UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb

Autora: Giorgia Taiacol Aleixo Orientador: Rubens Caram Junior Co-orientador: Conrado Ramos Moreira Afonso

28/2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb

Autora: Giorgia Taiacol Aleixo Orientador: Rubens Caram Junior Co-orientador: Conrado Ramos Moreira Afonso

Curso: Engenharia Mecânica Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

> Campinas, 2006 SP - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Aleixo, Giorgia Taiacol AL25e Estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb / Giorgia Taicol Aleixo. --Campinas, SP: [s.n.], 2006. Orientadores: Rubens Caram Junior, Conrado Ramos Moreira Afonso Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 1. Ligas de titânio. 2. Titânio - Metalurgia. 3. Ligas de titânio - Resfriamento. 4. Metais - Têmpera. 5. Microestrutura. I. Caram Junior, Rubens. II. Afonso, Conrado Ramos Moreira. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título

Titulo em Inglês: Stability and metastability of phases in Ti-Nb alloys Palavras-chave em Inglês: Beta Ti alloy, Microstructural characterization, Metastability, Cooling rate Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica Banca examinadora: Rezende Gomes dos Santos e Carlos Roberto Grandini Data da defesa: 16/02/2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estabilidade e Metaestabilidade de Fases

em Ligas Ti-Nb

Autora: Giorgia Taiacol Aleixo Orientador: Rubens Caram Junior Co-orientador: Conrado Ramos Moreira Afonso

Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente DEMA/FEM/UNICAMP

Prof. Dr.Rezende Gomes dos Santos DEMA/FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini Faculdade de Ciências - UNESP

Campinas, 16 fevereiro 2006

"Eppur se move..."

Galileu Galilei

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Aparecida e Aleixo e aos meus irmãos, Giulio e Giovanni.

Agradecimentos

Agradeço a todos que ajudaram para que este trabalho chegasse ao seu final. Em especial:

A meu orientador, Prof. Dr. Rubens Caram Junior, pela orientação e incentivo durante o decorrer deste trabalho;

A meu co-orientador, Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, pela ajuda nos momentos de embaraço, pela amizade e pelos resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão;

Aos colegas de grupo de pesquisa Antonio Teodoro, Peterson Ferrandini, Rodrigo Contieri, Protásio Neri, Carla Dainese, Sandra Andréia, Flávia Farias, Danielle Martins, Adelino Coelho, Alessandra Cremasco, pela amizade e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

À Rita Helena Jacon, Claudinete Vieira Leal e Sérgio Gomes da Cruz pela colaboração na obtenção e análise de amostras e corpos de prova;

A José Luiz Lisboa e Emílcio Cardoso pela construção dos corpos de provas utilizados nos tratamentos térmicos;

A José Alfredo Fraymann, Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso e Prof. Dr. Carlos Suzuki pelas análises de Difração de Raios-X;

A José Daniel da secretaria do DEMA;

A todos os professores, colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram com a realização do presente trabalho;

Aos meus avós, tias e primos pelo incentivo, apoio e compreensão nos momentos de minha ausência;

A CAPES e a FAPESP, pelo suporte financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho;

MUITO OBRIGADA!

Resumo:

Aleixo, Giorgia Taiacol, Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006, (Dissertação de Mestrado), 87 p.

Ligas de titânio formam a classe mais versátil de materiais metálicos utilizados para aplicações biomédicas. As ligas de Ti tipo β usadas em dispositivos ortopédicos envolve, além de excelentes propriedades como baixa densidade, elevada resistência mecânica e excepcional resistência à corrosão, a biocompatibilidade com elementos de liga, tais como Nb, Ta, Zr e Mo. O objetivo deste trabalho foi analisar a estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas tipo β no sistema Ti-Nb através da verificação da influência do teor de nióbio sob diversas condições de tratamento térmico. Para tanto variou-se a adição de Nb de 5% a 30% em peso na liga, obtendo amostras que foram submetidas a condições distintas de resfriamento a partir do campo β . Amostras obtidas foram caracterizadas no tocante à microestrutura via microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios-X, enquanto o comportamento mecânico foi preliminarmente avaliado através de ensaios de dureza Vickers e de medidas de módulo de elasticidade através de técnicas acústicas. Os resultados obtidos indicam que baixas taxas de resfriamento conduzem à microestrutura de equilíbrio ($\alpha+\beta$) enquanto que altas taxas de resfriamento levaram à formação de estruturas metaestáveis. À medida que o teor de Nb foi incrementado e sob altas taxas de resfriamento, obteve-se, respectivamente, martensita α ' (hexagonal compacta), martensita α '' (ortorrômbica), fase ω (trigonal) e finalmente, fase β metaestável. Em relação ao módulo de elasticidade, observou-se que esse parâmetro decresce entre 0 e 15% de Nb e após este último valor, tal constante elástica se eleva como resultado da precipitação de fase ω bem como da possível alteração de dimensões da estrutura cristalina. As ligas Ti-Nb apresentaram uma variabilidade de microestruturas e propriedades que dependem fortemente da composição e condição de resfriamento.

Palavras-Chave: Ligas de titânio do tipo β, Caracterização Microestrutural, Metaestabilidade, Taxas de resfriamento.

Abstract:

Aleixo, Giorgia Taiacol, Stability and Metastability of Phases in Ti-Nb Alloys, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006, (Dissertação de Mestrado), 87 p.

Titanium alloys form one of the most versatile classes of metallic materials used for biomedical applications. β Ti alloys for orthopaedic devices involves, besides excellent properties like low density, high mechanical strength and good corrosion resistance, great biocompatibility with alloying elements, such as Nb, Ta, Zr and Mo. The objective of this work was to analyze the stability and metastability of phases in β Ti-Nb alloys through the evaluation of the influence of percentage of Nb obtained in different heat treatment conditions. In this way, Nb addition was varied from 5 to 30wt% in Ti-Nb system. Samples were obtained and microstructural characterization was made through optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy and X-ray diffraction, while mechanical behavior was primarily evaluated by Vickers hardness and elasticity modulus through acoustic techniques. The results obtained indicate that lower cooling rates resulted in the equilibrium microstructures ($\alpha+\beta$), otherwise higher cooling rates led to formation of metastable structures. As the Nb content was increased and under greater cooling rates, it was obtained, respectively, martensite α ' (hexagonal closed packed), martensite α " (orthorhombic), ω phase (trigonal) and finally, metastable β phase. Regarding modulus of elasticity it was observed that it decreases as the %Nb increases up to 15% and beyond this percentage the modulus increases due the precipitation of ω phase as well as possible variation of crystalline structure dimensions. Ti-Nb alloys presented a great variety of combinations between microstructures and properties that strongly depends on composition and cooling conditions.

Keywords: Beta Ti Alloy, Microstructural Characterization, Metastability, Cooling Rate.

Índice

Página

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de Equações	vii
Nomenclatura	viii

Capítulo 1 Introdução

1.1	Considerações Gerais	1
1.2	Objetivos	4

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1	O metal titânio	6
2.2	A metalurgia do titânio	7
2.3	Classificação das ligas de titânio	11
2.4	Transformações de fase em ligas de titânio	19
2.5	Ligas Ti-Nb	26

Capítulo 3 Materiais e Métodos

3.1	Preparação das matérias-primas	30
3.2	Obtenção das ligas	31
3.3	Conformação à quente	33
3.4	Têmpera com taxa de resfriamento variável após o tratamento térmico	34

3.5	Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X	X 36
3.6	Análise por difração de raios-X	37
3.7	Análise microestrutural	38
3.8	Medida do módulo de elasticidade	40
3.9	Medida da dureza Vickers	44
Capí	ítulo 4 Resultados e Discussões	
4.1	Obtenção das ligas	46
4.2	Tratamento térmico de solubilização e têmpera controlada	47
Capí	ítulo 5 Conclusões	79
Capí	ítulo 6 Sugestões para Futuros Trabalhos	81
Refe	rências Bibliográficas	83

Lista de Figuras

Página

Figura 1.1	Ossos e articulações do quadril	3
Figura 2.1	Diagrama de fases do sistema Ti-O	7
Figura 2.2	Estruturas cristalinas do titânio α e β	9
Figura 2.3	Sistemas de escorregamento da estrutura hexagonal compacta	10
Figura 2.4	Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio	11
Figura 2.5	Diagrama de fases do equilíbrio da liga Ti-Al	13
Figura 2.6	Diagrama de fases parcial de ligas de titânio com elementos	
	β-estabilizadores	14
Figura 2.7	Diagrama de fases para ligas de Ti-Al-V	16
Figura 2.8	Diagrama de fases do equilíbrio do sistema binário Ti-V	17
Figura 2.9	Relação entre os vetores de Burgers para a transformação β/α	20
Figura 2.10	Diagrama esquemático da formação de estruturas de Widmannstätten	
	na liga Ti-6Al-4V	21
Figura 2.11	Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-7Nb	21
Figura 2.12	Variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V resfriadas sob	
	diferentes condições	24
Figura 2.13	Diagrama de fases qualitativo envolvendo temperatura e tempo para	
	ligas de titânio contendo elementos betagênicos	26
Figura 2.14	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb	27
Figura 3.1	Forno de fusão a arco voltaico	32
Figura 3.2	Detalhes dos corpos de prova utilizados nos experimentos	34
Figura 3.3	Diagrama esquemático do sistema de imposição de têmpera com	
	diferentes taxas de resfriamento	35

Figura 3.4	Detalhes do experimento de têmpera com diferentes taxas de	
	resfriamento	36
Figura 3.5	Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios-X	37
Figura 3.6	Microscópio óptico utilizado	39
Figura 3.7	Microscópio eletrônico de varredura	40
Figura 3.8	Tipos de ondas sonoras num meio sólido	42
Figura 3.9	Diagrama esquemático do arranjo para a determinação da	
	constante elástica	43
Figura 3.10	Registro de um ensaio de medida de módulo de elasticidade	44
Figura 3.11	Microdurômetro utilizado	45
Figura 4.1	Perfis de temperatura das amostras ensaiadas no equipamento	
	de têmpera com diferentes taxas de resfriamento	48
Figura 4.2	Difratograma de raios-X da liga Ti-5Nb	51
Figura 4.3	Difratograma de raios-X da liga Ti-10Nb	51
Figura 4.4	Difratograma de raios-X da liga Ti-15Nb	52
Figura 4.5	Difratograma de raios-X da liga Ti-20Nb	52
Figura 4.6	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb	53
Figura 4.7	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb	53
Figura 4.8	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb em detalhes	56
Figura 4.9	Micrografias de MEV da amostra Ti-5Nb nas seis distintas regiões	57
Figura 4.10	Micrografias de MEV da amostra Ti-5Nb na região I	58
Figura 4.11	Micrografias de MO da amostra Ti-5Nb nas regiões V e VI	59
Figura 4.12	Micrografias de MEV da amostra Ti-10Nb nas seis distintas regiões	60
Figura 4.13	Micrografias de MEV da amostra Ti-10Nb na região I	61
Figura 4.14	Micrografias de MEV da amostra Ti-10Nb nas regiões V e VI	61
Figura 4.15	Micrografías de MEV da amostra Ti-15Nb nas seis distintas regiões	62
Figura 4.16	Micrografias de MEV da amostra Ti-15Nb na região I	63
Figura 4.17	Micrografias de MEV da amostra Ti-15Nb nas regiões V e VI	63
Figura 4.18	Micrografias de MEV da amostra Ti-20Nb nas seis distintas regiões	64
Figura 4.19	Micrografías de MEV da amostra Ti-20Nb nas regiões I e VI	65
Figura 4.20	Micrografias de TEM da amostra Ti-20Nb nas regiões I e VI	66

Figura 4.21	Micrografias de MEV da amostra Ti-25Nb nas seis distintas regiões	67
Figura 4.22	Micrografias de MEV da amostra Ti-25Nb na região I	68
Figura 4.23	Micrografias de MEV da amostra Ti-25Nb nas regiões V e VI	68
Figura 4.24	Micrografias de MEV da amostra Ti-30Nb nas seis distintas regiões	69
Figura 4.25	Micrografias de MEV da amostra Ti-30Nb nas regiões I e VI	70
Figura 4.26	Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb	78

Lista de Tabelas

Página

Tabela 2.1	Propriedades e características do titânio	8
Tabela 2.2	Ligas de titânio do tipo α comercialmente utilizadas	14
Tabela 2.3	Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β quando	
	comparadas às ligas $\alpha+\beta$	18
Tabela 3.1	Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados	30
Tabela 3.2	Soluções de decapagem	30
Tabela 3.3	Composição química das ligas	31
Tabela 4.1	Classificação e composição químicas das ligas	47
Tabela 4.2	Taxas de resfriamento impostas às amostras	50
Tabela 4.3	Taxas de resfriamento, durezas e fases formadas na liga Ti-5Nb	71
Tabela 4.4	Taxas de resfriamento, durezas e fases formadas na liga Ti-10Nb	72
Tabela 4.5	Taxas de resfriamento, durezas e fases formadas na liga Ti-15Nb	72
Tabela 4.6	Taxas de resfriamento, durezas e fases formadas na liga Ti-20Nb	73
Tabela 4.7	Taxas de resfriamento, durezas e fases formadas na liga Ti-25Nb	73
Tabela 4.8	Taxas de resfriamento, durezas e fases formadas na liga Ti-30Nb	74
Tabela 4.9	Taxas de resfriamento e respectivos módulos de elasticidade	75

Lista de Equações

Página

Equação 2.1	Equação representativa do equivalente em Alumínio na liga	13
Equação 3.1	Lei de Bragg	38
Equação 3.2	Equação de propagação de onda	41
Equação 3.3	Velocidade longitudinal de ondas sonoras	41
Equação 3.4	Velocidade transversal de ondas sonoras	41
Equação 3.5	Razão de Poisson	41
Equação 3.6	Módulo de elasticidade	42
Equação 3.7	Velocidade do som em meio sólido	43
Equação 3.8	Equação para determinação da dureza Vickers	45

Nomenclatura

Letras Latinas

Unidades

Ti-CP	Titânio comercialmente puro	
a	Parâmetro de rede	[nm]
b_{min}	Distância mínima entre os planos de escorregamento	
c	Parâmetro de rede	[nm]
c	Velocidade do som	[km/s]
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada	
d	Distância interplanar	[nm]
d	Espessura da amostra	[cm]
D	Média dos comprimentos das diagonais	[µm]
E	Módulo de elasticidade	[GPa]
F	Carga	[gf]
G	Módulo de elasticidade transversal	[GPa]
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta	
HF	Ácido fluorídrico	
HNO ₃	Ácido nítrico	
$\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$	Ácido sulfúrico	
HV	Dureza ou microdureza Vickers	
M_i	Linha do início da transformação martensítica	
M_{f}	Linha do fim da transformação martensítica	

n	Ordem de difração	
t	Tempo	[s]
Т	Temperatura	[°C]
V	Velocidade	[km/s]

Letras Gregas

Unidades

α	Fase do tipo hexagonal compacta	
β	Fase do tipo cúbica de corpo centrado	
ω	Fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal	
α'	Fase martensítica do tipo hexagonal compacta	
α"	Fase martensítica do tipo ortorrômbica	
θ	Ângulo de incidência do raios-X	[graus]
λ	Comprimento de onda de difração do raios-X	[Å]

Abreviações

DRX	Difração de Raios-X
JCPDS	Joint Comitee for Powder Difraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em dispositivos biomédicos, especialmente na substituição de tecidos duros e em aplicações cardíacas e cardio-vasculares devido a suas propriedades altamente favoráveis. A combinação de fatores, tais como baixa densidade, elevada resistência mecânica, excelente resistência à fadiga, boas propriedades criogênicas, excepcional resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade torna o titânio a melhor opção para o uso como implantes em relação a outros materiais metálicos como aços inoxidáveis e ligas baseadas nos elementos cromo e cobalto. Porém, o uso do titânio puro, devido as suas propriedades mecânicas, limita-se a aplicações onde as solicitações mecânicas não são elevadas, como é o caso dos implantes dentários. Quando se trata de implantes ortopédicos, que estão sujeitos a elevados níveis de solicitação torna-se interessante o emprego das ligas de titânio, pois, a adição de elementos de liga a esse elemento permite modificar seu equilíbrio de fases, o que altera significativamente suas propriedades.

