGA Ti-6AL-4V

Gustavo Dória Lima

Fevereiro/2019

Orientador: Sandro Griza

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

A oxidação térmica de ligas de titânio é uma técnica estudada para melhorar o desempenho tribológico, apesar das evidências de perda de desempenho em fadiga. O tratamento de oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V foi realizado ao ar a 600 °C durante 2, 5 e 10 h. O comportamento à fadiga foi analisado e comparado com a condição não tratada. Foi feita caracterização através de análise por microscopia ótica e eletrônica, difração de raios-x, microdureza e medição da rugosidade. Os resultados do DRX demonstraram crescimento dos picos de rutilo ao elevar o tempo de tratamento até 10 h. Observou-se, também, elevação da microdureza e da rugosidade ao elevar o tempo de tratamento até 10 h. Verificou-se um aumento na espessura média da camada formada de 0,12 µm para 1,09 µm ao elevar a duração do tratamento de 2 para 10 h. Os resultados apontaram redução de resistência a fadiga de 35 % para amostras oxidadas durante 2 h, 27 % para amostras oxidadas por 5 h e 29 % para as amostras tratadas durante 10 h, em relação ao ensaio com corpos de prova não submetidos ao tratamento. O efeito prejudicial causado pela camada formada após oxidação de 2 h foi tão danoso quanto o causado pela camada formada após 10 h, apesar da diferença entre as espessuras da camada. A morfologia encontrada nas amostras fraturadas indicou fragilização na superfície das amostras oxidadas, contribuindo para a nucleação de trincas iniciais na camada que favoreceram a propagação de fadiga, independentemente da espessura de camada.

**Palavras chave:** Titânio; Ti-6Al-4V; Fadiga; Oxidação Térmica

Abstract of Thesis presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the master degree in Materials Science and Engineering (M.Sc.).

## INFLUENCE OF THERMAL OXIDATION DURATION ON FATIGUE BEHAVIOUR OF Ti-6Al-4V ALLOY

Gustavo Dória Lima

February/2019

Advisors: Sandro Griza

Department: Materials Science and Engineering

The thermal oxidation of titanium alloys is a technique studied to improve the tribological performance, despite its evidences of loss of performance in fatigue. Thermal oxidation treatment of Ti-6Al-4V alloy was performed in air at 600 °C for 2, 5 and 10 h. The fatigue behavior were evaluated and compared with those of the untreated one. The characterization was performed through optical and electronic microscopy, x-ray diffraction, microhardness and roughness measurements. The results of the XRD showed a growth of the rutile peaks when increasing the treatment time from 2 to 10 h. Microhardness and roughness were also elevated by increasing treatment time up to 10 h. There was an increase in mean thickness from 0.12 µm to 1.09 µm, increasing the treatment duration from 2 to 5 h. The results indicated a reduction in the fatigue limit of samples subjected to oxidation. The results indicated a reduction of 35% for oxidized samples for 2 h, 27% for oxidized samples for 5 h and 29% for samples treated for 10 h, in relation to the test with untreated specimens. The detrimental effect caused by the layer formed after oxidation for 2 h was as damaging as that caused by the layer formed after 10 h, even if presented with a higher thickness. The morphology found in the fractured samples indicated embrittlement on the surface of the oxidized samples, contributing to the nucleation of initial cracks in the layer that favored the propagation of fatigue, independent of the layer thickness.

**Keywords:** Titanium, Ti-6Al-4V, Fatigue, Thermal Oxidation.

## SUMÁRIO

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                          | 1  |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA.....                                | 3  |
| 2.2. Titânio e Suas Ligas .....                              | 3  |
| 2.3. Oxidação Térmica.....                                   | 5  |
| 2.4. Fadiga de Materiais .....                               | 7  |
| 2.4.1. Procedimento Estatístico para a Curva de Fadiga ..... | 11 |
| 2.5. Estado da Arte .....                                    | 12 |
| 3. OBJETIVOS .....                                           | 15 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....                                  | 16 |
| 4.2. Material Utilizado .....                                | 16 |
| 4.3. Procedimento de Oxidação Térmica .....                  | 16 |
| 4.4. Metalografia .....                                      | 17 |
| 4.5. Difração de Raios X.....                                | 17 |
| 4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....                | 17 |
| 4.7. Rugosidade .....                                        | 18 |
| 4.8. Microdureza .....                                       | 18 |
| 4.9. Ensaio de Fadiga .....                                  | 19 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSÕES.....                               | 20 |
| 5.2. Metalografia da liga .....                              | 20 |
| 5.3. Difração de Raio-X.....                                 | 22 |
| 5.5. Rugosidade Superficial .....                            | 28 |
| 5.6. Morfologia da Superfície .....                          | 29 |
| 5.7. Microdureza Superficial .....                           | 32 |
| 5.8. Ensaio de Fadiga .....                                  | 34 |
| 5.8.1. Aspectos Visuais dos Corpos de Prova .....            | 34 |
| 5.8.2. Curvas S-N .....                                      | 37 |
| 5.8.3. Fractografia das Amostras .....                       | 43 |
| 6. CONCLUSÕES .....                                          | 52 |
| 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....                    | 53 |
| 8. REFERÊNCIAS .....                                         | 54 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Estruturas cristalinas hexagonal compacta (esquerda), onde estão indicados os três planos de maior densidade atômica, o plano (0001) também conhecido como plano basal e um dos três planos {1010} também chamado de plano prismático. As direções $a_1$ , $a_2$ e $a_3$ , na direção $c$ , que são as de maior empacotamento atômico com os índices $\langle 1120 \rangle$ . E o plano (1011), que é um dos planos de escorregamento. À direita está a estrutura cúbica de corpo centrado $\beta$ , indicando uma variação dos seis planos de maior empacotamento atômico {110} e os três parâmetros ( $a=0,032\text{nm}$ ) do titânio puro $\beta$ a $900^\circ\text{C}$ . As direções de maior empacotamento atômico são quatro direções $\langle 111 \rangle$ [7]. | 3  |
| Figura 2. Efeito dos elementos de liga no equilíbrio dos diagramas de fases das ligas de titânio [7].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 4  |
| Figura 3. Microestrutura equiaxial (a) e lamelar (b) [8].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 5  |
| Figura 4. Esquema simplificado do procedimento de oxidação térmica, a partir do qual há a formação de camada de $\text{TiO}_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 6  |
| Figura 5. Camada formada após a exposição a $600^\circ\text{C}$ durante 5 (a) e 20 h (b) [30].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 6  |
| Figura 6. Variação senoidal da tensão com o tempo [14].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 7  |
| Figura 7. Curva S-N típicas para dois materiais [18].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 8  |
| Figura 8. Curvas de probabilidade para o limite de fadiga [13].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 9  |
| Figura 9. (a) superfície típica de uma falha por fadiga [16] e (b) estrias de fadiga [17].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 10 |
| Figura 10. Método staircase para determinação do limite de fadiga do material [20].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 11 |
| Figura 11. Estágio finito (a) e estágio infinito (b) representados no diagrama S-N [20]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 12 |
| Figura 12. Procedimento para medição da camada no MEV [30]. (a) Tarugo com 5 mm de comprimento. A face superior foi mais susceptível ao tratamento e, portanto, foi a face estudada. (b) Corte no plano de simetria do cilindro. (c) Colagem entre as faces superiores polidas. (d) Embutimento para realização de lixamento e polimento e posterior medição da camada.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 18 |
| Figura 13. Perfil metalográfico para avaliar variação entre a microdureza do substrato e da camada (b).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 19 |
| Figura 14. Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 19 |
| Figura 15. Microestrutura da liga Ti-6Al-4V para amostra não oxidada composta por grãos refinados e globulares das fases $\alpha$ e $\beta$ . A dispersão das fases é homogênea.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 20 |
| Figura 16. Microestrutura do substrato da amostra oxidada por 10 h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 21 |
| Figura 17. Região do substrato e zona de difusão da amostra oxidada por 10 h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 21 |
| Figura 18. Difração de raios-x para a liga sem tratamento e oxidada a $600^\circ\text{C}$ durante 2 h e 5 h. ( $\alpha$ – fase alfa, $\beta$ – fase beta, R – Rutilo)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 23 |
| Figura 19. Morfologia transversal da camada formada na condição de $600^\circ\text{C}$ por 2 h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24 |
| Figura 20. Morfologia transversal da camada formada na condição de $600^\circ\text{C}$ por 5 h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24 |
| Figura 21. Morfologia transversal da camada formada na condição de $600^\circ\text{C}$ por 10 h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 25 |
| Figura 22. Rugosidade superficial ( $R_a$ ) para amostras sem tratamento e oxidadas por 2, 5 e 10 h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 28 |
| Figura 23. Morfologia da superfície para a amostra sem tratamento.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 30 |
| Figura 24. Morfologia da superfície para a amostra oxidada a $600^\circ\text{C}$ por 2h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| Figura 25. Morfologia da superfície para a amostra oxidada a $600^\circ\text{C}$ por 5h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 31 |
| Figura 26. Morfologia da superfície para a amostra oxidada a $600^\circ\text{C}$ por 10h.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 31 |

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27. Perfil de dureza da superfície até o substrato da amostra.....                                                                                                    | 33 |
| Figura 28. Perfil de dureza obtido a partir da superfície com a zona difusão (ODZ) e o metal de base (BM) [41].....                                                          | 34 |
| Figura 29. Corpo de prova sem oxidação .....                                                                                                                                 | 35 |
| Figura 30. Corpo de prova após oxidação por 2 h. ....                                                                                                                        | 35 |
| Figura 31. Corpo de prova após oxidação 5 h.....                                                                                                                             | 36 |
| Figura 32. Corpo de prova após a oxidação por 10 h.....                                                                                                                      | 36 |
| Figura 33. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras sem tratamento. ....                                                              | 37 |
| Figura 34. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras tratadas a 600° C por 2 h. ....                                                   | 38 |
| Figura 35. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras tratadas a 600° C por 5 h. ....                                                   | 38 |
| Figura 36. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras tratadas a 600° C por 10 h. ....                                                  | 39 |
| Figura 37. Diagrama S-N comparativo para amostras sem tratamento e oxidadas por 2,5 e 10 h. ....                                                                             | 40 |
| Figura 38. Limite de fadiga para amostra sem tratamento (ST), oxidada por 2, 5 e 10 h. ....                                                                                  | 41 |
| Figura 39. Morfologia da fratura para amostras sem tratamento e submetidas à tensão máxima de 800 MPa. ....                                                                  | 43 |
| Figura 40. Morfologia da fratura para amostras oxidadas a 600 °C por 2 h e submetidas à tensão máxima de 800 MPa. ....                                                       | 44 |
| Figura 41. Morfologia da fratura para amostras oxidadas a 600 °C por 5 h e submetidas à tensão máxima de 800 MPa. ....                                                       | 44 |
| Figura 42. Morfologia da fratura para amostras oxidadas a 600 °C por 5 h e submetidas à tensão máxima de 800 MPa. ....                                                       | 45 |
| Figura 43. Estrias de fadiga em amostra não tratada submetida à tensão de 800 MPa. ....                                                                                      | 46 |
| Figura 44. Estrias de fadiga em amostra oxidada por 2h submetida à tensão de 800 MPa. ....                                                                                   | 46 |
| Figura 45 Estrias de fadiga em oxidada por 5 h submetida à tensão de 800 MPa. ....                                                                                           | 47 |
| Figura 46. Estrias de fadiga em amostra oxidada por 10 h submetida à tensão de 800 MPa. ....                                                                                 | 47 |
| Figura 47. Zona de nucleação da trinca para a amostra oxidada por 10 h com camada de óxido formada, facetas e região de propagação dúctil. ....                              | 49 |
| Figura 48. Zona de nucleação da trinca para a amostra oxidada por 10 h. Em detalhe a camada de óxido formada, a superfície plana de clivagem e facetas intergranulares. .... | 50 |

## LISTA TABELAS

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Composição química do Ti-6Al-4V [32] .....                                                                                         | 16 |
| Tabela 2. Espessura da camada para tempos de 2, 5 e 10 h. ....                                                                               | 25 |
| Tabela 3. Espessuras da camada encontradas por Dong et al. [39] .....                                                                        | 26 |
| Tabela 4. Espessuras da camada encontradas por Kumar et al. [12] .....                                                                       | 27 |
| Tabela 5. Método staircase simplificado. ....                                                                                                | 39 |
| Tabela 6. Valores calculados com base na norma ISO 12701 [20]. ....                                                                          | 40 |
| Tabela 7. Número de ciclos até a ruptura para amostra sem tratamento e tratadas por 2, 5 e 10 h, submetidas à tensão máxima de 800 MPa. .... | 41 |
| Tabela 8. Limite de resistência à fadiga determinado por Zimmer [4] .....                                                                    | 42 |
| Tabela 9. Espaçamento médio entre estrias de fadiga para amostra sem tratamento e oxidadas por 2, 5 e 10 h. ....                             | 48 |

## 1. INTRODUÇÃO

O Titânio é um metal conhecido há mais de 200 anos. No entanto, apenas conquistou significativa importância nos últimos 40 anos, quando começou a ser utilizado comercialmente. As ligas de titânio são amplamente utilizadas em diversas atividades industriais. O rápido crescimento do seu uso pode ser explicado pelas boas combinações de propriedades, uma vez que possuem elevada resistência à tração, baixo peso específico, elevada resistência à corrosão, além de serem facilmente usinadas e conformadas.

As ligas de titânio têm grande potencial para aplicações em diversas áreas da engenharia, devido a sua elevada resistência específica, baixo módulo de elasticidade, além da biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. Entretanto, possuem baixa resistência ao desgaste envolvendo superfícies em contato sob pressão e deslizamento [1]. Essa deficiência motivou o desenvolvimento de tratamentos superficiais com a finalidade de elevar a resistência ao desgaste. Para tanto, algumas técnicas, tais como revestimento PVD, implantação iônica e tratamentos térmicos e termoquímicos foram desenvolvidas [2]. A oxidação térmica é um dos tratamentos termoquímicos que tem sido propostos.

A oxidação térmica é um método considerado simples e de baixo custo. Anunciado por Dong e Bell [1], possui grande potencial para aplicação em componentes de titânio que operam em contato sob pressão, nas mais diversas áreas, assim como próteses ortopédicas, engrenagens de máquinas e outros. A oxidação térmica consiste, essencialmente, no aquecimento do titânio em forno sem atmosfera controlada, ou seja, rico em oxigênio, produzindo uma camada do óxido na superfície, através da difusão do oxigênio por solução sólida. Alguns estudos apontam para a otimização de parâmetros básicos do tratamento: tempo e a temperatura de aquecimento, visando obter melhores propriedades de dureza e de desgaste das ligas. Outra propriedade importante para os componentes mecânicos é a fadiga.

Fadiga é um tipo de falha associada a esforços cíclicos, responsável por grande parte das falhas em equipamentos mecânicos. A fadiga é fortemente influenciada pelas condições superficiais do material. O tratamento de oxidação pode, portanto, influenciar a resistência à fadiga [3]. Na literatura, é possível encontrar estudos que relacionam a resistência à fadiga com o processo de oxidação térmica. Ebrahimi et al. [3] analisaram o comportamento à fadiga da liga Ti-4Al-2V utilizando duas temperaturas de 600 e 750°C para o tempo de tratamento de 2 h. Foi reportada elevação nas propriedades para as amostras oxidadas a 600°C, mas, por outro lado, efeito deletério nas amostras



oxidadas a 750°C. Zimmer [4] analisou o comportamento da liga Ti-6Al-4V para diferentes temperaturas de oxidação. Concluiu-se que o aumento da temperatura de oxidação provocou degradação nas propriedades em fadiga.

Os estudos prévios mostram que, embora a oxidação térmica promova melhorias nas propriedades tribológicas para as ligas de titânio, há resultados controversos quanto ao desempenho em fadiga dos componentes. Ainda que o processo provoque redução na resistência à fadiga, o conhecimento desta redução é importante para o adequado projeto do componente, mantendo as suas vantagens tribológicas.

No presente estudo, avaliou-se a influência do tempo de tratamento de oxidação no comportamento à fadiga da liga Ti-6Al-4V. Dentro desse contexto, é viável realizar um estudo que possibilite manipular os parâmetros da oxidação térmica, com a variação apenas do tempo de tratamento com temperatura constante para verificar, assim, quais as combinações de parâmetros possibilitam melhor resistência à fadiga. Para maior confiabilidade dos resultados aplicou-se técnicas estatísticas para levantamento das curvas de fadiga. Os resultados deste estudo poderão ainda motivar a maior aplicação da oxidação térmica, uma vez que se trata de um processo relativamente simples e de baixo custo.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.2. Titânio e Suas Ligas

O titânio e suas ligas são materiais relativamente novos, que possuem excelente combinação de propriedades. O metal puro possui baixa massa específica (4,5 g/cm<sup>3</sup>), ponto de fusão elevado (1668°C) e módulo de elasticidade de 107 GPa. Para as ligas de titânio são possíveis limites de resistência à tração da ordem de 1800 MPa [5], produzindo resistência específica excepcional. Estas ligas possuem ainda excepcional resistência à corrosão em temperatura ambiente, ambientes marinhos e uma variedade de ambientes industriais.

O titânio pode se cristalizar em duas estruturas cristalinas. Titânio puro, assim como a maioria de suas ligas cristalizam em uma estrutura hexagonal compacta (HC) chamada de titânio  $\alpha$ . Na temperatura de 883°C (transformação alotrópica), a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado se torna estável e é chamada de titânio  $\beta$ . A estrutura cristalina hexagonal compacta do titânio  $\alpha$ , cúbica de corpo centrado do titânio  $\beta$  e os respectivos planos mais compactos estão representados na Figura 1. A manipulação destas variações cristalográficas, a adição de elementos de liga e os tratamentos termomecânicos constituem a base para o desenvolvimento da ampla variedade de ligas de titânio e suas propriedades.

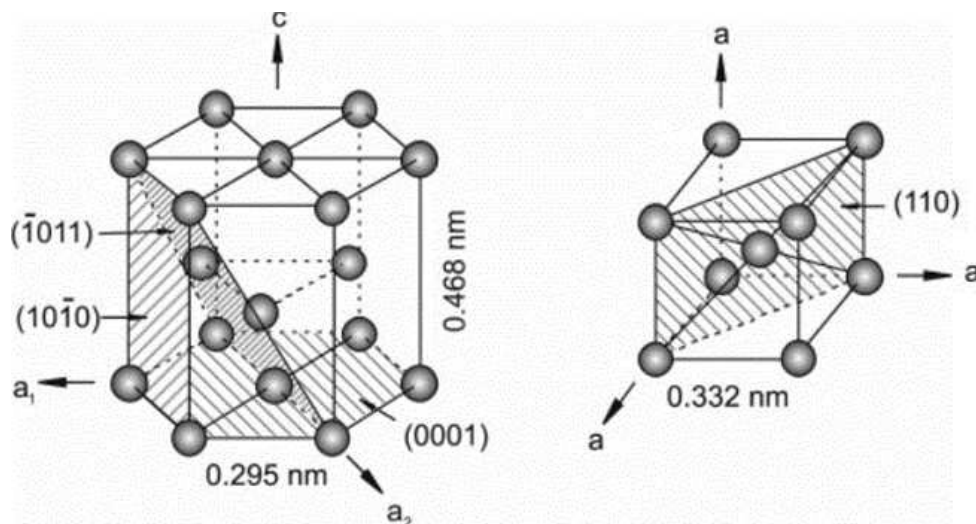


Figura 1. Estruturas cristalinas hexagonal compacta (esquerda), onde estão indicados os três planos de maior densidade atômica, o plano (0001) também conhecido como plano basal e um dos três planos  $\{1010\}$  também chamado de plano prismático. As direções  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , na direção  $c$ , que são as de maior empacotamento atômico com os índices  $\langle 1120 \rangle$ . E o plano (1011), que é um dos planos de escorregamento. À direita está a estrutura cúbica de corpo centrado  $\beta$ , indicando uma variação dos seis planos de maior empacotamento atômico  $\{110\}$  e os três parâmetros ( $a=0,032\text{nm}$ ) do titânio puro  $\beta$  a 900°C. As direções de maior empacotamento atômico são quatro direções  $\langle 111 \rangle$  [7].

A temperatura de transformação alotrópica pode ser alterada e a manipulação das fases  $\alpha$  e  $\beta$  pode ocorrer pela adição de elementos de liga, que são fatores fundamentais no controle da estrutura e das propriedades das ligas. Na Figura 2 é possível visualizar a influência da adição de elementos de liga no diagrama de fases do titânio.

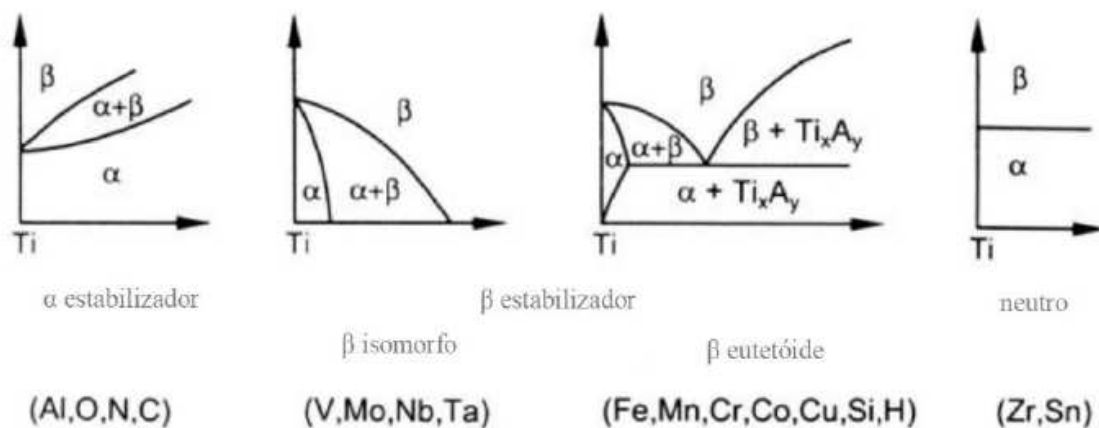


Figura 2. Efeito dos elementos de liga no equilíbrio dos diagramas de fases das ligas de titânio [7].

Geralmente, as ligas de titânio são classificadas em  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$ , com algumas subdivisões chamadas de próximos de  $\alpha$ , e ligas metaestáveis  $\beta$  [6]. As ligas  $\alpha$  compreendem o titânio puro ou ligas estabilizadas exclusivamente com elementos  $\alpha$  e elementos neutros. Já para as ligas próximas de  $\alpha$  são adicionadas pequenas frações de elementos que estabilizam a fase  $\beta$ . As ligas  $\alpha+\beta$ , mais usadas comercialmente, possuem fração em volume da fase  $\beta$  que gira em torno de 5% a 40% à temperatura ambiente. As ligas  $\alpha+\beta$  podem apresentar três tipos de microestruturas, dependendo do tratamento termomecânico empregado. São elas (Figura 3): lamelar, equiaxial e bimodal [7]. Finalmente, as ligas  $\beta$  marcam o fim da escala para formação de ligas convencionais de titânio.

As ligas  $\alpha$  são usadas em diversas aplicações, como aplicações químicas e engenharia de processo. As várias ligas comerciais puras (cp) diferem pela quantidade de oxigênio. Como elemento intersticial, o oxigênio aumenta drasticamente a resistência, com redução da ductilidade [6]. As ligas de titânio comercialmente puras (cp) variam de grau 1 a 4. Quanto maior o percentual de oxigênio, maior o grau. Isto está relacionado com a pureza química da liga, ou seja, com o nível de beneficiamento na fabricação. A liga Ti-6Al-4V é a mais popular entre as ligas  $\alpha+\beta$  e constitui mais de 50 % das ligas produzidas [6]. O titânio Ti-6Al-4V, também conhecido como grau 5, é usado nas mais diversas aplicações como em discos e pás de aeronaves, produtos de

moagem, componentes estruturais de fuselagem e outras aplicações que exigem resistência a temperaturas de até 315 ° C. Também é usado para implantes médicos de alta resistência e equipamentos de processamento químico. Há também a liga Ti-6Al-4V ELI (*Extra-Low Interstitial*). Esta nomenclatura indica que os elementos intersticiais, oxigênio e carbono, são controlados cuidadosamente a fim de obter material mais dúctil e tenaz [7].

