

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA

TESE DEFENDIDA POR Juliana Feletto

Silveira Costa Lopes E APROVADA

PELA COMISSÃO JULGADORA EM 25 / 02 / 2010


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Juliana Feletto Silveira Costa Lopes

**Avaliação de Processos de Deformação Plástica,
Recristalização e Envelhecimento de
Ligas Ti-Nb**

Campinas, 2010.

Juliana Feletto Silveira Costa Lopes

Avaliação de Processos de Deformação Plástica, Recristalização e Envelhecimento de Ligas Ti-Nb

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Dr. Rubens Caram Junior

Co-orientadora: Dra. Alexandra de Oliveira França Hayama

Campinas

2010

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

L881a Lopes, Juliana Feletto Silveira Costa
Avaliação de processos de deformação plástica,
recristalização e envelhecimento de ligas Ti-Nb / Juliana
Feletto Silveira Costa Lopes. --Campinas, SP: [s.n.],
2010.

Orientadores: Rubens Caram Junior, Alexandra de
Oliveira França Hayama.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Deformação plástica. 2. Recristalização. 3.
Envelhecimento. 4. Ligas de titânio. I. Caram Junior,
Rubens. II. Hayama, Alexandra de Oliveira França. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Evaluation of plastic deformation, recrystallization and aging
processes of Ti-Nb alloys

Palavras-chave em Inglês: Plastic deformation, Recrystallization, Aging heat, Titanium
alloys

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo, Eugênio José Zoqui

Data da defesa: 25/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

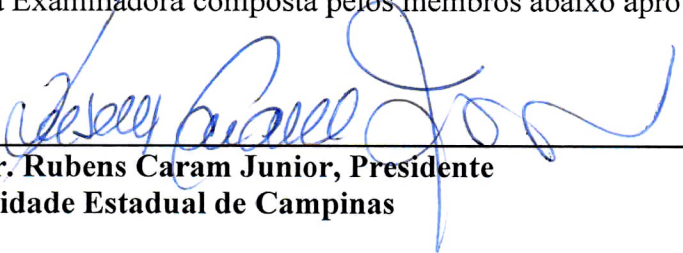
**Avaliação de Processos de Deformação Plástica,
Recristalização e Envelhecimento de
Ligas Ti-Nb**

Autora: Juliana Feletto Silveira Costa Lopes

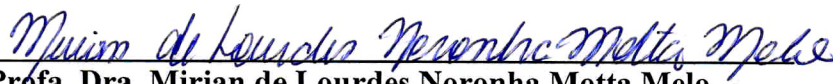
Orientador: Dr. Rubens Caram Junior

Co-orientadora: Dra. Alexandra de Oliveira França Hayama

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



Profa. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo
Universidade Federal de Itajubá



Prof. Dr. Eugênio José Zoqui
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 25 de fevereiro de 2010.

Dedico este trabalho ao meu marido Lucas Rolim Rosa Lopes, aos meus avós, Pietro (*in memoriam*) e Ignês Feletto, aos meus pais Wilson Julio e Maria Teresa Silveira Costa e à minha irmã Thaiz Helena Feletto Silveira Costa.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao meu orientador Dr. Rubens Caram Junior, pela oportunidade, pela confiança e pelo suporte.

A minha co-orientadora Dra. Alexandra de Oliveira França Hayama, pelos ensinamentos, pela paciência e pela amizade.

Ao meu marido Lucas Rolim Rosa Lopes, pelo incentivo e compreensão durante esses anos.

Aos meus familiares, pelo imenso apoio, dedicação e carinho.

A todos os Professores da FEM, pelo conhecimento transmitido.

Aos companheiros de estudo e trabalho, pela convivência e apoio em todos os momentos.

Aos técnicos e funcionários do DEMA pelo auxílio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Limitações são criadas apenas pela nossa mente.”

Provérbio chinês

Resumo

O controle da composição e a aplicação de tratamentos termo-mecânicos de ligas de titânio tipo β permite otimizar microestruturas em relação à aplicações como biomaterial ortopédico. Amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb (% em peso) foram preparadas em forno de fusão a arco voltaico, homogeneizadas a 1000 °C por 8 h e resfriadas em água, obtendo-se microestrutura formada pela fase β combinada com a fase martensita ortorrômbica. Na sequência, essas amostras seguiram duas rotas de processamento: uma envolvendo deformação plástica, seguida por tratamento térmico de envelhecimento e outra envolvendo deformação plástica seguida por recristalização e envelhecimento. Os resultados mostram que a microestrutura das amostras homogeneizadas é composta por grãos grosseiros, com aproximadamente 3 mm de diâmetro. A caracterização microestrutural das amostras deformadas mostra a presença de heterogeneidades de deformação, tais como bandas de cisalhamento. O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado com o objetivo de estudar a precipitação das fases ω e α . A aplicação de tais tratamentos térmicos permitiu a otimização das microestruturas e do comportamento mecânico das ligas estudadas.

Palavras-Chave: Ligas de titânio, deformação plástica, envelhecimento, módulo de elasticidade, recristalização

Abstract

This work deals with studies of titanium alloys used in orthopedic implants. The control of composition and application of thermo-mechanical treatments allows one to optimize microstructures regarding applications as orthopedic biomaterial. Samples of Ti-30Nb and Ti-35Nb (wt %) alloys were obtained by arc melting, solution heat treated at 1000 °C for 8 hours and water quenched, resulting in microstructures composed by β phase and orthorhombic martensite phase. Following, samples followed two processing routes: one involving plastic deformation followed by aging heat treatment and another involving plastic deformation followed by recrystallization and aging heat treatment. In the solution condition, the sample microstructures were formed by coarse grains, with approximate diameter of 3 mm. Microstructural characterization of deformed samples shows the presence of deformation heterogeneity, as shear bands. Aging heat treatment was accomplished with the aim of studying precipitation of ω and α phases. Application of the mentioned heat treatments allowed optimization of microstructure and mechanical behavior of the studied alloys.