1.1 - Considerações Gerais

As aplicações mais importantes do titânio em dispositivos médicos, cirúrgicos e dentários ocorreram como conseqüência de avanços tecnológicos alcançados em decorrência da Segunda

Grande Guerra em setores associados a novos materiais e a processos de manufatura como conseqüência das rígidas exigências envolvidas pela indústria militar. O aumento do uso do titânio e de suas ligas como biomateriais é devido ao seu baixo módulo de elasticidade, superior biocompatibilidade e alta resistência à corrosão quando comparado aos aços inoxidáveis e às ligas baseadas em cromo e cobalto. Em um momento inicial, tais características foram fundamentais na introdução do titânio comercialmente puro (Ti-CP) como biomateriais.

Em um momento seguinte, passou-se a utilizar a liga de titânio Ti-6Al-4V, classificada como uma liga do tipo $\alpha+\beta$ e desenvolvida pela indústria aeronáutica e aeroespacial. Essa opção ocorreu principalmente em função da elevada disponibilidade dessa liga e também, em razão de sua alta resistência à corrosão e comportamento mecânico otimizado. Essa liga foi e ainda é o material baseado em titânio mais empregado como biomaterial. Porém, esse quadro está em franca mudança, à medida que diversos estudos sugerem que o vanádio e o alumínio podem ser tóxicos ao corpo humano. Enquanto o vanádio pode ser prejudicial ao sistema respiratório em decorrência da formação de óxidos pouco estáveis, ao alumínio é atribuído a ocorrência do mau de Alzheimer [Hon, 2003]. Em adição, a liga Ti-6Al-4V exibe módulo de elasticidade ainda elevado em comparação com valores relativos a ossos corticais, o que não é indicado em ortopedia. Atualmente, tais ligas estão sendo substituídas pelas ligas de titânio do tipo β , que além de serem concebidas a partir de elementos altamente biocompatíveis, exibem propriedades elásticas mais compatíveis com os ossos humanos. Um desses elementos usados na obtenção de ligas tipo β é o nióbio, que além de ser altamente biocompatível é produzido no Brasil em alta escala.

As aplicações do titânio e suas ligas podem ser classificadas de acordo com suas funcionalidades biomédicas: substituição de tecidos duros, aplicações cardiovasculares e cardíacas etc. Tecidos duros freqüentemente sofrem danos devido a acidentes, envelhecimento ou doenças degenerativas. Com o objetivo de permitir a movimentação do paciente e restaurar funções desses tecidos é comum a prática de substituição dos tecidos lesados por dispositivos artificiais. Dependendo da região onde o implante será fixado e da função que deverá ser cumprida, o implante pode ser confeccionado a partir de diversos materiais. O titânio e suas ligas são amplamente utilizados na substituição de ossos, juntas e aplicações dentárias. Como

dispositivos utilizados na substituição de tecidos duros, o baixo módulo de elasticidade do titânio e de suas ligas é visto como uma vantagem biomecânica porque baixa rigidez pode resultar em melhor distribuição de tensões entre o osso implantado e o dispositivo de implante.

Na ortopedia, uma das aplicações mais freqüentes dos biomateriais é associada aos implantes utilizados na recomposição de funções de ossos e articulações nas próteses totais de quadril. Esse procedimento cirúrgico envolve a substituição de partes danificadas da articulação do quadril por dispositivos articulados, na forma de uma junta. A prótese é constituída de duas peças: uma que é presa ao quadril, confeccionada em material polimérico e outra, na forma de uma haste metálica, que é colocada no fêmur do paciente, como mostra a figura 1. Esses dispositivos operam conjuntamente, reabilitando os movimentos da articulação do quadril.



Figura 1.1. (a) Ossos e articulações na região do quadril; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia [Callister, 1990].

No País, os aços inoxidáveis ainda dominam a fabricação de dispositivos para implantes ortopédicos, principalmente em razão de seu baixo custo perante o titânio e suas ligas. O alto custo das ligas de titânio decorre da ausência de tecnologia na preparação de ligas de titânio pela indústria nacional, o que leva a totalidade da matéria-prima ser obtida no exterior.

Esse atrelamento científico e tecnológico que o Brasil apresenta em relação a outros países produz também dependência econômica. Essa situação se aplica perfeitamente à fabricação de próteses ortopédicas, que exibem um custo elevado quando as ligas de titânio são utilizadas. Essa análise permite concluir que o desenvolvimento no País de ligas de titânio apropriadas para serem empregadas na confecção de implantes ortopédicos é uma iniciativa de alta relevância do ponto de vista científico, econômico e, principalmente, social.

1.2 - Objetivos

A constatação de que as ligas de titânio tipo β exibem vantagens em relação às ligas do tipo $\alpha+\beta$ no tocante ao seu emprego como insumo na fabricação de implantes ortopédicos motivou a realização deste trabalho que objetiva avaliar a estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas de titânio contendo o elemento nióbio. Esse objetivo foi alcançado através da investigação da influência do teor de nióbio na formação da microestrutura sob diferentes taxas de resfriamento, bem como através do estabelecimento de relações entre a microestrutura e o módulo de elasticidade.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Em 1791, o reverendo, mineralogista e químico britânico William Gregor foi o primeiro a descobrir a existência do titânio. Quatro anos mais tarde, Martin Klaproth, um químico de Berlim, isolou o óxido desse metal. A história dos filhos de Urano e Gaia, os Titans da mitologia grega, foi a inspiração para que Klaproth nomeasse o novo elemento de titânio. Os Titans, odiados por seu pai, foram presos na crosta da terra de maneira semelhante ao minério que é de difícil extração. Foram necessários mais de 100 anos para que Mathew Albert Hunter isolasse o metal em 1910, com teor de 99% pela redução de cloreto de titânio com sódio em um recipiente de aço.

Em 1932, Wilhelm Justin Kroll ficou conhecido como pai do titânio ao produzir quantidades significativas desse elemento combinando TiCl₄ com cálcio. Após o início da Segunda Grande Guerra ele mudou-se para os Estados Unidos e no Departamento de Minas ele demonstrou que o titânio poderia ser extraído comercialmente pela redução do TiCl₄ com magnésio. Este método ainda hoje é utilizado e é conhecido como processo Kroll de refino do titânio.

Após a Segunda Guerra, as ligas de titânio foram consideradas materiais importantes no desenvolvimento da engenharia aeronáutica. Em 1948, a Companhia DuPont foi a primeira a produzir comercialmente o titânio. Hoje a indústria aeroespacial é ainda a principal consumidora do titânio e de suas ligas, mas esse metal é também utilizado em outras áreas, tais como na arquitetura, na indústria química, na medicina, na geração de energia e na produção de petróleo. As primeiras ligas, incluindo a clássica Ti-6Al-4V, foram desenvolvidas a partir dos anos 1940 nos Estados Unidos [Leyes, 2003].

2.1 – O metal titânio

O titânio é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, após o alumínio, o ferro e o magnésio. Ele é quase sempre encontrado em rochas ígneas e em sedimentos dela derivados. Algumas fontes minerais do titânio são a ilmenita (titanato ferroso, TiFeO₃), o rutilo (óxido de titânio) e o esfênio (também chamado titanita, silicato de titânio e cálcio).

O titânio é um metal de transição com uma camada de elétrons incompleta, o que permite a formação de solução sólida substitucional com elementos com diferença de raio atômico de até 20%. Alguns elementos que possuem raio atômico dentro da faixa de 0,85 a 1,15 do raio atômico de titânio formam solução sólida substitucional com elevada solubilidade na rede cristalina do mesmo. Elementos com raio atômico menor que 0,59 do raio atômico do titânio ocupam os interstícios da rede e possuem também considerável solubilidade nesse metal.

O elemento puro Ti e suas ligas reagem com diversos elementos intersticiais, como o oxigênio, o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio, bem abaixo de sua temperatura de fusão. Em reações com outros elementos, o titânio pode formar solução sólida ou compostos intermetálicos com ligações metálicas, covalentes e iônicas. A figura 2.1 mostra o diagrama de fases do sistema Ti-O, onde se constata a alta solubilidade desse elemento no titânio em baixas temperaturas.

O titânio puro possui alta resistência mecânica (em temperatura ambiente, tem limite de resistência à tração de aproximadamente 400 MPa) e excelente resistência à corrosão em baixas temperaturas, sendo praticamente imune ao ar, meios marinhos e uma variedade de ambientes

industriais [Callister, 2002]. A produção de titânio envolve níveis de complexidade elevados pela alta reatividade desse elemento com o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o carbono. Como a presença de pequenas quantidades desses elementos intersticiais provoca quedas acentuadas na ductilidade e na tenacidade do titânio, a fusão do titânio sob atmosfera normal ou em cadinhos constituídos de óxidos é inviável. Em geral, tal processamento é executado em atmosfera de argônio e em cadinhos de cobre submetidos à refrigeração por circulação de água.



Figura 2.1. Diagrama de fases do sistema Ti-O [ASM International, 1996].

2.2 – A metalurgia do titânio

O titânio pode cristalizar-se de acordo com dois tipos de estruturas cristalinas e cada modificação é estável em uma faixa particular de temperatura. A completa transformação de uma estrutura cristalina para outra é chamada transformação alotrópica e a respectiva temperatura é chamada temperatura transus.

Número atômico	22
Peso atômico	47,90 g/mol
Parâmetros de rede	
Ti-α	a = 2, 9504 ± 0,0004 (Å)
	$c = 4,6832 \pm 0,0004$ (Å)
Ti-β	a = 3,28 ± 0 ,003 (Å)
Coeficiente de expansão térmica, a, 20°C	8,36x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	14,99 W/mK
Calor específico	523 J/kgK
Resistência elétrica	564,9.10 ⁻⁹ Ωm
Módulo de elasticidade, α	115 GPa
Módulo de cisalhamento, α	44 GPa
Razão de Poisson, α	0,33
Densidade	$4,45 \text{ g/cm}^3$
Ponto de fusão	1.668 °C

Tabela 2.1: Propriedades e características do titânio [Leyes, 2003].

O titânio puro cristaliza-se em baixas temperaturas de acordo com a estrutura hexagonal compacta, denominada de fase α . Acima de 882,5°C, a estrutura cristalina estável é a cúbica de corpo centrado, chamada de fase β , como mostra a figura 2.2.

A existência dessas duas diferentes estruturas cristalinas e uma temperatura de transformação é de fundamental importância na metalurgia do titânio, uma vez que formam as bases para a compreensão e modificação da variedade de propriedades das ligas de titânio.



Figura 2.2. Estruturas cristalinas do titânio α e β respectivamente.

Em sistemas metálicos, a deformação elástica e plástica, bem como a difusão atômica estão intimamente relacionadas com a estrutura cristalina do material. No caso do titânio, a estrutura hexagonal compacta pode produzir anisotropia elástica. O módulo de Young dessa fase (fase α) varia de 145 GPa para um carregamento normal ao plano basal, para 100 GPa para o carregamento paralelo a este plano. De todos os arranjos atômicos possíveis existem três tipos mais comuns, que referem-se às estruturas HC, CCC e CFC. Geralmente, a facilidade de deformação plástica de materiais metálicos aumenta da estrutura hexagonal compacta (HC) para a cúbica de corpo centrado (CCC) e depois para a cúbica de face centrada (CFC).

Esse fenômeno explica o reduzido nível de deformação plástica do titânio tipo α em relação ao titânio tipo β . O número de sistemas de planos de escorregamento, que é equivalente à capacidade de movimentação de discordâncias na rede cristalina, é de apenas três para a estrutura hexagonal compacta e de doze para a estrutura cúbica de corpo centrado. O número de sistemas de planos de escorregamento é determinado pelo número de planos de escorregamento multiplicado pelas direções compactas nesses planos. Esses planos e direções com alta densidade atômica são energeticamente favoráveis à deformação plástica. Quanto mais denso o plano de escorregamento, mais fácil será a movimentação das discordâncias nele. Por essa razão, o plano de escorregamento da estrutura hexagonal compacta com densidade de átomos de 91% deveria ser superior ao plano de escorregamento da estrutura cúbica de corpo centrado com densidade de 83%. Entretanto, a energia necessária para a deformação plástica é também diretamente dependente do comprimento da distância entre os planos de escorregamento. Para a estrutura HC, a distância mínima do plano de escorregamento corresponde a $b_{min}=1$ a, enquanto para a estrutura CCC esta distância corresponde a $b_{min} = 0,87$ a, onde a é o parâmetro de rede correspondente a cada célula unitária. Isto favorece a estrutura CCC quanto à deformação plástica em relação à estrutura hexagonal. Para o titânio do tipo α, os parâmetros de rede são a = 0,295 nm e c = 0,468 nm, com a razão c/a = 1,587. O parâmetro de rede para o titânio do tipo β à temperatura de 900°C é a = 0,332 nm.

A adição de elementos intersticiais, como o carbono, o oxigênio ou o nitrogênio, na rede hexagonal ou a incorporação de átomos substitucionais de raio atômico menor do que o do titânio como o alumínio, causa um pequeno aumento na razão c/a do titânio do tipo α . De acordo com o critério von-Mises, pelo menos 5 sistemas independentes de planos de escorregamento são necessários para a deformação plástica homogênea de metais. De fato, o titânio α dificilmente sofre deformação plástica. A baixa ductilidade que é observada é resultado da deformação adicional dos sistemas de escorregamento secundários, assim como a possível maclação. Os três planos de escorregamento para o titânio do tipo α são representados na figura 2.3.

Em relação à difusividade, o alto nível de empacotamento da estrutura HC resulta em baixa movimentação atômica por difusão quando comparada à estrutura CCC.



Figura 2.3. Sistemas de escorregamento da estrutura hexagonal compacta.