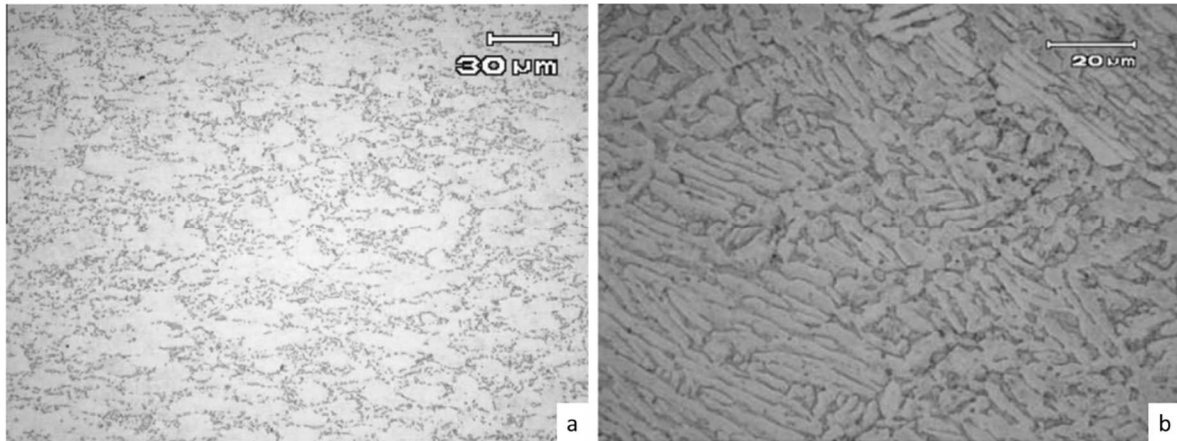


Figura 3. Microestrutura equiaxial (a) e lamelar (b) [8].

Para aplicações biomédicas, as ligas de titânio apresentam propriedades excepcionais, como maior resistência à corrosão aos fluidos corporais e menor módulo de elasticidade. Além disso, tem elevada resistência à corrosão sob tensão, elevadas propriedades mecânicas e biocompatibilidade. Uma outra vantagem é que não há redução da resistência à fadiga ao entrar em contato com soluções salinas, tais como fluido corpóreo (0,9% NaCl) [9]. Próteses de titânio são, normalmente, fabricadas com Ti-6Al-4V ou titânio puro. No entanto, o titânio apresenta um considerável defeito: baixa resistência ao desgaste. Uma vez que a superfície da liga necessita ter elevada osseointegração, compatibilidade com o sangue, boa resistência ao desgaste e à corrosão, tratamentos superficiais são, portanto, alternativos para o projeto de componentes [10]. Vários tratamentos foram, então, desenvolvidos visando elevar a bioatividade, a biocompatibilidade, a compatibilidade com o sangue e a resistência ao desgaste e à corrosão.

### 2.3. Oxidação Térmica

Recentemente, um potencial método de baixo custo para elevar as propriedades tribológicas foi desenvolvido. Este envolve a realização de oxidação em elevadas

temperaturas para formação de fina, dura e aderente camada rútila ( $\text{TiO}_2$ ) apoiada por subsuperfície de titânio  $\alpha$  rica em oxigênio [9]. A oxidação ocorre com a exposição da liga a altas temperaturas ao ar atmosférico com resfriamento lento, no interior do forno desligado. O processo simplificado está esquematizado na Figura 4. Com o contexto de elevar a resistência ao desgaste para aplicações biomédicas, o processo foi originalmente proposto por Dong e Bell [1].

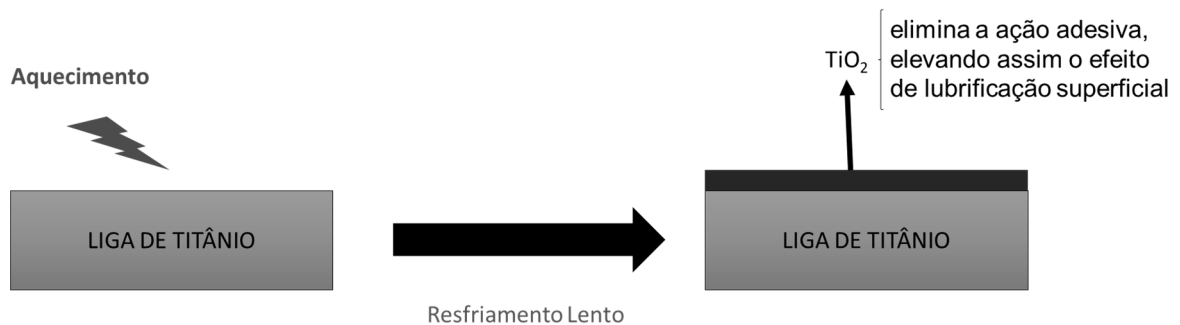


Figura 4. Esquema simplificado do procedimento de oxidação térmica, a partir do qual há a formação de camada de  $\text{TiO}_2$

Em temperaturas suficientemente elevadas, ocorre a difusão do oxigênio, que reage com o titânio formando a camada de  $\text{TiO}_2$ . A elevação da temperatura acelera a taxa de oxidação e permite a formação de camada mais espessa [11,12]. De acordo com Dong e Bell [1], o aumento da resistência ao desgaste provocado pela oxidação térmica pode ser atribuído à camada  $\text{TiO}_2$ , a qual elimina a ação adesiva, eleva o efeito de lubrificação superficial e reduz a taxa de desgaste. Na Figura 5, pode ser vista a camada de óxido formada após exposição a  $600^\circ\text{C}$  por 5 e 20 h.

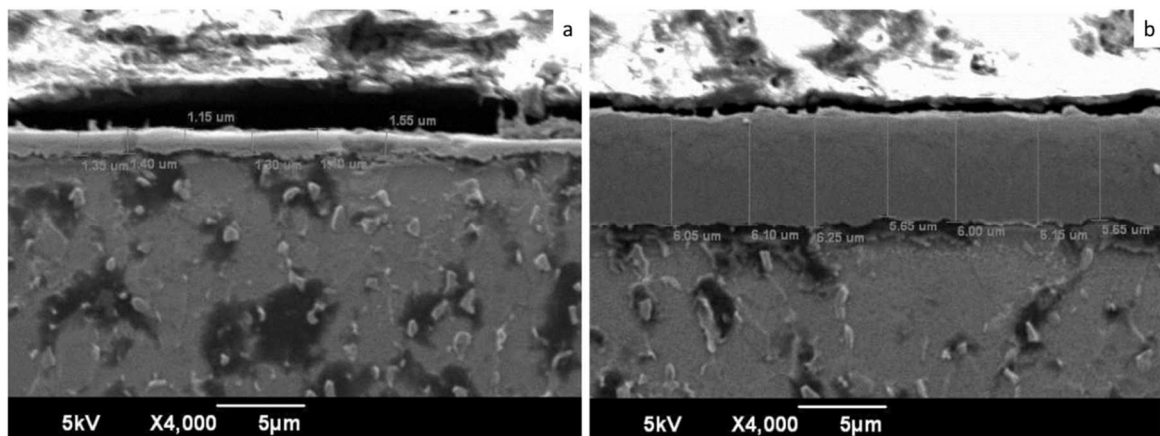


Figura 5. Camada formada após a exposição a  $600^\circ\text{C}$  durante 5 (a) e 20 h (b) [30].

## 2.4. Fadiga de Materiais

Fadiga é o modo de falha associada a esforços cíclicos. A ruptura ocorre a uma tensão inferior àquela necessária para provocar falha devida ao carregamento estático. Diferente da falha associada ao esforço estático, a falha por fadiga ocorre de maneira súbita, sendo, portanto, perigosa, uma vez que pode não haver sinais visíveis antes da falha. De acordo com Dieter [13], a falha por fadiga corresponde a 90% do total de todos os modos de falhas mecânicas.

Tensões flutuantes podem formar, por exemplo, padrão senoidal. A Figura 6 ilustra a variação da tensão em função do tempo respeitando o padrão senoidal.

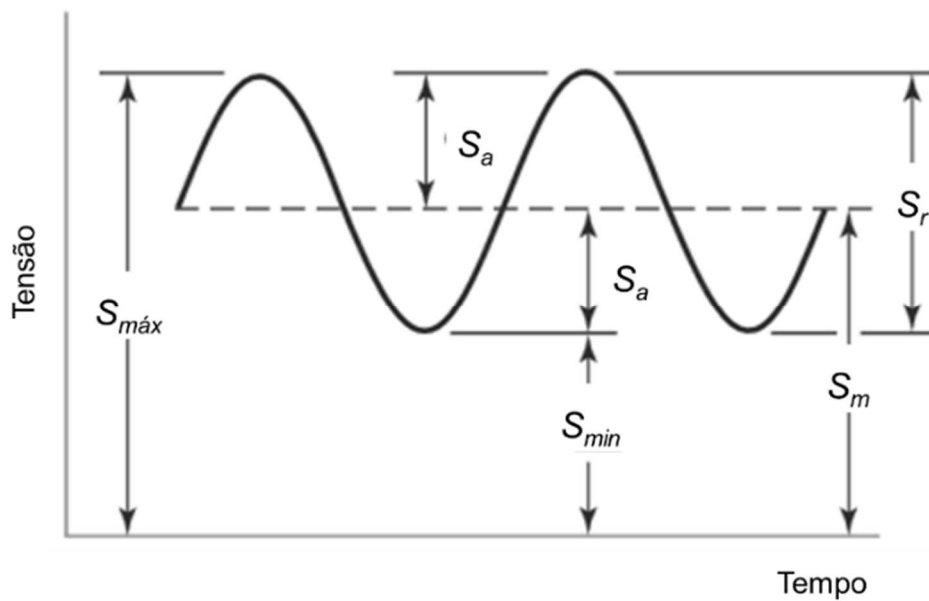


Figura 6. Variação senoidal da tensão com o tempo [14].

A Figura 6 apresenta as seguintes componentes de tensão:  $S_{\min}$  (tensão mínima),  $S_{\max}$  (tensão máxima),  $S_a$  (componente de amplitude),  $S_m$  (componente média),  $S_r$  (variação de tensão) e  $S_s$  (variação estática). É possível, a partir do gráfico, determinar relações entre as componentes, de acordo com as Equações 1 e 2:

$$S_m = \frac{S_{\max} + S_{\min}}{2} \quad (1)$$

$$S_a = \left| \frac{S_{\max} - S_{\min}}{2} \right| \quad (2)$$

Podem ser determinadas, também, a razão de tensão  $R$  e a razão de tensão alternante  $A$ , respectivamente de acordo com as Equações 3 e 4:

$$R = \frac{S_{\min}}{S_{\max}} \quad (3)$$

$$A = \frac{S_a}{S_m} \quad (4)$$

Um método para avaliar o comportamento em fadiga do material é a curva S-N, que relaciona a componente de amplitude ( $S_a$ ), ou a tensão máxima ( $S_{\max}$ ), com o número de ciclos  $N$  até a falha. A tensão alternante reduz com o aumento do número de ciclos até a ruptura. Em materiais, tais como aço e titânio, a curva S-N se torna horizontal a partir de um certo nível de tensão (Figura 7). Este ponto é chamando de limite de fadiga.

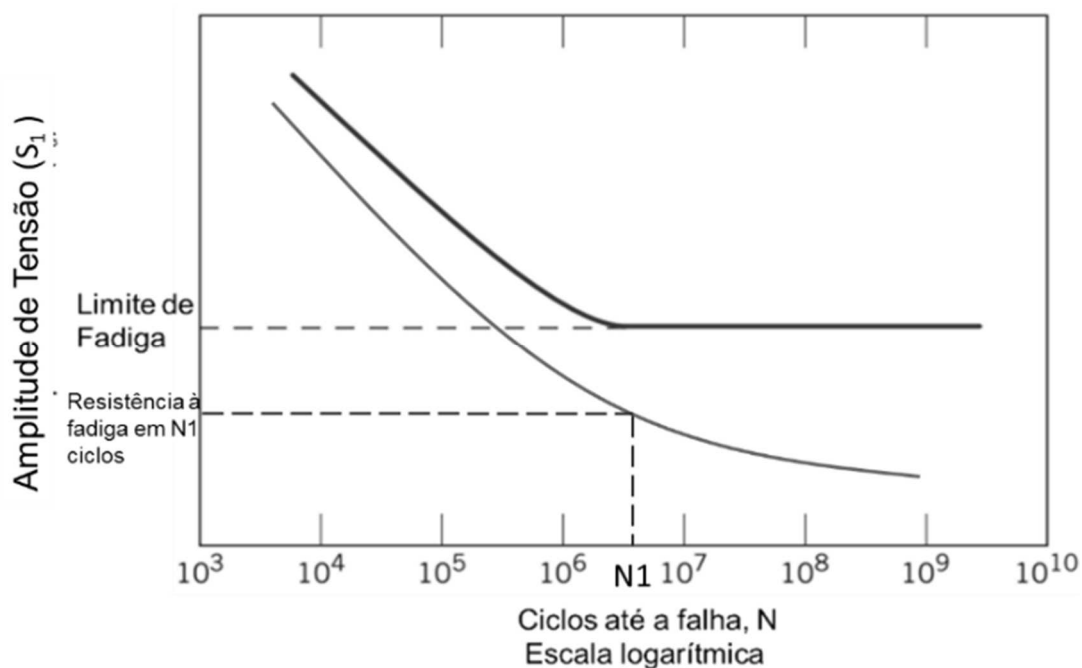


Figura 7. Curva S-N típicas para dois materiais [18].

Já para alguns metais não ferrosos, tal como alumínio, a curva S-N se torna horizontal apenas após número de ciclos muito grande para a prática de ensaios de fadiga. Neste caso o limite de fadiga é determinado atribuindo-se número arbitrário de ciclos, por

exemplo  $10^8$  [13]. Esta diferença de comportamento é explicada pela quantidade maior de sistemas preferenciais de deslizamento de certas estruturas como a CFC, a qual possui facilidade de nuclear a falha por fadiga mesmo em tensões críticas baixas.

Diversas técnicas estatísticas foram desenvolvidas para determinar o limite de fadiga de um material. Em um método, curvas de probabilidades constantes são traçadas em relação à tensão e o número de ciclos até a falha (Figura 8). O valor de  $P$  representa a probabilidade em falhar.

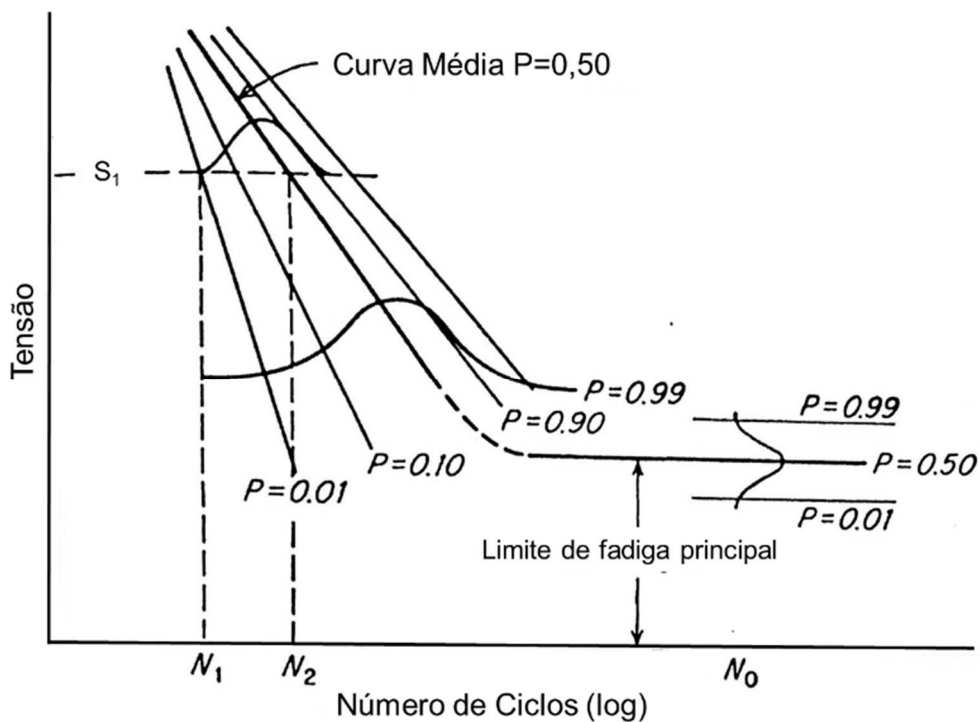


Figura 8. Curvas de probabilidade para o limite de fadiga [13].

A fratura por fadiga compreende três estágios [15]. O primeiro corresponde ao início de uma ou mais micro trincas em pontos de concentração de tensão. Essas micro trincas de nucleação ocorrem em grãos do material, cujos planos estejam dispostos preferencialmente para ativação de bandas persistentes de deslizamentos. Os sucessivos deslizamentos com os ciclos provocam pequenos danos superficiais, chamados de intrusões e extrusões. As micro trincas do primeiro estágio não são perceptíveis a olho nu. O segundo estágio compreende a propagação gradativa da trinca a cada ciclo, assim que as micro trincas do primeiro estágio atingem um estado de tensões mais complexo (triaxial), devido ao próprio crescimento do defeito ou por atingir



alguma barreira. O terceiro e último estágio ocorre no ciclo de carga final, quando a trinca atinge tamanho crítico e avança a uma velocidade elevada. A falha neste estágio pode ser frágil, dúctil ou a combinação das duas. A nucleação da fadiga pode consumir considerável número de ciclos. Portanto, se algum agente favorecer o surgimento de micro trincas iniciais, o número de ciclos para a falha final pode ser substancialmente reduzido para determinado material.

O exame macrográfico de uma superfície que falhou devido a carregamento variável apresenta diferentes marcas na superfície. As falhas que ocorrem após longo período de tempo, desde que sofram alterações de parâmetros de carregamento (frequência e amplitude de solicitação externa), apresentam a superfície de propagação de fratura contendo linhas chamadas de marcas praia. Estas marcas são atribuídas a diferentes períodos de propagação da trinca, refletem períodos de crescimento da trinca e fornecem informações importantes sobre o local da nucleação da trinca [15].

A Figura 9a mostra superfície típica de falha por fadiga. Nela podem ser distinguidas três regiões: região de nucleação da trinca (A), região de propagação da trinca (B), onde, em alguns casos, podem-se observar as marcas de praia e região de ruptura final (C). A análise microscópica da superfície de fadiga pode revelar pequenas linhas paralelas, que são chamadas de estrias de fadiga (Figura 9b). As marcas de praias podem ser observadas em nível macroscópico e representam períodos de tempo durante o qual ocorre o crescimento da trinca. Já as estrias, são observadas somente em nível microscópico e representam o avanço da trinca durante o ciclo (ou alguns poucos ciclos) de carregamento [15].

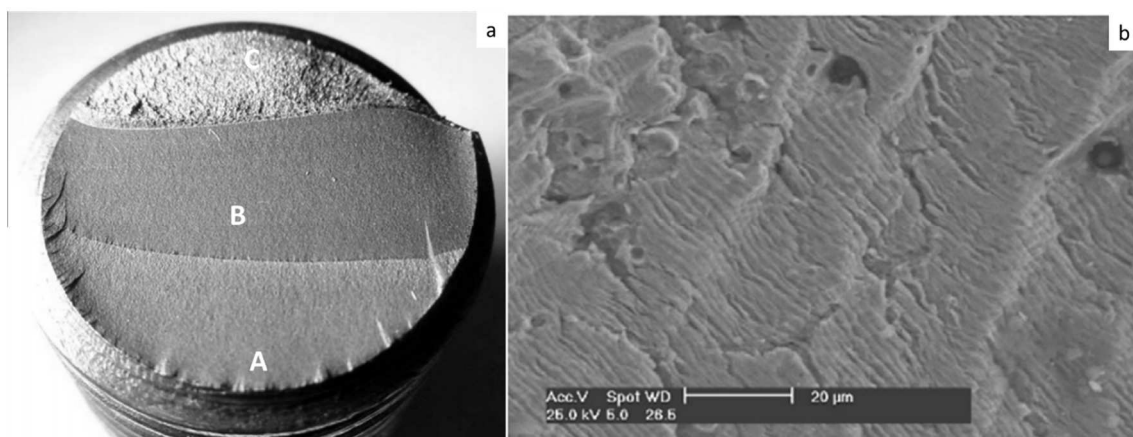


Figura 9. (a) superfície típica de uma falha por fadiga [16] e (b) estrias de fadiga [17].

### 2.4.1. Procedimento Estatístico para a Curva de Fadiga

Para conduzir os testes em determinado nível de tensão, um conjunto de corpos de prova deve ser cuidadosamente preparado com o objetivo de determinar a vida em fadiga de cada um. O número de corpos de prova, também, é de fundamental importância para a realização dos ensaios. Por exemplo, a norma ASTM E 739 [19], recomenda uma quantidade de 6 a 12 para testes preliminares e de 12 a 24 para utilização em aplicações que exigem maior confiabilidade. Para plotar a curva, pode ser utilizada escala logarítmica para o número de ciclos utilizando quantidade  $n$  de corpos de prova, para cada nível de tensão.

Para a determinação do limite de fadiga, a norma BS ISO 12107 [20] orienta a conduzir os testes utilizando conjunto de corpos de prova em sequência através do método conhecido como *staircase*. É necessário ter estimativas aproximadas da média e do desvio padrão da resistência à fadiga dos materiais ensaiados. Recomenda-se iniciar o ensaio no nível de tensão próximo do limite de fadiga do material. Em seguida, seleciona-se o valor incremental para variação da tensão próximo ao desvio padrão. Se este não for conhecido, pode-se utilizar o incremento de aproximadamente 5% do limite de fadiga do material.

A norma ainda recomenda que o corpo de prova seja escolhido aleatoriamente no primeiro nível de tensão para descobrir se ocorrerá falha antes do número máximo de ciclos. Para o próximo corpo de prova, também escolhido aleatoriamente, deve-se elevar o nível de tensão equivalente ao incremento se o corpo de prova não falhar e diminuir na mesma quantidade se ele falhar. A Figura 10 ilustra exemplo no qual os corpos de prova que falharam, os que não falharam e os que não foram contados estão representados. A partir destas informações pode-se determinar o limite médio de fadiga, bem como seu desvio padrão através de equações previstas na norma.

| Tensão<br>$S_i$<br>MPa                            | Número sequencial de corpos de prova |   |    |    |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---|----|----|
|                                                   | 1                                    | 5 | 10 | 15 |
| 540                                               |                                      |   | X  | X  |
| 520                                               |                                      | X | O  | X  |
| 500                                               | O                                    | X | O  | X  |
| 480                                               | O*                                   | O |    | O  |
| 460                                               | O*                                   |   |    |    |
| X Rompeu<br>O Não rompeu<br>* Teste não realizado |                                      |   |    |    |

Figura 10. Método *staircase* para determinação do limite de fadiga do material [20].

Para determinação da curva S-N, a norma fornece orientações referentes ao método combinado utilizando apenas 14 corpos de prova: 8 corpos para o estágio finito da curva (estágio a) e 6 para o estágio infinito (estágio b), de acordo com a Figura 11. No estágio finito, são levantados os pontos para cada nível de tensão e, em seguida, determina-se a curva média com uma probabilidade de falha de 50 %. Assume-se que a variação no logaritmo na vida em fadiga segue uma distribuição normal com a variância constante em função da tensão. O estágio “b” é referente à parte infinita da curva. Para este estágio, pode-se utilizar o incremento de tensão equivalente ao desvio padrão encontrado no estágio “a” da figura.