Keywords: Titanium alloys, plastic deformation, aging heat treatment, Young's modulus, recrystallization

Lista de Ilustrações

1.1. (a) Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril e (b) Prótese implantada no paciente.....	1
1.2. (a) Osso saudável; (b) Osso com osteoporose e (c) Fratura de fêmur.....	3
2.1. Diagrama esquemático dos principais processos no recozimento (a) estado deformado; (b) recuperado; (c) parcialmente recristalizado; (d) totalmente recristalizado; (e) crescimento de grãos e (f) crescimento anormal de grão (HUMPHREYS, 2004).	10
2.2. Diagrama esquemático do processo de produção de titânio metálico usando o processo Kroll.	12
2.3. Efeito dos elementos de liga no diagrama de fases das ligas de titânio (LÜTJERING, 2003).	15
2.4. Efeitos das fases nas características das ligas de titânio (DONACHIE, 1988).	17
2.5. Transformação da estrutura do titânio de CCC para HC (REED-HILL, 1994).	19
2.6. Diagrama de fase pseudo-binário parcial com elemento β -estabilizador (Mi: Temperatura de início da transformação martensítica) (LONG, 1998).	21
2.7. Diagrama esquemático da fase β -isomorfa e dos campos de fases metaestáveis ($\omega+\beta$) e ($\beta'+\beta$) (LÜTJERING, 2003).	21
3.1. Fluxograma do procedimento experimental (Sigla: US – Ultra-som).	29
3.2. Diagrama esquemático mostrando a retirada das amostras das chapas das ligas de titânio após laminação a frio (DL = direção de laminação, DN = direção normal e DT = direção transversal).	33
4.1. Micrografias e difratogramas de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb e (b) Ti-35Nb na condição inicial. A linha tracejada indica a posição do contorno de grão (CG). (MO, contraste Nomarski).	40
4.2. Curva tensão x deformação (σ x ϵ) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.....	42
4.3. Efeito do conteúdo de Nb no módulo de Young nas ligas Ti-Nb solubilizadas. Adaptado de Hanada (2005).	43

4.4. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb laminadas a frio até: (a) 23% e (b) 36%. A seta indica a direção de laminação. A linha tracejada indica a posição do contorno de grão (CG). (MO, contraste Nomarski).	46
4.5. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb laminadas a frio até: (a) 50% e (b) 65%. A seta indica a direção de laminação. (MO, contraste Nomarski).	47
4.6. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb laminadas a frio até: (a) 78% e (b) 81%. A seta indica a direção de laminação. As bandas de cisalhamento formam um ângulo de aproximadamente 35° em relação à direção de laminação, em destaque na figura. (MO, contraste Nomarski).	48
4.7. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb laminadas a frio até: (a) 24% e (b) 37%. A seta indica a direção de laminação. A linha tracejada indica a posição do contorno de grão (CG). (MO, contraste Nomarski).	49
4.8. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb laminadas a frio até: (a) 52% e (b) 65%. A seta indica a direção de laminação. As bandas de cisalhamento formam um ângulo de aproximadamente 35° em relação à direção de laminação, em destaque na figura. (MO, contraste Nomarski).	50
4.9. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb laminadas a frio até: (a) 72% e (b) 85%. A seta indica a direção de laminação. (MO, contraste Nomarski).	51
4.10. Curvas de encruamento das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb.	53
4.11. Módulo de elasticidade das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada.	56
4.12. Curva de aquecimento DSC da liga Ti-35Nb deformada por laminação a frio até 91%. (T _R : Temperatura de recristalização).	57
4.13. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb laminada a frio até 81% e recozida a 600 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).	60
4.14. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb laminada a frio até 81% e recozida a 700 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).	61
4.15. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb laminada a frio até 81% e recozida a 800 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).	62
4.16. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb laminada a frio até 85% e recozida a 600 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).	63

4.17. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb laminada a frio até 85% e recozida a 700 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).....	64
4.18. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb laminada a frio até 85% e recozida a 800 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).....	65
4.19. Difratogramas de raios-x da liga Ti-30Nb na condição inicial e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.....	70
4.20. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb na condição inicial e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.....	71
4.21. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb na condição inicial e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.....	72
4.22. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb na condição inicial e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.....	73
4.23. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras que foram solubilizadas (condição inicial) e em seguida envelhecidas das ligas: (a) Ti-30Nb e (b) Ti-35Nb.	75
4.24. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformadas até 81% e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.....	77
4.25. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformadas até 81% e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.....	78
4.26. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformadas até 85% e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.....	79
4.27. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformadas até 85% e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.....	80
4.28. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das ligas: (a) Ti-30Nb e (b) Ti-35Nb na condição deformada e envelhecida.....	83
4.29. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	86
4.30. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	87

4.31. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	88
4.32. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	89
4.33. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	90
4.34. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	91
4.35. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	92
4.36. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.	93
4.37. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras da liga Ti-30Nb deformadas até 81%, recozidas a: (a) 700 °C por 60 min e envelhecidas e (b) 800 °C por 60 min e envelhecidas.	97
4.38. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras da liga Ti-35Nb deformadas até 85%, recozidas a: (a) 700 °C por 60 min e envelhecidas e (b) 800 °C por 60 min e envelhecidas.	98
4.39. Curva tensão x deformação (σ x ϵ) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C/60 min.	101

Lista de Tabelas

2.1. Propriedades físicas e mecânicas do titânio puro (fase α) e do osso (DONACHIE, 1988). ...	13
3.1. Sequência de passes relativos à laminação a frio dos lingotes das ligas: Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.	33
4.1. Análise de oxigênio e nitrogênio das amostras Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.....	39
4.2. Propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.	42
4.3. Dureza Vickers (HV) das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada...	53
4.4. Propriedades da liga Ti-30Nb obtidas no ensaio de emissão acústica nas amostras na condição deformada.	55
4.5. Propriedades da liga Ti-35Nb obtidas no ensaio de emissão acústica nas amostras na condição deformada.	55
4.6. Resultado das medidas de tamanho de grão das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb nas condições inicial e recozida.....	66
4.7. Propriedades da liga Ti-30Nb obtidas no ensaio de emissão acústica nas amostras na condição recozida.	67
4.8. Propriedades da liga Ti-35Nb obtidas no ensaio de emissão acústica nas amostras na condição recozida.	67
4.9. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial e envelhecida.....	74
4.10. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada e envelhecida.	82
4.11. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das amostras da liga Ti-30Nb na condição recozida e envelhecida.	95
4.12. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das amostras da liga Ti-35Nb na condição recozida e envelhecida.	96
4.13. Propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C/60 min.	101