2.3 - Classificação das ligas de titânio

As propriedades das ligas de titânio são essencialmente determinadas por dois fatores: a composição química e a microestrutura. A temperatura de transformação em ligas de titânio é função do teor de elementos de liga, bem como é fortemente influenciada pela presença de elementos intersticiais. Conforme citado anteriormente, a temperatura β -transus para o titânio puro corresponde a 882,5 °C. Dependendo da influência sobre a temperatura β -transus o elemento de liga pode ser classificado como neutro, α -estabilizador ou β -estabilizador. Elementos que reduzem tal temperatura são definidos como β -estabilizadores, caso elevem a mesma são chamados de α -estabilizadores e finalmente, caso não alterem essa temperatura são classificados como neutros. Em adição, elementos β -estabilizadores podem ser classificados como β -isomorfos ou β -eutetóides, de acordo com a natureza do diagrama formado, como mostra a figura 2.4.



Figura 2.4 - Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio. Linhas tracejadas em (b) e (c) mostram o início da transformação martensítica (M_i).

Em equilíbrio, a composição química das ligas de titânio é a principal variável na determinação das propriedades das ligas e das frações volumétricas das fases α e β . A fase α é menos dúctil que a estrutura cúbica de corpo centrado da fase β devido à capacidade limitada de deformação da estrutura cristalina hexagonal compacta, fase α . Por outro lado, a estrutura mais compacta da fase α resulta em difusividade atômica muito inferior ao da fase β .

Em termos de elementos de liga, os metais simples dos grupos III A e IV A (por exemplo Al e Ga) e os elementos intersticiais (B, C, O e N) são classificados como elementos α -estabilizadores. Metais como o Nb, V, Ta e Fe são classificados como elementos β -estabilizadores. Finalmente, os metais Zr e Sn são classificados como elementos neutros.

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial (M_i) e final (M_f), que são, geralmente, muito próximas ou quase coincidentes. Assim, de acordo com a figura 2.5, as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes, sempre relacionadas com a retenção de fases à temperatura ambiente, que são:

Ligas a

O grupo de ligas denominadas ligas α consiste em titânio de vários graus de pureza comercial e ligas α sob recozimento bem abaixo da temperatura β -transus contendo somente pequenas quantidades de fase β (2-5 % em volume) resultantes da adição de elementos β estabilizadores. [Lütjering, 1998]. A fase β é útil no controle do tamanho de grão da fase α recristalizada e também, para melhorar a tolerância dessa liga ao hidrogênio. Essas ligas contêm também quantidades bem definidas de elementos que apresentam solubilidade limitada tal como o Fe, o V e o Mo.

A tabela 2.2 descreve algumas ligas do tipo α , onde os graus de pureza apresentados foram definidos pela American Society for Testing and Materials (ASTM). Para quatro diferentes graus de pureza do titânio comercialmente puro encontram-se diferentes teores de oxigênio presente. Essas quantidades variam de 0,18% em peso para o titânio de grau 1 até 0,40% em peso para o de grau 4. As duas ligas Ti-0,2Pd e Ti-0,3Mo-0,8Ni oferecem resistência à corrosão mais alta do que o Ti-CP. Suas designações mais comuns são Ti-CP grau 7 e Ti-CP grau 12, respectivamente e seus limites de quantidade de Fe e O são idênticos à liga Ti-CP grau 2. O mais importante e extensamente estudado diagrama de fase do titânio é o do sistema Ti-Al (figura 2.5). Além das fases α e β existem algumas fases intermetálicas presentes como a α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂ e TiAl₃. Dessas, apenas os compostos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl são relevantes atualmente, uma vez que os compostos TiAl₂ e TiAl₃ são extremamente frágeis.



Figura 2.5. Diagrama de fases do equilíbrio da liga Ti-Al [ASM International, 1996].

A resistência à fluência e à oxidação aumenta com o aumento da quantidade de alumínio nessas ligas, enquanto simultaneamente a ductilidade, a capacidade de deformação e a resistência à corrosão se deterioram. Conseqüentemente, deve haver um cuidado especial no desenvolvimento de ligas com altos teores de alumínio.

Em geral, a literatura indica que esse teor não deve ultrapassar 9% em peso. A equação 2.1 representa o equivalente em alumínio, que deve ser menor que 9 % em peso para que não haja precipitação da fase intermetálica Ti₃Al, responsável pela fragilização da liga.

Al eq. = % peso Al +
$$1/3$$
 % peso Sn + $1/6$ % peso Zr + 10 % peso O < 9 % em peso 2.1

Designação	Composição (% peso)	T_{β} (°C)
Grau 1	Ti-CP (0,2Fe; 0,18O)	890
Grau 2	Ti-CP (0,3; 0,25O)	915
Grau 3	Ti-CP (0,3Fe; 0,35O)	920
Grau4	Ti-CP (0,5Fe; 0,40O)	950
Grau 7	Ti-0,2Pd	915
Grau 12	Ti-0,3Mo-0,8Ni	880
Ti-5-2,5	Ti-5Al-2,5Sn	1040
Ti-3-2,5	Ti-3Al-2,5V	935

Tabela 2.2. Ligas de titânio do tipo α comercialmente utilizadas.

Em alguns casos, esse teor máximo de Al pode ser ultrapassado, principalmente quando se deseja obter algumas propriedades típicas dos compostos intermetálicos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl. A presença de elementos estabilizadores da fase α como soluto na matriz de titânio eleva as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_i/M_f à temperatura ambiente, sendo então, termodinamicamente instável, transformando-se em α , como mostra a figura 2.6.



Figura 2.6. Diagrama de fases parcial de ligas de titânio com elementos β -estabilizadores [Flower, 1990].

Ligas near-α

As ligas de titânio do tipo near- α são ligas α que possuem pequenos teores elementos β estabilizadores. A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente, permitindo dessa maneira que transformação martensítica da fase β ocorra dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$.

Esta classe de ligas é ideal para aplicações em altas temperaturas devido à combinação do excelente comportamento à fluência, próprio de ligas α , com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$. A liga Ti-8Al-1Mo-1V foi a primeira liga desenvolvida para o uso em altas temperaturas. Outro exemplo é a liga Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, desenvolvida pela Titanium Metals Corporation (Timet). Na década de 70, adições da ordem de 0,1% em peso de Si melhoraram substancialmente o comportamento à fluência dessa última liga. As pesquisas indicaram que o Si poderia precipitar-se em altas temperaturas junto às discordâncias, impedindo o deslocamento cruzado das mesmas e consequentemente, dificultando a deformação plástica. Desde então, todas as novas ligas de titânio para altas temperaturas possuem teores próximos a 0,5 % em peso de Si.

Ligas α+β

As ligas $\alpha+\beta$ contêm um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores [Collings, 1984]. Estas ligas são formuladas de tal forma que a fase α (hexagonal compacta) e a fase β (cúbica de corpo centrado) co-existam à temperatura ambiente com quantidades de fase β entre 10 e 50% em volume [Donachie, 1982].

Dentre todas as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada atualmente. Essa liga foi desenvolvida na década de 50 pelo Instituto de Tecnologia de Illinois, EUA. Devido à combinação de ótimas propriedades mecânicas essa liga foi largamente testada e estudada, inicialmente para uso na indústria aeroespacial. Outras ligas do tipo α + β foram desenvolvidas

para terem alta resistência, como por exemplo a liga Ti-6Al-6V-2Sn e a Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si. Outras ligas como a Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si e a Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr foram desenvolvidas para aplicações em máquinas térmicas que operam em temperaturas acima dos 400°C.

Ligas *β*-metaestável

Quando o teor de elementos β -estabilizadores é suficientemente elevado, a fase β não se transforma em martensita sob resfriamento rápido, o que resulta em uma liga constituída essencialmente pela fase β . Em condições de equilíbrio, as ligas β -mestaestáveis podem apresentar fração volumétrica de fase α superior a 50%.

A figura 2.7 mostra um diagrama de fases em três dimensões, indicando a formação das fases α e β em função do teor de Al e V, elementos α e β -estabilizadores, respectivamente.



Figura 2.7. Diagrama de fases para ligas de Ti-Al-V.

Conforme citado anteriormente, os elementos β -estabilizadores são divididos em β isomorfos e β -eutetóides, dependendo do diagrama de fase. Os elementos β -isomorfos mais freqüentemente utilizados em ligas de titânio são V, Mo, Nb, Ta. Concentrações suficientes desses elementos tornam possível a estabilização da fase β em temperatura ambiente. De acordo com o diagrama de fase em equilíbrio do sistema Ti-V (figura 2.8), 35% em peso desse elemento de liga permite estabilizar completamente a fase β à temperatura ambiente, desde que um resfriamento rápido a partir do campo β seja imposto [Lee, 2002].



Figura 2.8. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-V [ASM International, 1996].

Ligas β

As ligas de titânio do tipo β correspondem à classe de ligas mais versáteis em relação ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Estas ligas incluem a β , β -metaestável
e a $\alpha+\beta$ rica em fase β e são utilizadas na indústria aeroespacial, materiais esportivos, indústria automotiva e aplicações ortodônticas e ortopédicas [Weiss, 1998]; [Lütjering, 1998]. A tabela 2.3 mostra algumas das vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β em relação às ligas $\alpha+\beta$ [Leyens, 2003].

Tabela 2.3. Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β quando comparadas às ligas $\alpha+\beta$.

Vantagens	Desvantagens		
- alta razão resistência/densidade	- alta densidade		
- baixo modulo de elasticidade	- absorção de impurezas intersticiais		
- alta resistência, alta tenacidade	- propriedades ruins em altas temperaturas		
- boa temperabilidade	- alto custo de produção		
- baixa temperatura de forjamento	- problemas de segregação		
- baixo custo de processamento	- alto retorno elástico		
mecânico (algumas ligas)			
- conformável a frio (algumas ligas)	- instabilidades microestruturais		
- tratável termicamente com facilidade	- baixa resistência à corrosão (algumas ligas)		
- excelente resistência à corrosão			
(algumas ligas)			
- excelente resistência à combustão			
(algumas ligas)			

O principal motivo do sucesso nas aplicações citadas acima deste tipo de liga é o desenvolvimento apropriado das condições de processamento.

Otimizações sistemáticas entre o processamento termo-mecânico, a microestrutura e as propriedades resultantes aumentam significativamente a janela de processamento dessas ligas.

Fora do equilíbrio, isto é, para altas taxas de resfriamento, a microestrutura final depende da composição química da liga e do processamento termomecânico. A figura 2.6 também sintetiza a influência do teor de β -estabilizadores e da taxa de resfriamento na formação de fases metaestáveis nas ligas de titânio. Para as ligas β , as fases metaestáveis possíveis são: a matriz β , a fase α e suas variantes e a fase ω atérmica ou isotérmica.

2.4 - Transformações de fase em ligas de titânio

Como ocorre com os acos, a alotropia do Ti permite que, sob tratamento térmico, algumas ligas desse elemento exibam grande variedade de microestruturas, constituídas por fases estáveis ou metaestáveis [Moffat, 1988]. Para quantidades limitadas de elementos β -estabilizadores, as ligas de titânio exibem apenas duas fases sólidas estáveis, as fases $\alpha \in \beta$. Porém, caso o equilíbrio termodinâmico não seja alcançado, podem ser formados dois tipos de fases metaestáveis: as fases martensíticas e as fases ω . Sob resfriamento a partir do campo β a tendência natural é que as ligas de titânio formem a fase α , estável em baixas temperaturas. A forma com que essa transformação se dá já foi objeto de diversos estudos [Moffat, 1988], [Ankem, 1999], [Tang, 2000]. Nesse caso, os planos mais densamente compactos da estrutura CCC {110} se transformam nos planos basais {0001} da fase α hexagonal. A distância entre os planos basais da fase α é ligeiramente superior à distância correspondente entre os planos {110} da fase β . Portanto, a transformação β/α causa uma leve distorção estrutural, como mostra a figura 2.9. Tal evento leva a uma pequena contração do eixo c em relação ao eixo a da estrutura hexagonal e reduz a razão c/a para abaixo do valor ideal para a estrutura hexagonal. Uma pequena redução de volume é observada macroscopicamente durante o resfriamento a partir da temperatura de transformação β/α . A transformação correspondente para os planos de escorregamento do titânio a em relação aos planos basais do titânio β e as respectivas orientações das direções de escorregamento é dada pelas relações de orientação, também conhecidas como relações de Burgers:

 $\{0001\}_{\alpha}//\{110\}_{\beta}$ $\langle 1120 \rangle_{\alpha}//\langle 111 \rangle_{\beta}$

Os seis planos e as duas direções de escorregamento da célula unitária do titânio α dão um máximo de 12 variações de orientação para o titânio β .



Figura 2.9. Relação entre os vetores de Burgers para a transformação β/α .

Esta variedade de orientações se reflete nas microestruturas do material, como ilustra a figura 2.10.

Dentro de grãos primários de β , que podem chegar a alguns milímetros de tamanho, a fase α lamelar pode ser nucleada e crescida de acordo com as 12 orientações mencionadas, havendo a acomodação de orientação comum entre essas lamelas de fase α .

Esse número de possibilidades de orientações, 12, resulta em repetições múltiplas das orientações das lamelas de α . Conseqüentemente, tal fenômeno resulta em uma microestrutura muito particular, conhecida como cesta trançada ou Widmannstätten.

A figura 2.11 mostra um exemplo desse tipo de microestrutura obtida com a liga Ti-6Al-7Nb sob resfriamento lento.

Como mencionado, o alto empacotamento de átomos na estrutura hexagonal limita consideravelmente a difusão atômica. Conseqüentemente, abaixo da temperatura β -transus, transformações de fase dependentes de tempo e temperatura são pouco intensas.



Figura 2.10. Diagrama esquemático ilustrando a formação de estruturas de Widmannstätten na liga Ti-6Al-4V [Reed Hill, 1994].



Figura 2.11. Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-7Nb (cesta trançada) [Oliveira, 1995].

Dessa forma, resfriamentos rápidos permitem precipitar estruturas lamelares finas, enquanto que sob resfriamentos lentos, estruturas lamelares grosseiras são formadas. Como visto a partir da figura 2.10, o crescimento das lamelas da fase α é paralelo aos planos {110} da fase β . Porém, se taxas de resfriamento suficientemente elevadas são aplicadas, lamelas individuais não somente nucleam-se nos contornos de grão como também crescem a partir das outras lamelas de fase α , o que inibe a formação pura e simples da estrutura de Widmannstätten.

Por outro lado, caso a fase β seja resfriada rapidamente até temperaturas suficientemente baixas, ela sofre processo de transformação de fases sem difusão, o que resulta nas estruturas martensíticas.

Em ligas de titânio, a transformação martensítica não resulta em fragilização. Entretanto, ela pode aumentar levemente a resistência mecânica em relação à fase α . Essas fases são obtidas a partir do resfriamento brusco a partir do campo β até temperaturas inferiores à temperatura de início da formação da martensita.

As fases martensíticas em ligas de titânio caracterizam-se pela formação de estruturas de agulhas muito finas o que é resultado do processo de nucleação livre de difusão atômica.

De acordo com Tang et al. [Tang, 2000], ligas contendo elementos betagênicos como o Mo, Nb, Ta e V podem formar dois tipos de estrutura martensítica. Para baixos teores de elemento de liga, martensita tipo α ' será formada.

Essa fase martensítica tem estrutura hexagonal, com parâmetros de rede semelhantes aos da fase α do titânio. Por outro lado, à medida que o teor é elevado, a martensita hexagonal será substituída por martensita de estrutura ortorrômbica, denominada de α '' [Ho, 1999], [Dobromyslov, 2001].