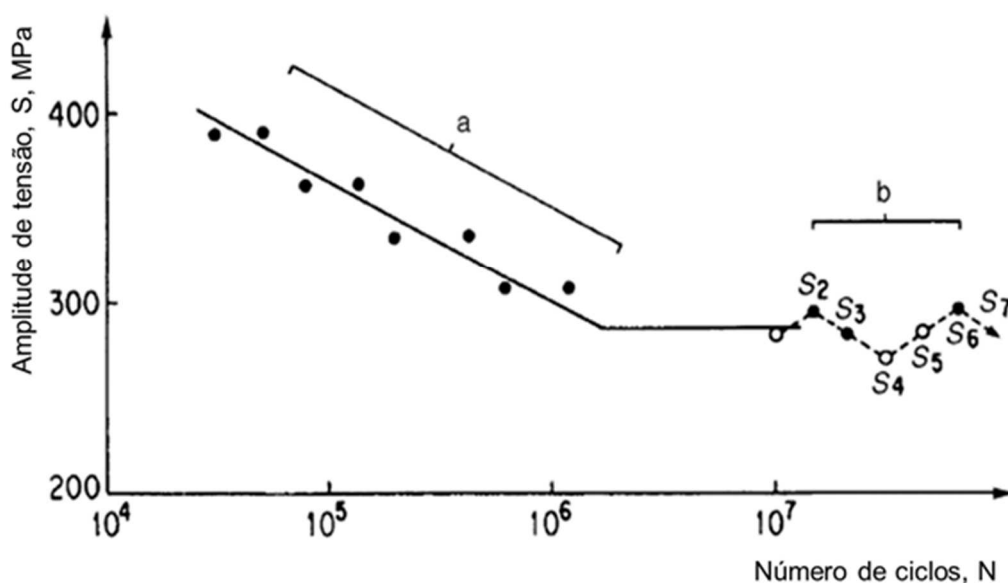


Figura 11. Estágio finito (a) e estágio infinito (b) representados no diagrama S-N [20]

## 2.5. Estado da Arte

O tratamento de oxidação térmica foi originalmente proposto por Dong e Bell [1]. Mais recentemente alguns pesquisadores abordaram o tema. Por exemplo, Severino et al. [21] estudaram o comportamento da oxidação térmica de uma liga de titânio Ti-6Al-4V, com a variação do tempo de exposição de 0,5 a 40 h à temperatura de 800°C. Neste estudo foi avaliada a formação, a aderência e a protetividade da camada formada. Já Espínola [22] variou a temperatura entre 300 e 700°C e aplicou período de 5 h,

concluindo que para a temperatura de 650°C a camada formada apresenta bom desempenho biológico com boa aderência e morfologia de superfície que tende a aumentar a osseointegração através da fixação biomecânica.

Por se tratar de um procedimento simples e de baixo custo, recentemente, diversos estudos foram realizados envolvendo o tratamento de oxidação térmica, na tentativa de otimizar parâmetros do processo (temperatura e tempo). Dentre eles, pode-se citar Jamesh et al. [23], que avaliaram a resistência à corrosão de liga de titânio comercial (CP-Ti) em função da taxa de resfriamento. As amostras foram submetidas a tratamentos de 650°C durante 14 h e a 850°C durante 6 h com resfriamento ao ar, ao forno e à água. As amostras tratadas termicamente apresentaram melhor resistência à corrosão e estudos eletroquímicos revelaram que taxas de resfriamento mais rápidas não produziram efeito danoso na resistência à corrosão de amostras oxidadas a 650°C durante 14 h, mas provocaram redução na resistência para a liga oxidada a 850 °C durante 6 h.

Wang et al. [24] avaliaram as propriedades tribológicas para diferentes parâmetros de oxidação térmica em uma liga Ti-6Al-4V. Foi demonstrado que o tratamento efetivamente eleva as propriedades tribológicas da liga. Neste trabalho, foi aplicada atmosfera com vapor de água no forno. Partindo deste mesmo princípio, Wang et al. [25] fixaram a temperatura em 700°C e variaram o tempo de exposição, concluindo que a rugosidade superficial, a nanodureza, a força de adesão do filme/substrato para amostras oxidadas aumentaram com o aumento do tempo de oxidação.

Aniolek et al. [26] estudaram a oxidação térmica do titânio puro grau 2 para temperaturas entre 600°C e 800°C por tempos de 20 min a 72 h. Foi constatada a formação da fase rutilica (TiO<sub>2</sub>) para temperaturas de 600°C e 700°C e fase Ti<sub>3</sub>O na temperatura de 800°C. Foi observado, também, o aumento na resistência ao desgaste abrasivo. Sun et al. [27] realizaram um estudo das propriedades de liga de titânio TC4 (5,5-6,8% Al, 3,5-4,5%V, 4,2% Fe, 0,15%Si, 0,2% O, 0,1% C) em relação à temperatura e o tempo de exposição. Foi comprovado que o tratamento em temperatura de 650°C durante 25 h apresentou a melhor resistência ao desgaste. Aniolek et al. [28] examinaram o impacto da temperatura de oxidação na morfologia, dureza e propriedades tribológicas nas camadas de óxidos formada na superfície do titânio grau 2 na temperatura de 600°C e 700°C durante 72 h. Novamente, verificou-se elevação da resistência ao desgaste, com melhor desempenho ao aplicar temperaturas de 700°C.

Em outro contexto, o comportamento biológico de ligas oxidadas termicamente também foi estudado. Por exemplo, Wang et al. [29] avaliaram a atividade de

diferenciação osteogênica e a osseointegração para ligas submetidas a tratamentos de oxidação térmica a 450°C em diferentes períodos. Constatou-se que a oxidação térmica elevou a atividade de diferenciação osteogênica e a osseointegração *in vivo*. Concluiu-se, também, que a oxidação térmica é um processo simples e barato e possui grande potencialidade para aplicações clínicas, com o objetivo de elevar a integração óssea, ou seja, a interação da superfície do titânio em relação ao tecido ósseo.

A oxidação térmica está ligada à resistência à fadiga, uma vez que esta é fortemente influenciada pelas propriedades superficiais do material. Apesar disso, pouca atenção foi dada à resistência à fadiga de ligas oxidadas termicamente. Pode-se citar Ebrahimi et al. [3] que verificou o comportamento à fadiga para amostras de titânio Ti-4Al-2V oxidadas a 600 e 750 °C durante 2 h. Concluiu-se que a camada de óxido tem efeito considerável na nucleação da trinca e que a amostra oxidada a 600 °C apresentou melhor resistência à fadiga. Zimmer [3] avaliou mais especificamente o comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V oxidada termicamente, concluindo que, apesar da melhoria na resistência ao desgaste, a liga não apresentou melhoria no comportamento à fadiga pela adição de camada de óxido. Depreendeu-se, também, que a elevação na temperatura de exposição provocou maior degradação nas propriedades de fadiga. Santos [30] incrementou o ensaio de corrosão-fadiga na liga Ti-6Al-4V e concluiu que a oxidação térmica reduz a resistência à fadiga da liga, mas o meio corrosivo não contribuiu significativamente neste comportamento.

### **3. OBJETIVOS**

Objetivo Geral:

Determinar o comportamento à fadiga da liga Ti-6Al-4V em função do tempo de tratamento de oxidação térmica

Objetivos Específicos:

- Verificar se há alteração microestrutural importante no substrato em função da variação do tempo de oxidação da liga;
- Avaliar a espessura de camada de óxido, a rugosidade e a morfologia de superfície de óxidos em função do tempo de oxidação;
- Avaliar a resistência à fadiga da liga em função de diferentes tempos de tratamento, identificar a morfologia da fratura e, assim, indicar fatores que contribuíram para as falhas;
- Determinar se os parâmetros de tratamento proporcionam melhores desempenhos em fadiga.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2. Material Utilizado

O material utilizado foi o titânio grau 5 Ti-6Al-4V ELI [31], que foi adquirido na forma de tarugos de 12,7 mm de diâmetro. A Tabela 1 informa a composição química da liga usada neste estudo. Uma parte do material foi usada na fabricação de cilindros com 5 mm de espessura para amostras que foram usadas na metalografia, no DRX, na medição da rugosidade e da dureza, medição da espessura da camada, bem como, avaliação de morfologia da camada. A outra parte foi empregada na usinagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios de fadiga.

Tabela 1. Composição química do Ti-6Al-4V [32]

| Elemento | Al   | C     | Fe    | N     | O     | V    | Y      | Ti  |
|----------|------|-------|-------|-------|-------|------|--------|-----|
| Wt%      | 6.12 | 0.013 | 0.190 | 0.004 | 0.120 | 3.99 | <0.005 | BAL |

### 4.3. Procedimento de Oxidação Térmica

As amostras (cilindros e corpos de prova de fadiga) foram inseridas no forno modelo INTI FL-1300 e controlador FR50RPN mantido à temperatura de 600°C e ar ambiente com posterior resfriamento no próprio forno. Vale ressaltar que, anterior aos tratamentos, uma das superfícies dos cilindros foi lixada até 1500 mesh e polida com pasta de alumínio até 0,05 µm. Já os corpos de prova para a fadiga foram apenas lixados até 1200 mesh. Os tratamentos foram divididos em três grupos, com amostras mantidas por tempos de 2, 5 e 10 h.

A escolha destes parâmetros foi devido aos resultados de Espíndola [22], que constatou que as ligas oxidadas a 600 °C durante 5 h apresentaram menores taxas de corrosão-desgaste e boa aderência. Para verificar a variação do comportamento à fadiga em função do tempo foi selecionado o tempo de tratamento de 2 h, para o qual Ebrahimi et al. [3] verificou ligeiro aumento da resistência à fadiga da liga Ti-4Al-2V se comparada à liga não tratada. Foi selecionado o tempo de 10 h para avaliar a evolução do comportamento à fadiga e comparar com as demais condições estudadas.

#### **4.4. Metalografia**

Realizou-se a metalografia da seção longitudinal da liga como recebida, bem como daquelas submetidas aos tratamentos por 10 h (maior tempo de exposição ao forno) para avaliação da microestrutura presente. Para cada condição estudada foram analisadas 3 amostras. No procedimento, os cilindros foram cortados, embutidos em baquelite, lixados e polidos. A análise foi feita em microscópio ótico Leica, modelo DM 2500M. A microscopia realizada foi baseada na norma ASTM E3-01 [33]. As amostras metalográficas foram lixadas até lixa 1500 mesh e, em seguida, polidas com alumina até 0,05  $\mu\text{m}$ . Para o ataque foi utilizado o reagente Kroll (1mL HF, 2 mL HNO<sub>3</sub>, para 1000 mL H<sub>2</sub>O) [34], com tempo de imersão de aproximadamente 10 segundos.

#### **4.5. Difração de Raios X**

Foi realizado ensaio de difração de raios-x na liga antes e posterior aos tratamentos de oxidação. Para cada condição, analisou-se 1 amostra. Para o procedimento, foi utilizado difratômetro de raios-x modelo Shimadzu XRD-600, com ângulo rasante. Foi usada fonte de radiação de Cu-K $\alpha$  com incidência de 2° entre 10°-90°. Utilizou-se o incremento de 0,02° e tempo de 1 segundo.

#### **4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura**

O procedimento de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado para aferir as espessuras das camadas de óxido formadas. Para o procedimento foram feitas 3 amostras para cada condição. Em seguida, as amostras foram cortadas ao meio e as faces submetidas ao tratamento foram coladas sob pressão umas nas outras (Figura 12). Este procedimento foi realizado para minimizar danos na camada no lixamento posterior da amostra. A seguir, as amostras foram embutidas, lixadas até 1500 mesh e polidas com pasta de alumínio com 0,05  $\mu\text{m}$ . O polimento foi realizado visando obter melhores imagens no MEV. Para o procedimento foi utilizado o equipamento JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE. Foram feitas 5 medições em cada amostra para obter a média das espessuras. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi usada na identificação da morfologia superficial. Neste procedimento, as amostras foram limpas com acetona, após retirar do forno. Por fim, foi feita fractografia para identificar a morfologia da fratura pós fadiga. Os corpos de prova fraturados foram limpos com detergente e escova com cerdas macias.



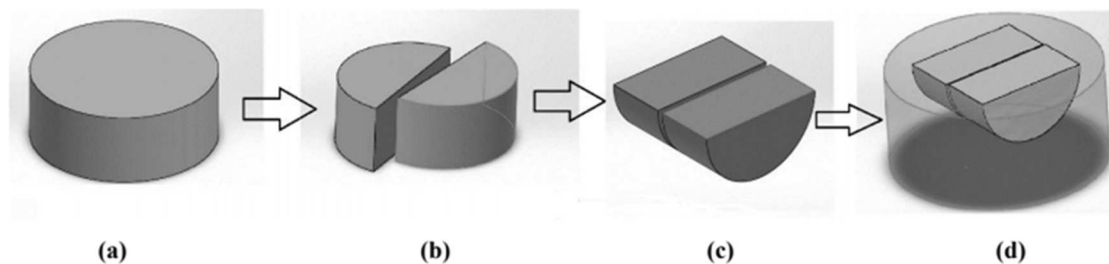


Figura 12. Procedimento para medição da camada no MEV [30]. (a) Tarugo com 5 mm de comprimento. A face superior foi mais susceptível ao tratamento e, portanto, foi a face estudada. (b) Corte no plano de simetria do cilindro. (c) Colagem entre as faces superiores polidas. (d) Embutimento para realização de lixamento e polimento e posterior medição da camada.

#### 4.7. Rugosidade

Foi feita medição da rugosidade nos corpos de prova para cada grupo estudado. Utilizou-se 3 amostras para cada condição e para cada amostra foram realizadas 3 medições. Vale ressaltar que a superfície da amostra não tratada, utilizada como referência, foi lixada até 1500 mesh e polida com pasta de alumínio de  $0,05\ \mu\text{m}$ . As medições foram realizadas seguindo parâmetros estabelecidos pela ASTM D 7197 [35], utilizando o rugosímetro MITUTOYO SJ-410. O raio da ponta do apalpador foi de  $2,5\ \mu\text{m}$  e foi usado o comprimento de amostragem equivalente a 5 vezes  $0,25\ \mu\text{m}$ . O parâmetro escolhido como base de medição foi o  $R_a$ .

#### 4.8. Microdureza

Utilizou-se o equipamento Future Tech FM 800 para aferição da microdureza Vickers. Inicialmente a dureza superficial da amostra não tratada foi efetuada com 3 amostras. Foi feita avaliação do perfil de dureza na seção longitudinal a partir da superfície da amostra oxidada por 10 h (condição de maior tempo de oxidação), de acordo com a Figura 13, com o objetivo de verificar a variação de dureza entre o substrato e a superfície. Foram utilizados 3 corpos de prova. Para análise foi empregada a carga de 200 gf durante 10 segundos.

#### 4.9. Ensaio de Fadiga

Foram feitos ensaios de fadiga axial em máquina servo-hidráulica MTS LANDMARK modelo 3010 com célula de carga de 100 kN. Aplicou-se frequência de 30 Hz e  $R=0,1$  ao ar. Foi considerada vida infinita para os corpos de prova que não romperam até  $5 \times 10^6$  ciclos. A geometria utilizada nos corpos foi baseada na norma ASTM E449 [36]. Estes foram usinados em torno CNC. O desenho do corpo de prova pode ser visto na Figura 14. Para avaliação qualitativa e quantitativa da vida e do limite de fadiga, foram utilizados procedimentos previstos nas normas ASTM E739 [19] e BS ISO 12107 [20].

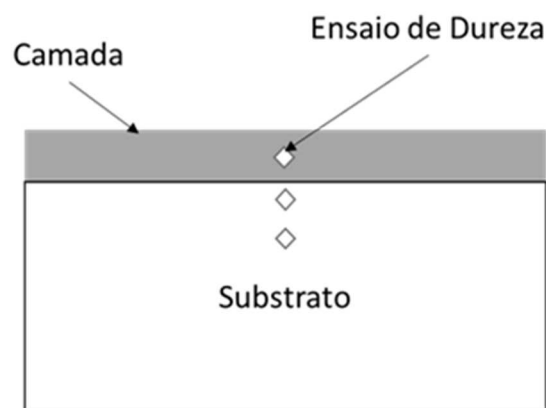


Figura 13. Perfil metalográfico para avaliar variação entre a microdureza do substrato e da camada (b).

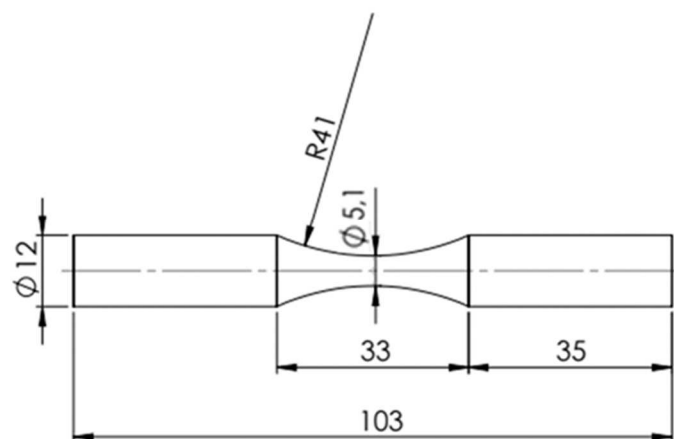


Figura 14. Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.2. Metalografia da liga

A Figura 15 mostra imagem feita com ampliação de 1000 X a partir de corte longitudinal do substrato da amostra sem tratamento. A estrutura encontrada é do tipo equiaxial e consiste em grãos globulares de  $\beta$  (regiões escuras) dispersos na matriz  $\alpha$  (regiões claras). A fase  $\beta$  está dispersa, tanto no interior dos grãos  $\alpha$ , quanto, eventualmente, nos contornos de  $\alpha$ . A configuração assumida, com microestrutura refinada composta de grãos fase  $\alpha + \beta$ , com distribuição homogênea da fase  $\beta$  na matriz composta pela fase  $\alpha$ , resulta em boas propriedades mecânicas (elevado limite de resistência, sem perda significativa da ductilidade) e elevada resistência à corrosão, garantindo maior vida útil para o componente. A microestrutura está de acordo com a norma ISO 5832-3, referente ao uso médico hospitalar de materiais metálicos, especificamente titânio grau 5 [37]. A Figura 16 mostra o substrato da amostra oxidada por 10 h e na Figura 17 a região superficial da amostra oxidada por 10h foi destacada.

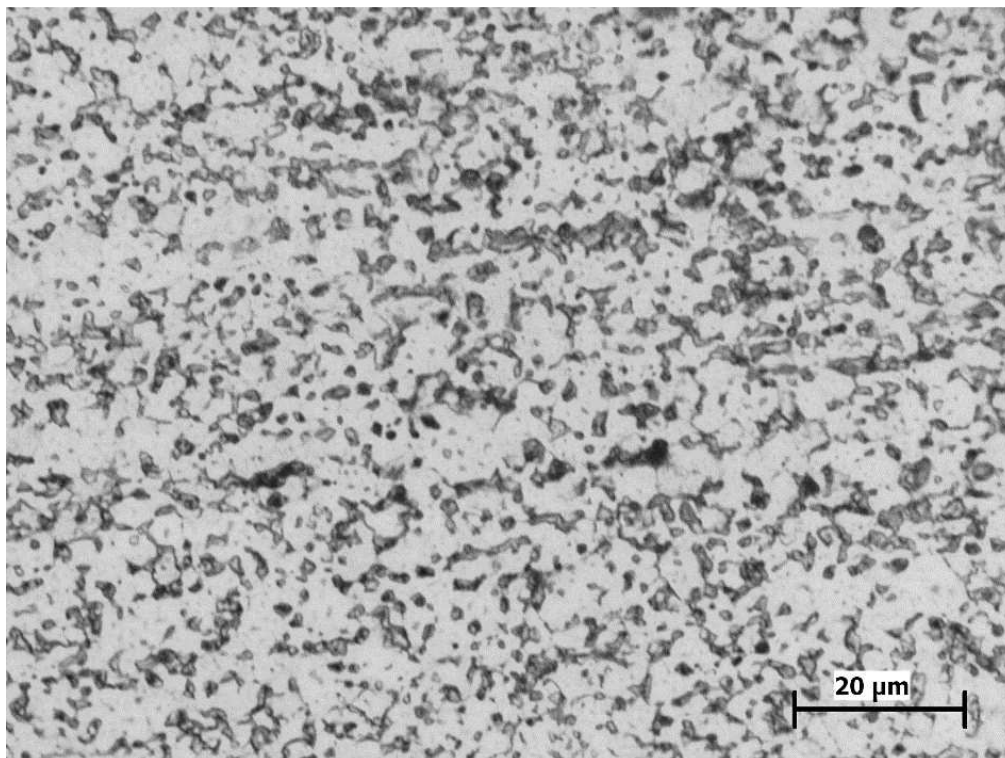


Figura 15. Microestrutura da liga Ti-6Al-4V para amostra não oxidada composta por grãos refinados e globulares das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A dispersão das fases é homogênea.

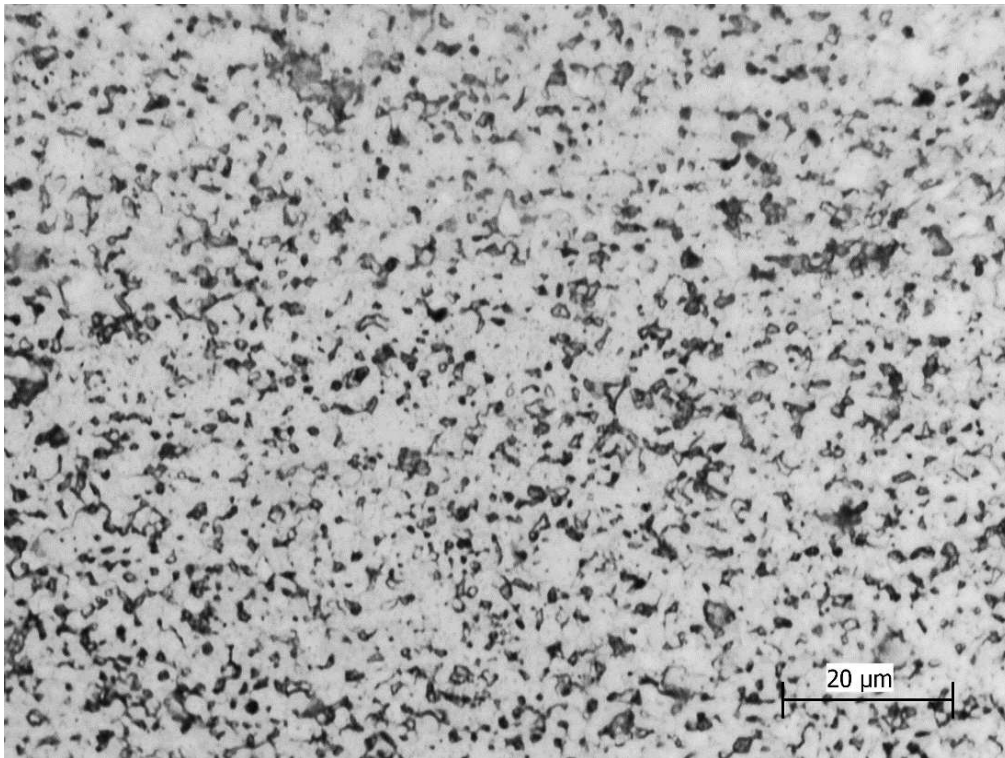


Figura 16. Microestrutura do substrato da amostra oxidada por 10 h.

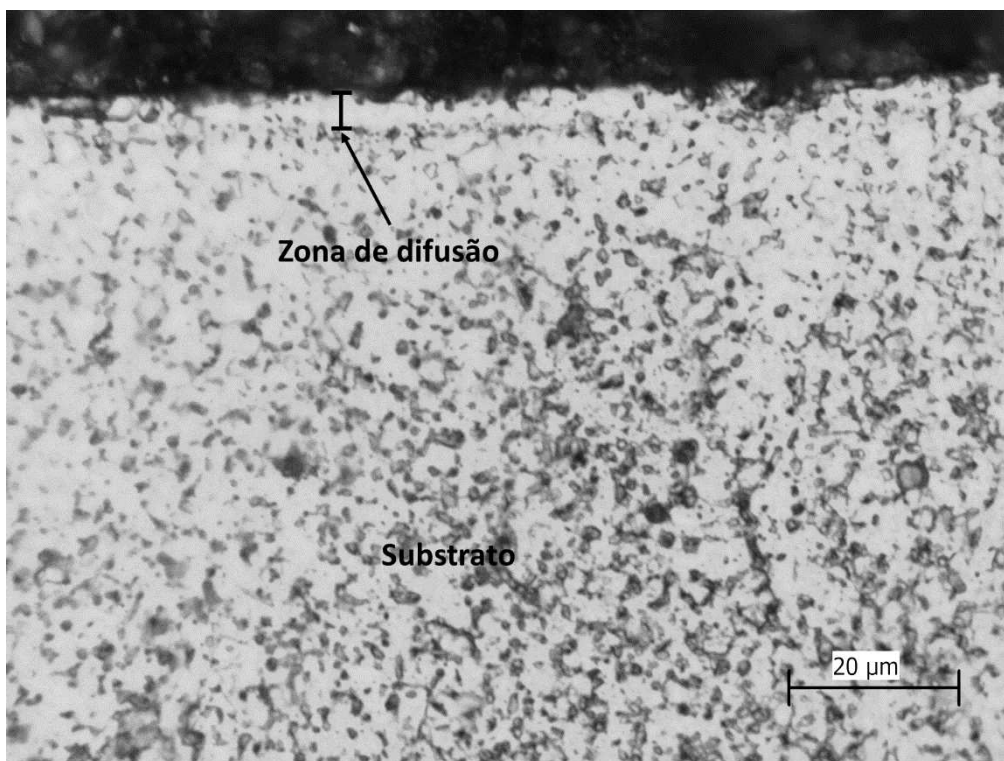


Figura 17. Região do substrato e zona de difusão da amostra oxidada por 10 h.