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Gregas

- α – fase com estrutura hexagonal
- α' – fase martensítica com estrutura hexagonal
- α'' – fase martensítica com estrutura ortorrômbica
- β – fase com estrutura cúbica
- β' – fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto
- β_e – teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β estáveis
- β_m – teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β metaestáveis
- ω – fase metaestável com estrutura hexagonal

Abreviações

- CCC – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
- DRX – difratometria de raios-X
- DSC – calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)
- E – módulo de elasticidade
- HC – estrutura cristalina hexagonal compacta
- HV – dureza Vickers (*Hardness Vickers*)
- Mi – temperatura de início da transformação martensítica
- MO – microscopia óptica
- RE – redução em espessura
- US – ultra-som

Siglas

- ASTM – American Society for Materials and Testing
- CVRD – Companhia Vale do Rio Doce
- CTA – Centro Técnico Espacial
- EEL-USP – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

IME – Instituto Militar de Engenharia

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Ilustrações	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiv
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 O titânio e suas ligas em aplicações biomédicas.....	5
2.2 Deformação plástica	7
2.3 Recuperação e Recristalização.....	8
2.4 Fatos históricos do titânio	10
2.5 Processo de obtenção de esponja de titânio metálico.....	12
2.6 O Titânio e suas Ligas	13
2.6.1 Ligas α	15
2.6.2 Ligas $\alpha+\beta$	16
2.6.3 Ligas β	16
2.7 Fases Metaestáveis	18
2.7.1 Fases Martensíticas α' e α''	18
2.7.2 Fase ω	19
2.7.3 Fase β'	20
2.8 Transformações de fase em ligas de titânio	22
2.8.1 Transformação $\beta \rightarrow \alpha$	22
2.8.2 Transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$	23
2.8.3 Transformações α' e $\alpha'' \rightarrow \alpha$	24
2.8.4 Transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{atérmica}}$	24
2.8.5 Transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{isotérmica}} + \alpha$	25
2.8.6 Transformação $\beta \rightarrow \beta'$	25
2.9 Tratamentos térmicos de ligas tipo β	25

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Materiais	28
3.2 Procedimento Experimental.....	28
3.2.1 Preparação dos materiais.....	29
3.2.2 Obtenção de ligas de titânio em forno a arco-voltáico	30
3.2.3 Tratamento térmico de homogeneização	30
3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura	31
3.2.5 Determinação dos teores de oxigênio e nitrogênio.....	31
3.2.6 Laminação.....	32
3.2.7 Tratamento térmico de recozimento	34
3.2.8 Tratamento térmico de envelhecimento.....	34
3.2.9 Preparação metalográfica.....	34
3.2.10 Microscopia óptica	35
3.2.11 Difração de raios-X.....	35
3.2.12 Ensaio de dureza Vickers	36
3.2.13 Ensaio de emissão acústica	36
3.2.14 Ensaio de tração.....	37
3.2.15 Medidas de tamanho de grão.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 Amostras na condição inicial.....	38
4.1.1 Determinação dos teores de oxigênio e nitrogênio.....	38
4.1.2 Microestrutura, difração de raios-X e dureza Vickers.....	39
4.1.3 Medidas de módulo de elasticidade.....	41
4.2 Amostras na condição deformada	43
4.2.1 Microestrutura e difração de raios-X.....	44
4.2.2 Curvas de encruamento.....	52
4.2.3 Medidas de módulo de elasticidade.....	54
4.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura	56
4.3 Amostras na condição recozida.....	58
4.3.1 Microestrutura e difração de raios-X.....	58
4.3.2 Medidas de dureza e módulo de elasticidade.....	66

4.4 Amostras na condição envelhecida	67
4.4.1 Amostras na condição inicial e envelhecida	67
4.4.2 Amostras deformadas e envelhecidas	76
4.4.3 Amostras recozidas e envelhecidas	84
4.5 Discussões.....	102
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	105
5.1 Conclusões	105
5.2 Sugestões para próximos trabalhos	106
Referências Bibliográficas	107

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A aplicação de um material como implante permanente no corpo humano requer que o mesmo apresente um conjunto de propriedades e características que inclua além da compatibilidade em termos físicos e mecânicos com o tecido a ser substituído, elevada biocompatibilidade, ótima resistência à corrosão e principalmente, disponibilidade. No caso de materiais metálicos a serem empregados em implantes ortopédicos constata-se que algumas ligas de titânio podem atender satisfatoriamente a esses requisitos, como ocorre na restauração das funções da articulação coxo-femoral através da cirurgia de reconstrução total de quadril.

Essa cirurgia, também denominada de artroplastia total, é um procedimento cirúrgico que objetiva a substituição de estruturas danificadas da articulação do quadril por dispositivos que funcionarão articulados, na forma de uma junta. A prótese é constituída por três partes: uma peça que é presa ao quadril, confeccionada em material polimérico, uma haste metálica que é inserida no fêmur e uma esfera fabricada em material metálico ou cerâmico, que atua fixada na haste metálica, como mostra a Figura 1.1.

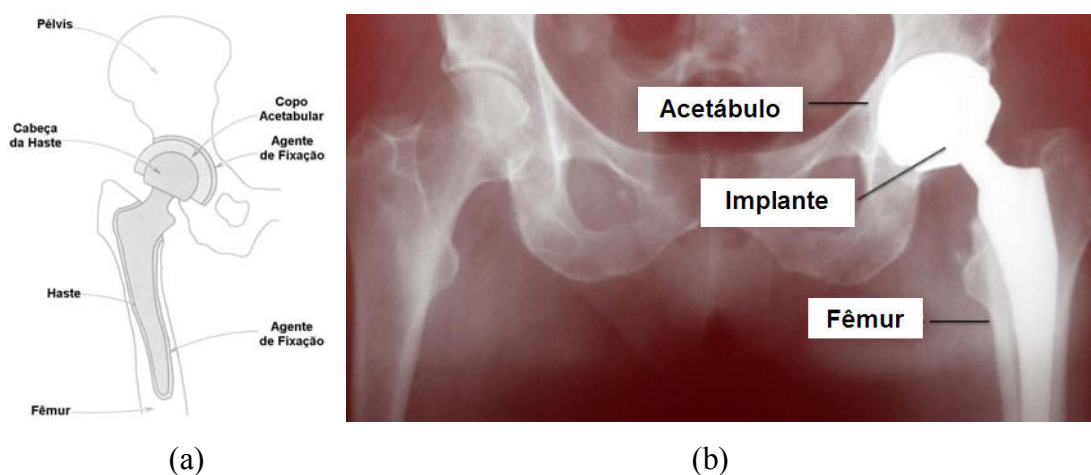


Figura 1.1. (a) Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril e (b) Prótese implantada no paciente.