De acordo com Molffat e Larbalestier [Molffat, 1988], a estrutura α '' pode ser vista como uma transição da estrutura hexagonal compacta da martensita α ' para a estrutura cúbica de corpo centrado da fase β . A martensita hexagonal α ' não causa endurecimento da liga e sua formação pode provocar o aumento da quantidade de fase β retida à medida que a concentração de soluto aumenta e a temperatura de início da transformação martensítica diminui.

A variedade de microestruturas possíveis em ligas de Ti é exemplificada pela figura 2.12. Conforme mostra o diagrama parcial dessa figura, a liga considerada refere-se à clássica liga Ti-6Al-4V, que ao ser resfriada lentamente mostra estrutura do tipo $\alpha+\beta$. Inicialmente, essa liga é resfriada a partir da temperatura de 1.050°C.

Nessa temperatura, a única fase estável é a fase β . Sob resfriamento lento até a temperatura ambiente, a microestrutura final é formada preponderantemente pela fase α na forma de grãos lamelares e pela fase β em pequena quantidade, localizada nos contornos de grão da fase α (figura 2.12.a). Sob resfriamento lento a partir das temperaturas de 800 °C e 650 °C, observa-se novamente grãos da α e precipitação da fase β nos contornos de grão.

Entretanto, em ambos os casos, têm-se uma estrutura grosseira da fase α (figura 2.12.c e 2.12.e). Ao se resfriar tal liga em água a partir de 1.050 °C, os grão da fase β transformam-se em martensita (figura 2.12.b).

O resfriamento rápido a partir de 800°C produz a fase α envolvida por martensita (figura 2.12.d) e finalmente, a partir de 650°C, é possível obter a fase α e fase β (figura 2.12.f), pois abaixo de Mi, essa última fase permanece estável, sem se transformar em martensita.

Ao se promover o rápido resfriamento de ligas de titânio ricas em elementos β estabilizadores, a fase β , além de resultar em estruturas martensíticas, pode também se transformar parcialmente na fase ω , que exibe estrutura cristalina hexagonal ou trigonal, dependendo do teor de elementos de liga [Moffat, 1988]. Ao ser resfriada, a fase β perde sua estabilidade, o que leva à vibração de seus átomos, posicionados inicialmente de acordo com o arranjo cúbico de corpo centrado [Reed-Hill, 1994]. Essa vibração produz a transformação parcial da fase CCC em outra com simetria hexagonal, o que ocorre principalmente sem difusão de espécies.

23



Figura 2.12. Variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V resfriadas sob diferentes condições [Leyens, 2003].

De acordo com De Fontaine [De Fontaine, 1971], em alguns metais, principalmente os de transição, a estrutura CCC quando instável, pode apresentar tendência a se transformar em estrutura HC. Fazendo-se uma analogia com tal transformação é possível explicar a transformação β/ω .

A transformação β/ω pode ser vista como uma etapa a ser percorrida na decomposição da fase β , principalmente quando ela se transforma na fase α , pois sabe-se que a nucleação da fase α é alterada pela presença de precipitados da fase ω [Ohmori, 2001].

A ocorrência da fase ω está associada a duas situações distintas, que estão ligadas à variação de temperatura imposta à amostra [Tang, 2000]. Caso essa fase seja resultado de resfriamento brusco, ela é definida como fase ω atérmica. As relações de orientação entre as fases $\beta e \omega$ são;

$$\begin{split} & [1\bar{1}0]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\omega} \\ & (\bar{1}11)_{\beta} \parallel (0001_{\omega} \\ & (1\bar{1}2)_{\beta} \parallel (1\bar{1}00)_{\omega} \end{split}$$

Essa precipitação apenas ocorre em uma faixa muito limitada de teores de elementos betagênicos.

Por outro lado, se a fase β é resfriada rapidamente até temperaturas acima da transformação martensítica e mantida nessa condição (temperaturas entre 350 e 450°C) por um período de tempo suficiente, a fase ω pode precipitar-se de forma isotérmica. Em geral, a fase ω provoca a fragilização das ligas de titânio.

A figura 2.13 mostra um diagrama de fases qualitativo envolvendo temperatura e tempo para uma composição definida e as possíveis fases a serem formadas em diferentes condições de resfriamento.



Figura 2.13. Diagrama de fases qualitativo envolvendo temperatura e tempo para ligas de titânio contendo quantidade definida de elementos betagênicos (baseado em [Tang, 2000]).

2.5 – Ligas Ti-Nb

O Nb é um elemento de liga do tipo β-estabilizador muito eficiente. A figura 2.14 apresenta o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-Nb. Nesse diagrama, as fases sólidas no equilíbrio do sistema Ti-Nb são:

- (1) CCC (β-Ti, Nb) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C;
- (2) HC (α -Ti) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb.

O diagrama de fases no equilíbrio não apresenta reações invariantes, transformações congruentes ou pontos críticos. Ligas de Ti contendo até 15% Nb em peso e submetidas a resfriamento brusco permitem obter estrutura essencialmente martensitica do tipo α ' (hexagonal) acicular. Ao se elevar tal teor, junto à faixa de valores entre 17,5% a 25% Nb, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α '' ortorrômbica.



Figura 2.14. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM International, 1996].

Quando tal teor atinge valores próximos a 27,5% Nb, a microestrutura de amostras dessa liga resfriadas rapidamente é constituída pela fase β metaestável.

Teores superiores a 30%Nb permitem obter microestruturas formadas pela fase β estável. Em adição à fase β , o resfriamento rápido de ligas de Ti contendo Nb pode formar pequenas quantidades de fase ω quando o teor de Nb encontra-se entre 13% a 18%. Esta fase é também encontrada em ligas com teores de Nb variando de 9% a 30% depois de envelhecidas a 450°C. Quando estas ligas sofrem envelhecimento em tal temperatura, a matriz β dissolve Nb até o limite de solubilidade e o equilíbrio metaestável entre as fases β e ω é alcançado. As duas fases são identificadas através de técnicas que diferenciam os dados de parâmetros de rede das duas fases. Em ligas com 36% de Nb ou mais a precipitação da fase ω é lenta [Hon, 2003]. Segundo Moffat [Moffat, 1988], existe competição na precipitação das fases $\alpha \in \omega$ a partir da matriz β metaestável de ligas com teores de Nb de 20% a 30% quando envelhecidas isotermicamente. Nessas ligas ricas em Nb, o que irá determinar qual fase será precipitada inicialmente são as condições de resfriamento anteriores ao envelhecimento. Esse resfriamento seguido de envelhecimento prioriza a precipitação de fase ω . Essa fase é metaestável em relação à fase estável α , que nuclea-se independentemente da precipitação da fase ω e cresce às custas dos precipitados de ω .

Estudos realizados por Ahmed [Ahmed, 1996] confirmam os resultados citados. Em tal pesquisa, encontrou-se a fase martensítica α " em ligas contendo de 16% a 23,4% de Nb. Além disso, a temperatura de início da transformação martensítica aumenta com o aumento do teor de elementos intersticiais na liga. Acima de 23, 4% de Nb obtém-se a retenção de fase β à temperatura ambiente com precipitados de fase ω , o que depende da concentração de Nb e de elementos intersticiais como O, C e N. Os estudos concluem que altas taxas de resfriamento favorecem a formação de α " e resfriamentos mais lentos a formação de ω .

Em relação às propriedades mecânicas das ligas do sistema Ti-Nb, Hon [Hon, 2003] cita em seu estudo realizado a partir de ligas com teores de Nb variando de 14% a 40% de Nb, que o módulo de elasticidade decresce para as ligas de 14% a 26% de Nb e então aumenta para um máximo na liga com 34% de Nb, voltando a diminuir com o aumento de Nb acima desse valor. A queda no valor do módulo de elasticidade para as ligas com 14% a 26% de Nb está associada com um gradual decréscimo na proporção da fase α na microestrutura, enquanto a precipitação da fase ω favorece o aumento do módulo elástico para as ligas com teores intermediários de Nb (de 30% a 34%). Ao se aumentar o teor de Nb de 14 a 26%, nota-se que a resistência mecânica aumenta muito pouco. Porém, de 26 a 34%, essa resistência aumenta significativamente e acima desse valor, nota-se um decréscimo drástico da resistência. Nesse mesmo trabalho, os autores encontraram um módulo de elasticidade de 57 GPa, razoável ductilidade (~ 13% de elongação) e resistência mecânica de 600 MPa para a liga com 40% de Nb.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O presente trabalho foi elaborado tendo como objetivo principal o desenvolvimento de novas ligas de titânio do tipo β para uso em próteses ortopédicas. Para tanto, foram utilizadas diferentes técnicas de preparação, processamento e caracterização das amostras, que podem ser sintetizadas da seguinte forma:

- a. Preparação das matérias-primas para a fusão das ligas;
- b. Obtenção das ligas através de fusão em forno a arco voltáico;
- c. Tratamento termo-mecânico;
- d. Têmpera com taxa de resfriamento variável;
- e. Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X;
- f. Análise por difração de raios-X;
- g. Análise microestrutural;
- h. Medida de módulo de elasticidade através de ensaios de ultra-som;
- i. Medida de dureza Vickers.

3.1 - Preparação das matérias-primas

O trabalho experimental foi iniciado pelo corte das matérias-primas em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho do forno de fusão a arco. Foram utilizados os elementos Ti e Nb. O grau de pureza e a procedência destes metais são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,84	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,99	FAENQUIL – Lorena

O corte das matérias-primas foi realizado em guilhotina manual.

Após o corte dos materiais, os mesmos passaram por um processo de decapagem. Tal processo teve por finalidade a limpeza e eliminação das impurezas e da camada de óxido presente na superfície do metal, que poderiam alterar a qualidade do produto fundido. Este processo consistiu na imersão de metal puro em solução por alguns segundos, até a superfície do metal ficar livre de impurezas. A tabela 3.2 mostra as soluções de decapagem química empregadas.

Tabela 3.2 – Soluções de decapagem.

Elemento	Solução de decapagem
Titânio	água destilada, ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO ₃)
	Proporção 1:1:1
Nióbio	água destilada, ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), ácido nítrico (HNO ₃) e ácido
	fluorídrico (HF)
	Proporção 1:2:2:2

Após a decapagem, os materiais eram enxaguados em água corrente, em acetona e secos com o auxílio de um secador manual de ar quente. Nestas condições, os materiais apresentavamse prontos para a fusão.

3.2 – Obtenção das ligas

Com os metais já limpos e secos, procedeu-se a pesagem de cada um dos elementos, visando atingir, o mais próximo possível, as composições desejadas das ligas. Para tanto, as pesagens foram realizadas em balança analítica. Tentou-se assim, garantir ao máximo o controle das composições. Inicialmente, foram obtidas amostras de 70 gramas, que foram utilizadas para confecção dos corpos de prova cilíndricos que foram utilizados no tratamento térmico para obtenção das distintas taxas de resfriamento através de têmpera em água. As composições químicas analisadas através da técnica de fluorescência de raios-X são apresentadas na tabela 3.3.

Liga (valor nominal)	Composição (% em peso)		
	% Ti	% Nb	
Ti-5Nb	94,9	5,1	
Ti-10Nb	89,3	10,7	
Ti-15Nb	84,5	15,5	
Ti-20Nb	79,7	20,3	
Ti-25Nb	75,1	24,9	
Ti-30Nb	69,8	30,2	

Tabela 3.3 – Composição química das ligas estudadas.

Após a pesagem dos elementos, esses foram inseridos em um cadinho de cobre, onde a liga foi fundida. O forno de fusão a arco voltáico é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla para permitir a refrigeração do forno. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte. A câmara possui duas janelas que auxiliam a visualização da fusão e permitem a colocação do material na cavidade do cadinho. Essas janelas são vedadas convenientemente, para que o vácuo seja feito. A abertura do arco é realizada por uma fonte de rádio freqüência, de forma automática, sem contato do eletrodo com o cadinho. O plasma produzido pela abertura do arco é deslocado sobre o material a ser fundido através de um sistema de fole, que além de ser flexível tem uma rosca de passo elevado, o que permite a completa e homogênea fusão do material. O procedimento de fusão em atmosfera inerte de argônio envolveu a fusão das amostras por seis vezes, após a fusão inicial, o que possibilitou a obtenção das ligas a partir de seus elementos constituintes de grau de pureza comercial, com boa homogeneidade do material e sem a presença aparente de óxidos, fatos confirmados posteriormente pelas análises metalográficas e de fluorescência de raios-X.

A figura 3.1 mostra detalhes do forno a arco utilizado.



Figura 3.1. Forno de fusão a arco: (a) vista frontal; (b) vista interior.

O procedimento para a utilização do forno iniciou-se com a limpeza do cadinho com acetona, para evitar que impurezas de fusões anteriores contaminassem a liga. A acomodação dos materiais na cavidade do cadinho foi feita alternando-se placas de titânio com as de nióbio. Este procedimento foi adotado para que a composição da liga ficasse homogênea.

Uma vez que os elementos estavam acomodados no interior do cadinho iniciou-se a troca da atmosfera interna da câmara de fusão pela bomba de vácuo, que diminuía a pressão interna a aproximadamente 5.10⁻² Pa. Em seguida, a válvula entre a bomba e a câmara era fechada para que o argônio (5.0 analítico, White Martins) fosse admitido. A admissão do argônio era interrompida quando a pressão interna atingia 1 atm. Este procedimento foi repetido três vezes, o que garantia, por ocasião da fusão, que a atmosfera no interior do forno fosse inerte.

O sistema de refrigeração do cadinho e da câmara cilíndrica de aço inox era então acionado e a fonte elétrica ligada. O arco voltáico formava-se ao se acionar a fonte de rádio freqüência. Em seguida, o arco era direcionado ao material que desejava-se fundir, mantendo-o neste até que o material fosse fundido completamente. Controlando o arco voltáico e inclinando a câmara, que é apoiada sobre rolamentos, a amostra se movimentava de um lado ao outro do cadinho, tentandose assim, atingir alto nível de homogeneidade. Ao término desta fusão, o plasma produzido pela abertura do arco voltáico era desfeito e o lingote solidificava-se no cadinho devido a sua refrigeração. Em seguida, aguardava-se por alguns instantes pelo resfriamento do lingote, viravase o mesmo, de modo que a parte em contato com o cadinho ficasse para cima e repetia-se o procedimento de fusão. Desta forma, cada amostra era fundida por seis vezes.

3.3 – Conformação à quente

As amostras obtidas via fusão em forno a arco foram deformadas quente através de forjamento rotativo. O objetivo dessa conformação foi o de modificar a estrutura do estado bruto de fusão, tornando-a refinada, além de fornecer amostras com dimensões que permitissem a obtenção de corpos de prova. Esses corpos de prova foram submetidos a estudos de têmpera com taxas de resfriamento variável. O procedimento do forjamento a quente pode ser resumido em aquecimento até a temperatura de trabalho em um forno resistivo, nesse caso, entre 780 a 860°C, seguido pela redução das dimensões iniciais e posterior resfriamento ao ar. O tempo para a estabilização da amostra na temperatura de trabalho, foi de 20 minutos, sendo que entre duas etapas de deformação, a amostra era reaquecida por aproximadamente 5 minutos. Ao final do processo, foi possível obter cilindros com aproximadamente 12,0 mm de diâmetro e 130,0 mm de

comprimento. A figura 3.2. exibe detalhes de um corpo de prova do experimento de têmpera com taxa de resfriamento variável.