Pode-se concluir, a partir da comparação entre as Figuras 15 e 16 que as condições empregadas no tratamento não foram capazes de alterar significativamente a microestrutura presente no substrato da liga. Estudos anteriores corroboram este resultado [41]. Foi demonstrado, também, que a microestrutura do Ti-6Al-4V pode influenciar o seu comportamento à fadiga [38]. Entretanto, ao analisar a região superficial da amostra oxidada por 10 h (Figura 17), pode-se notar região delimitada formada na subsuperfície com aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  de espessura. Possivelmente se trata da zona de difusão formada preponderantemente por titânio  $\alpha$ , rica em oxigênio. A região não ficou tão evidente, provavelmente, devido ao relativo baixo tempo e baixa temperatura empregados no estudo.

### 5.3. Difração de Raio-X

A Figura 18 apresenta os resultados para a difração de raios-X das condições analisadas. A análise detectou picos em diferentes ângulos de difração correspondentes às fases  $\alpha$ -Ti e  $\beta$ -Ti para amostras sem tratamento, característico do material ensaiado. Já para as amostras oxidadas, nota-se crescimento de picos correspondentes ao rutilo (R), que é composto basicamente por óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Na amostra oxidada por 10 h os picos de rutilo ficaram mais evidentes. Isto pode estar relacionado à maior espessura da camada formada, quando são empregados maiores tempos de oxidação. Diante do exposto, conclui-se que o tratamento realizado possibilitou a formação de uma camada de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) e que seus picos se tornaram mais notórios ao elevar o tempo de tratamento.

É possível constatar, também, que nas amostras oxidadas os picos referentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$  ainda estão presentes, em menor intensidade. Mesmo com a formação de fina camada de óxido, os raios X emitidos pelo equipamento são capazes de penetrar através desta camada e atingir o substrato, provocando detecção de picos referentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$  [40,42].

Verifica-se, também, que os picos de alfa são de maior intensidade, quando comparados aos picos de  $\beta$ , o qual apenas um é visível. Isto pode ser relacionado à formação da chamada camada  $\alpha$  rica em oxigênio, quando o titânio  $\alpha$ - $\beta$  é exposto ao oxigênio, o qual estabiliza  $\alpha$ . Portanto, quando da oxidação térmica, forma-se uma camada  $\alpha$  fina logo abaixo da camada de rutilo. Este resultado está em acordo com o resultado da metalografia anteriormente apresentado (Figura 17), através do qual constatou-se a presença de sutil sub-camada empobrecida de  $\beta$ , ou rica em  $\alpha$ .

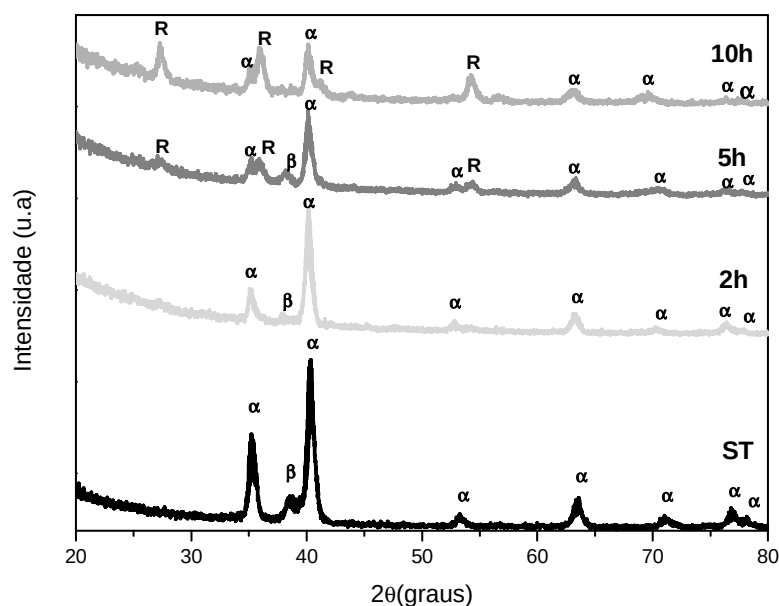


Figura 18. Difração de raios-x para a liga sem tratamento e oxidada a 600°C durante 2 h e 5 h. ( $\alpha$  – fase alfa,  $\beta$  – fase beta, R – Rutilo)

Dentro deste mesmo contexto, Guleryuz e Cimenoglu [40] concluíram que superfícies oxidadas consistem basicamente de rutilo e no tratamento a 650°C durante 48 h, a análise apresentou somente picos de rutilo. O mesmo foi observado por Kumar et al. [12], que detectou fases de  $\alpha$ -Ti e  $\beta$ -Ti e rutilo em temperaturas de oxidação entre 500 e 650°C. No entanto, quando o tratamento foi realizado a 800 °C, predominaram picos de rutilo. Isto deve estar associado ao aumento da camada, que permitiu detectar apenas o rutilo e não o substrato.

De modo geral, estudos anteriores, que submeteram a liga Ti-6Al-4V à oxidação térmica, observaram que o aumento no tempo e na temperatura de tratamento possibilitou picos de rutilo mais evidentes [12, 24, 25, 40, 42]. Em outras palavras, maior foi a camada de óxido formada. Além disso, a penetração dos raios x na camada de óxido em direção ao substrato possibilita a detecção de picos  $\alpha$  e  $\beta$  em menor intensidade, até determinado valor de temperatura a partir do qual não é mais possível observar estes picos, ocorrendo somente a detecção do rutilo. Diante do exposto, é possível concluir que os resultados do presente estudo convergem com o que foi apresentado na literatura.

#### 5.4. Espessura da Camada

Através das Figuras 19, 20 e 21 é possível observar a morfologia transversal obtida através do MEV para as condições estudadas. Pode-se visualizar, também, o substrato com as fases presentes. É evidente que o tratamento de oxidação térmica promoveu a formação de fina camada de óxido. Através das imagens foi possível determinar a espessura formada.

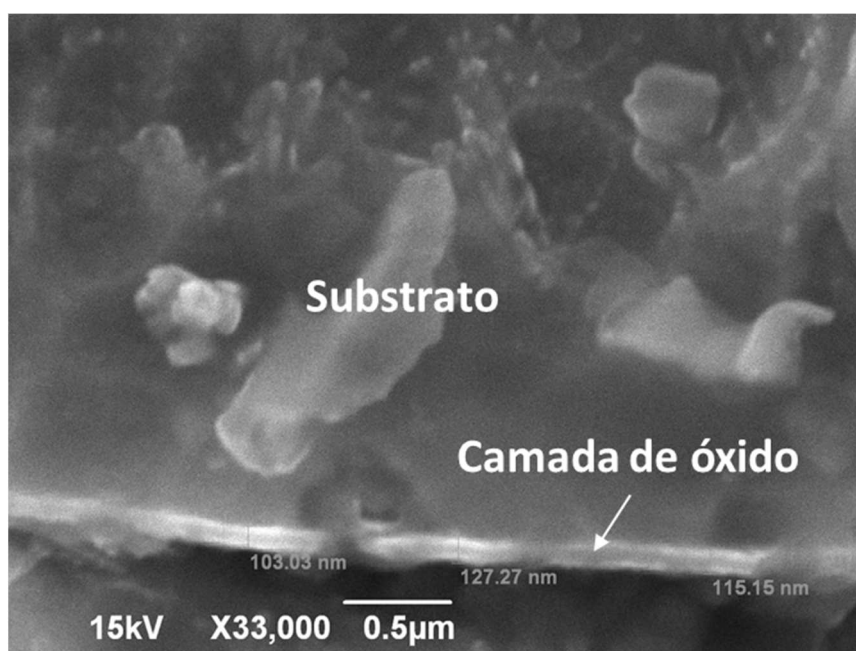


Figura 19. Morfologia transversal da camada de óxido na condição de 600° C por 2 h.

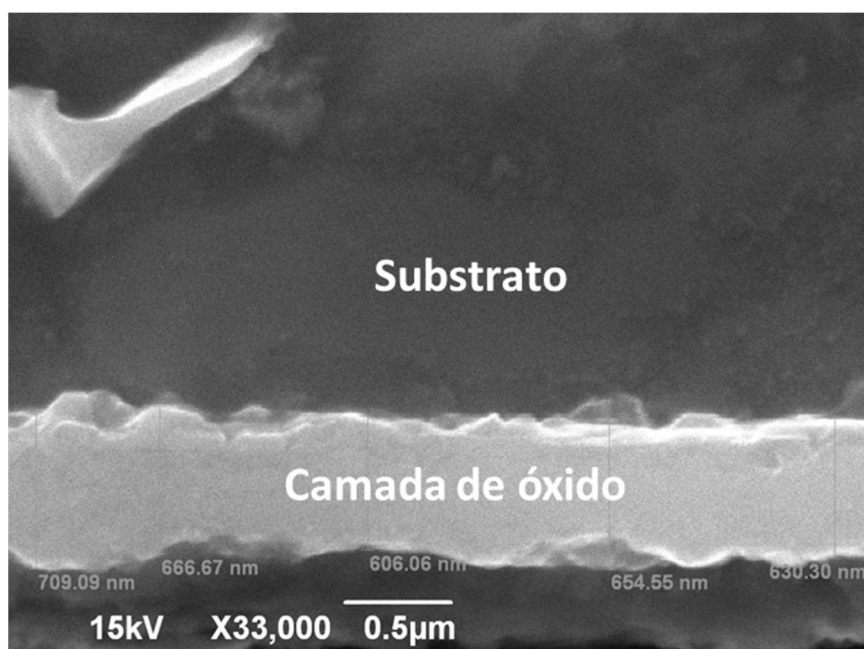


Figura 20. Morfologia transversal da camada de óxido na condição de 600° C por 5 h.

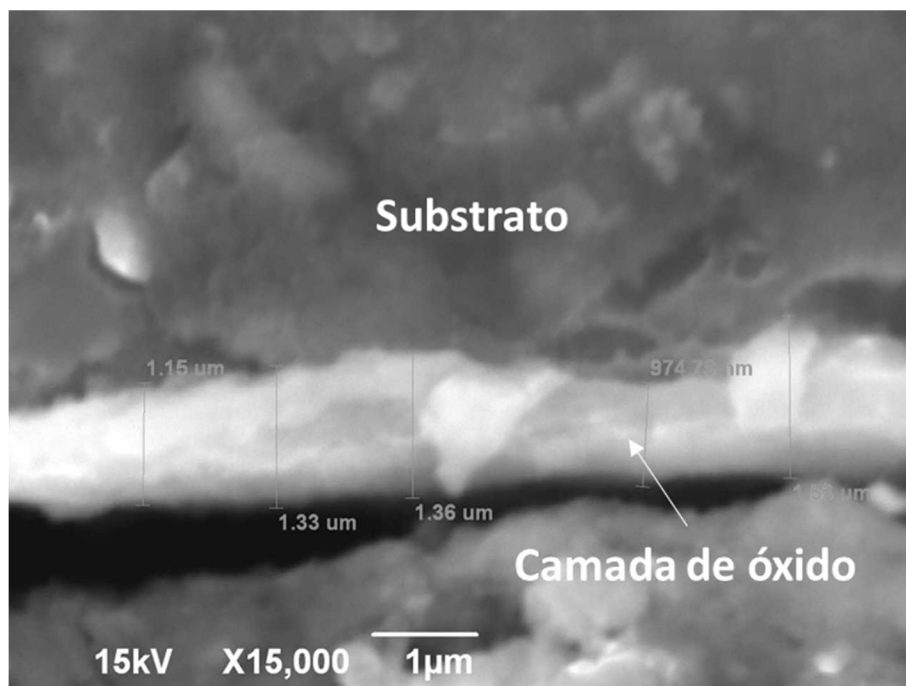


Figura 21. Morfologia transversal da camada de óxido na condição de 600° C por 10 h.

Foram registradas as espessuras médias, bem como os respectivos desvios padrão (Tabela 2). Outros estudos realizaram medição da camada formada na liga Ti-6Al-4V após o tratamento a 600°C por 5 h. As espessuras médias foram 0,88  $\mu\text{m}$  [22], 1,12  $\mu\text{m}$  [30] e 2  $\mu\text{m}$  [4], contrastando com a espessura de 0,68  $\mu\text{m}$  encontrada neste estudo. Estes resultados distintos levam a crer que podem haver fontes consideráveis de erros atrelados ao processo. A atmosfera de oxigênio não controlada pode ser um deles. O controle do oxigênio tornaria o método mais confiável e menos suscetível a outras variáveis como tamanho do forno e disposição das amostras no forno. Entretanto, sabe-se que a aplicação de oxigênio controlado elevaria o custo do processo, o que compromete uma das principais vantagens da oxidação térmica: o baixo custo. Outras fontes de erros podem estar atreladas ao processo de medição, como por exemplo a resolução da camada na imagem, a posição da amostra, dentre outros.

Tabela 2. Espessura da camada para tempos de 2, 5 e 10 h.

| Condição | Média ( $\mu\text{m}$ ) | Desvio Padrão |
|----------|-------------------------|---------------|
| 2h       | 0,12                    | 0,013         |
| 5h       | 0,68                    | 0,15          |
| 10h      | 1,09                    | 0,34          |



Após aplicar a análise de variância ANOVA, seguida pelo teste de Newman-Keuls, constatou-se que a espessura da camada oxidada por 2 h é estatisticamente inferior à oxidada por 5 e 10 h, as quais, por sua vez, não apresentam diferença significativa de espessura, apesar da tendência de maior espessura da camada 10 h. Isso indica que há a tendência de saturação, convergência ou estabilização da espessura da camada para maior tempo de tratamento, o que provoca redução da taxa de crescimento com o tempo de oxidação.

A mesma tendência foi encontrada por Dong et al. [39], que reportou estagnação no crescimento da camada para tempos longos de exposição (Tabela 3). Isto pode ser atribuído à redução na taxa de difusão, uma vez que ocorre o acúmulo de átomos de oxigênio nos espaços intersticiais da estrutura atômica da liga à medida que a camada  $\text{TiO}_2$  cresce na superfície. O acúmulo dificulta o processo de difusão, pois ocorre redução gradativa dos espaços intersticiais e provoca redução da taxa de difusão e, consequentemente, na velocidade de crescimento da camada.

Dong et al. [39] demonstraram que o tratamento na liga Ti-6Al-4V a  $600^\circ\text{C}$  por 100 h formou na superfície uma camada com  $2\ \mu\text{m}$ , composta por  $\text{TiO}_2$  (rutilo). Abaixo da camada, foi detectada zona de difusão com espessura de  $15\ \mu\text{m}$ . A espessura presente aumenta com a elevação do tempo e da temperatura de tratamento [40, 41]. No estudo foram encontradas zonas de difusão de até  $4\ \mu\text{m}$  para amostras oxidadas por 10 h (Figura 17).

Tabela 3. Espessuras da camada encontradas por Dong et al. [39]

| <b>Tratamento</b>    | <b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Zona de difusão (<math>\mu\text{m}</math>)</b> |
|----------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>600 °C – 50h</b>  | 1,4                                         | 10,6                                              |
| <b>600 °C – 100h</b> | 2                                           | 14                                                |
| <b>630 °C – 3h</b>   | 0,3                                         | 4                                                 |
| <b>650 °C – 10h</b>  | 1                                           | 8                                                 |
| <b>700 °C – 2,5h</b> | 1                                           | 10                                                |
| <b>680 °C – 20h</b>  | 8                                           | 20                                                |
| <b>700 °C – 8h</b>   | 6                                           | 15                                                |
| <b>700 °C – 20h</b>  | 10                                          | 27                                                |
| <b>700 °C – 48h</b>  | 15                                          | 45                                                |

Outros estudos também se dedicaram à medição da camada. Por exemplo, Guleryuz e Cimenoglu [41] observaram a estagnação no crescimento da camada quando o tratamento foi realizado a 600°C entre 12 e 60 h. A espessura da camada aumentou substancialmente ao elevar a temperatura do processo para 650 °C, mas manteve aumento irrisório ao variar o tempo de tratamento entre 12 e 60 h. Ashrafizadeh e Ashrafizadeh [42] reportaram aumento na espessura da camada ao elevar a temperatura do processo de 500°C para 800°C para 1 h de tratamento. Por outro lado, Kumar et al. [12] encontrou resultados bastante divergentes dos apresentados na literatura (Tabela 4). No procedimento experimental, os corpos de prova foram inseridos no forno para então realização do aquecimento, com taxa de 5 °C/min<sup>-1</sup>. Este fator contribuiu para a obtenção de camadas mais espessas do que as encontradas no presente estudo e por Dong et al. [39] (Tabela 3). Eles concluíram, também, que o aumento no tempo de tratamento para uma temperatura de 650°C gerou partículas de óxido provocando maior porosidade.

Tabela 4. Espessuras da camada encontradas por Kumar et al. [12]

| <b>Tratamento</b>    | <b>Espessura (µm)</b> |
|----------------------|-----------------------|
| <b>500 °C – 8h</b>   | 7                     |
| <b>500 °C – 16 h</b> | 22                    |
| <b>500 °C – 24 h</b> | 35                    |
| <b>650 °C – 8 h</b>  | 17                    |
| <b>650 °C – 16 h</b> | 35                    |
| <b>650 °C – 24 h</b> | 50                    |
| <b>650 °C – 48 h</b> | 79                    |
| <b>800 °C – 8 h</b>  | 75                    |

Wang et al. [24] notaram que a espessura da camada aumenta substancialmente ao elevar a temperatura. Os valores encontrados para as amostras oxidadas a 600°C, 700 °C e 800°C foram respectivamente, 1,2 µm, 7,5 µm e 43,9 µm. No entanto, ao manter 700°C, Wang et al. [25] reportaram para tempos de 2, 4, 6 e 8 h espessuras de 5,2 µm, 6,5 µm, 11,40 µm e 11,92 µm, respectivamente. Foi possível notar estabilização do crescimento para maiores tempos, dada a excessiva aglomeração de partículas e aumento da rugosidade superficial. Para o trabalho foi usada atmosfera de vapor de água no forno. A pressão de vapor de água garantiu formação contínua e crescimento consistente da camada de óxido. O resultado divergente deste estudo pode ser atribuído

ao vapor de água utilizado na atmosfera do forno, o qual foi responsável pela produção de camada mais espessa. Entretanto há elevação do custo do processo ao utilizar o controle de vapor. Contudo, o interessante resultado do aumento da espessura de camada para tempo menor de tratamento pode abrandar este custo. Estudos a este respeito merecem atenção.

### 5.5. Rugosidade Superficial

A Figura 22 mostra os resultados para a rugosidade superficial através do parâmetro  $R_a$ . A análise não serviu meramente para atribuir valor da rugosidade para cada condição, mas sim, para verificar a evolução deste parâmetro ao elevar o tempo de tratamento de oxidação. A amostra que não foi submetida ao tratamento de oxidação foi denominada ST. O valor da rugosidade ( $R_a$ ) média da amostra sem tratamento e da amostra oxidada por 10 h foi de 0,054  $\mu\text{m}$  e 0,087  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Este aumento pode ser atribuído ao mecanismo de crescimento da camada de óxido [12]. À medida que o tempo aumenta a camada se torna porosa e desenvolve estrutura estratificada, que eleva a rugosidade da superfície [43, 44].

Ao aplicar a análise de variância ANOVA, seguida pelo teste de Newman-Keuls, foi verificado que as amostras oxidadas por 5 h e 10 h apresentaram significativa diferença estatística, considerando  $p < 0,05$ . A amostra oxidada por 10 h apresentou maior diferença se comparada à amostra não tratada.

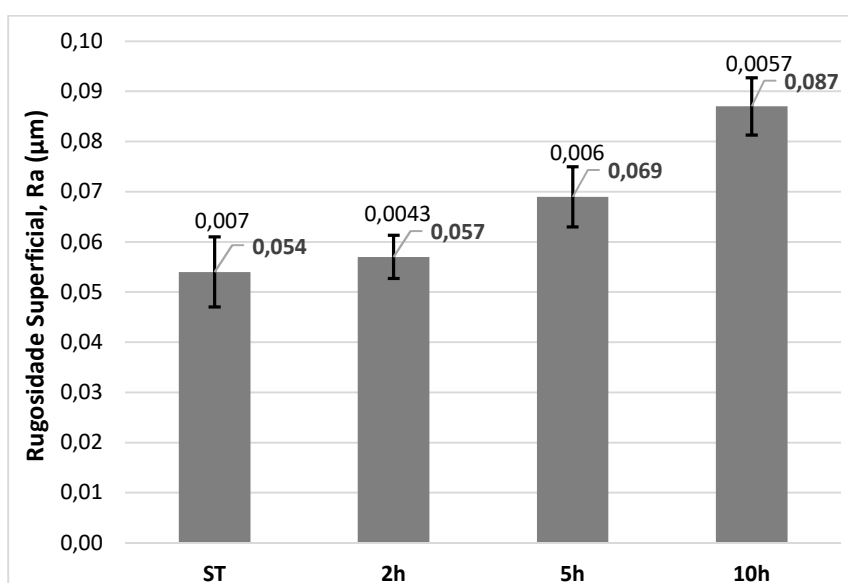


Figura 22. Rugosidade superficial ( $R_a$ ) para amostras sem tratamento e oxidadas por 2, 5 e 10 h.

Borgioli et al. [45] reportaram aumento na rugosidade  $R_a$  de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  quando a liga Ti-6Al-4V foi submetida ao tratamento de oxidação a 1000° C por 2 h, sob ar atmosférico à pressão de  $10^5$  Pa. Guleryuz e Cimenoglu [40] registraram aumento substancial na rugosidade ao elevar a temperatura de 600°C para 650°C. Por outro lado, ao fixar a temperatura e variar o tempo de 12 a 60 h, verificou-se aumento menos pronunciado. Kumar et al. [12] reportaram aumento da rugosidade ao elevar a temperatura e o tempo de oxidação.

Dentro deste mesmo contexto, Espíndola [22] notou elevação não pronunciada da rugosidade para amostras oxidadas a 600° C. No entanto, a rugosidade apresentou elevação substancial para a oxidação por 5 h, acima de 700°C e oxidada por 24 h, acima de 650°C. Zimmer [3] avaliou que a amostra oxidada a 650°C apresentou aumento do parâmetro  $R_a$  de 0,11 a 0,7  $\mu\text{m}$  devido aos produtos de corrosão formados na superfície da amostra. Já a amostra oxidada a 600°C apresentou elevação de 0,11 a 0,15  $\mu\text{m}$ , que foi considerada irrelevante.

Na análise de Wang et al. [24] a rugosidade teve crescimento sutil para a temperatura de 600°C, mas aumentou drasticamente entre 700 e 800°C. Para esta última temperatura, o parâmetro  $R_a$  encontrado foi 1,26  $\mu\text{m}$ , configurando aumento de 20 vezes se comparado à amostra não tratada. Wang et al. [25], ao fixar a temperatura e estudar a evolução da rugosidade em função do tempo de tratamento, reportaram elevação não significativa ao submeter a tempos de 4, 5 e 6 h. Entretanto para valores entre 7 e 8 h, houve aumento relevante nos padrões de rugosidade.