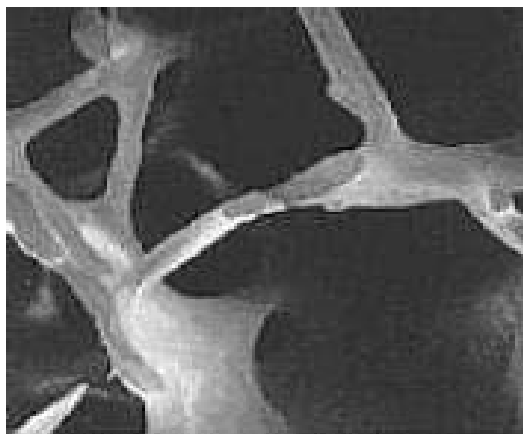
No caso dessa cirurgia de reconstrução, as propriedades mecânicas da haste metálica são fundamentais no desempenho final (NIINOMI, 1998; NIINOMI, 2003). A constituição dessa haste metálica, que é atualmente objeto de investigações em inúmeros centros de pesquisa nacionais e internacionais, pode envolver ligas de titânio, aços inoxidáveis ou ligas à base de Cr, Co e Mo. A escolha entre um ou outro tipo de material baseia-se em aspectos técnicos e também, em fatores econômicos. Tais materiais utilizados na confecção desse dispositivo exibem módulo de elasticidade algumas vezes superior ao do osso (17-28 GPa). Enquanto que os aços inoxidáveis apresentam módulo de elasticidade próximo a 200 GPa e as ligas Cr-Co-Mo, valores superiores a 250 GPa, algumas ligas de titânio podem apresentar valores inferiores a 60 GPa. A existência de uma haste metálica implantada no fêmur e com características elásticas distintas do mesmo restringe a transferência de esforços mecânicos para o osso, podendo gerar degradação óssea e conseqüentemente, osteoporose (TARR, 1983). Em situações extremas, a degradação óssea associada à osteoporose pode levar à fratura do fêmur, como indica a Figura 1.2.

A comparação entre os materiais citados sugere que as ligas de titânio exibem diversas vantagens em relação aos outros dois tipos, apesar de ter custo significativamente mais elevado. Em alguns casos, o custo das ligas de titânio empregadas em implantes pode ser 10 vezes maior que o de aços inoxidáveis utilizados para o mesmo fim. Além da alta biocompatibilidade, essas ligas apresentam ainda comportamento adequado no tocante à resistência à corrosão. É oportuno lembrar que a resistência à corrosão é fundamental na confecção de um implante, pois o implante no corpo humano sofre a ação contínua de fluídos que se comportam como uma salmoura de cloretos, contendo diversos ácidos orgânicos e outros compostos.

Outro requisito de extrema importância para materiais que serão empregados na confecção de hastes metálicas de implantes coxo-femorais é possuir elevada resistência mecânica e alta dureza, o que resulta em maior resistência ao desgaste. A resistência mecânica do material deve ser bastante superior à resistência do osso, visto que este está em constante processo de regeneração, o que não ocorre com o material implantado.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.2. (a) Osso saudável; (b) Osso com osteoporose e (c) Fratura de fêmur.

As ligas de titânio destacam-se por possuir propriedades mecânicas que podem ser modificadas por meio de processamentos termo-mecânicos, que redundam na obtenção de microestruturas otimizadas em relação ao tipo, morfologia e distribuição de fases (ANKEM, 1999; BANERJEE, 2004). Porém, o controle que se exerce sobre a microestrutura dessas ligas depende diretamente das suas transformações de fases e a descrição das mesmas revela ser um desafio bastante amplo, já que diversos fenômenos ali presentes não são perfeitamente compreendidos.

As características físicas, químicas e mecânicas das ligas de titânio tipo β mostram que essas apresentam potencial para substituir, em um futuro próximo, as ligas do tipo $\alpha+\beta$ na fabricação de implantes ortopédicos. Este fato tem estimulado a obtenção de conhecimento sobre os mecanismos e os parâmetros de influência envolvidos na definição da microestrutura dessas ligas, o que permite projetar materiais com comportamento ideal para aplicação em ortopedia.

Dentro desse escopo, o objetivo deste trabalho é produzir e processar ligas de titânio tipo β do sistema Ti-Nb e avaliar o efeito de processos de conformação mecânica seguidos de tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico das mesmas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O titânio e suas ligas em aplicações biomédicas

Os biomateriais são materiais artificiais ou naturais usados na fabricação de próteses ou implantes com o objetivo de repor estruturas biológicas degradadas ou perdidas, restaurando sua forma e função. Os biomateriais aumentam a qualidade de vida e proporcionam longevidade aos seres humanos (GEETHA, 2009).

Devido ao aumento da população idosa, o número de pessoas que demandam a substituição de tecidos danificados por próteses artificiais, como juntas de quadril e implantes de dentes, tem aumentado significativamente. Os biomateriais metálicos são os mais apropriados para a substituição de tecidos duros e com funções estruturais (NIINOMI, 2003). As características ideais que um material deve possuir para ser aplicado como biomaterial estrutural são (BANERJEE, 2005):

- Excelente biocompatibilidade;
- Excelente resistência à corrosão;
- Elevada resistência mecânica e à fadiga;
- Baixo módulo de elasticidade;
- Baixa densidade e
- Boa resistência ao desgaste.