Figura 3.2. Detalhes do corpo de prova utilizado no experimento de têmpera com taxa de resfriamento.

3.4 – Têmpera com taxa de resfriamento variável após tratamento térmico.

As microestruturas das ligas de titânio são sensíveis às taxas de resfriamento impostas. Altas taxas levam à obtenção de estruturas martensíticas, baixas taxas de resfriamento produzem fases de equilíbrio ($\alpha \in \beta$).

Com o intuito investigar essas transformações de fases em função das taxas de resfriamento impostas, foi planejado e construído um sistema similar ao Ensaio Jominy (realizado em ligas Fe-C) onde a amostra é aquecida a uma temperatura próxima a 1.000° C (dentro do campo de fase β), mantida nesse patamar por um período de tempo e em seguida, resfriada a partir de uma de suas extremidades (figura 3.3).

Para essa finalidade, os lingotes foram usinados, obtendo-se peças com diâmetro de 10,5 mm e comprimento de 100,0 mm, a partir de amostras forjadas.

Tais peças são, então, perfuradas lateralmente em seis diferentes pontos. As taxas de resfriamento foram determinadas com a inserção de termopares em tais orifícios, que foram

convenientemente conectados a um sistema de aquisição de dados computadorizado. Para o levantamento das curvas de resfriamento, o lingote foi aquecido através de indução eletromagnética até alcançar temperaturas dentro do campo β e mantido nessa condição por 30 minutos.



Figura 3.3. Diagrama esquemático do sistema de imposição de têmpera com diferentes taxas de resfriamento.

Em seguida, o aquecimento por indução foi desligado e imediatamente acionado um sistema de refrigeração, que consiste em um recipiente de cobre por onde circula água livremente. A circulação de água foi mantida até que todos os outros termopares atingissem temperaturas próximas a ambiente. A figura 3.4. exibe detalhes de um experimento de têmpera com taxa de resfriamento variável.

3.5 - Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X

Após o processo de têmpera descrito anteriormente, as amostras foram cortadas seguindo as posições dos seis termopares por uma cortadora Isomet 2000 de alta velocidade, com disco diamantado e refrigerado a água.



Figura 3.4. Detalhes do experimento de têmpera com taxa de resfriamento variável: (a) Detalhes do conjunto, (b) detalhes do arranjo de termopares e (c) curvas de temperatura obtidas pelo sistema de aquisição de dados.

Em seguida, cada uma das seis regiões de cada amostra foi submetida à análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X. Tais análises foram realizadas em um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo RIX 3100.

A espectrometria de fluorescência de raios-X é um método instrumental não-destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos.



Figura 3.5 – Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios X.

3.6 - Análise por difração de raios X

A análise por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX2200, no qual foram empregados tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e faixa de observação compreendida entre $30^{\circ} \le 2\theta \le 90^{\circ}$. Foi utilizado alvo de Cu - K α que fornece raios-X com comprimento de onda, $\lambda = 1,5406$ Å com filtro de Ni.

Nesta técnica de análise, ondas eletromagnéticas ao incidirem em cristais, são difratadas de acordo com leis físicas e os ângulos de difração permitem descrever a estrutura dos cristais com alto grau de precisão. A partir da difração de raios-X, pode-se determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão. [Van Vlack, 1984]

Quando os raios-X incidem em um material cristalino, estes são difratados pelos planos atômicos. O ângulo de difração " θ " depende do comprimento de onda " λ " dos raios-X e da distância "d" entre os planos, de acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$
 (Lei de Bragg) (3.1)

onde n é a ordem de difração. Como na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, deve-se adotar n = 1 [Van Vlack, 1984]. De posse dos ângulos de Bragg correspondentes e suas intensidades relativas, tem-se condições de determinar a estrutura cristalina e até mesmo identificar o material, consultando-se os arquivos cristalográficos do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) existentes na literatura.

Todas as seis regiões de cada uma das sete amostras obtidas após a têmpera com taxa de resfriamento variável foram submetidas à difração de raios-X. A finalidade desta análise foi detectar o eventual aparecimento ou a transformação de fases conforme a variação da taxa de resfriamento. As amostras utilizadas para a difração de raios-X foram as mesmas preparadas para microscopia ótica e eletrônica.

3.7 - Análise microestrutural

A análise metalográfica envolveu a preparação adequada das amostras de acordo com a norma ASTM E3-01. Para o exame metalográfico foram empregadas amostras já cortadas que foram submetidas à análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X. Cada região das amostras cortadas foi embutida em baquelite. O lixamento destas foi realizado utilizando-se lixas grana 220, 320, 400, 600 e 1200, nesta ordem. Para iniciar o polimento, foi necessário, primeiramente, limpar as amostras para não contaminar o pano de polimento. Desta forma, a superfície da amostra foi lavada com um algodão embebido em detergente, sendo enxaguada em seguida. As amostras foram em seguida submetidas a banho de acetona em equipamento de ultrasom Bransonic 220 durante alguns segundos, para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento. Após o procedimento inicial, continuou-se o polimento mecânico com o uso de pasta

de diamante de 6,0 µm, em pano de nylon Strüers DP-DUR lubrificado com álcool etílico absoluto e na seqüência, polimento final com pasta de diamante de 1,0 µm em pano de nylon Strüers DP-NAP lubrificado com álcool etílico absoluto, até a total eliminação de riscos. Para a revelação da microestrutura foi empregada a solução de ataque químico de Kroll: 65 ml de água destilada, 5 ml HF (48%) e 30 ml de HNO₃.

Após o ataque químico das amostras, as mesmas foram analisadas microscopicamente. Inicialmente, as microestruturas foram analisadas através de microscopia ótica, empregando-se microscópio ótico de luz refletida modelo Olympus BX60M mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6 – Microscópio óptico Olympus BX60M.

A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A. Detalhes deste microscópio são mostrados na figura 3.7. As imagens das microestruturas foram obtidas por elétrons secundários. A preparação das

amostras para a análise por microscopia eletrônica envolveu o procedimento semelhante ao da análise por microscopia óptica.

3.8 - Medida do módulo de elasticidade

Ensaios de ultra-som são usualmente empregados na detecção de falhas em materiais. Emissões de alta freqüência (maior de 20 kHz, limite audível humano) são empregadas no exame de trincas, vazios, porosidades e penetração de solda em produtos acabados. No entanto, ensaios de ultra-som podem também ser aplicados na determinação de constantes elásticas de materiais, em particular o módulo de elasticidade.



Figura 3.7 – Detalhes do microscópio eletrônico de varredura.

O princípio dessa técnica resume-se em determinar a velocidade de propagação do som em meios sólidos. Isso é implementado através de técnica do tipo pulso-eco, que consiste em emitir e receber o ultra-som, calculando de maneira simples e rápida a velocidade do som no meio.

Considere um corpo que experimenta uma perturbação em sua superfície. A propagação dessa perturbação no corpo pode ser descrita pela clássica equação de onda:

$$\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = V^2 \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial z^2} \right)$$
(3.2)

onde $\vec{u}(x, y, z, t)$ é o vetor deslocamento que descreve a mudança de posição de um ponto do corpo localizado em (x, y, z) no tempo t e V é a velocidade do som. Em um fluído como o ar, o som viaja a uma mesma pressão. Em meios sólidos, que possuem tensão normal e transversal, dois tipos de ondas sonoras, longitudinal e transversal, propagam-se como mostra esquematicamente a figura 3.8. Para ondas longitudinais, o movimento das partículas é paralelo ao sentido de propagação; para ondas transversais, o movimento das partículas é perpendicular ao sentido de propagação da onda.

O comprimento da onda sonora $\lambda = V/f$ está indicado na mesma ilustração. A partir da equação 3.2, é possível mostrar que as velocidades das ondas sonoras longitudinal e transversal são dadas por:

$$V_{L} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$$
(3.3)

$$V_{\mathsf{T}} = \sqrt{\frac{\mathsf{E}}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{\mathsf{G}}{\rho}}$$
(3.4)

onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal, G é o módulo de elasticidade transversal e v é a razão de Poisson. Resolvendo essas equações para E e v é possível obter:

$$v = \frac{1 - 2\left(\frac{V_{T}}{V_{L}}\right)^{2}}{2 - 2\left(\frac{V_{T}}{V_{L}}\right)^{2}}$$
(3.5)

$$E = 2\rho V_{T}^{2} (1+\nu)$$
 (3.6)

Então, medindo ρ , VL e VT é possível determinar E e v.

Os experimentos para se medir o módulo de elasticidade de um material envolveram a utilização das equações 3.5 e 3.6 e a determinação das velocidades de propagação longitudinais e transversais, o que foi feito a partir do uso de um gerador de ultra-som, transdutores longitudinal e transversal e osciloscópio para a determinação dos tempos de propagação.



Figura 3.8. Tipos de ondas em um meio sólido: (a) longitudinal, (b) transversal.

Nesse caso, um pulso de alta voltagem elétrica (menos de 20 ns de duração e entre 100-200 V de amplitude) excita um cristal piezo-elétrico acoplado à superfície da amostra, onde é gerado um pulso de ultra-som, como indica a figura 3.9. O pulso de ultra-som propaga-se através da amostra, sendo refletido ao atingir a face oposta da mesma.



Figura 3.9. Diagrama esquemático do arranjo para a determinação do módulo de elasticidade em ligas de titânio via ultra-som.

Ao atingir o transdutor, este "escuta" o eco refletido. O tempo entre dois ecos é o tempo necessário para que o pulso viaje através da amostra e volte para o transdutor. A atenuação é exponencial com o tempo.

A velocidade do som em um sólido pode ser determinada através do intervalo de tempo que o pulso consome do momento que é transmitido até a detecção do seu eco, Δt , e da medida da espessura da amostra, d, pela equação:

$$c = \frac{2d}{\Delta t}$$
(3.7)

Os valores da velocidade do som em sólidos variam em média entre 1,0 e 8,0 km/s. Uma onda sonora é sujeita à atenuação, o que implica na dissipação da sua quantidade de energia inicial através do meio por onde trafega. A taxa de dissipação aumenta com a freqüência da onda

sonora e diminui com a densidade do meio. Isto significa que ondas de som de alta freqüência (ultra-som) têm atenuação razoável em sólidos densos como metais.

Assim, ao se escolher uma determinada freqüência de trabalho é importante estabelecer um balanço entre a atenuação e a definição. Freqüências mais elevadas possuem proporcionalmente maior definição, porém sofrem maiores atenuações.

Por outro lado, utilizar ondas sonoras de baixa freqüência em materiais mais densos compromete a definição. Seguindo os mesmos procedimentos acima citados para a fundição e o forjamento a quente das ligas, cilindros com aproximadamente 10,5 mm de diâmetro e 15,0 mm de comprimento foram confeccionados com o objetivo de determinar suas constantes elásticas.

Estes cilindros sofreram tratamento térmico a 1000°C por 1 h e posteriores resfriamentos em água, em nitrogênio e ao ar. A figura 3.10 mostra um registro na tela do osciloscópio virtual de um ensaio de medida de ultra-som.



Figura 3.10. Exemplo de registro de um ensaio de medida de módulo de elasticidade: perfil de ondas usando transdutor longitudinal.

3.9 - Medida da dureza Vickers

Os ensaios de dureza Vickers serviram para caracterizar as ligas estudadas quanto ao comportamento mecânico básico. Neste trabalho, o ensaio de dureza Vickers foi utilizado devido

a sua rapidez e facilidade. Esse tipo de ensaio foi realizado em um equipamento da marca Buehler modelo 2100, mostrado na figura 3.11, que conta com um microscópio óptico acoplado ao identador. Tal identador constitui-se de uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. Este equipamento calcula automaticamente a média das diagonais, apresentando o valor da microdureza medida.

A superfície da amostra foi preparada para micro-análise, isto é, bem polida. A carga aplicada produz um losango. A dureza Vickers é determinada através da equação:

$$HV = \frac{1,8544 \,\mathrm{F}}{\mathrm{D}^2} \tag{3.8}$$

onde D (em µm) é a média dos comprimentos das diagonais da impressão provocada pelo penetrador e F (em g) é a carga aplicada (kgf). As medidas foram elaboradas nas seis regiões das amostras que sofreram a tratamento térmico com diferentes taxas de resfriamento. Em cada região foram feitas cinco impressões, nas quais foram medidas as diagonais do losango impresso na superfície. Os valores de dureza Vickers foram obtidos pela aplicação de uma carga de 200 gf durante período tempo de 15 segundos. O equipamento utilizado para tais medidas é mostrado na figura 3.11.



Figura 3.11. Equipamento utilizado para as medidas de microdureza.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo estão associados às análises das ligas apresentadas na tabela 4.1. Inicialmente, são apresentados os resultados relativos à obtenção das ligas no tocante à composição química obtida, seguida dos perfis das curvas de resfriamento impostas com as respectivas taxas de resfriamento.

A análise microestrutural foi realizada segundo os difratogramas de raios-X e as micrografias obtidas via MEV. O estudo é finalizado com a análise da dureza Vickers e o módulo de elasticidade medido através da técnica de ultra-som.

4.1 – Obtenção das ligas

Na preparação das ligas de titânio foi empregado um forno a arco voltaico já citado anteriormente. O procedimento de fusão em atmosfera inerte de argônio envolveu a fusão das amostras por diversas vezes, o que possibilitou a obtenção das ligas com boa homogeneidade do material e sem a presença aparente de óxidos, fatos confirmados posteriormente pelas análises metalográficas e de fluorescência de raios-X. A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos através da técnica de fluorescência de raios-X, incluindo os valores nominais das ligas.

Liga	Composição (% em peso)			
(valor nominal)	% Ti	% Nb		
Ti-5Nb	94,9	5,1		
Ti-10Nb	89,3	10,7		
Ti-15Nb	84,5	15,5		
Ti-20Nb	79,7	20,3		
Ti-25Nb	75,1	24,9		
Ti-30Nb	69,8	30,2		

Tabela 4.1 – Classificação e composição química das ligas estudadas.

Inicialmente, foram obtidas amostras de 70 gramas, empregadas na confecção dos corpos de prova cilíndricos que foram utilizados no tratamento térmico para obtenção das distintas taxas de resfriamento.