Pode-se concluir que, baseado nas informações descritas acima, os resultados apresentados neste trabalho estão em concordância com trabalhos anteriores, no que diz respeito à tendência de aumento do parâmetro  $R_a$  ao aumentar o tempo de tratamento.

## **5.6. Morfologia da Superfície**

A morfologia da superfície obtida no MEV para a amostras não tratadas e oxidadas por 2, 5 e 10 h podem ser vistas nas Figuras 23, 24, 25 e 26, respectivamente. As imagens revelam a presença de fina camada de óxido na superfície. O exame da morfologia indica a natureza do filme de óxido ao elevar o tempo de tratamento. Com o crescimento do tempo de oxidação até 10 h, partículas de óxido crescem para fora e

cobrem toda superfície da liga. A elevação do tempo de tratamento provocou aumento no tamanho das partículas e elevou a rugosidade da amostra.

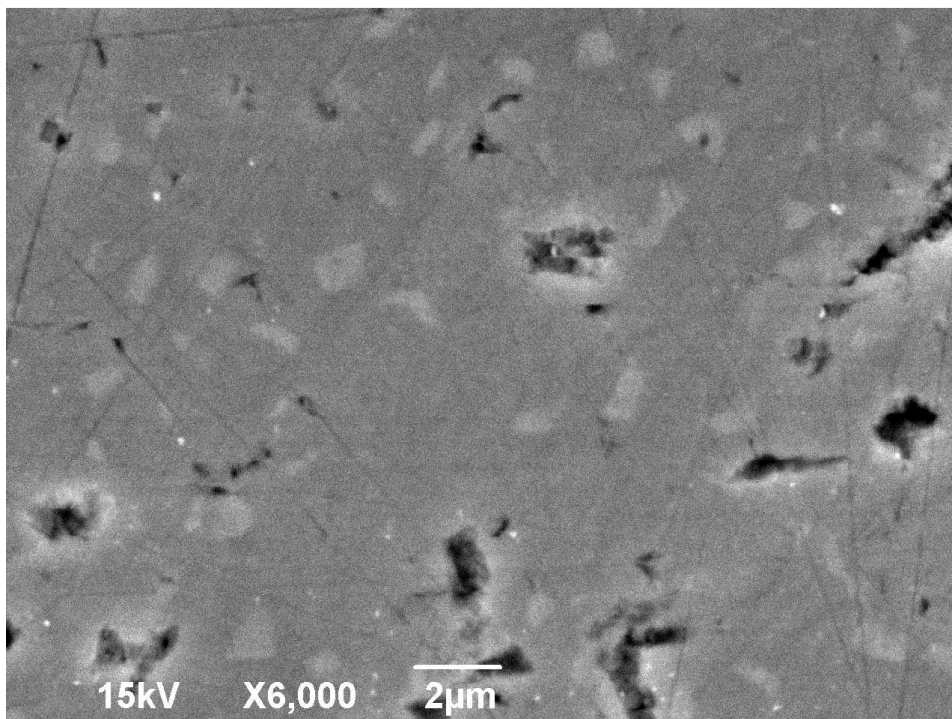


Figura 23. Morfologia da superfície para a amostra sem tratamento.

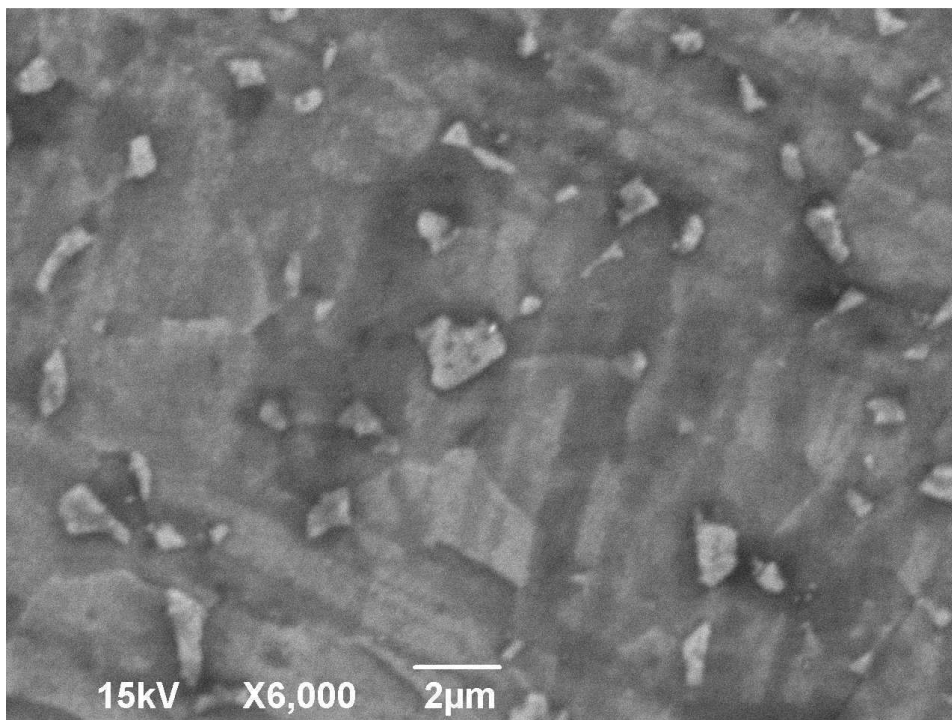


Figura 24. Morfologia da superfície para a amostra oxidada a 600 °C por 2h.

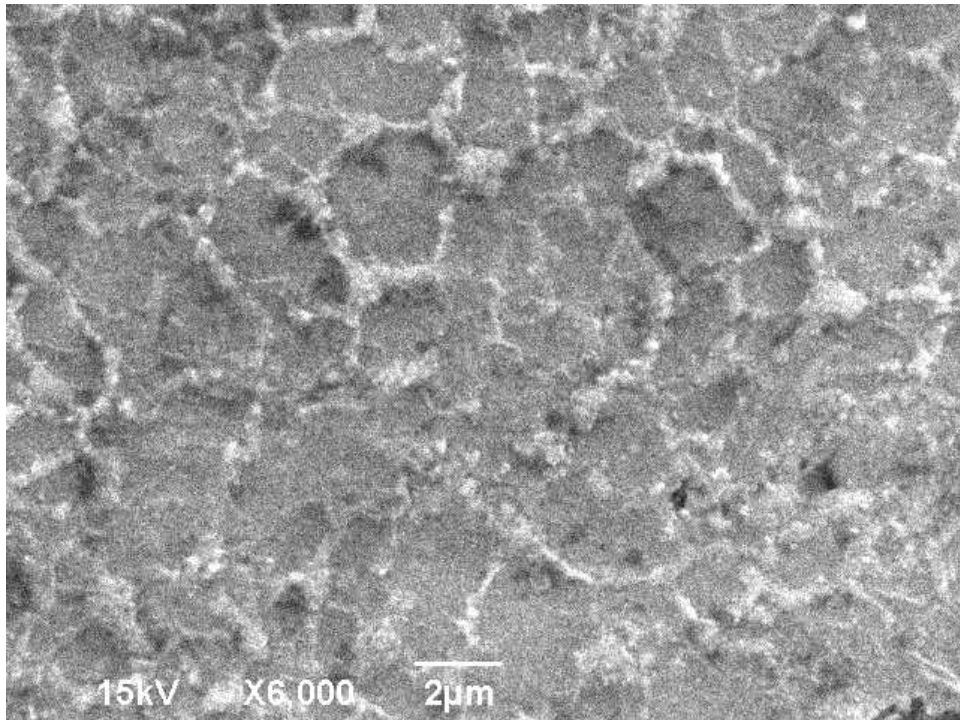


Figura 25. Morfologia da superfície para a amostra oxidada a 600 °C por 5h.

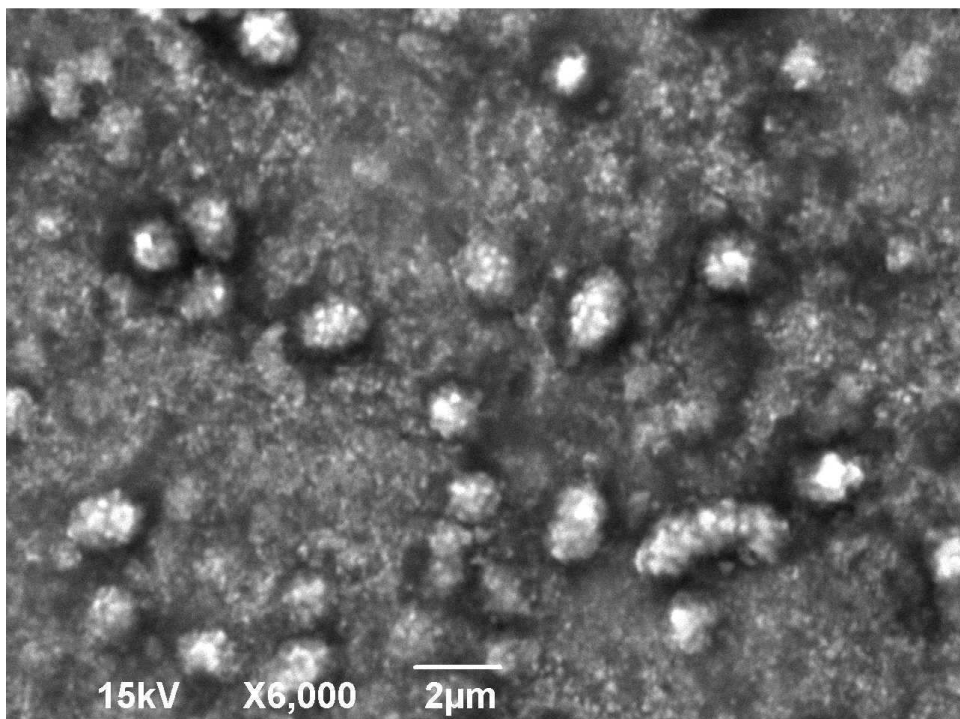


Figura 26. Morfologia da superfície para a amostra oxidada a 600 °C por 10h.

Possivelmente, em certas regiões preferenciais, por exemplo, junto à fase  $\beta$ , a camada pode crescer em taxa diferente de  $\alpha$  e assim produzir grãos pequenos aflorando uma camada mais contínua do óxido. Isso explica a rede de óxidos vista na Figura 25. Porém, conforme a camada cresce, a rede se torna menos perceptível, pois a taxa de crescimento passa a ser regida por sucessivas camadas abaixo e não pelo substrato. Para o tempo de 10 h, o crescimento é excessivo com aglomeração de grãos de óxidos [25]. Este comportamento se reflete na análise da rugosidade da amostra, que identificou crescimento mais pronunciado na amostra oxidada por 10 h (Figura 22).

Kumar et al. [12] reportaram elevação no tamanho das partículas de óxido ao elevar a temperatura de 500 a 600°C, com aumento da porosidade. O aumento no tempo de tratamento de 8 para 24 h a 650°C, resultou na formação de finas e densas partículas de óxido, que cobrem toda a superfície. Na amostra submetida à temperatura de 800°C formou-se camada de óxido quebradiça. Wang et al. [24] observaram que ao oxidar a amostra de 600 a 800°C por 4 h, as imagens obtidas indicaram crescimento nos grãos de óxidos, cobrindo toda a superfície. Ao fixar a temperatura e elevar o tempo de tratamento de 4 para 8 h, Wang et al. [25] identificaram crescimento e aglomeração de grãos de óxidos, o que provocou aumento da rugosidade. Diante do exposto, pode-se inferir que a análise superficial forneceu indícios do comportamento da camada de óxido ao elevar o tempo de oxidação. Observa-se que os resultados aqui apresentados possuem alinhamento com conclusões de trabalhos anteriores relevantes.

## **5.7. Microdureza Superficial**

A microdureza da amostra sem tratamento foi de  $351 \pm 24,9$  HV. A Figura 27 mostra o perfil da microdureza desenvolvido ao longo da posição longitudinal da amostra tratada a 600°C por 10 h e a dureza da amostra não tratada. Observa-se que não houve variação da dureza da superfície em relação ao substrato. Entretanto, valem algumas considerações sobre estes resultados. Do perfil da Figura 27, sabe-se que a diagonal da impressão deve ser maior que a espessura da camada. Isto configura fonte de erro que deve ser maior quanto menor for a camada. Quanto às medidas no substrato, também é possível que a diagonal da impressão seja superior à espessura da zona de transição. Guleryuz e Cimenoglu [41] identificaram variação significativa ao longo da direção longitudinal para distâncias menores do que 10  $\mu\text{m}$  (Figura 28). O que diverge dos resultados deste estudo. Portanto, a principal discussão obtida a partir dos testes

de dureza é que as zonas de difusão são inferiores a 10 microns, como comprovado na metalografia da Figura 17.

Neste estudo, a dureza da camada de óxidos não foi medida, devido à pequena espessura delas. Estudos futuros poderiam ser realizados para medir a dureza de camada de óxidos através de técnicas mais sofisticadas como ultramicrodureza ou nanodureza. Todavia, outros estudos reportaram aumento da dureza devido à camada de óxido, que pode ser atribuído à formação de camada dura de óxido e deformações geradas durante a dissolução do oxigênio sob a camada de óxido [45,46]. Verificou-se, também, aumento no desvio padrão nas amostras oxidadas, devido às heterogeneidades superficiais, causadas por ilhas de óxidos com seus grãos na superfície [12]. Kumar et al [12] concluíram que a microdureza para a amostra sem oxidação e tratada a 650°C por 48 h foi de  $324 \pm 8$  HV e  $980 \pm 40$  HV, respectivamente. Entretanto, notou significativa redução na microdureza da amostra oxidada a 800 °C. Isto pode ser atribuído ao envolvimento de camada mais espessa e macia na zona de difusão. Verificou-se, também, elevação no desvio padrão ao elevar a temperatura de oxidação. Wang [25], também, identificou padrão semelhante: o aumento na temperatura provocou elevação na microdureza, a qual elevou de  $327 \pm 23$ HV até  $742 \pm 27$ HV para a amostra oxidada a 700 °C. Amostras oxidadas a 750°C e 800 °C apresentaram maior variância, que foi atribuída à maior rugosidade da amostra.

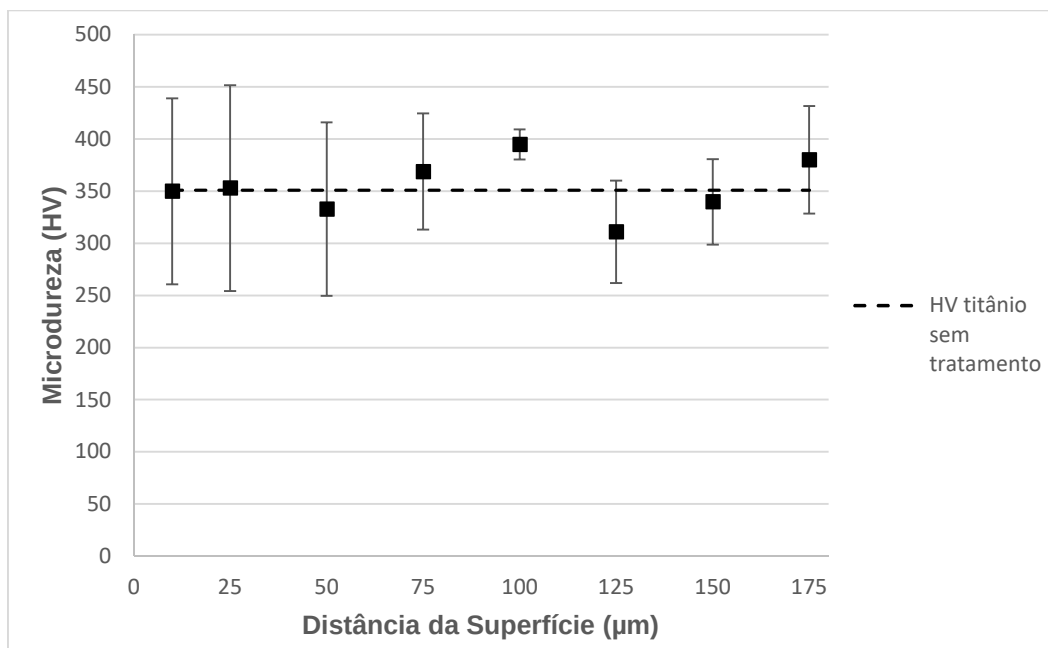


Figura 27. Perfil de dureza da superfície até o substrato da amostra e dureza da amostra não tratada.



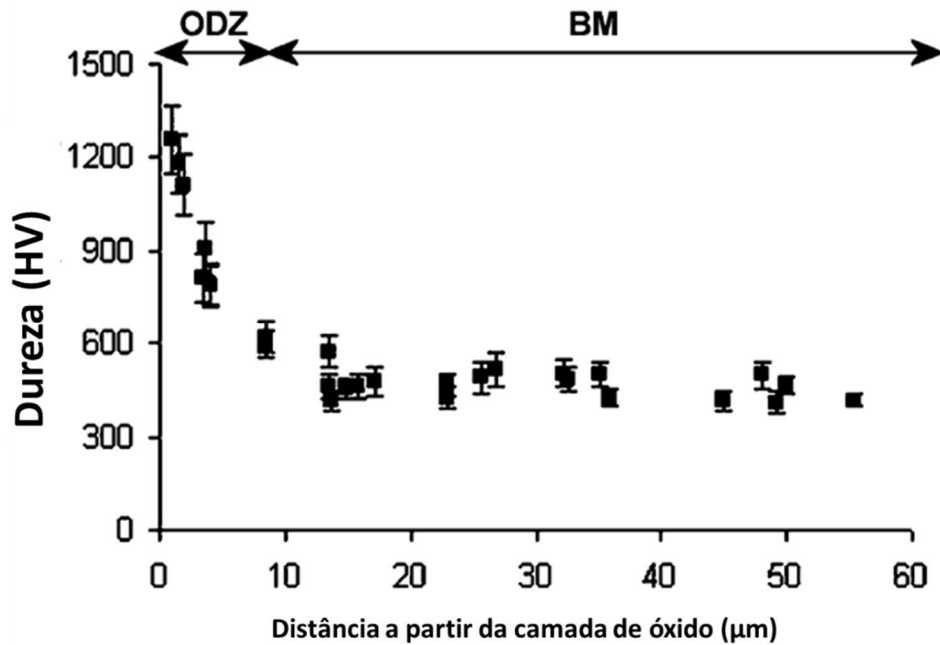


Figura 28. Perfil de dureza obtido a partir da superfície com a zona difusão (ODZ) e o metal de base (BM) [41].

## 5.8. Ensaio de Fadiga

### 5.8.1. Aspectos Visuais dos Corpos de Prova

Após retirar os corpos de prova do forno observou-se colorações distintas, de acordo com as condições do tratamento. O corpo de prova sem oxidação pode ser visto na Figura 29. Na amostra oxidada por 2 h (Figura 30), há presença predominante do azul claro na região de trabalho, onde ocorre a ruptura no ensaio de fadiga. Já para as amostras oxidadas durante 5 h (Figura 31) observa-se coloração dourada. O corpo de prova oxidado por 10 h (Figura 32) apresenta tom amarelado. Este comportamento se deve ao aumento na espessura da camada de óxido e a consequente mudança na interferência da radiação de luz branca incidente [12].

Resultados semelhantes foram reportados por Kumar et al. [12], que observou variação na coloração das amostras de Titânio Ti-6Al-4V do azul claro para marrom escuro ao elevar a temperatura de 500 até 800°C. Além disso, Wang et al. [24] observou os mesmos padrões de cores ao elevar a temperatura de oxidação de 600 até 800°C.

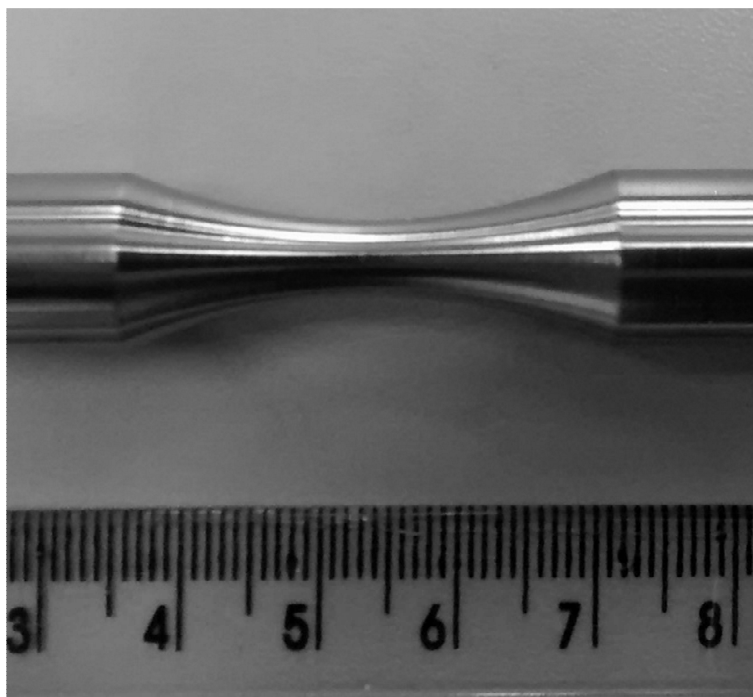


Figura 29. Corpo de prova sem oxidação

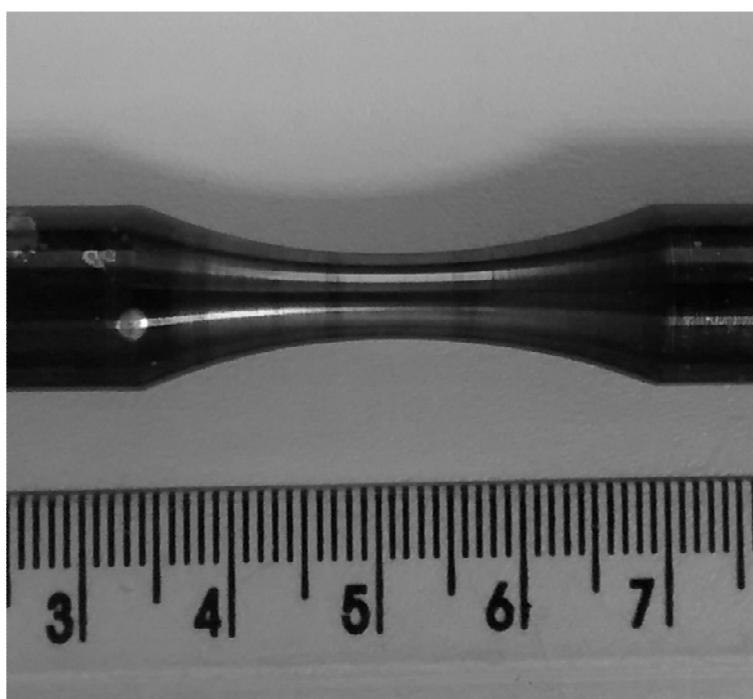


Figura 30. Corpo de prova após oxidação por 2 h.

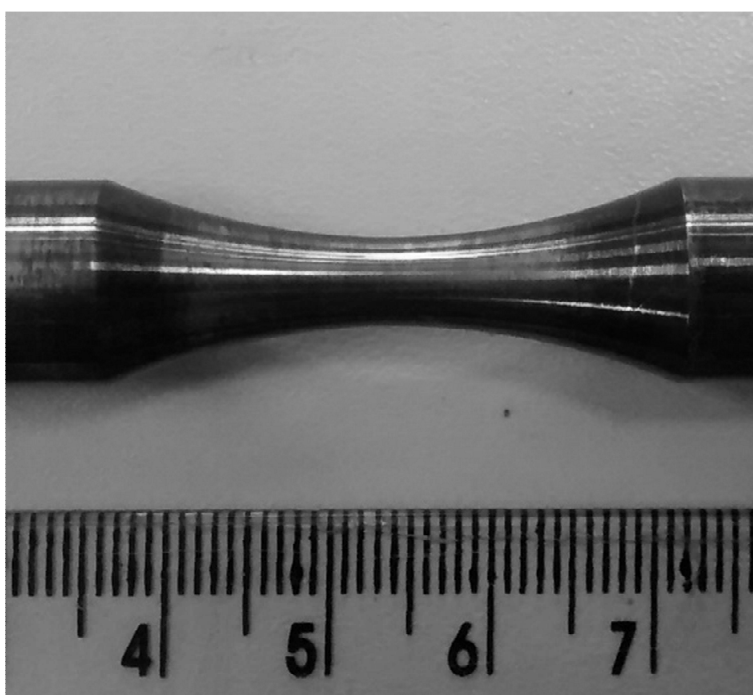


Figura 31. Corpo de prova após oxidação 5 h.