Os materiais metálicos utilizados como implantes incluem o aço inoxidável, ligas de Co-Cr e o titânio e suas ligas. Entre esses materiais, o titânio e suas ligas exibem as características mais apropriadas para aplicações biomédicas devido a sua elevada biocompatibilidade, ótima resistência mecânica e à corrosão (NIINOMI, 2008). O módulo de elasticidade do aço inoxidável e das ligas Co-Cr, por exemplo, é, respectivamente, 206 e 240 GPa. Esses valores são muito superiores aos do osso, cujo módulo está entre 17 e 28 GPa. O módulo de elasticidade das ligas

de titânio é muito inferior aos desses metais, estando entre 55 e 85 GPa em ligas do tipo β , o que é favorável para a transferência homogênea da tensão entre implante e osso (NIINOMI, 1998). Quando são utilizados materiais com módulos de elasticidade muito superiores ao do osso para a confecção de implantes, ocorre transferência insuficiente da tensão para o osso, levando à perda do implante após alguns anos da cirurgia de implantação (GEETHA, 2009). Também pode ocorrer degradação óssea e consequentemente, osteoporose (TARR, 1983). Em situações extremas, a degradação óssea associada à osteoporose pode levar à fratura do osso.

A liga Ti-6Al-4V é utilizada como biomaterial desde a década de 1960. Devido à descoberta de que o vanádio é tóxico ao corpo humano, na década de 1980 iniciou-se o desenvolvimento de implantes de ligas de titânio $\alpha+\beta$ livres de vanádio com propriedades mecânicas e metalúrgicas similares às da liga Ti-6Al-4V. Além do vanádio, o alumínio também pode ser prejudicial ao organismo por causar inflamações locais (ZAFFE, 2004) e estar relacionado a distúrbios no sistema neurológico do implantado (SILVA, 2004). Além disso, aspectos adversos das ligas $\alpha+\beta$, como o elevado módulo de elasticidade, levaram ao desenvolvimento das ligas de titânio do tipo β (EISENBARTH, 2004).

As ligas do tipo β , que são compostas por elementos como Nb, Ta e Zr, são atualmente objetos de diversos estudos devido ao baixo módulo de elasticidade quando comparadas às ligas do tipo α e $\alpha+\beta$. Essas ligas podem também apresentar maior equilíbrio entre resistência mecânica e tenacidade em comparação com as ligas do tipo $\alpha+\beta$ (NIINOMI, 1998). Atualmente, pesquisas envolvendo biomateriais baseados no titânio têm como foco principal a obtenção de ligas do tipo β , pois as variações no seu processamento podem ser controladas para produzir o comportamento mecânico planejado (KURODA, 1998).

A substituição do vanádio pelo nióbio como elemento β -estabilizador se justifica pelo seu menor custo e pela característica de material biologicamente inerte. Além disso, o nióbio é um elemento que quando adicionado ao titânio possui a propriedade de reduzir o módulo de elasticidade desse elemento, o que o torna essencial na obtenção de novas ligas de titânio para aplicações biomédicas (SANTOS, 2006).

Além do baixo módulo de elasticidade, a resistência mecânica do material é um fator de extrema importância para sua aplicação como biomaterial estrutural. Existem normas que determinam as propriedades mecânicas para ligas de titânio comerciais utilizadas no campo biomédico. Como exemplo, a norma ASTM F 1713-08 determina as especificações da liga Ti-13Nb-13Zr aplicada como biomaterial. Para esta liga, o módulo de elasticidade deve ser entre 79-84 GPa e o limite de resistência à tração deve estar entre 973 e 1037 MPa (GEETHA, 2009). Como não existe norma específica para as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, podemos tomar como base esta norma, visto que as propriedades mecânicas estimadas são destinadas a uma liga tipo β .

2.2 Deformação plástica

A deformação permanente de um cristal pode ocorrer por quatro processos diferentes: escorregamento de planos cristalinos, maclação mecânica, difusão ou por transformação de fase. Alguns eventos ocorrem durante a deformação plástica: os grãos mudam de forma e assumem orientação preferencial e a área de contorno de grão e as discordâncias por unidade de volume aumentam (PADILHA, 2005).

A energia envolvida nos processos de conformação a frio é na maior parte perdida na forma de calor. Se a velocidade ou taxa de geração de calor é maior que a velocidade de perda de calor, a temperatura do material aumenta. Entre 2 a 10% da energia utilizada na deformação é armazenada no metal na forma de defeitos cristalinos (PADILHA, 2005), como falhas de empilhamento e principalmente, discordâncias (SONG, 2001). Esses defeitos aumentam a energia livre do material durante a deformação e fornecem o potencial termodinâmico para a recuperação e a recristalização do material durante o recozimento (DOHERTY, 1997).

O material contendo defeitos é termodinamicamente instável. A introdução desses defeitos promove mudanças microestruturais significativas (HUMPHREYS, 2004). Como a deformação plástica raramente ocorre de modo homogêneo no material, há uma forte tendência destes defeitos concentrarem-se em locais específicos do material, como junto aos contornos de grão e

nas chamadas heterogeneidades de deformação (bandas de deformação e bandas de cisalhamento, por exemplo). Tais defeitos atuam como locais preferenciais para a nucleação de novos grãos, pois possuem alta energia armazenada. As bandas de cisalhamento não se limitam a um determinado grão, atravessando vários grãos. Sua ocorrência está associada a metais altamente deformados a frio, com altas velocidades de deformação e deformações com predominância de componentes de compressão (PADILHA, 2005). Em materiais laminados, as bandas de cisalhamento formam ângulo de aproximadamente 35° em relação à direção de laminação (HUMPHREYS, 2004).

Nos materiais que foram deformados antes do tratamento térmico de envelhecimento, a fase α se apresenta na forma de partículas finamente dispersas, o que resulta no aumento da resistência mecânica do material. Já nos materiais não deformados, a fase α se torna mais grosseira em pouco tempo de envelhecimento. Portanto, a deformação plástica prévia do material é importante pois acelera as reações durante o tratamento térmico de envelhecimento em todas as temperaturas. Assim, o material deformado envelhece mais rapidamente e uniformemente (KALISH, 1972).

2.3 Recuperação e Recristalização

O recozimento é um tratamento térmico usado para anular os efeitos do trabalho a frio, ou seja, para diminuir a resistência e aumentar a ductilidade de um metal que foi previamente encruado. Nesse tratamento, permite-se que ocorram recuperação e recristalização. Normalmente, deseja-se uma microestrutura com grãos finos e, portanto, o tratamento térmico é encerrado antes que ocorra um crescimento apreciável dos grãos (CALLISTER, 2008).

A energia livre de um material cristalino é aumentada durante a deformação plástica pela presença de discordâncias e interfaces. O material que contém esses defeitos é termodinamicamente instável. Os defeitos estruturais são retidos após a deformação (Figura 2.1a). Quando o material é posteriormente levado a altas temperaturas (recozido), alguns

processos termicamente ativados promovem mecanismos que removem ou rearranjam os defeitos em configurações de baixa energia (HUMPHREYS, 2004).