4.2 - Tratamento térmico de solubilização e têmpera monitorada

Após a obtenção das ligas, as amostras foram forjadas a quente através de forjamento rotativo entre 780 a 860°C e então, submetidas a tratamento térmico a partir do campo de fase β por aproximadamente 10 minutos, seguido de resfriamento em água a partir de uma de suas extremidade. As figuras 4.1(a) a 4.1(f) mostram os perfís de evolução de temperatura durante o resfriamento nas posições dos seis termopares ao longo da amostra cilíndrica. Antes de tecer qualquer tipo de análise vale salientar que nem sempre foi possível comparar diretamente os vários experimentos de resfriamento monitorado, à medida que as condições de transferência de calor são particulares em cada um deles. Por exemplo, no experimento relativo à liga Ti-5Nb, as taxas de resfriamento aplicadas foram bem inferiores aos outros casos, pois no momento de execução da têmpera, o fluxo de água imposto foi demasiadamente pequeno. Assim, em alguns desses experimentos foram obtidas taxas de resfriamento extremamente elevadas, enquanto em outros, essas taxas foram inferiores. A região I foi a que apresentou a menor taxa de resfriamento, pois é a mais distante da extremidade resfriada com fluxo de água.



Figura 4.1. Perfis de temperatura nas regiões dos termopares de I a IV ao longo das amostras das ligas (a) Ti-5Nb, (b) Ti-10Nb, (c) Ti-15Nb, (d) Ti-20Nb, (e) Ti-25Nb, (f) Ti-30Nb.

Por outro lado, a região do termopar VI foi a que apresentou a maior severidade de têmpera. Isto é válido para todas as amostras de diferentes composições.

As taxas de resfriamento para a liga Ti-5Nb foram determinadas a partir da temperatura β transus de 820°C até 400°C, abaixo da qual a difusão atômica é pouco intensa. As temperaturas β transus das ligas estudadas foram estimadas a partir do diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-Nb. As taxas de resfriamento das regiões de I a IV não mostraram diferença significativa. A variação foi de 5,2 a 6,9°C/s. Somente nas regiões IV a VI foi obtida variação significativa nas taxas de resfriamento. Os valores foram de 14,6 a 47,4°C/s, respectivamente. Essas taxas resultaram em valores muito abaixo dos valores de outros experimentos e como resultado desse fato, a microestrutura das amostras examinadas indicou a presença de baixa fração volumétrica de estruturas martensíticas, como será visto posteriormente.

As taxas de resfriamento para a liga Ti-10Nb foram determinadas a partir da temperatura β transus de 790°C até 400°C, pelos mesmos motivos citados para a liga Ti-5Nb. As taxas de resfriamento das regiões I e II também não mostraram diferença significativa. A variação foi de 6,1 a 9,1°C/s. Somente nas regiões III a VI foi obtida variação significativa nas taxas de resfriamento. Os valores foram de 13,6 a 132,0°C/s, respectivamente. Novamente, as taxas de resfriamento para a liga Ti-15Nb foram determinadas a partir da temperatura β-transus de 680°C até 400°C. As taxas de resfriamento das regiões I e II também mostraram uma pequena diferença entre seus valores: a variação foi de 6,0 a 9,0°C/s. Somente nas regiões III a VI foi obtida variação significativa nas taxas de resfriamento. Os valores foram de 16,7 a 153,5°C/s, respectivamente. As taxas de resfriamento para a liga Ti-20Nb foram determinadas a partir da temperatura β-transus de 660°C até 400°C. As taxas de resfriamento das regiões de I a III não mostraram diferença significativa. A variação foi de 4,6 a 7,9°C/s. Somente nas regiões IV a VI foi obtida variação significativa nas taxas de resfriamento. Os valores foram de 11,5 a 139,6°C/s, respectivamente. Para a liga Ti-25Nb as taxas foram determinadas da temperatura β -transus de 640°C até 400°C. As taxas de resfriamento das regiões de I a III mostraram pequena variação de 4,4 a 7,8°C/s. Novamente, somente nas regiões IV a VI obteve-se variação significativa nas taxas de resfriamento. Os valores foram de 11,0 a 167,7°C/s, respectivamente. Finalmente, as taxas de resfriamento para a liga Ti-30Nb foram determinadas a partir da temperatura β-transus de 590°C

até 400°C. As taxas de resfriamento das regiões de I a III seguiram a mesma tendência das outras ligas. A variação foi de 4,3 a 7,5°C/s. Somente nas regiões IV a VI foi obtida variação significativa nas taxas de resfriamento. Os valores foram de 12,8 a 113,2°C/s, respectivamente. A tabela 4.2 resume as taxas de resfriamento (°C/s) impostas nas amostras cilíndricas nas diferentes regiões.

A formação das fases nas ligas Ti-Nb depende essencialmente da composição e das taxas de resfriamento impostas. Taxas de resfriamento elevadas levam à formação de estruturas metaestáveis, enquanto as baixas formam estruturas de equilíbrio. As figuras 4.2 a 4.7 apresentam os difratogramas de raios-X das ligas que foram submetidas a diferentes taxas de resfriamento (regiões I a VI), onde as fases formadas variaram segundo a taxa de resfriamento imposta.

Regiões	Ι	II	III	IV	V	VI
Taxas (°C/s) 5%Nb	5,2	6,9	10,1	14,6	30,2	47,4
Taxas (°C/s) 10%Nb	6,1	9,1	13,6	22,6	42,9	132,0
Taxas (°C/s) 15%Nb	6,0	9,0	16,7	32,4	37,6	153,5
Taxas (°C/s) 20%Nb	4,6	6,0	7,9	11,5	27,3	139,6
Taxas (°C/s) 25%Nb	4,4	5,8	7,8	11,0	33,6	167,7
Taxas (°C/s) 30%Nb	4,3	5,6	7,5	12,8	33,9	113,2

Tabela 4.2. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas nas amostras cilíndricas.

A interpretação dos difratogramas obtidos com a liga Ti-5Nb envolve nível de dificuldade bastante elevado, pois as estruturas cristalinas das fases $\alpha \in \alpha'$, respectivamente, que são as fases esperadas sob tal condição de composição e resfriamento, exibem picos de difração em ângulos muito próximos. Isso ocorre à medida que ambas as fases citadas apresentam estrutura cristalina hexagonal compacta, com parâmetros de rede com valores muito próximos. Diante desse obstáculo, a análise das fases presentes na microestrutura foi efetuada unindo-se a técnica de difração de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura. As informações obtidas levam a crer que predominantemente apenas a fase α foi estabilizada, já que a taxa de resfriamento não foi elevada.



Figura 4.2. Difratograma de raios-X da liga Ti-5Nb nas regiões dos seis termopares.



Figura 4.3. Difratograma de raios-X da liga Ti-10Nb nas regiões dos seis termopares.



Figura 4.4. Difratograma de raios-X da liga Ti-15Nb nas regiões dos seis termopares.



Figura 4.5. Difratograma de raios-X da liga Ti-20Nb nas regiões dos seis termopares.



Figura 4.6. Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb nas regiões dos seis termopares.



Figura 4.7. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb nas regiões dos seis termopares.
Eventualmente, a fase β também foi formada, mas sua fração volumétrica é muito baixa para ser detectada via DRX. Seria esperado que o aumento da taxa de resfriamento da região I para a VI fosse suficiente para formar a fase martensítica α '. Entretanto, essa formação ocorreu com baixa intensidade e foi detectada, de forma superficial, através da difração de raios-X. Ao se examinar a figura 4.2, nota-se predominantemente picos relativos à fase α . Ao se aumentar a taxa de resfriamento ocorre um leve deslocamento dos picos, indicando a formação da martensita, principalmente nos difratogramas das regiões V e VI. Este resultado está de acordo com a literatura que sugere que o aumento da taxa de resfriamento em ligas de titânio favorece a formação de estruturas martensíticas [Tang, 2000]. O baixo teor de elemento de liga associado à baixa taxa de resfriamento não permitiu que a martensita fosse formada em maior volume. Para ligas com baixos teores de nióbio, a transformação martensítica resulta na formação da fase α ' com estrutura hexagonal compacta.

À medida que o teor de Nb foi aumentado, aliado às taxas de resfriamento mais elevadas, foi possível obter maior fração volumétrica de martensita. Para a liga Ti-10Nb, os difratogramas apresentam picos de difração referentes às fases $\alpha \in \alpha'$ novamente. Mais uma vez, devido a pequenas diferenças nos parâmetros de rede das estruturas HC das duas fases, foram identificados os picos com a ajuda da análise das morfologias reveladas nas microestruturas dessas regiões. O teor de Nb de 10% pode ter propiciado a ocorrência de pequeno volume da fase β . Entretanto, a análise via difração de raios-X não permitiu identificar essa fase. Essa dificuldade em identificar a fase β ocorre também em ligas do tipo $\alpha+\beta$, como a Ti-6Al-7Nb [Oliveira, 1995].

Para a liga Ti-15Nb, os difratogramas apresentam picos de difração referentes às fases α , α' e β . Da região I a III nota-se a presença das fases α e β . Nas regiões IV e V houve transformação da fase β em fase martensítica α' . Na região de maior taxa de resfriamento (região VI), toda a matriz β foi transformada em α' . Tal fato permite estabelecer valores de mínimo de taxa de resfriamento que levam a fase β a formar martensita. Neste caso, as taxas das regiões I a IV não foram suficiente para permitir tal transformação. Um fato a ser destacado é que o teor de Nb de 15% não leva à transição da estrutura martensítica do tipo hexagonal para o tipo ortorrômbico.

Para a liga com 20% em peso de Nb, as regiões de I a IV não exibiram grandes variações na natureza das fases formadas e isto possibilitou avaliar a formação da fase ω sob diferentes taxas de resfriamento impostas entre as regiões de I a VI. Ligas de titânio contendo teores próximos a 20% de Nb, sob resfriamento rápido, conduzem à transformação da fase β em fase ω (vide figura 2.13). No presente caso, as taxas de resfriamento associadas às regiões II a VI levaram a tal transformação. Para esta composição, outra observação interessante refere-se à transição martensítica citada anteriormente. Com o aumento da composição, verificou-se a ocorrência da fase α ". Verificou-se também que essa estrutura martensítica é muito dependente da taxa de resfriamento, pois à medida que esse parâmetro é incrementado, ocorre a diminuição da fase α e o aumento da fração volumétrica de martensita. Este resultado está de acordo com a literatura que sugere que o aumento da taxa de resfriamento em ligas de titânio do tipo β favorece a formação de estruturas martensíticas [Tang, 2000]. Pode-se verificar também, a diminuição em volume da fase β e o aumento da fase α " devido à transformação martensítica de β para α " com o aumento da taxa de resfriamento. Tais informações permitem concluir que a transição do tipo de martensita a ser formado sob resfriamento brusco está diretamente associada à composição.

No caso da liga com 25% em peso de Nb, obteve-se microestrutura em concordância com as situações anteriores. Sob baixa taxa de resfriamento (região I), foram formadas as fases $\alpha \in \beta$. Também, devido principalmente ao elevado teor de β -estabilizador, martensita do tipo ortorrômbico foi formada. A partir dos difratogramas e observando a evolução de intensidade dos picos de difração notou-se que à medida que a taxa de resfriamento aumenta da região I para a VI, a fração em volume da fase α " aumenta, enquanto o volume da fase α diminuiu. Tal fenômeno também foi observado em relação à fase β .

Para a liga com Ti-30Nb, a fase β é a fase única apenas nas regiões de menor taxa de resfriamento. À medida que a taxa de resfriamento aumenta, a fase β transforma-se em fase martensítica α " com maior intensidade. Objetivando aprofundar a identificação de fases, efetuouse a análise de difração de raios-X da amostra Ti-30Nb utilizando-se maior tempo de exposição aos raios-X e menor incremento angular. A figura 4.8 apresenta difratogramas da liga Ti-30Nb para as regiões I, IV, V e VI para 20 de 50° a 90°. Provavelmente, sob baixas taxas de resfriamento, a fase α é formada, mas em volume muito pequeno para ser identificada via DRX.



Figura 4.8. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb nas regiões dos seis termopares.

As análises microestruturas estão em concordância com as informações obtidas da difração de raios-X. As figuras 4.9(a) a 4.9(e) mostram as micrografias obtidas via MEV para a liga Ti-5Nb em cada uma das seis regiões com taxas de resfriamento distintas. Da mesma maneira inesperada, não se constatou através das micrografias a formação da fase martensítica, pelo menos em grande volume.

A figura 4.9(a) mostra a micrografia da região I (menor taxa de resfriamento) onde se constata microestrutura formada essencialmente pela fase α .

Nas outras regiões, mostradas nas figuras 4.9(b) a 4.9(d), foram constatadas microestruturas semelhantes entre si e com morfologias similares a de cesta trançada. Entre as lamelas da fase α observou-se diminuto volume da fase α '. O baixo teor de β -estabilizador não permitiu estabilizar volume significativo da fase β .



Figura 4.9. Micrografias da amostra Ti-5Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos. (a), (b), (c) e (d) de MEV e (e) e (f) de MO.

Com o objetivo de visualizar as microestruturas em maiores detalhes optou-se por utilizar maiores aumentos em alguns casos. As figuras 4.10(a) e 4.10(d) mostram as microestruturas obtidas via MEV para a liga Ti-5Nb relativas à região I com aumentos de 1.000, 2.000, 3.000 e 7.000 vezes, respectivamente. Verifica-se que tal microestrutura é formada pelas fases α e β , com morfologia lamelar.



Figura 4.10. Micrografias de MEV da amostra Ti-5Nb na região I com aumentos de (a) 1.000, (b) 2.000, (c) 3.000 e (d) 7.000 vezes.

De forma semelhante, a microestrutura da região submetida a maior taxa de resfriamento também foi analisada sob aumentos maiores. A figura 4.11 mostra a estrutura de cesta trançada da amostra Ti-5%Nb nas regiões de maiores taxas de resfriamento (região V e VI). Apesar da taxa de resfriamento superior, novamente não foram encontrados sinais inequívocos da fase martensítica α '. Observou-se tal fase em apenas algumas poucas regiões e entre as lamelas da fase α e na forma de agulhas muito pequenas.

As microestruturas da liga Ti-10Nb, obtidas através de MEV, são apresentadas nas figuras 4.12(a) a 4.12(e).



Figura 4.11. Micrografias de MO da amostra Ti-5Nb com aumentos de 1.000 vezes das regiões (a) V e (b) VI.

Tais figuras confirmam as informações obtidas da análise por difração de raios-X. Na região de menor taxa de resfriamento, região I, observa-se morfologia típica da fase α . À medida que a taxa de resfriamento aumenta, nota-se a formação da fase martensítica. Na figura 4.12(a) tem-se a fase α combinada com a fase martensítica. Nas figuras que se seguem observa-se a fase martensítica em volume cada vez maior. Nas duas regiões de maior taxa de resfriamento a microestrutura é completamente martensítica, o que mostra que a taxa de resfriamento é fator fundamental na transformação da fase β em α '. Quanto maior essa taxa, maior a quantidade de martensita formada.

Em relação à morfologia da fase martensítica, constata-se que ela depende da taxa de resfriamento. A fase martensítica tem característica acicular. Entretanto, à medida que a taxa de resfriamento aumenta, essa fase acicular diminui seu tamanho, mas aumenta sua fração volumétrica. Na região de maior taxa de resfriamento, a martensita é tão fina que a microestrutura aparenta ser homogênea.

Seguindo o procedimento efetuado anteriormente, algumas regiões foram avaliadas usando MEV com maior aumento.



Figura 4.12. Micrografias da amostra Ti-10Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos. (a), (d), (e) e (f) de MEV e (b) e (c) de MO.