Figura 32. Corpo de prova após a oxidação por 10 h.

### 5.8.2. Curvas S-N

Para o desenvolvimento das curvas S-N, foram usados procedimentos descritos nas normas ISO 12701 [20] e ASTM E739 [19]. As Figuras 33, 34, 35 e 36 mostram as curvas S-N desenvolvidas para os grupos estudados. Foram usadas 14 amostras: 8 para a parte finita e 6 para a infinita. Foi traçada a curva média e as curvas que delimitam o intervalo de confiança de 95%, para mais e para menos. Ou seja, existe 95 % de probabilidade de que ocorra fratura do corpo de prova dentro destas curvas limites para o nível de tensão específico. Os pontos preenchidos representam amostras que romperam, já os pontos não preenchidos são referentes aos corpos de prova que não romperam até o número limite de  $5 \times 10^6$  ciclos.

A Tabela 5 apresenta o método *staircase* simplificado empregado nas amostras, através do qual foram determinados os respectivos limites de fadiga. O primeiro ponto da amostra sem tratamento (750 MPa), por exemplo, corresponde ao primeiro nível de tensão encontrado para o qual não houve ocorrência de ruptura. Os níveis seguintes foram determinados através da metodologia: em caso de ruptura reduz-se a tensão a o valor equivalente ao desvio padrão encontrado (15 MPa), caso contrário eleva-se a tensão ao valor equivalente ao mesmo desvio.

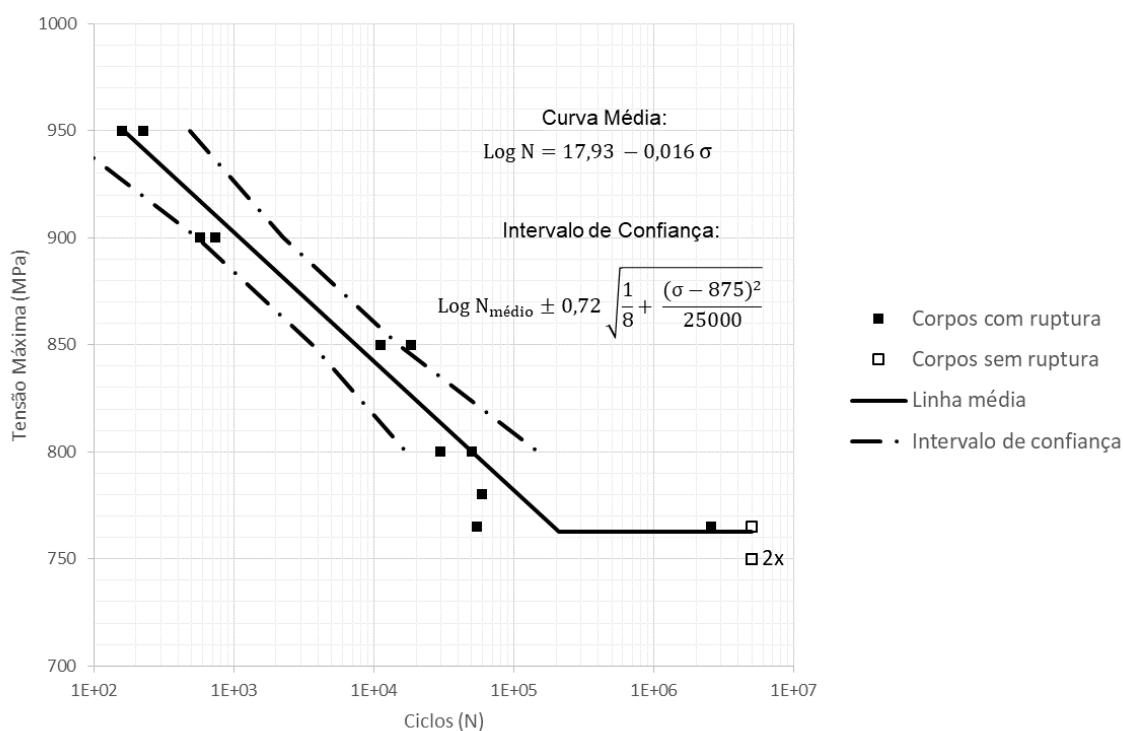


Figura 33. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras sem tratamento.

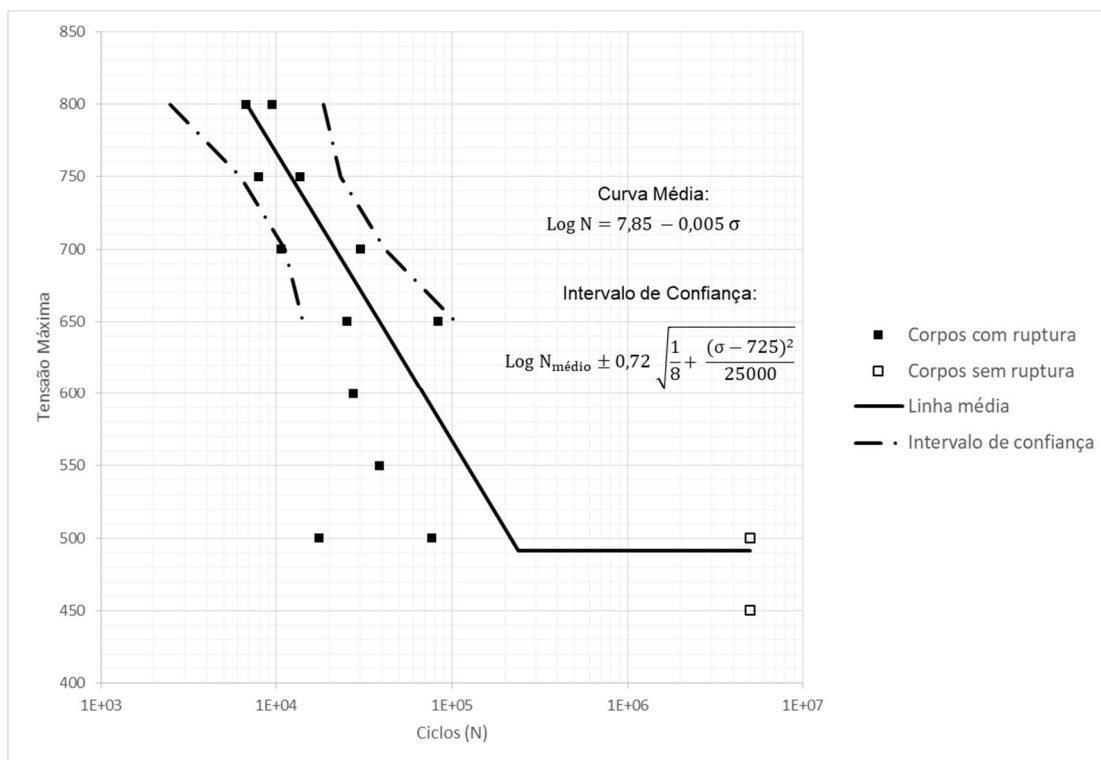


Figura 34. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras tratadas a 600° C por 2 h.

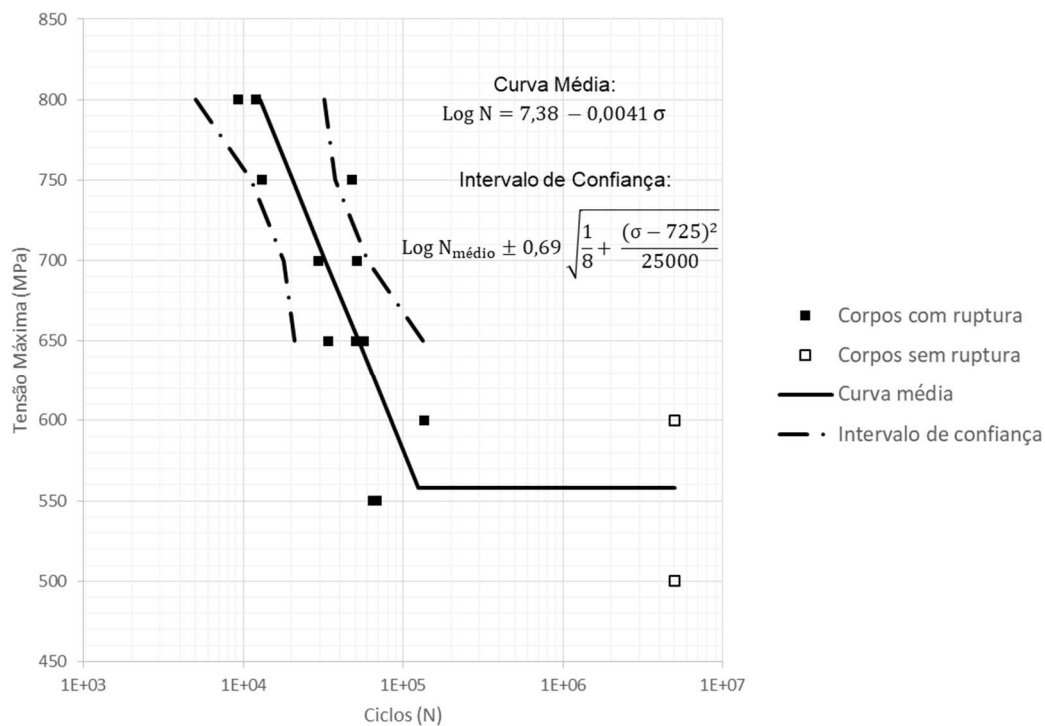


Figura 35. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras tratadas a 600° C por 5 h.

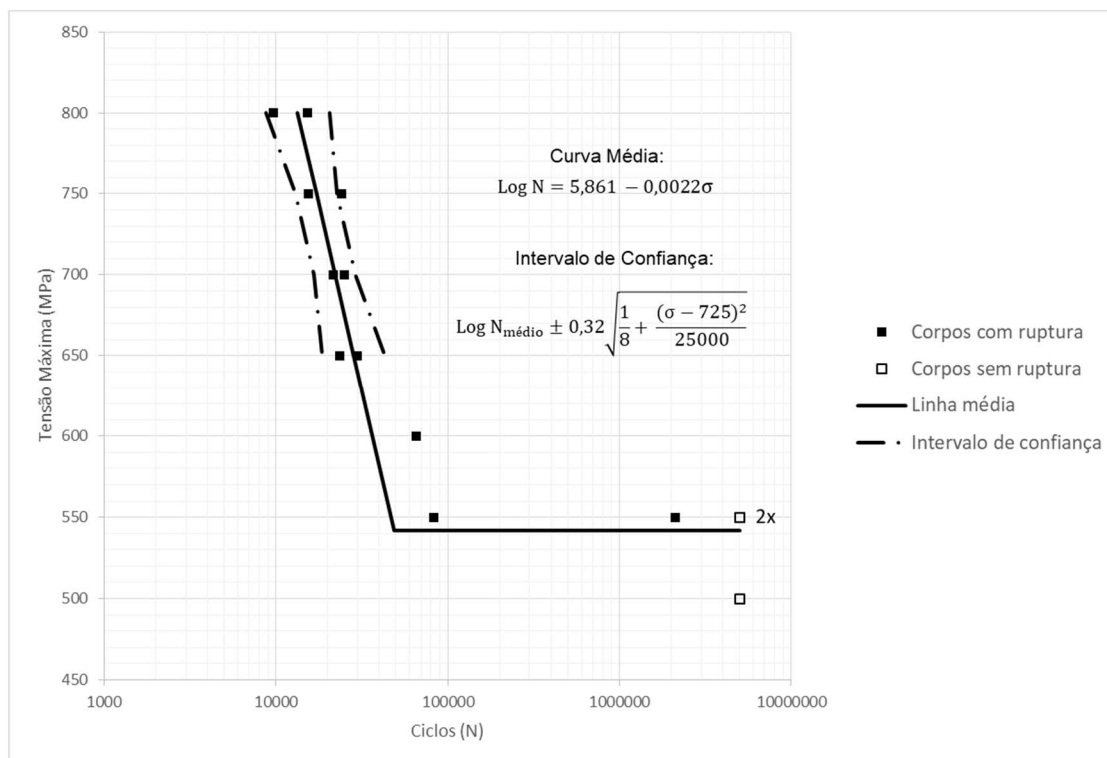


Figura 36. Curva S-N, incluindo linha média e intervalo de confiança de 95%, para amostras tratadas a 600° C por 10 h.

Tabela 5. Método *staircase* simplificado.

| Condição                                                                                      | Parâmetro   | Sequência de Teste |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                                                                               | i           | 1                  | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| ST                                                                                            | $S_i$ (MPa) | 750                | 765 | 750 | 765 | 780 | 765 | 750 |
|                                                                                               | Evento      | O                  | X   | O   | O   | X   | X   | a   |
| 2 h                                                                                           | $S_i$ (MPa) | 600                | 650 | 600 | 550 | 500 | 550 | 500 |
|                                                                                               | Evento      | O                  | X   | X   | X   | O   | X   | a   |
| 5 h                                                                                           | $S_i$ (MPa) | 500                | 550 | 500 | 450 | 500 | 450 | 500 |
|                                                                                               | Evento      | O                  | X   | X   | O   | X   | O   | a   |
| 10 h                                                                                          | $S_i$ (MPa) | 550                | 600 | 550 | 500 | 550 | 500 | 550 |
|                                                                                               | Evento      | O                  | X   | X   | O   | X   | O   | a   |
| O – Vida infinita / X – Ruptura / a – ensaio não realizado (tensão baseada no nível anterior) |             |                    |     |     |     |     |     |     |

Utilizando método descrito pela ISO 12701 [20] foram determinados para a amostra sem tratamento o limite de fadiga médio (762 MPa), o seu desvio padrão (15 MPa), a média do logaritmo de N (3,457), bem como seu desvio padrão (0,248). Foi calculado, também, o limite mínimo de 718 MPa, considerando a probabilidade de falha

de 10% para o intervalo de confiança de 95%. O mesmo procedimento foi usado para os demais grupos. Os resultados foram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Valores calculados com base na norma ISO 12701 [20].

| -                   | Limite de Fadiga Médio (MPa) | Desvio Padrão | Limite de fadiga mínimo (MPa) * | Vida em Fadiga Média (Log N) | Desvio Padrão |
|---------------------|------------------------------|---------------|---------------------------------|------------------------------|---------------|
| <b>S/Tratamento</b> | 762,50                       | 15,0          | 718,64                          | 3,457                        | 0,248         |
| <b>600°C a 2h</b>   | 491,70                       | 45,7          | 365,76                          | 4,407                        | 0,230         |
| <b>600°C a 5h</b>   | 558,33                       | 51,8          | 415,62                          | 4,412                        | 0,212         |
| <b>600°C a 10h</b>  | 541,66                       | 44,8          | 398,96                          | 4,290                        | 0,097         |

\*Considerando uma probabilidade de falha de 10% para um intervalo de confiança de 95%

A Figura 37 mostra os diagramas S-N simplificados, juntamente com as curvas médias. De modo geral, verifica-se que as amostras oxidadas apresentaram redução significativa no limite de fadiga se comparado com as não submetidas ao tratamento. O mesmo ocorre para a vida em fadiga, como pode ser visto na Tabela 7. As amostras oxidadas apresentaram considerável redução no número de ciclos até a ruptura, para o mesmo nível de tensão (800 MPa).

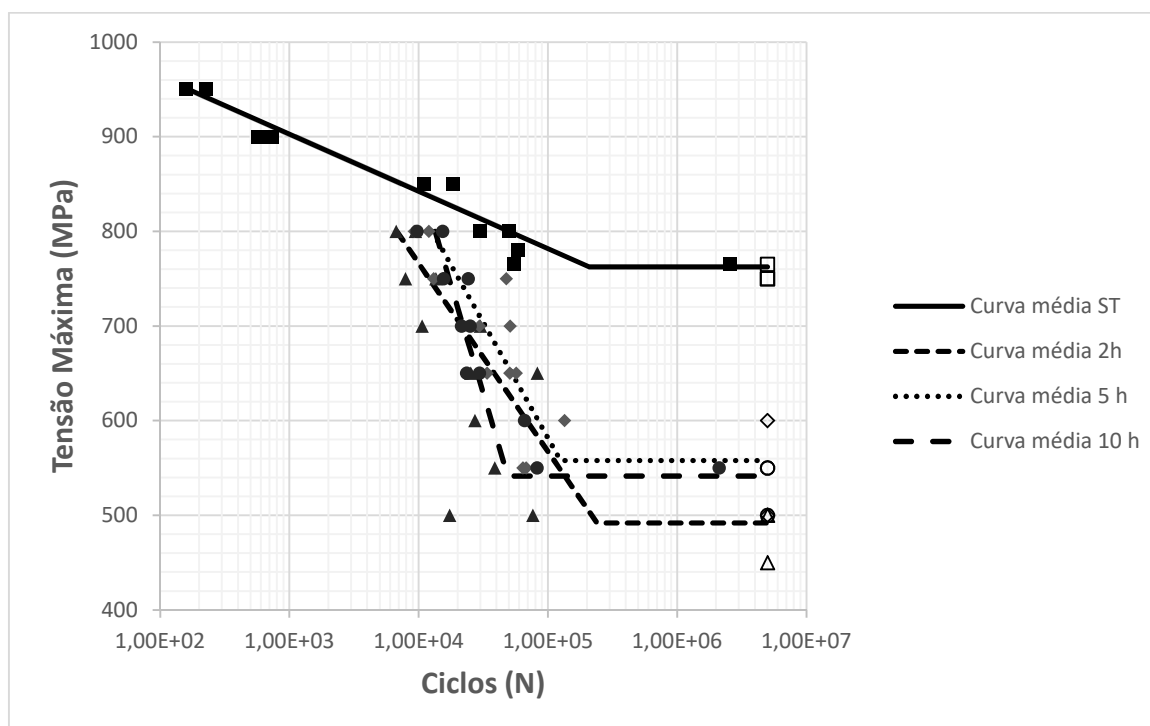


Figura 37. Diagrama S-N comparativo para amostras sem tratamento e oxidadas por 2,5 e 10 h.

Tabela 7. Número de ciclos até a ruptura para amostra sem tratamento e tratadas por 2, 5 e 10 h, submetidas à tensão máxima de 800 MPa.

| Condição      | Número de ciclos médio |
|---------------|------------------------|
| S/ tratamento | 39912                  |
| 600°C a 2h    | 8084                   |
| 600°C a 5h    | 10618                  |
| 600°C a 10h   | 12513                  |

Os resultados para o limite de fadiga bem como os respectivos desvios padrão foram agrupados na Figura 38. Constata-se redução na ordem de 35 % para amostras oxidadas durante 2 h, 27 % para amostras oxidadas por 5 h e 29 % para as amostras tratadas durante 10 h, em relação ao ensaio com corpos de prova não tratados. A análise estatística ANOVA seguida pelo teste de Neuman-Keus demonstrou que não existe variação significativa para  $p < 0,05$  entre as amostras oxidadas. O efeito prejudicial nas propriedades em fadiga causado pelos tratamentos foi de intensidade semelhante. O aumento no tempo de tratamento de 2 para 10 h provocou apenas aumento na espessura e na rugosidade, mas não influenciou de maneira gradativa no comportamento à fadiga.

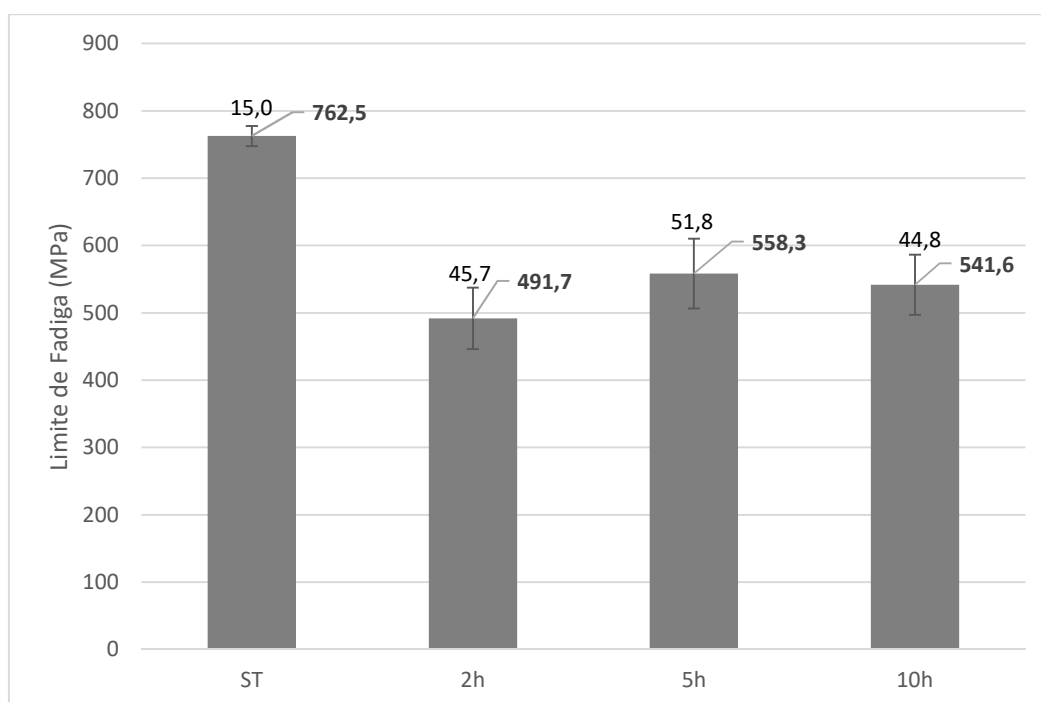


Figura 38. Limite de fadiga para amostra sem tratamento (ST), oxidada por 2, 5 e 10 h.



Estudos anteriores nem sempre apontam para a mesma tendência. Para a condição de 600°C por 2 h, Ebrahimi et al. [3] encontraram a tensão alternante de 245 MPa para o limite de  $10^7$  ciclos, o que representa o aumento de 3%, se comparado com o material não tratado. Já para a amostra tratada a 750°C, resultou no limite de fadiga de 195 MPa, correspondendo à redução de 18%. Por outro lado, Omidbakhsh et al. [47] empregaram o processo de difusão estimulada, no qual a amostra foi pré-oxidada no forno à vácuo ( $1 \times 10^{-3}$  Pa) a 850°C. Devido às tensões de compressão residuais e ao fechamento de trinca, o processo provocou elevação da resistência à fadiga em até 85% em relação às ligas não tratadas.

Zimmer [3] encontrou os seguintes resultados dispostos na Tabela 8. Pode-se notar que o limite de fadiga apresentado pela liga sem oxidação foi de 635 MPa, valor inferior ao encontrado neste trabalho (760 MPa). Diversos fatores podem ter contribuído para esta diferença. Um deles pode estar relacionado às diferentes geometrias utilizadas nos ensaios. Concluiu-se que uma elevação na temperatura causou uma redução drástica no limite de fadiga do material.

Tabela 8. Limite de resistência à fadiga determinado por Zimmer [4]

| <b>Condição</b> | <b>Limite de Resistência à Fadiga (MPa)</b> | <b>Redução Percentual</b> |
|-----------------|---------------------------------------------|---------------------------|
| S/ oxidação     | 635                                         | -                         |
| 600°C – 5 h     | 525                                         | 18%                       |
| 650°C – 5 h     | 456                                         | 28%                       |
| 925/760°C – 7 h | 135                                         | 79%                       |

Santos [30] realizou ensaios de corrosão-fadiga para verificar a influência do tratamento de oxidação em fadiga aliado ao meio corrosivo. Foram determinados os limites de fadiga de 750 MPa, 500 MPa, para a liga não tratada e oxidada a 600°C por 5 h, respectivamente. Para a liga submetida ao ensaio de corrosão fadiga, com frequência de 1,25 Hz e meio contendo 0,9% de NaCl, o limite de fadiga girou em torno de 450 e 500 MPa. Os valores de Santos [30] estão alinhados com os encontrados no presente estudo. Este comportamento é esperado uma vez que foram utilizadas as mesmas condições de ensaio, com a mesma geometria do corpo de prova e mesma microestrutura do substrato. O ambiente corrosivo não influenciou o comportamento à fadiga da liga.