No recozimento a elevadas temperaturas de um metal trabalhado a frio, a microestrutura e as propriedades podem ser parcialmente restauradas aos seus valores originais pela recuperação devido à aniquilação e o rearranjo das discordâncias sem que ocorra a migração de contornos de alto ângulo (DOHERTY, 1997). As mudanças na microestrutura durante a recuperação são relativamente homogêneas e normalmente, não afetam os contornos entre os grãos deformados. Essas mudanças na microestrutura são mostradas esquematicamente na Figura 2.1b.

Um outro processo chamado recristalização pode ocorrer durante o recozimento em temperaturas elevadas. Nesse processo novos grãos livres de discordâncias são formados dentro das estruturas deformadas ou recuperadas (Figura 2.1c). A recristalização promove a aniquilação de defeitos oriundos do estado deformado e resulta em uma nova estrutura de grãos com baixa densidade de discordâncias (Figura 2.1d). No processo de recristalização ocorre a migração de contornos de alto ângulo que migram na matriz deformada aniquilando os defeitos cristalinos (PADILHA, 2005).

Embora a recristalização reduza a quantidade de discordâncias, o material ainda contém contornos de grãos, que são termodinamicamente instáveis. Com a continuação do recozimento, pode ocorrer o crescimento de grãos, em que os grãos menores são eliminados, os grãos maiores crescem e os contornos de grãos assumem uma configuração de baixa energia. Esse processo é chamado crescimento normal de grãos (Figura. 2.1e). Em certas circunstâncias, esse crescimento normal de grãos pode dar espaço ao crescimento seletivo de alguns grãos maiores (Figura 2.1f), em um processo denominado recristalização secundária ou crescimento anormal de grão (HUMPHREYS, 2004). A recristalização é um processo cuja extensão depende tanto do tempo quanto da temperatura (PADILHA, 2005).

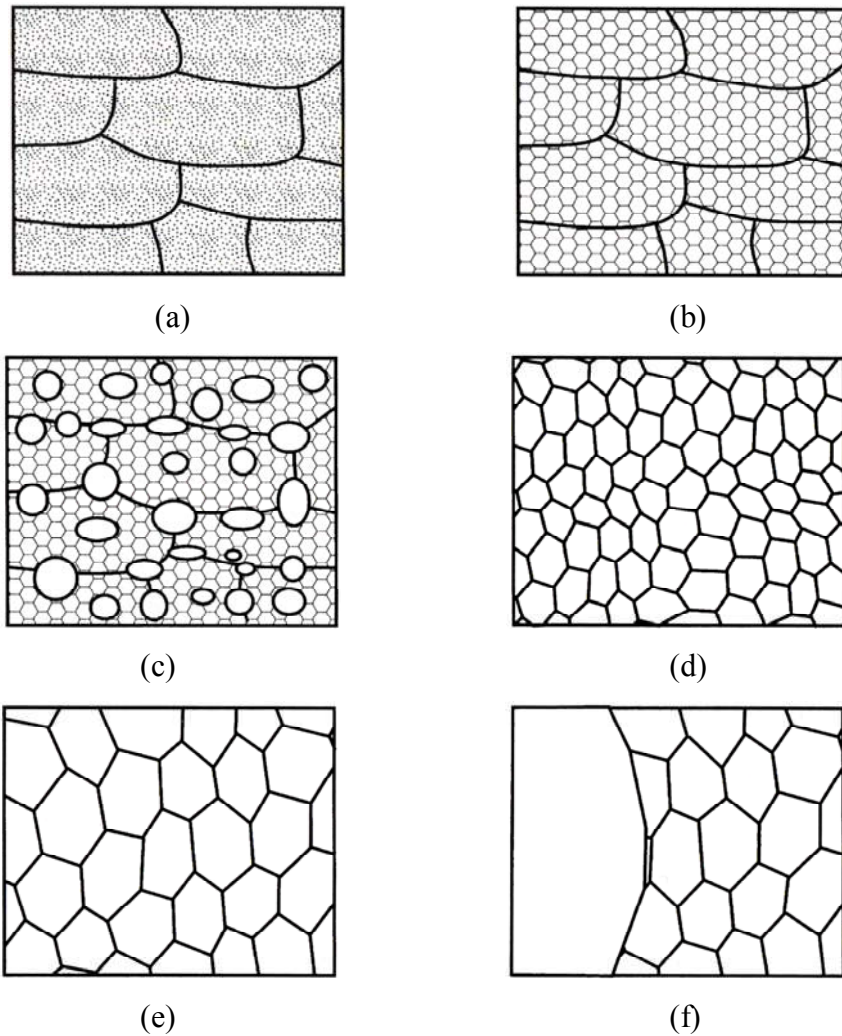


Figura 2.1. Diagrama esquemático dos principais processos no recozimento (a) estado deformado; (b) recuperado; (c) parcialmente recristalizado; (d) totalmente recristalizado; (e) crescimento de grãos e (f) crescimento anormal de grão (HUMPHREYS, 2004).

2.4 Fatos históricos do titânio

O mineral ilmenita foi descoberto na Inglaterra por William Gregor em 1790, em areias com alta concentração de ferro. Gregor concluiu que esse mineral continha um novo elemento. Em 1795, Martin Heinrich Klaproth encontrou na Hungria um minério mais altamente concentrado conhecido atualmente como rutilo (TiO_2) e concluiu que era o óxido de um novo

metal chamado titânio (CROSSLEY, 1981). Em 1797, Klaproth confirmou que o elemento encontrado por Gregor era o titânio, nome herdado da mitologia grega (*Titans*). Gregor e Klaproth não obtiveram sucesso em isolar o metal do minério (OGDEN, 1971).

Em 1825, Jons Jakob Berzelius extraiu o metal titânio a partir do minério. Em 1906, M.D.A. Hunter, seguindo o método desenvolvido em 1887 por Lars Fredrik Nilson e Sven Otto Pettersson, obteve sucesso na obtenção do titânio puro pela redução de tetracloreto com sódio. Finalmente, um método adaptável para a produção comercial foi desenvolvido por William J. Kroll e em 1946, o U.S. Bureau of Mines produziu pela primeira vez o titânio pelo processo Kroll (CROSSLEY, 1981). Em 1948, E. I. Du Pont de Nemours and Company usando o processo Kroll, produziu titânio em escala comercial (OGDEN, 1971).