A figura 4.13 exibe a microestrutura da região I, liga Ti-10Nb. São vistas algumas agulhas da fase martensítica dispersa na matriz da fase α . O aumento da microestrutura das regiões V e VI também evidenciou a transformação martensítica, como é visto na figura 4.14. Entretanto, de forma diferente, apenas a fase α ' é observada. Nesse caso, a microestrutura é completamente formada por tal fase, sem que seja possível identificar a fase α ou β .



Figura 4.13. Micrografias de MEV da amostra Ti-10Nb na região I com aumentos de (a) 3.000 e (b) 5.000 vezes.



Figura 4.14. Micrografías de MEV da amostra Ti-10Nb com aumentos de 2.000 vezes da região (a) V e de 3.000 vezes da região (b) VI.

À medida que o teor de elemento β -estabilizador aumentou de 10 para 15%, os resultados finais foram distintos dos anteriores. Inicialmente, para taxas de resfriamento baixas, observou-se a formação de microestrutura constituída pelas fases α , β e um volume limitado da fase martensítica. À medida que a taxa de resfriamento aumentou, tal microestrutura foi gradativamente substituída por outra onde a fase martensítica foi predominante. As figuras

4.15(a) a 4.15(e) mostram as micrografías de MEV para a liga Ti-15Nb obtidas para cada uma das seis regiões com taxas de resfriamento distintas.



Figura 4.15. Micrografias da amostra Ti-15Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos.

A figura 4.15(a) mostra a microestrutura da região I (menor taxa de resfriamento) com pequena quantidade em volume de α ' dispersa no grão de β . As microestruturas das regiões II a IV são mostradas nas figuras 4.15(b) a 4.15(d) evidenciando que a fração em volume da fase

acicular α ' aumenta em relação à microestrutura mostrada na figura 4.15(a). Na figura 4.15(f), constata-se que a microestrutura é inteiramente formada pela fase martensítica. Deve-se salientar que o tipo de martensita observado até o teor agora avaliado é o hexagonal. Micrografias obtidas via MEV e com maiores aumentos evidenciam melhor a natureza das microestruturas para esta liga com 15% de Nb, conforme mostram as figuras 4.16 e 4.17.



Figura 4.16. Micrografías da amostra Ti-15Nb na região I com aumentos de (a) 2.000 vezes e de (b) 5.000 vezes.



Figura 4.17. Micrografias da amostra Ti-15Nb na (a) região V com aumentos de 2.000 vezes e na (b) região VI com 2.000 vezes.

As figuras 4.18(a) a 4.18(f) mostram as micrografías obtidas através de MEV para a liga Ti-20Nb, nas seis regiões com taxas de resfriamento distintas. Como será visto na seqüência, ao se aumentar o teor de Nb nas ligas e sob elevado nível de resfriamento, a fase martensítica sofre transição de estrutura cristalina, passando da hexagonal para a ortorrômbica. Nesse ultimo caso, a identificação via DRX foi mais fácil em comparação com a existência da martensita hexagonal.



Figura 4.18. Micrografías de MEV da liga Ti-20Nb mostrando as fases α , α " acicular distribuídas nos grãos β variando em tamanho e volume de acordo com a taxa de resfriamento imposta.

Em adição à fase martensítica ortorrômbica α ", os padrões de difração indicaram a ocorrência da fase ω . Entretanto, essa fase não pode ser identificada através de microscopia óptica ou eletrônica de varredura. Tal fato é comprovado a partir da análise via MEV mostrada na figura 4.19, onde se tem micrografias com elevados aumentos. Mesmo com esse recurso, nota-se apenas evidências da fase martensítica α ", tanto na região I, como na região VI.



Figura 4.19. Micrografias da amostra Ti-20Nb com aumentos de 1.000 vezes na (a) região I e (b) região VI.

Entretanto, a identificação da fase ω pode ser feita através de microscopia eletrônica de transmissão. Como exemplo da aplicação dessa técnica, a figura 4.20 mostra dois casos de aplicação de TEM na análise da microestrutura da liga Ti-20Nb, região I e região VI. Na primeira região, confirmou-se a ocorrência da fase martensítica e da fase β , enquanto que na região VI ocorreu a precipitação da fase ω .

A microscopia de eletrônica de transmissão revela ser uma ferramenta extremamente poderosa na análise da microestrutura de ligas de titânio, pois além de indicar detalhes morfológicos de regiões muito pequenas, permite ainda compreender detalhes da estrutura cristalina de tais regiões através de difração de elétrons de área selecionada. Ao mesmo tempo em que esse recurso auxilia a identificação da microestrutura, dificulta a compreensão de regiões mais amplas, pois o nível de aumento é elevado.



Figura 4.20. Microestrutura obtida via TEM da (a) região I, onde se observa a fase martensítica α " e a fase β , ambas também identificadas pelos seus padrões de difração e da (b) região VI, onde se constata a presença da fase ω .

A figura 4.21(a) mostra as microestruturas nas diversas regiões da amostra com 25% de Nb. Nas regiões de I a III foi constatada as formação das fases α , $\beta \in \alpha$ ". Na micrografia da figura 4.21(a) observa-se grãos da fase β , a fase α em baixo volume junto a contornos de grão e finalmente, a formação de martensita junto à fase α . Provavelmente, a ocorrência da martensita é favorecida pela fase α .

Além disso, nota-se a precipitação da fase α como uma camada fina e contínua ao longo do contorno de grão β . As microestruturas das regiões II a IV são mostradas nas figuras 4.21(b) a 4.21(d) evidenciando que o tamanho da fase acicular α " diminui e sua fração em volume na liga aumenta quando comparada com a microestrutura mostrada anteriormente. O mecanismo de formação da fase martensítica junto à fase α aparenta ser de difícil compreensão e provavelmente envolve a inibição da precipitação da fase ω . Finalmente, a figura 4.21(f) mostra microestrutura completamente martensítica, o que está em plena concordância com a análise via DRX.



Figura 4.21. Micrografías de MEV da liga Ti-25Nb mostrando as fases α , α " acicular distribuídas nos grãos β variando em tamanho e volume de acordo com a taxa de resfriamento imposta.

O exame das microestruturas da liga Ti-25Nb sob aumentos maiores confirmou avaliação já efetuada. Na figura 4.22 são apresentadas microestruturas da região I, enquanto na figura 4.23 são apresentadas microestruturas das regiões V e IV. Na figura obtida com menor taxa de resfriamento, região I, observa-se pequena quantidade em volume da fase martensítica acicular α " dispersa no grão de β .

Além disso, pode-se notar precipitação da fase α ao longo dos contornos de grãos de β . As microestruturas relativas às regiões submetidas a maiores taxas de resfriamento evidenciam que o tamanho das agulhas da fase acicular α " diminui e sua fração em volume na liga aumenta quando comparada com a microestrutura obtida com menor taxa.



Figura 4.22. Micrografias da amostra Ti-25Nb na região I com aumentos de 500 e 2.000 vezes.



Figura 4.23. Micrografias da amostra Ti-25Nb nas regiões V e VI com aumento de 2.000 vezes.

Análises realizadas por Ohmori [Ohmori, 2001] em ligas Ti-25Nb resfriadas rapidamente indicaram a presença da fase metaestável ω distribuída dentro da matriz de β . No presente

trabalho, tal presença não pode ser confirmada. As figuras 4.24(a) a 4.24(e) mostram as microestruturas da liga Ti-30Nb obtidas em cada uma das seis regiões, com taxas de resfriamento distintas. A microestrutura da região submetida a menor taxa de resfriamento é formada por matriz da fase β com volume muito pequeno de fase α .



Figura 4.24. Micrografías de MEV da liga Ti-30Nb mostrando as fases α , α "e β distribuídas de acordo com a taxa de resfriamento imposta.

Nesse caso, a fase α não pode ser identificada pelas técnicas de caracterização utilizadas. Á medida que a taxa de resfriamento foi aumentada, não foi possível observar a formação da estrutura martensítica, o que é visto a partir da região V. Na região submetida a maior taxa de resfriamento, observou-se a quase completa transformação da fase β em martensita tipo α ".

A microestrutura da liga Ti-30Nb foi novamente observada com aumentos maiores. A figura 4.25(a) mostra a microestrutura obtida com baixa taxa de resfriamento, indicando a presença da fase β . Sob resfriamentos mais agressivos, a microestrutura com maior aumento confirmou a presença da fase martensítica.



Figura 4.25. Micrografias da amostra Ti-30Nb com aumento de 1.000 vezes nas regiões (a) I e (b) VI.

Objetivando avaliar de maneira preliminar o comportamento mecânico das amostras processadas foram efetuadas medidas de dureza Vickers, bem como medidas do módulo de elasticidade através de ensaios acústicos.

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados com carga de 200 gf aplicada por 15 s. Antes de discutir os resultados obtidos vale mencionar os resultados obtidos por Lee *et al.* [Lee, 2002] após estudos sobre a dureza de ligas no sistema Ti-Nb. Após a análise de diversas composições, sob condições que possibilitaram a estabilização de diversas fases, *Lee et al.* concluíram que a dureza das fases evolui de acordo com a seqüência: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. No presente estudo, tais resultados não foram confirmados. Vários aspectos devem ser levados em conta para formular tal comparação. Por exemplo, o teor de elementos intersticiais, nem sempre fáceis de serem controlados, é fundamental na determinação dessa dureza.

Outro aspecto muito importante é a morfologia (dimensões, forma e distribuição) e também a combinação de fases. Microestruturas muito refinadas levarão à dureza superior, da mesma forma que a combinação de duas ou mais fases pode acarretar em níveis de dureza muito elevados. Finalmente, o nível de tensão residual de uma dada microestrutura, resultado de resfriamentos bruscos, também pode interferir na dureza. Dessa forma, os resultados obtidos devem ser considerados de maneira particular.

As tabelas de 4.3 a 4.8 mostram as taxas de resfriamento (°C/s) impostas às amostras cilíndricas das ligas, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das análises de raios-X e MEV.

A tabela 4.3 mostra que para a liga com 5% de Nb não há alterações significativas de microdureza à medida que a taxa de resfriamento foi alterada. O valor médio obtido foi de 230 HV. O mesmo ocorreu para a composição com 10% em Nb.

Tabela 4.3. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-5Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
I	5,2	230 ± 24	α
II	6,9	232 ± 19	α
III	10,1	211 ± 12	α
IV	14,6	213 ± 12	α
V	30,2	220 ± 7	α, α'
VI	47,4	241 ± 9	α, α'

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
Ι	6,1	242 ± 8	α
II	9,1	235 ± 6	α'
Ш	13,6	238 ± 9	α'
IV	22,6	227 ± 1	α'
V	42,9	236 ± 4	α'
VI	132,0	229 ± 8	α'

Tabela 4.4. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-10Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Tabela 4.5. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-15Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
I	6,0	296 ± 9	α, β
II	9,0	281 ± 19	α, β
III	16,7	289 ± 11	α, β
IV	32,4	261 ± 11	α', β
V	37,6	264 ± 6	α', β
VI	153,5	226 ± 7	α'

Para a liga com 15% de Nb, nota-se uma leve tendência de decréscimo da dureza à medida que a taxa de resfriamento aumenta. Pode-se verificar também que conforme a taxa de resfriamento aumenta, a combinação de fases existentes passa de $\alpha+\beta$ para $\alpha'+\beta$ e finalmente, para α' somente. A dureza para essas combinações de fases presentes na microestrutura é, em média, 290 HV, 245 HV e 230 HV respectivamente.

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
I	4,6	221 ± 5	α, α", β
II	6,0	225 ± 9	α, α", β, ω
III	7,9	226 ± 9	α, α", β, ω
IV	11,5	241 ± 14	α, α", β, ω
V	27,3	237 ± 6	α", β, ω
VI	139,6	238 ± 10	α", β, ω

Tabela 4.6. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-20Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Tabela 4.7. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-25Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
Ι	4,4	285 ± 6	α, α", β
II	5,8	286 ± 8	α, α", β
III	7,8	274 ± 13	α, α", β
IV	11,0	223 ± 6	α", β
V	33,6	225 ± 15	α", β
VI	167,7	218 ± 6	α"

É possível observar da tabela 4.6 que para a liga Ti-20Nb há uma tendência de aumento na dureza à medida que a taxa de resfriamento aumenta, explicada pela existência da fase metaestável ω . Considerando, porém, a combinação de fases existente nesta liga, verifica-se que, em média, as fases $\alpha+\beta+\alpha^{*}+\omega$ possuem dureza da ordem de 230 HV. Neste caso, observou-se uma leve tendência de acréscimo na dureza com o aumento da taxa de resfriamento que pode ser resultante da presença da fase ω . Essa fase apresenta dureza elevada e sua formação é favorecida em presença de altas taxas de resfriamento.

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
Ι	4,3	$280,2 \pm 20$	β
II	5,6	259,6 ± 17	β
III	7,5	264,5 ± 11	β
IV	12,8	264,5 ± 8	β
V	33,9	247,0 ± 9	α", β
VI	113,2	230,1 ± 5,5	α", β

Tabela 4.8. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-30Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Para a liga Ti-25Nb nota-se a redução na dureza com o aumento da taxa de resfriamento ao longo da amostra. Neste caso, o teor de Nb inibe a precipitação da fase ω . Os valores obtidos estão coerentes com o fato de que o aumento da taxa de resfriamento favorece a transformação da fase β em martensita tipo α " acicular e também, reduz a quantidade de α formada ao longo de contornos de grãos, o que foi confirmado pela técnica de difração de raios-X e por MEV. Está coerente também com o fato de que a dureza para as combinações de fases $\alpha + \alpha$ "+ β é próxima de 280 HV, para a combinação α "+ β é próxima de 225 HV e para microestruturas predominantemente constituída de α " está em torno de 220 HV.

Para a liga Ti-30Nb nota-se a tendência de diminuição da dureza conforme a taxa de resfriamento aumenta. Para a menor taxa de resfriamento, a dureza obtida foi de 280,2 HV. Nesta liga, à medida que a taxa aumenta, a fase β se transforma em martensíta α ". Ao final, tem-se essencialmente a fase martensítica, com dureza em torno de 230,1 HV.

Como não foi possível determinar o módulo de elasticidade das diversas amostras submetidas à têmpera a partir de uma das extremidades das amostras cilíndricas, concebeu-se um segundo tipo de experimento objetivando avaliar o efeito da composição e da taxa de resfriamento no valor desse módulo.

O módulo de elasticidade E (GPa) para as ligas Ti-5Nb, Ti-10Nb, Ti-15Nb, Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-30Nb foi obtido através de emissão acústica, que tem como ponto fundamental a correlação entre módulo de elasticidade e velocidade do som no meio em análise. Tal parâmetro foi obtido a partir de duas diferentes condições de tratamento térmico: têmpera em água - TA e resfriamento ao ar - RA. Nesse experimento, amostras de cada liga foram submetidas tratamento térmico de solubilização a 1.000°C por 1 hora, seguido do resfriamento. Esse resfriamento foi executado sem controle de atmosfera e os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.9. As taxas de resfriamento das amostras em cada uma das condições citadas foram 160 e 4ºC/s, respectivamente, que foram obtidas através de registros térmicos de experimentos típicos. Ligas contendo baixo teor de elementos *β*-estabilizadores, sob resfriamento lento exibem microestrutura formada essencialmente pela fase α e com baixo volume de fase β . Quando a mesma liga é submetida a altas taxas de resfriamento, a fase martensítica α ' tende a ser formada. Ao se aumentar o teor de β-estabilizadores, sob baixa taxa de resfriamento, a microestrutura final exibe tendência de aumento da fração volumétrica da fase β . Quando o teor de β -estabilizador é muito elevado, a microestrutura será formada apenas da fase β , independentemente da taxa de resfriamento.