### 5.8.3. Fractografia das Amostras

O aspecto geral da morfologia da fratura para amostras submetidas à tensão máxima de 800 MPa, pode ser visto nas Figuras 39, 40, 41 e 42. É visível que a trinca nucleia na superfície das amostras. É possível distinguir três zonas presentes na superfície fraturada: zona de nucleação de trinca (indicada pelas setas), zona de propagação (região delimitada pelas linhas tracejadas) e região de fratura final. O crescimento da trinca ocorreu até o ponto em que a intensidade de tensões na ponta da trinca atinge o valor crítico para iniciar o processo de propagação instável, que ocorre de forma catastrófica e é caracterizada por uma região plana de trinca instável seguida de superfície em ângulo de aproximadamente 45° em relação ao plano de propagação da trinca ou à direção aplicada em um ensaio de fadiga uniaxial, a zona de ruptura por cisalhamento final.

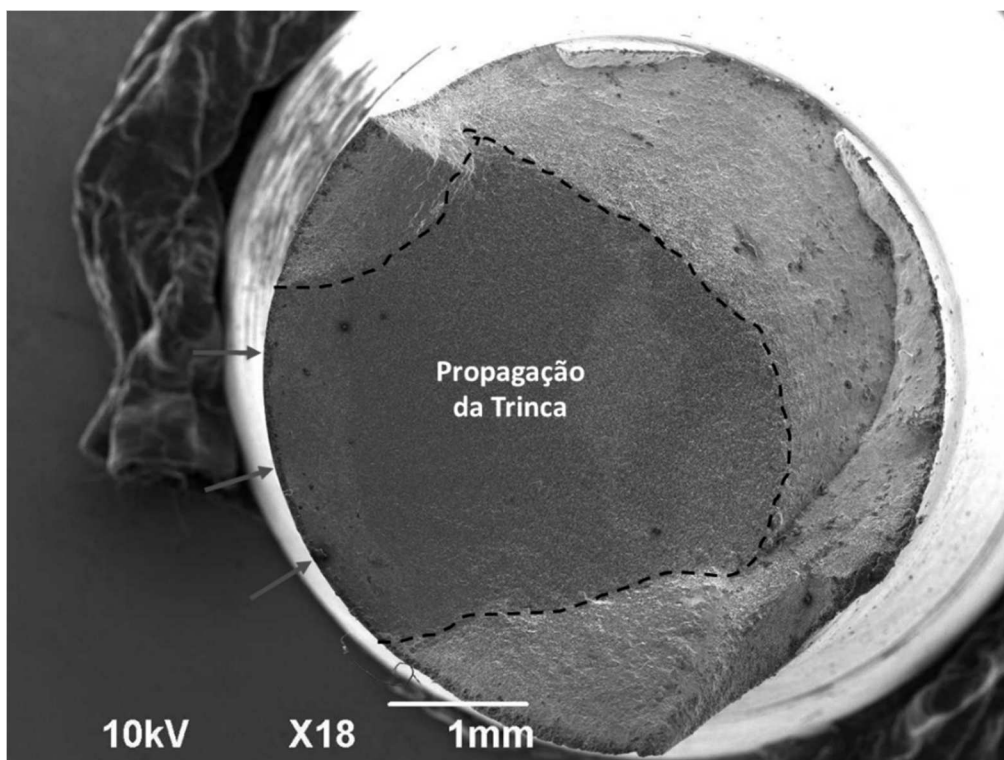


Figura 39. Morfologia da fratura para amostras sem tratamento e submetidas à tensão máxima de 800 MPa.

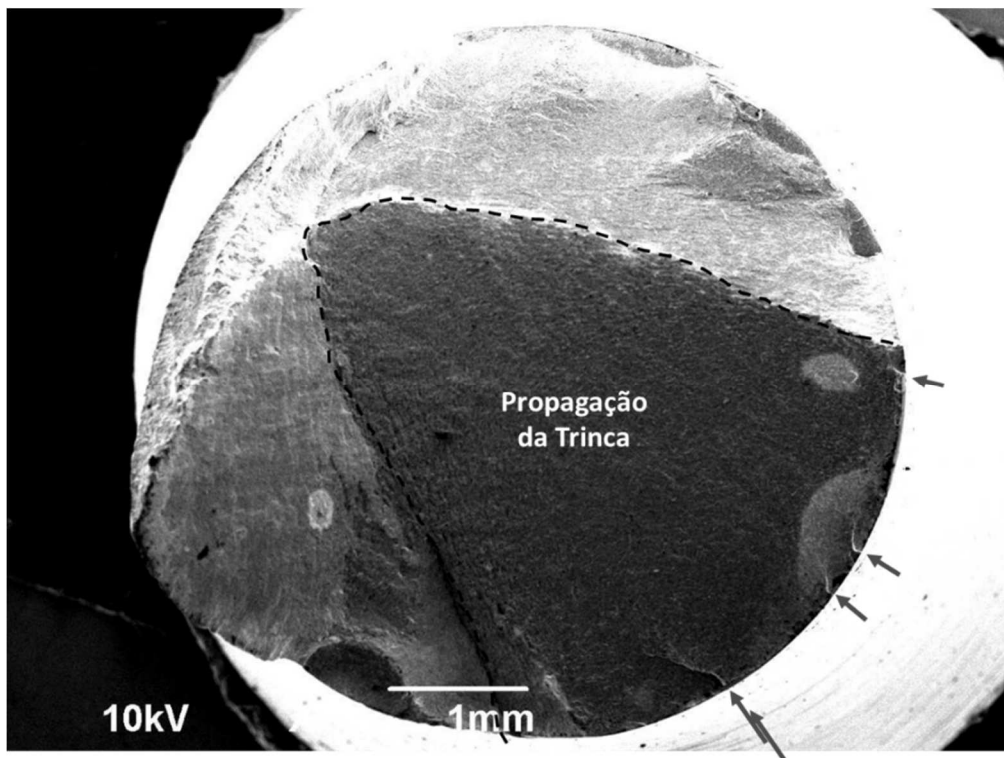


Figura 40. Morfologia da fratura para amostras oxidadas a 600 °C por 2 h e submetidas à tensão máxima de 800 MPa.

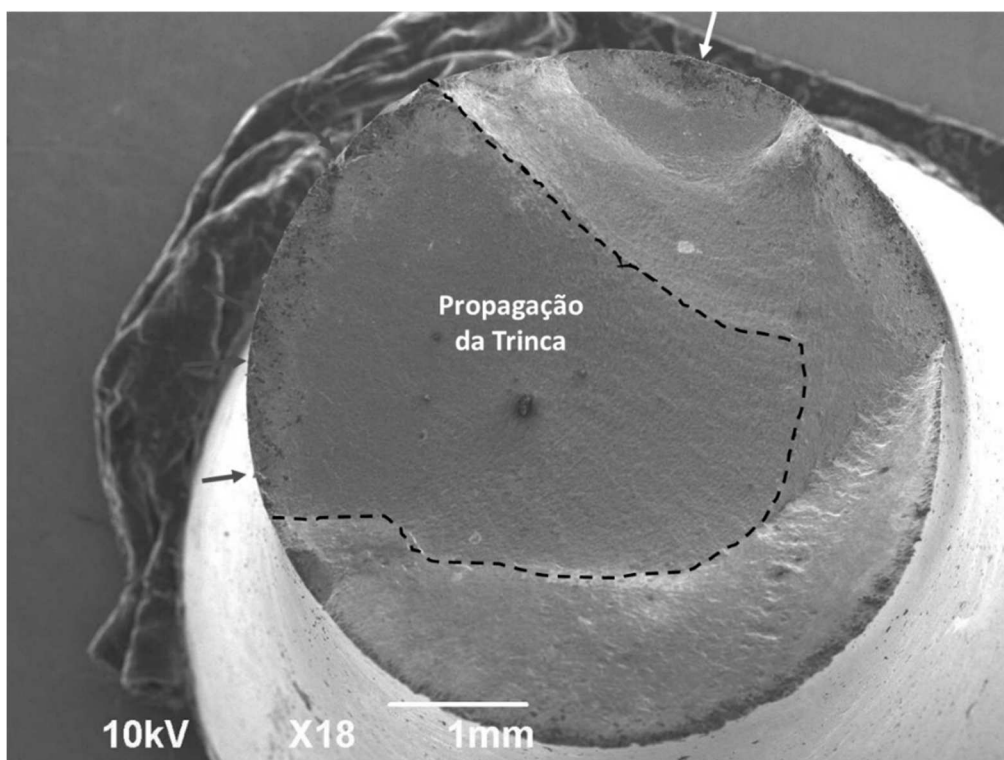


Figura 41. Morfologia da fratura para amostras oxidadas a 600 °C por 5 h e submetidas à tensão máxima de 800 MPa.

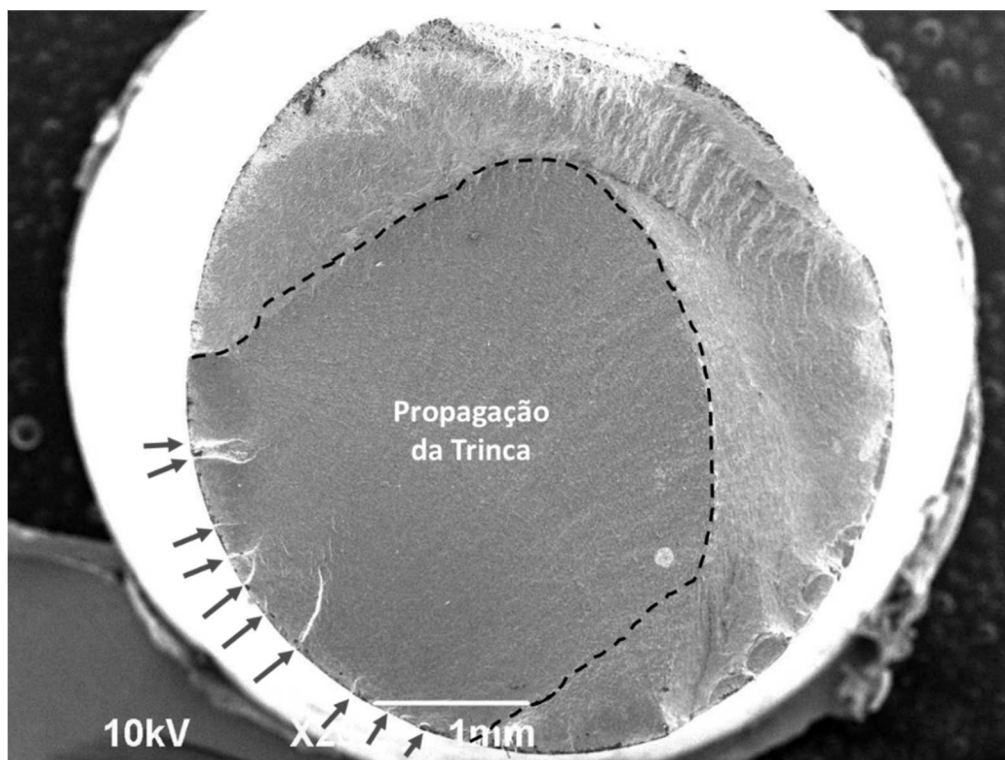


Figura 42. Morfologia da fratura para amostras oxidadas a 600 °C por 5 h e submetidas à tensão máxima de 800 MPa.

De modo geral, as amostras oxidadas por 2, 5 e 10 h apresentaram mais zonas de nucleação de trincas em relação à amostra não tratada (Figura 39). Na amostra oxidada por 5 h (Figura 41) é possível distinguir uma zona secundária de nucleação bem definida (seta branca na Figura 41). Na amostra oxidada por 10 h (Figura 42) é evidente a presença de múltiplas zonas de nucleação (indicadas pelas setas vermelhas). É possível observar que não houve diferença substancial entre a área de propagação da trinca referentes às amostras não tratadas e oxidadas por 2, 5 e 10 h, para a tensão máxima de 800 MPa. Isto fornece indícios de que o tratamento não afeta o estágio de crescimento da trinca.

As zonas de propagação com maior ampliação podem ser vistas nas Figura 43 44, 45, 46, para cada grupo estudado. É possível verificar a presença de estrias de fadiga que estão direcionadas paralelamente à frente de avanço da trinca. As estrias representam o avanço incremental da frente da trinca como resultado de um ciclo ou alguns ciclos de carregamento e extensão desse avanço que varia com a intensidade da tensão aplicada [15]. Foi feita medição do espaçamento das estrias em amostras submetidas ao mesmo nível de tensão (800 MPa). Os resultados apresentados estão listados na Tabela 9. Pode-se inferir que o espaçamento entre as estrias não apresentou variação significativa entre as amostras sem tratamento e oxidadas por 2, 5 e 10 h.

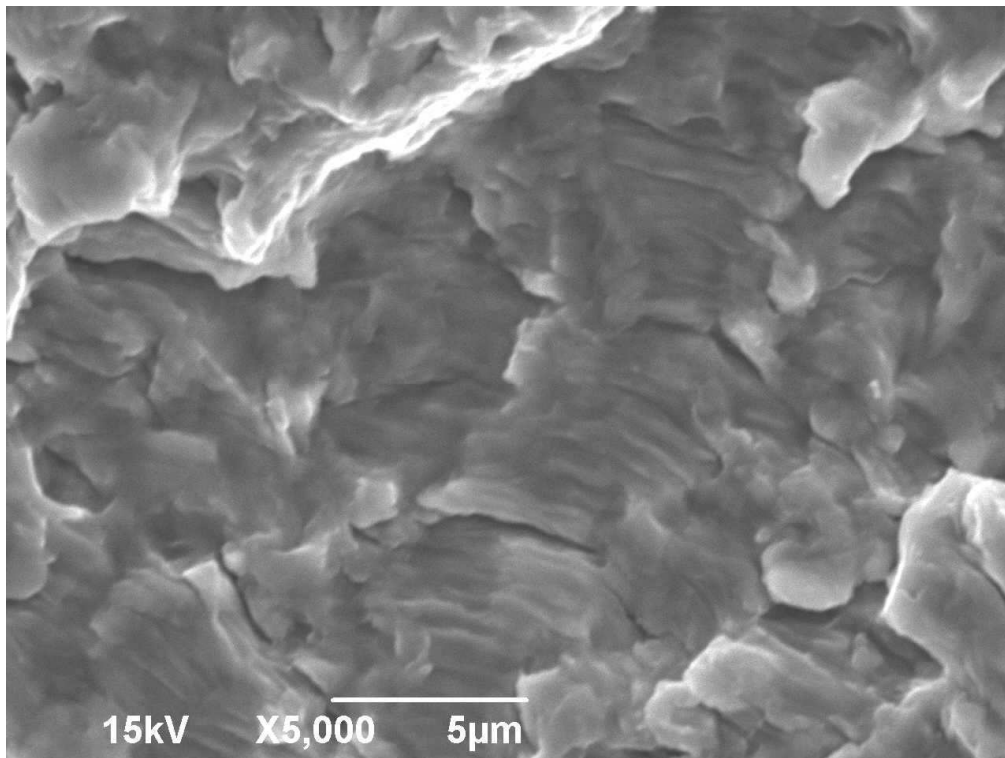


Figura 43. Estrias de fadiga em amostra não tratada submetida à tensão de 800 MPa.

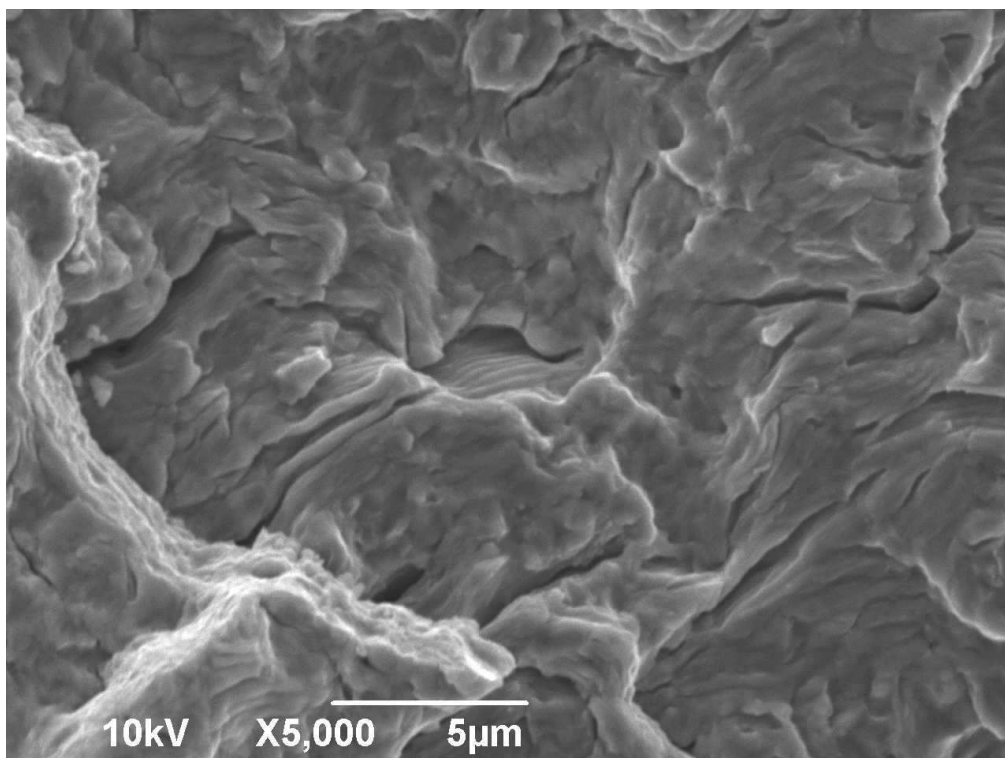


Figura 44. Estrias de fadiga em amostra oxidada por 2h submetida à tensão de 800 MPa.

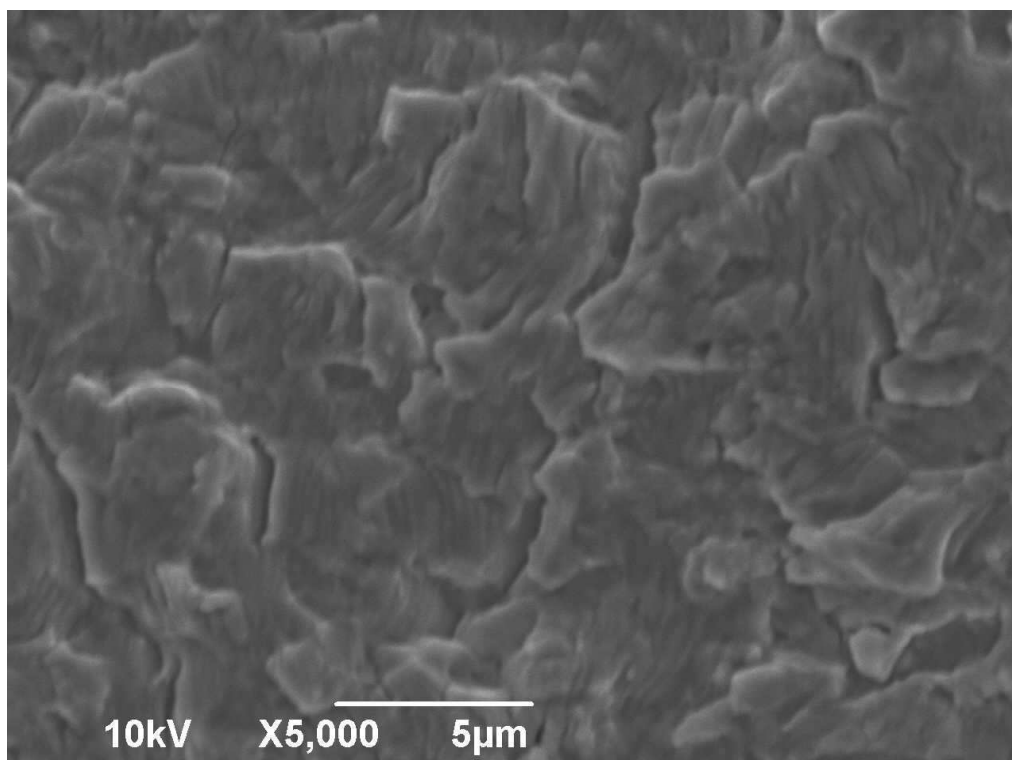


Figura 45 Estrias de fadiga em oxidada por 5 h submetida à tensão de 800 MPa.

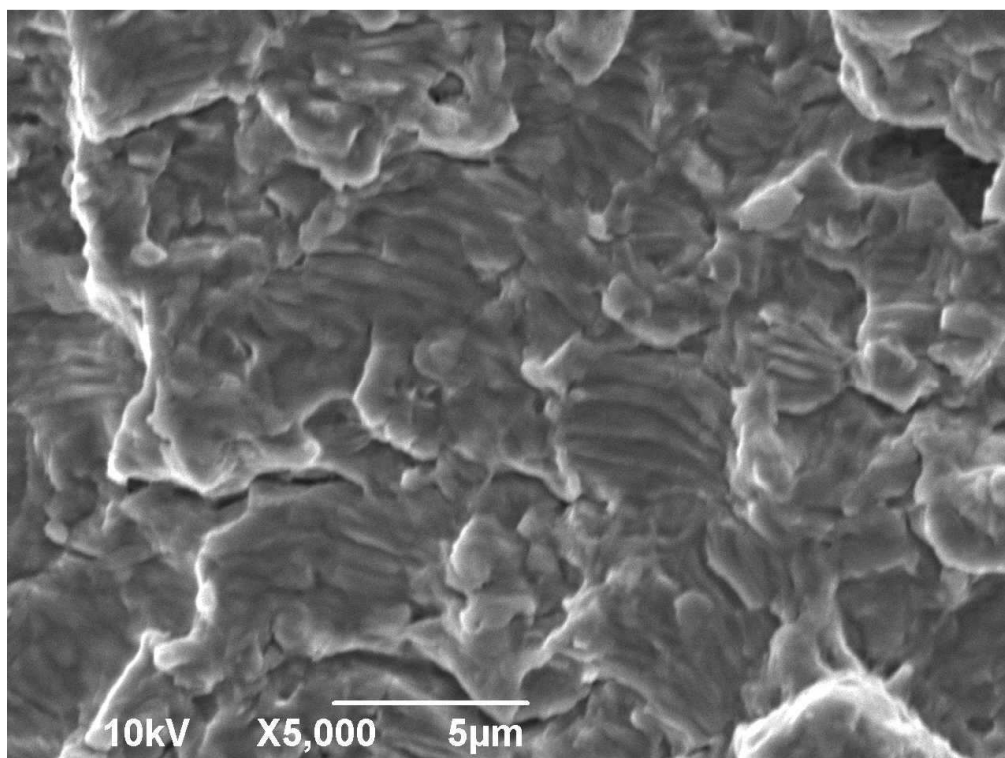


Figura 46. Estrias de fadiga em amostra oxidada por 10 h submetida à tensão de 800 MPa.

Tabela 9. Espaçamento médio entre estrias de fadiga para amostra sem tratamento e oxidadas por 2, 5 e 10 h.

| Condição       | Espaçamento Medio ( $\mu\text{m}$ ) | Desvio padrão |
|----------------|-------------------------------------|---------------|
| Sem tratamento | 0,63                                | 0,04          |
| 600° C – 2 h   | 0,58                                | 0,05          |
| 600° C – 5 h   | 0,53                                | 0,07          |
| 600° C – 10 h  | 0,59                                | 0,05          |

Sabe-se que a previsão da vida em fadiga de uma liga Ti-6Al-4V possui boa concordância com dados referentes à taxa de crescimento da trinca ( $da/dN$ ) [48], obtidos do espaçamentos entre estrias de fadiga. Alguns trabalhos aproveitaram, então, para avaliar qualitativamente e quantitativamente o comportamento à fadiga inserindo o espaçamento entre as estrias como parâmetro. Dentre eles, pode-se citar Zhoug et al. [49], que avaliaram a morfologia da fratura de uma liga de alumínio 6061-T6, submetida ao tratamento de *laser peening*. A partir da medição do espaçamento das estrias, constatou-se que a taxa de propagação da trinca ( $da/dN$ ) é maior para amostras não tratadas. Zhoug et al. [50] observaram que a distância entre as estrias de fadiga da amostra de Ti-6Al-4V submetidas ao tratamento de *laser peened* foi menor do que das amostras não tratadas. Isto configurou o incremento das propriedades em fadiga das amostras tratadas. Finalmente, Pant el al. [51] observaram, através da distância entre estrias, que o processo de *laser peening* aplicado na liga Ti-6Al-4V apresentou a menor taxa de propagação da trinca em comparação ao processo de *shot peening*, bem como amostras não tratadas.