Na década de 1950, houve grande investimento do governo dos EUA no desenvolvimento da ciência e tecnologia do titânio e suas ligas. A liga Ti-6Al-4V foi introduzida em 1954 e tornou-se a mais importante liga de titânio devido a sua excelente combinação de propriedades mecânicas e fácil processamento (MATUCHA, 1996).

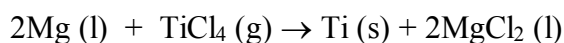
Para aplicações médicas, o titânio e a liga Ti-6Al-4V são usados desde a década de 1960, com a liga Ti-6Al-4V gradualmente substituindo o titânio comercialmente puro graças a maior resistência mecânica dos componentes fabricados com essa liga, como chapas, parafusos e próteses. Reservas são feitas a respeito da presença, em implantes de longo prazo, de alguns elementos, como o vanádio que é considerado tóxico. Na década de 1980, foram desenvolvidas ligas de titânio para implante livres de vanádio (ligas $\alpha+\beta$), com propriedades mecânicas e metalúrgicas similares às da liga Ti-6Al-4V. Porém, alguns aspectos adversos das ligas $\alpha+\beta$ têm estimulado o estudo das ligas β de titânio como materiais de implante (EISENBARTH, 2004).

Os estudos de produção de titânio metálico no Brasil foram iniciados no Instituto Militar de Engenharia (IME), em 1965. No mesmo ano, o Centro Técnico Aeroespacial (CTA) também iniciou estudos para a produção do titânio metálico. Na década de 1970, a produção do titânio chegou a 200 kg de esponja/corrida. Em 1986, o CTA celebrou contrato para a produção de titânio com a Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e em 1987, ocorreu o término do programa

de trabalho com a CVRD e encerramento do desenvolvimento de esponja de titânio no CTA (ROVER, 2005).

2.5 Processo de obtenção de esponja de titânio metálico

O processo Kroll é atualmente a técnica de maior viabilidade comercial, a mais utilizada e é baseada na redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) pelo magnésio. Basicamente, o processo Kroll consiste na reação do TiO_2 purificado com cloro em presença de carbono para produzir o TiCl_4 . O TiCl_4 purificado reage então com magnésio em uma câmara com atmosfera controlada, em temperatura acima da temperatura de fusão do magnésio (650°C) e abaixo da temperatura de fusão do titânio (1668°C). Os produtos da reação são MgCl_2 e titânio poroso, chamado de esponja. O MgCl_2 é retirado e eletrolisado para recuperar o magnésio para reciclagem na operação de obtenção de titânio. Essa realização iniciou a indústria do titânio (CROSSLEY, 1981). A reação química básica do processo Kroll é a seguinte:



A Figura 2.2 mostra um diagrama esquemático do processo de produção de Ti metálico usando o processo Kroll.

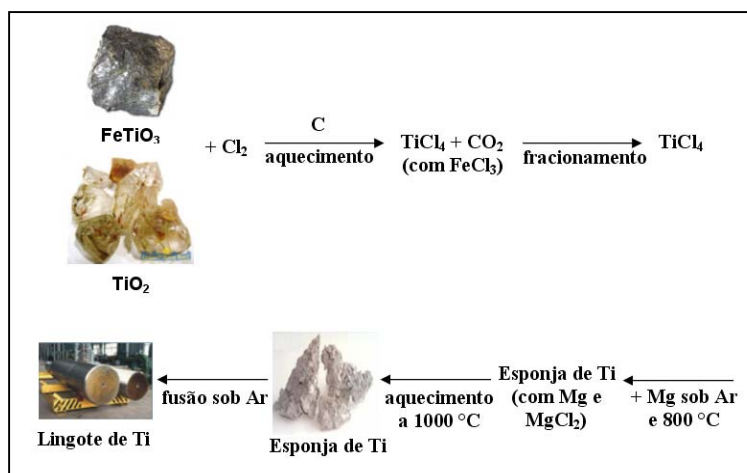


Figura 2.2. Diagrama esquemático do processo de produção de titânio metálico usando o processo Kroll.

2.6 O Titânio e suas Ligas

O titânio não é encontrado puro na natureza, sendo encontrado somente em combinação com outros elementos, normalmente com o oxigênio e o ferro. Muitos minerais contêm titânio, mas somente dois têm importância comercial, o rutilo (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3). O titânio possui duas estruturas cristalinas: abaixo de 882 °C possui estrutura α (hexagonal compacta) e acima desta temperatura, possui estrutura β (cúbica de corpo centrado). As propriedades físicas e mecânicas do titânio são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades físicas e mecânicas do titânio puro (fase α) e do osso (DONACHIE, 1988).

Propriedades	Valores
Número atômico	22
Peso atômico	47,90 (u.m.a.)
Estrutura cristalina	α : HC ($\leq 882,5$ °C) β : CCC ($\geq 882,5$ °C)
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668 $\pm$ 10 °C
Ponto de ebulição	3260 °C
Dureza	155 HV
Módulo de elasticidade – titânio	116 GPa
Módulo de elasticidade – osso	17-28 GPa

A temperatura de transformação da fase α em fase β é conhecida como temperatura β *transus* e é definida como a temperatura mais baixa em que o material é 100% β . A temperatura β *transus* é crítica no processo de deformação e no tratamento térmico do titânio e suas ligas (DONACHIE, 1988). A temperatura β *transus* é fortemente influenciada pela:

- Presença de elementos intersticiais, como oxigênio, nitrogênio e carbono (elementos α -estabilizadores), que aumentam a temperatura de transformação;

- Presença de hidrogênio (elemento β -estabilizador), que diminui a temperatura de transformação;
- Presença de impurezas metálicas ou elementos de liga, que podem aumentar ou diminuir a temperatura de transformação.

O titânio possui grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que são formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença desses elementos tende a aumentar a dureza, a resistência mecânica e diminuir a ductilidade do titânio. O oxigênio é o elemento mais importante em termos de alteração das características mecânicas do titânio, portanto, seu controle é de suma importância para o desempenho de suas ligas (DONACHIE, 1988).