Tabela 4.9. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas às ligas Ti-5Nb , Ti-10Nb , Ti-15Nb, Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-30Nb de acordo com as condições dos tratamentos térmicos e respectivos módulos de elasticidade (GPa).

	Módulo de Elasticidade (GPa) Condições de Resfriamento	
Composições das ligas		
	$\mathbf{RA} \ (\mathbf{4^{o}C/s})$	TA (160°C/s)
Ti-5Nb	103	106
Ti-10Nb	90	75
Ti-15Nb	89	66
Ti-20Nb	76	74
Ti-25Nb	85	77
Ti-30Nb	76	89

Por outro lado, quando a taxa de resfriamento é elevada, a microestrutura final será alterada. Para teores médios de β -estabilizadores, a fase martensítica sofre transição de α ' para α " e em torno de 20% de Nb, a fase ω é precipitada. Com aumentos subseqüentes do teor de β -estabilizadores, a fase martensítica compete com a fase β na formação da microestrutura final, bem como a fase ω tem sua precipitação limitada.

Em termos de módulo de elasticidade, é fato conhecido que a fase α exibe valor superior ao da fase β . O módulo de elasticidade está intimamente relacionado com as forcas de atração e repulsão entre átomos e é sabido que à medida que a distância de equilíbrio entre tais átomos aumenta, esse parâmetro tende a diminuir. Ao se comparar a estrutura cristalina da fase α com a da fase β , nota-se que a distância média entre os átomos é inferior no caso da estrutura hexagonal compacta, o que acarreta em maior módulo de elasticidade. De acordo com Lütjering e Williams [Lütjering 2003], no titânio puro e à temperatura ambiente, o módulo de elasticidade varia significativamente com o ângulo formado entre a direção de solicitação mecânica e o eixo normal ao plano basal da estrutura HC. Quando tal ângulo é zero, o módulo atinge valores superiores a 140 GPa, enquanto que à medida que esse ângulo cresce (entre 0° até 90°), tal módulo se reduz a um mínimo de 100 GPa. Em amostras policristalinas de titânio puro, o módulo de elasticidade médio situa-se próximo a 115 GPa. Por outro lado, o módulo de elasticidade da fase β do titânio puro não pode ser medido à temperatura ambiente, já que essa fase não é estável. Em sistemas binários, como o Ti-V, com teor de elemento de liga suficiente, pode-se estabilizar a fase β através do resfriamento rápido e assim, medir o módulo do material resultante. Nesse caso, de acordo com Lütjering e Williams, o módulo de elasticidade situa-se próximo a 85 GPa. Assim, conclui-se que a fase β exibe módulo de elasticidade inferior ao da fase α e essa redução está diretamente associada à presença de elementos *β*-estabilizadores, que além de provocar estabilização de fases, podem ainda interferir na distância de ligação entre os átomos da liga.

Assim, considerando que o módulo de elasticidade do titânio puro é de 115 GPa, o valor obtido para a liga Ti-5Nb é coerente com a literatura [Lee, 2002]. Sob baixa taxa de resfriamento, a adição dessa pequena fração de Nb permite estabilizar um pequeno volume de fase β, bem

como interferir nas ligações atômicas entre os átomos da liga, o que resulta em uma leve redução do módulo. Sob altas taxas de resfriamento, a fase α ', que também exibe módulo menor que o da fase α pode ser formada. Ao se elevar o teor de Nb, a queda no módulo de elasticidade é mais intensa. Para a liga Ti-10Nb obteve-se 90 GPa para a amostra resfriada ao ar e 75 GPa para a resfriada em água. Tal decréscimo se justifica principalmente pela maior fração volumétrica da fase β , no caso de baixa taxa de resfriamento e no caso de altas taxas, além da formação de α ', ocorre a interferência do Nb nas distâncias interatômicas dos átomos da liga [Lee, 2002]. Essa redução do módulo de elasticidade também se mantém com o aumento do teor de Nb até 15%. Sob resfriamento lento, a formação da fase β não se intensifica, mas sob resfriamento rápido, ocorre a transição na formação da fase martensítica. Ao contrário de se ter a transformação da fase β para α ', ocorre a transformação da fase β para α ''. Aparentemente, α '' tem módulo de elasticidade inferior à fase α , mas não é possível estabelecer se essa fase martensítica é mais rígida ou não que a fase α '.

Ao se aumentar o teor de Nb de 15 para 20, ocorreu um fato curioso e já observado anteriormente na literatura [Lee, 2002], [Lütjering 2003]. O aumento do teor de Nb leva à precipitação, sob altas taxas de resfriamento, da fase ω . Essa fase é conhecida por exibir alto módulo de elasticidade e dessa forma, mesmo em baixa fração volumétrica, produz aumento desse parâmetro nas amostras. No caso da aplicação de baixas taxas de resfriamento, o módulo continuou com a tendência de decréscimo pelo aumento da fração volumétrica de fase β .

No caso das ligas contendo 25% e 30% de Nb, sob resfriamento lento observou-se a manutenção do valor do módulo entre 75 e 85 GPa. Após uma constante queda com o aumento do teor de Nb, o módulo torna-se pouco dependente da quantidade desse elemento a partir de 20%. No caso do resfriamento rápido, as ligas Ti-25Nb e Ti-30 Nb mostraram aumento do módulo de elasticidade, possivelmente devido a mudanças nas distâncias interatômicas.

Vale salientar que Lee et al. [Lee, 2002] também observou tal fenômeno. Lee et al. constaram que o módulo torna a decrescer quando a composição ultrapassa 30%, pois nesse caso, a fase β se torna estável sob resfriamento rápido. Infelizmente, não foi possível avaliar a liga

contendo 35% de Nb devido a problemas experimentais. A figura 4.26 exibe a variação do módulo de elasticidade em função da composição e para duas taxas de resfriamento distintas.

Dessa análise conclui-se que ligas Ti-Nb podem ter módulo de elasticidade reduzido a partir da aplicação de teores específicos de Nb. Ligas contendo teores próximos a 15%, quando resfriadas rapidamente, exibem baixo módulo. Tal valor poderia ser reduzido mais ainda caso fosse adicionado elementos inibidores da fase ω , como o Zr. Outra alternativa que possivelmente induziria a baixos módulos de elasticidade seria a aplicação de teores superiores a 30% de Nb.

Tal quantidade de Nb deve reduzir essa constante elástica.



Figura 4.26. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb para ligas resfriadas ao ar e em água.

Capítulo 5

Conclusões

O presente trabalho teve como fim avaliar a estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb em função da composição e condições de tratamento térmico. Os resultados obtidos permitem tecer as seguintes conclusões:

a. O procedimento experimental empregado para se obter as ligas Ti-Nb, em particular a fusão a arco e o forjamento rotativo, mostraram ser altamente eficientes, permitindo obter ligas com composições variadas e bastante homogêneas em termos de composição;

b. O dispositivo experimental utilizado na obtenção de taxa de resfriamento variável através do resfriamento em água de uma das extremidades da amostra resultou em taxas de resfriamento entre 4,3 a 167,7°C/s. Tais valores permitiram correlacionar a taxa de resfriamento e a microestrutura final das amostras;

c. Ligas de Ti-Nb com baixo teor de soluto, submetidas a baixas taxas de resfriamento, resultaram na formação da fase α e pequenas quantidade de fase β , nem sempre detectáveis via DRX. Ao se aumentar tal taxa, obteve-se a formação da fase martensítica α' . Ligas com médio teor de soluto ($\approx 15\%$), quando submetidas a baixas taxas de resfriamento, resultaram na formação das fases $\alpha \in \beta$. Ao se aumentar a taxa de resfriamento, obteve-se a formação da estrutura martensítica α' . Ligas de Ti-Nb com teores de 20 e 25% de Nb, apresentaram, sob baixa taxa de resfriamento, combinação das fases α , $\beta \in \alpha''$. À medida que a taxa de resfriamento aumentou, notou-se a precipitação da fase ω , bem como a intensificação da transformação da fase β em fase α'' . Ligas de Ti-Nb com teor de 30%, sob baixas taxas, resultaram na formação apenas da fase β . Com o aumento da taxa de resfriamento, a fase β transformou-se em estrutura martensítica α'' . É digno de nota que o aumento do teor de Nb (para ligas com teores acima de 15%) leva à transição na transformação martensítica, de $\beta \rightarrow \alpha'$ para $\beta \rightarrow \alpha''$;

d. Apesar dos ensaios de dureza mostrarem algumas tendências, como a baixa dureza da fase α ", os resultados devem ter sido influenciados pelos teores de elementos intersticiais, o que compromete natureza dos valores obtidos;

e. Em relação ao módulo de elasticidade, observou-se que ligas contendo entre 5 e 20% de Nb, sob baixas taxas de resfriamento, produziram continuo e pequeno decréscimo dessa constante elástica em relação ao titânio puro. Acima desse teor, aparentemente, o módulo de elasticidade não varia tanto com a composição. Para altas taxas de resfriamento, a variação foi mais acentuada. De 5 a 15% de Nb, o módulo de elasticidade cai de 103 GPa para 66 GPa. Isso foi resultado da formação da fase metaestável α '. Paras as ligas de 20 a 30, o módulo voltou a aumentar, como conseqüência da formação da fase ω e também, da interferência do Nb nas distâncias interatômicas.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos ao longo do presente trabalho permitem vislumbrar diversos estudos que complementarão o conhecimento sobre a metalurgia das ligas de Ti-Nb. Destes estudos, podem ser citados:

a. Avaliar o efeito de elementos intersticiais na estabilidade e metaestabilidade de fases de ligas Ti-Nb;

b. Avaliar o comportamento mecânico a partir de ensaios de tração de ligas Ti-Nb submetidas a diferentes tratamentos térmicos;

c. Estender o teor de Nb das ligas estudadas até composições que permitam a completa estabilização da fase β e verificar o efeito de tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades;

Avaliar o efeito do Zr na supressão da fase ω em ligas Ti-Nb com teores de Nb entre 15 e 25%, e na sequência, avaliar o efeito dessa supressão no módulo de elasticidade das mesmas.

Referências Bibliográficas

- Ahmed, T., Rack, H.J. Phases transformations during cooling in α+β titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.206-211, 1998.
- American Society for Testing and Materials ASTM. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM-E3-01. West Conshohocken, PA. v. 03.01, 2001.
- Anken, S., Greene, C.A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.263, pp.127-131, 1999.
- ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM, 1996.
- Banerjee, R., Nag, S., Stechschulte, J., Fraser, H.L. Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopedics alloys. *Biomaterials*, v.25, pp.3413-3419, 2004.
- Callister, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. São Paulo: Editora LTC, 2002, 260p.
- Collings, E. W., The physical metallurgy of titanium alloys, in: H. L. Gegel (Ed.), ASM Series in Metal Processing, Edward Arnold Publications, Cleveland, Metals Park, OH, 1984.

- De Fontaine, D. et al. The Omega Phase Transformation in Titanium Alloys as an Example of Displacement Controlled Reactions. *Acta Metallurgica*, v.19, pp.1153-1162, 1971.
- Dobromyslov, A.V., Elkin, V.A. Martensitic transformation and metastable β-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. *Scripta Materialia*, v.44, pp.905-910, 2001.
- Donachie, M. J. Titanium: a technical guide. ASM, Metals Park, OH, 1982, 31p.
- Flower, H.M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. *Materials Science and Technology*, v.6, pp.1082, 1990.
- Froes, F.H., Bomberger, H.B. The beta titanium alloys. Journal of Metals, v.37, pp.28-37, 1985.
- Ho, W.F., Ju, C.P., Chern Lin, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, v.20, pp.2115-2122, 1999.
- Hon, Y. H., Wang, J. Y., Pan, Y. N. Composition/phase structure and properties of titaniumniobium alloys. *Materials Transactions*, v.44, pp. 2384-2390, 2003.
- Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Yu.V. Deformation behavior of beta-titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.354, pp.121-132, 2003.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.244-249, 1998.
- Lee, C.M., Ju, C.P., Chern Lin, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal* of Oral Rehabilitation. v.29, pp. 314-322, 2002.

- Leyens, C., Peters, M. Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications. DLR German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, p. 379, 2003.
- Li, S.J., Niinomi, M., Akahori, T., Kasuga, T., Yang, R., Hão, Y.L. Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical application. *Biomaterials*, v.25, pp.3369-3378, 2004.
- Lin, D.J., Chern Lin, J.H., Ju, C.P. Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys. *Biomaterials*, v.23, pp.1723-1730, 2002.
- Long, M., Rack, H.J. Titanium alloys in total replacement a materials science perspective. *Biomaterials*, v.19, pp.1621-1639, 1998.
- Lütjering, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of $(\alpha+\beta)$ titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.32-45, 1998.
- Ma, J., Wang, Q. Aging characterization and application of Ti-15-3 alloy. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.150-154, 1998.
- Moffat, D.L., Larbalestier, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686, 1988.
- Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, v.4, pp.445-454, 2003.
- Ohmori, Y., Ogo, T., Nakai, K., Kobayashi, S. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α '' transformations in a metastable β titanium alloy. *Materials Science & Engineering A*, v.312, pp.182-188, 2001.

- Oliveira, Volney Matos de. *Obtenção e caracterização da liga Ti-6AI-7Nb para aplicação em próteses ortopédicas*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995, 123p. Dissertação (Mestrado).
- Prasad, Y. V. R. K., Seshacharyulu, T. Processing maps for hot working of titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.82-88, 1998.
- Qazi, J. I., Senkov, O. N., Rahim, J., Froes, F. H. Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.359, pp. 137-149, 2003.
- Reed-Hill, R.E., Abbaschian, R. *Phisical metallurgy principles*. 3rd edition; PWS Publishing Company, Boston, p.926, 1994.
- Song, Y., Xu, D.S., Yang, R., Li, D., Wu, W.T., Guo, Z.X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β-type bio-titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.260, pp.269-274, 1999.
- Tang, X., Ahmed, T., Rack, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. Journal of Materials Science, v.35, pp.1805-1811, 2000.
- Van Vlack, L. H. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. Rio de Janeiro, Campus, 1984.
- Weiss, I., Semiatin, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys an overview. *Materials Science and Engineering A*, v.243, pp.46-65, 1998.
- Zaffe, D., Bertoldi, C., Consolo, U. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti–6Al–4V screws, hydroxyapatite granules. *Biomaterials*, v. 25, pp. 3837–3844, 2004.

Zhou, T., Aindow, M., alpay, S. P., Blackburn, M. J., Wu, M. H. Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy. *Scripta Materialia*, v.50, pp.343-348, 2004.