Partindo da mesma lógica das análises descritas acima, é possível concluir que a camada de óxido não influenciou na taxa de propagação da trinca, tendo em vista que as estrias apresentaram o mesmo espaçamento para todas as amostras no mesmo nível de tensão (800 MPa) e que as medições foram feitas à mesma distância em relação à superfície. Apesar disso, verifica-se da Tabela 7 que a vida em fadiga foi substancialmente inferior para as amostras oxidadas. Isto evidencia que a redução das propriedades em fadiga observada em amostras oxidadas foi provocada preponderantemente pelo estágio de nucleação da trinca.

As Figuras 47 e 48 mostram imagens da zona de nucleação da trinca de corpos de prova oxidados por 10 h submetidos ao ensaio de fadiga com tensão máxima de 800 MPa. Pode-se observar que a nucleação ocorreu na superfície com múltiplos sítios de iniciação (Figura 47). É provável o surgimento de trinca prematura na camada mais frágil

nos primeiros ciclos de fadiga, mas esta não se limita à profundidade da camada e evolui através da zona de difusão do oxigênio. Por isso, observa-se uma superfície plana e contínua, de aspecto frágil, abaixo da camada de óxidos (Figura 48). A superfície plana ocorre devido à intensidade de tensões na ponta do entalhe promovido pela camada. A trinca é, então, barrada pelo núcleo  $\alpha$  mais  $\beta$  de maior ductilidade. Esta morfologia pode estar associada à formação da camada  $\alpha$  rica em oxigênio abaixo da camada de óxido. A metalografia da Figura 17 fornece indício da formação da camada rica em oxigênio, que já foi comprovada por diversos estudos [1, 39, 40, 41, 52]. Em seguida, observa-se região com fratura frágil contendo facetas intergranulares. Esse aspecto intergranular em fina camada posterior à zona de difusão pode ser atribuído a algum oxigênio que difundiu para os contornos favorecendo a fratura intergranular. Logo depois da superfície inicia zona mais dúctil de propagação de fratura contendo as estrias, como vistas nas figuras anteriores. Acredita-se que neste estágio esgota-se o efeito da difusão do oxigênio. A comprovação da profundidade de difusão do oxigênio e seu efeito no micromecanismo de fratura poderia ser feita em estudo posterior através de técnica como microscopia Auger.

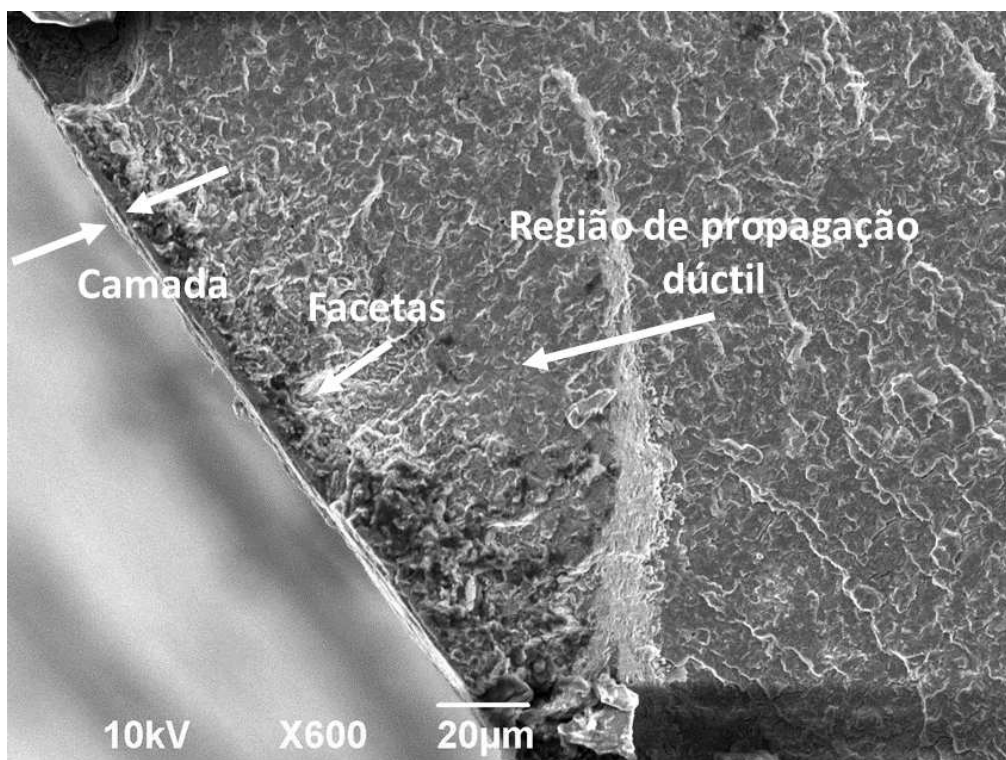


Figura 47. Zona de nucleação da trinca para a amostra oxidada por 10 h com camada de óxido formada, facetas e região de propagação dúctil.



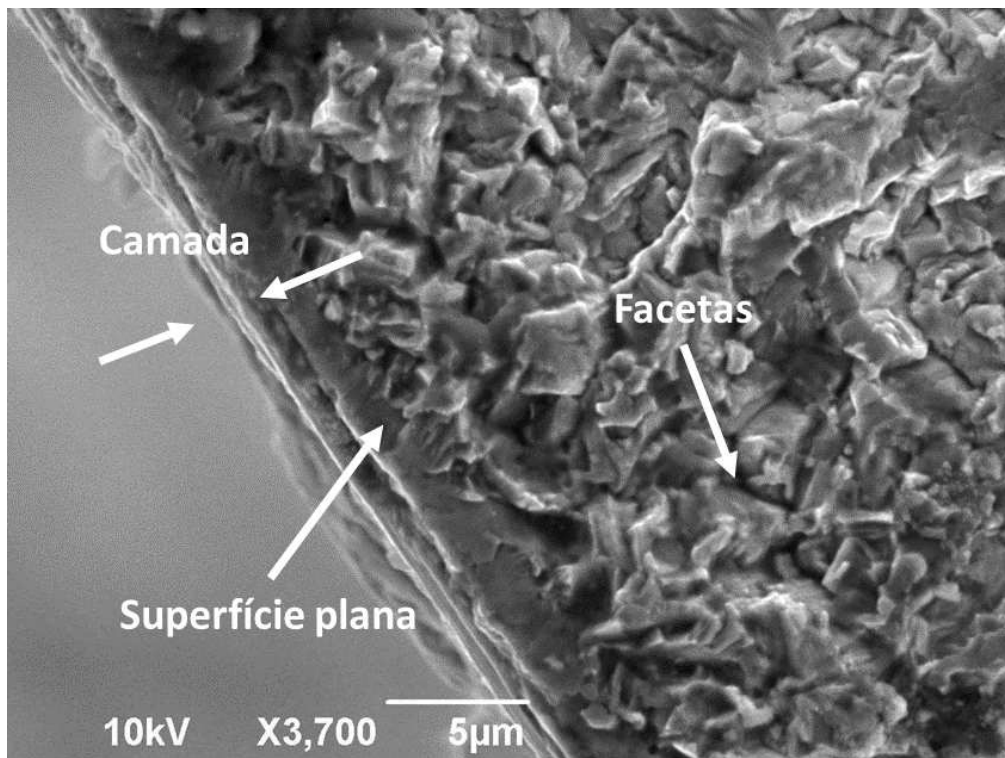


Figura 48. Zona de nucleação da trinca para a amostra oxidada por 10 h. Em detalhe a camada de óxido formada, a superfície plana de clivagem e facetas intergranulares.

O surgimento das facetas intergranulares pode ser explicado pela clivagem de grãos primários de  $\alpha$  [53]. Nesta, a fase  $\alpha$  (HCP) é mais frágil do que a fase  $\beta$ , o escorregamento ocorre então na fase  $\beta$ . As discordâncias se movem a partir da matriz e acumulam nos contornos de grão  $\alpha/\beta$ , o que favorece a formação de clivagem a partir dos emaranhados [55, 56], fragilizando a liga nesta região. O surgimento das facetas intergranulares reforçam essa hipótese.

Na fadiga axial da liga Ti-6Al-4V, as discordâncias se acumulam em orientação não favorável ao deslocamento dos grãos de  $\alpha$ , causando concentração de tensão no acúmulo [57]. Por outro lado, a orientação destes grãos é tal que o plano mais suscetível à clivagem (1017) (próxima à orientação basal) é próximo à direção perpendicular à direção de carregamento, maximizando o efeito da tensão de tração aplicada [55]. Esta tensão combinada com a tensão causada pelo acúmulo de discordâncias nos grãos vizinhos pode superar a resistência à fratura do plano mais susceptível à clivagem da liga. Além de explicar o surgimento das facetas quando o Ti-6Al-4V é submetido à fadiga, este comportamento justifica a menor resistência apresentada pela liga quando submetida à fadiga axial, em relação a outros tipos de carregamento [54].

Sabe-se que a rugosidade superficial tem efeito preponderante no desempenho à fadiga e quanto maior a dureza maior este efeito. Era esperado que o grupo oxidado por 10 h, que apresentou rugosidade significativamente maior que os demais, tivesse o pior desempenho. No entanto não foi o que ocorreu. O motivo está relacionado à nucleação da fadiga pelo trincamento prematuro das camadas, sem efeito, portanto, da rugosidade. Isto reforça a hipótese de que o fator determinante na redução das propriedades em fadiga são as trincas prematuras.

Outros estudos apresentaram resultados que reforçam as hipóteses apresentadas. Ebrahimi et al [3] concluíram que a diferença no comportamento à fadiga em amostras oxidadas se deu devido ao mecanismo de nucleação da trinca. Para a amostra oxidada a 750 °C, existe uma trinca que propaga na zona de difusão devido à separação da camada de óxido. A lei parabólica descreve a cinética inicial de oxidação, formação e crescimento da camada que cresce até uma espessura crítica. Uma vez que esta é obtida, ocorre a ruptura. Isto provoca redução no limite de fadiga.

Segundo Zimmer [4], nas amostras que não foram submetidas ao tratamento as trincas surgem entre dois e três pontos e se propagam de forma plana mudando de direção impondo resistência à propagação. Já as amostras oxidadas apresentaram mais núcleos de iniciação de trincas e a fratura apresentou-se plana. Concluiu-se que as amostras sem tratamento apresentaram trincas com aspecto dúctil e micromecanismo de fratura transgranular, causando maior resistência à fadiga [3]. Analisando as amostras submetidas ao tratamento de oxidação, observou-se que a camada endurecida do material rompeu de maneira frágil, com crescimento contínuo da trinca [3]. Depreende-se que há ocorrência de ruptura frágil na camada de óxido ao ser empregado um esforço de tração.

Estes resultados foram confirmados por Santos [30]. Novamente, foi observado aspecto de fratura frágil que ocorre em regiões de início de trinca. Isto reforça a hipótese de fragilização da camada de  $\text{TiO}_2$ . Observou-se ao longo da superfície o aspecto de fratura frágil, caracterizada por região lisa, isenta de deformação plástica. Logo abaixo há uma região rugosa com pouca deformação plástica, caracterizando a zona de transição entre a camada de óxido e o substrato metálico.

## 6. CONCLUSÕES

- ✓ Não houve alterações microestruturais significativas entre os grupos sem tratamento e oxidados a 600°C por 10 h. No entanto, houve indícios de formação de zona de difusão rica em oxigênio na subsuperfície.
- ✓ A análise de difração de raio-X detectou picos em diferentes ângulos de difração correspondentes às fases  $\alpha$ -Ti e  $\beta$ -Ti para amostras sem tratamento. Já para as amostras oxidadas, observou-se crescimento de picos correspondentes ao rutilo (R), que é composto basicamente por óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).
- ✓ Após medição da camada foram encontradas medidas de 0,12  $\mu$ m, 0,68  $\mu$ m e 1,09  $\mu$ m para amostra oxidadas por 2, 5 e 10 h respectivamente. O aumento entre a espessura da amostra oxidada por 2 h e 5 h foi mais acentuado se comparado com o aumento entre 5 e 10h.
- ✓ Registrou-se elevação na rugosidade ( $R_a$ ) de 0,054  $\mu$ m a 0,087  $\mu$ m, quando a amostra foi oxidada por 2 a 10 h, respectivamente. O aumento pode ser atribuído ao mecanismo de crescimento da camada de óxido.
- ✓ Constatou-se redução do limite de fadiga de 35 % para amostras oxidadas durante 2 h, 27 % para amostras oxidadas por 5 h e 29 % para as amostras tratadas durante 10 h, em relação ao ensaio com corpos de prova não submetidos ao tratamento. Apesar disso, a espessura da camada formada nas amostras oxidadas durante 5 h foi quase 6 vezes maior do que a amostra oxidada por 2 h, elevando de 0,12  $\mu$ m a 0,68  $\mu$ m. Conclui-se que não há diferença significativa do limite de fadiga em função do tempo ou espessura da camada.
- ✓ O aumento do tempo de tratamento de 2 para 10 h provocou apenas aumento na espessura e na rugosidade, mas não influenciou de maneira gradativa no comportamento à fadiga. Pode-se, então, atribuir a redução do desempenho em fadiga ao trincamento prévio das camadas (independente da sua espessura), nos primeiros ciclos de fadiga, reduzindo o tempo (ou ciclos) necessário para a nucleação em relação à liga sem oxidação. Portanto, a redução se deve majoritariamente ao tempo menor de nucleação da fadiga. A oxidação térmica não exerce efeito na propagação da fadiga. Muito embora, algum tempo (ou ciclos) menor de propagação pode ser consumido nos instantes iniciais da propagação, onde constata-se crescimento menos dúctil, contendo facetas intergranulares e/ou clivagem.

## **7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

- ✓ Estudar o comportamento à fadiga de ligas de titânio oxidadas termicamente, com a aplicação de vapor de água no forno, para controlar a atmosfera interna e garantir maior homogeneização.
- ✓ Realizar medição da dureza da camada de óxidos através de técnicas mais sofisticadas como ultramicrodureza ou nanodureza.
- ✓ Estudar a profundidade da difusão do oxigênio e seu efeito no micromecanismo de fratura com a técnica de microscopia Auger.

## 8. REFERÊNCIAS

1. DONG, H.; BELL, T., 2000, "Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment". **Wear**, v. 238 (2): pp. 131–137.
2. LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C., 2004, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications". **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 47(3–4): pp. 49–121.
3. EBRAHIMI, A. R.; ZAREI, F.; KHOSROHASHI, R. A., 2008, "Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of ti-4al-2v alloy". **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p 199-203.
4. ZIMMER, C. G., 2011, **Influência da oxidação térmica sobre as propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V**. Dissertação M.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
5. XU, T. W. et al., 2016, "Cold deformation behavior of the Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.2Si alloy and its effect on  $\alpha$  precipitation and tensile properties in aging treatment". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, pp. 404–411.
6. LEYENS, C.; PETERS, M., 2003, **Titanium and Titanium Alloys**. Weinheim: Wiley-VHC.
7. LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. , 2007, **Titanium**. 2nd ed. New York, Berlin, Heidelberg: Springer.
8. GRIZA, S. et al., 2012, "Case study of Ti6Al4V pedicle screw failures due to geometric and microstructural aspects". **Engineering Failure Analysis**, v. 25, pp. 133-143.
9. POLMEAR, I. J., 2006, **Light Alloys**. 4. ed. Burlington, Ma: Butterworth Heinemann.
10. LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C., 2004, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications". **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 47, n. 3–4, pp. 49–121, 2004.
11. GAUTAM, G., 2011, **Thermal oxidation of Ti6Al4V for bio-implementation**. Tese D.Sc., National Institute of Technology Rourkela, Rourkela 2011.
12. KUMAR, S. et al., 2010, "Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization". **Materials Chemistry and Physics**. v. 119 (1–2), pp. 337–346.
13. DIETER, G., 1986, **Mechanical Metallurgy**. 3. ed. Boston, Estados Unidos: McGraw-Hill.
14. SHIGLEY, E. J.; MISCHE, R. C.; BUDYNAS, G. R., 2005, **Projeto de Engenharia Mecânica**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman.
15. HERTZBERG, R. W., 1996, **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. 4th ed. Danvers: John Wiley & Sons.

16. GRIZA, S. et al., 2013 "The effect of bolt length in the fatigue strength of M243 bolt studs". **Engineering Failure Analysis**, v. 34, pp- 397-406.
17. GRIZA, S. et al., 2008. "Fatigue failure analysis of a specific total hip prosthesis stem design". **International Journal of Fatigue**, v. 30, pp-1325-1332.
18. CALLISTER, W.; RETHWISCH, D., 2007,. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. Versailles, Ky: John Wiley & Sons, 2007 . v. 94.
19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E739.,2015, **Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life ( $\epsilon$ -N) Fatigue Data**. Filadélfia.
20. BRITISH STANDARD ISO. BS ISO 12107., 2003, Metallic materials — **Fatigue testing — Statistical planning and analysis of data**. Londres.
21. SEVERINO, B. P. et al., 2012, "**Estudo do comportamento em oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V**". In. Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Natal, RN.
22. ESPÍNOLA, E. S., 2008, **Influência da oxidação térmica sobre as propriedades de superfície do Titânio e da liga Ti6Al4V para aplicações Biomédicas e Odontológicas**- Dissertação de Mestrado, DEM/PGCEM – UDESC, Joinville.
23. JAMESH, M.; NARAYANAN, S. N. T. S.; CHU, P. K, 2013. "Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate". **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, n. 2–3, pp. 565–572.
24. WANG, S. et al., 2014, "Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy". **Surface and Coatings Technology**, v. 240, pp. 470–477.
25. WANG, S. et al.,2015, "Influence of thermal oxidation duration on the microstructure and fretting wear behavior of Ti6Al4V alloy". **Materials Chemistry and Physics**, v. 159, pp. 139–151.
26. ANIOŁEK, K.; KUPKA, M.; BARYLSKI, A.,2016,"Sliding wear resistance of oxide layers formed on a titanium surface during thermal oxidation". **Wear**, v. 356–357, pp. 23–29.
27. SUN, Q. et al., 2016, "Thermal oxidation behavior and tribological properties of textured TC4 surface: influence of thermal oxidation temperature and time". **Tribology International**, v. 94, pp. 479–489.
28. ANIOŁEK, K. et al., 2015, "Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process". **Applied Surface Science**, v. 357, pp. 1419–1426.
29. WANG, G. et al, 2016, "Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration". **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, pp. 31769.

30. SANTOS, S. V., 2014, **Comportamento em fadiga e corrosão fadiga da liga Ti6Al4V oxidada termicamente**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
31. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM F136-13. **Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)**. West Conshohocken, PA, 2013.
32. CARRION P. E. et al, 2017, "Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V including mean stress effects". **International Journal of Fatigue**, v. 99, pp 87-100.
33. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-01, 2001, **Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens**. West Conshohocken, PA.
34. ASM Handbook Metals, 1991, vol 9. **Metallography and Microstructures**, ASM International 10th Edition Metals Handbook.
35. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D7127, 2013. **Standard Test Method for Measurement of Surface Roughness of Abrasive Blast Cleaned Metal Surfaces Using a Portable Stylus Instrument**, West Conshohocken, PA.
36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E499. 2013, **Standard Practice for Leaks Using the Mass Spectrometer Leak Detector in the Detector Probe Mode**. West Conshohocken, PA.
37. NBR ISO 5832-3, 1996, **Implants for surgery Metallic Materials – Part 3: Wrought titanium 6 – aluminium 4-vanadium alloy**.
38. WU, G.Q. et al., 2013, "Effect of microstructure on the fatigue properties of Ti-6Al-4V titanium alloys", **Materials and Design**, v.46, pp. 668-674.
39. DONG, H. et al., 2001, **Surface oxidation of a titanium or titanium alloy article**, EP0925381/US patente 6210807.
40. GULERYUZ, H.; CIMENOGLU, H., 2004, "Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V". **Biomaterials**. v. 25: pp 3325-3333.
41. GULERYUZ, H.; CIMENOGLU, H., 2005, "Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation". **Surface and Coatings Technology**. v. 192: pp 164-170.
42. ASHRAFIZADEH, A.; ASHRAFIZADEH, F., 2009, "Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium". **Journal of Alloys and Compounds**. v. 490: pp 849-852.
43. DONG, H. et al., 1997, "Surface engineering to tribological performance of Ti-6Al-4V". **Surface Engineering**. v. 13, p. 403.
44. BERTRAND, et al., 1982, "Multilayered corrosion scales on metals and alloys: experimental study of the sulfidation of a Fe-Cr alloy and interpretation as a far-from-equilibrium phenomenon". **Materials Research Bulletin**. v. 17, pp. 69-76.

45. BORGIOLO, F. et al., 2001, "Air treatment of pure titanium by furnace and glow-discharge processes". **Surface and Coatings Technology**, v. 7, pp. 141-103.
46. WEISSMAN, S.; SHRIER, A., 1968, "Strain distribution in oxidized alpha titanium crystals". In: **Jaffee RI, Promisel NE, editors. The science, technology and application of titanium**. London: Pergamon Press; p. 441–58.
47. OMIDBAKHSH, F., 2011, "Effect of oxygen boost diffusion treatment on fatigue behavior of Ti-4Al-2V". **Surfaces and Coatings Technology**, v. 205, pp. 2954-2963.
48. LENETS, Y. N.; BELLOWS, R. S., 2000, "Crack propagation life prediction for Ti-6Al-4V based on striation spacing measurements". **International Journal of Fatigue**, v. 22, pp. 521-529.
49. ZHOU, J. Z. et al., 2012, "Effect of repeated impacts on mechanical properties and fatigue fracture morphologies of 6061-T6 aluminum subject to laser peening". **Materials Science and Engineering A**, v. 539, pp. 360-368.
50. ZHOU, J. Z. et al., 2014, "Effects of laser peening on residual stresses and fatigue crack growth properties of Ti-6Al-4V titanium alloy". **Optics and Lasers in Engineering**, v. 52, pp. 189-194.
51. PANT, B. K. et al., 2016, "Effect of laser peening and shot peening on fatigue striations during FCGR study of Ti6Al4V". **International Journal of Fatigue**, v. 93, pp. 38-50.
52. CHEN, G. z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T.W., 2001. Cathodic deoxygenation of alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 32 B.
53. NEAL, D. F.; BLENKINSOP, P. A., 1975, "Internal fatigue origins in  $\alpha$ - $\beta$  titanium alloys". **Acta Metallurgica**, v. 24, pp. 59-63.
54. IVANOVA, G. S.; BIERDERMAN, R. R.; SISSON, R.D., 2002, Investigation of Fatigue Crack Initiation in Ti-6Al-4V During Tensile-Tensile Fatigue". **JMEPEG**, v. 11, pp. 226-231.
55. ZUO, J. H.; WANG, Z. G.; HAN, E. H., 2008, "Effect of microstructure on ultra-high cycle fatigue behavior of Ti-6Al-4V". **Materials Science and Engineering**, v. 473, pp. 147-152.
56. DAVARI, N.; ROSTAMI, A.; ABBASI, S. M., 2017, "Effects of annealing temperature and quenching medium on microstructure, mechanical properties as well as fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy". **Materials Science & Engineering A**, v. 683, pp: 1-8.
57. ADACHI, S.; WAGNER L.; LUTJERING, G. ,1986, "Influence of Mean Stress on Fatigue Strength of Ti-6Al-4V" in **Proceedings 7th International Conference on Strength of Metals and Alloys**, H.L. McQueen, J.P. Bailon, and J.I. Dickson, ed., Pergamon Press, New York, NY, p. 2117.