Elementos de liga podem ser adicionados ao titânio com o objetivo de otimizar suas propriedades mecânicas. Esses elementos podem ser divididos em três grupos: α -estabilizadores, β -estabilizadores e neutros.

Os elementos denominados α -estabilizadores aumentam a temperatura em que a fase α é estável. Os α -estabilizadores incluem os elementos Al, O, N, C, B, Ga e Ge. Os elementos β -estabilizadores estabilizam a fase β em baixas temperaturas em um grau determinado pelo elemento e pela quantidade adicionada. Os elementos β -estabilizadores podem ser divididos em dois grupos: β -isomorfos e β -eutetóides. O grupo dos elementos β -isomorfos consiste de elementos que são solúveis na fase β , incluindo o Mo, o Ta e o Nb. O grupo dos elementos β -eutetóides forma sistemas eutetóides com o titânio. São exemplos desse grupo o Mn, o Fe, o Cr e o Cu. Os elementos neutros são solúveis nas fases α e β . Embora eles não promovam a estabilidade de fases, eles retardam as taxas de transformação e são muito úteis como agentes para aumento da resistência mecânica. Os elementos Sn e Zr são exemplos desse grupo (LÜTJERING, 2003). A influência dos elementos de liga sobre os diagramas de fases em ligas de titânio é mostrada no diagrama esquemático da Figura 2.3.

As ligas de titânio são divididas em três diferentes categorias: ligas α , ligas $\alpha+\beta$ e ligas β .

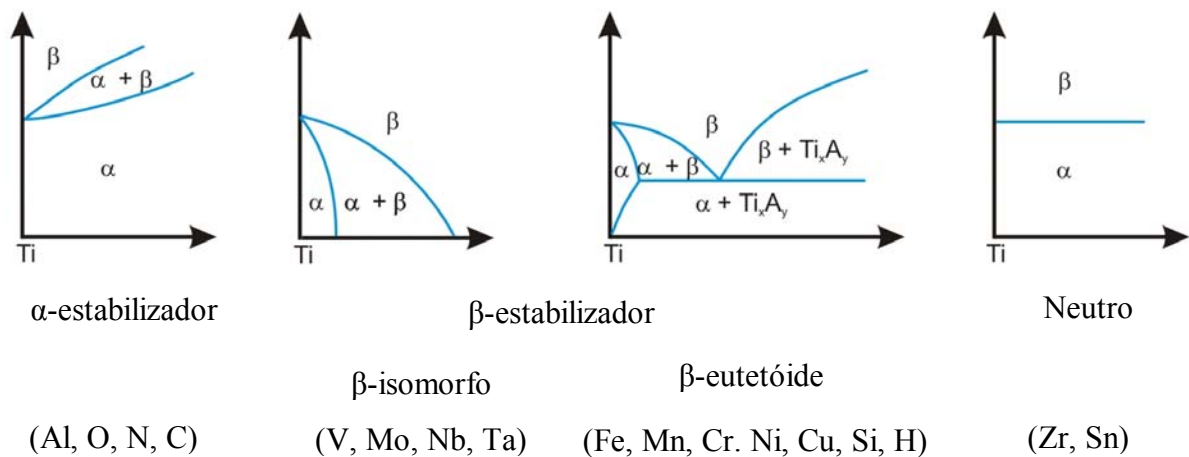


Figura 2.3. Efeito dos elementos de liga no diagrama de fases das ligas de titânio (LÜTJERING, 2003).

2.6.1 Ligas α

O grupo de ligas denominadas α consiste de vários graus do titânio comercialmente puro e ligas que contêm elementos α -estabilizadores. Os diferentes graus do titânio comercialmente puro diferem em relação ao teor de O, sendo igual a 0,18% no grau 1 e 0,40% no grau 4. As ligas α possuem estrutura hexagonal compacta e são monofásicas à temperatura ambiente (LÜTJERING, 2003).

Ligas do tipo α que contêm pequenas adições de elementos β -estabilizadores são classificadas como ligas near- α . Embora elas contenham certa quantidade de fase β retida, essas ligas consistem principalmente da fase α e podem comportar-se mais convencionalmente como ligas α do que ligas $\alpha+\beta$ (DONACHIE, 1988). Essas ligas são indicadas para aplicações em altas temperaturas por combinarem resistência à fluência das ligas α e a resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$ (LOPES, 2009).

2.6.2 Ligas $\alpha+\beta$

As ligas do sistema $\alpha+\beta$ contêm tanto elementos α -estabilizadores como elementos β -estabilizadores. As ligas $\alpha+\beta$ apresentam excelente resistência mecânica, baixa densidade, boa resistência à corrosão e boa ductilidade, somadas a níveis aceitáveis de tenacidade à fratura e boa soldabilidade (LOPES, 2009).

A liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada entre as ligas $\alpha+\beta$. Essa liga foi desenvolvida para aplicações na indústria aeronáutica, sendo também utilizada na confecção de implantes ortopédicos. Algumas pesquisas relatam os aspectos adversos dos elementos V e Al com relação a reações tóxicas que podem ocorrer em pessoas que possuem implantes de longo prazo (ZAFFE, 2004; SILVA, 2004; EISENBARTH, 2004). Por esse motivo, novas ligas estão sendo desenvolvidas para a substituição desses elementos.

2.6.3 Ligas β

As ligas denominadas β são aquelas que contêm elementos β -estabilizadores. Elas podem exibir elevada dureza, com a fase β completamente retida no resfriamento ao ar em seções finas ou resfriadas rapidamente em água em seções grossas. Após o tratamento de solubilização, as ligas β podem ser envelhecidas com a transformação parcial da fase β em fase α . A fase α pode se apresentar na forma de partículas finamente dispersas na fase β retida e os níveis de resistência são comparáveis ou superiores aos valores obtidos com ligas do tipo de $\alpha+\beta$. Além da alta dureza, as ligas β apresentam excelente forjabilidade e boa conformação a frio na condição solubilizada. Algumas relações entre as várias classes das ligas de titânio são mostradas esquematicamente na Figura 2.4. Nesta ilustração podem ser vistos também os efeitos que as fases têm nas características das ligas.

Quando uma liga possui grande quantidade de elementos betagênicos, mas não o suficiente para reter toda a estrutura β através do resfriamento ao ar de seções finas de amostras, ela é denominada liga near- β (DONACHIE, 1988).

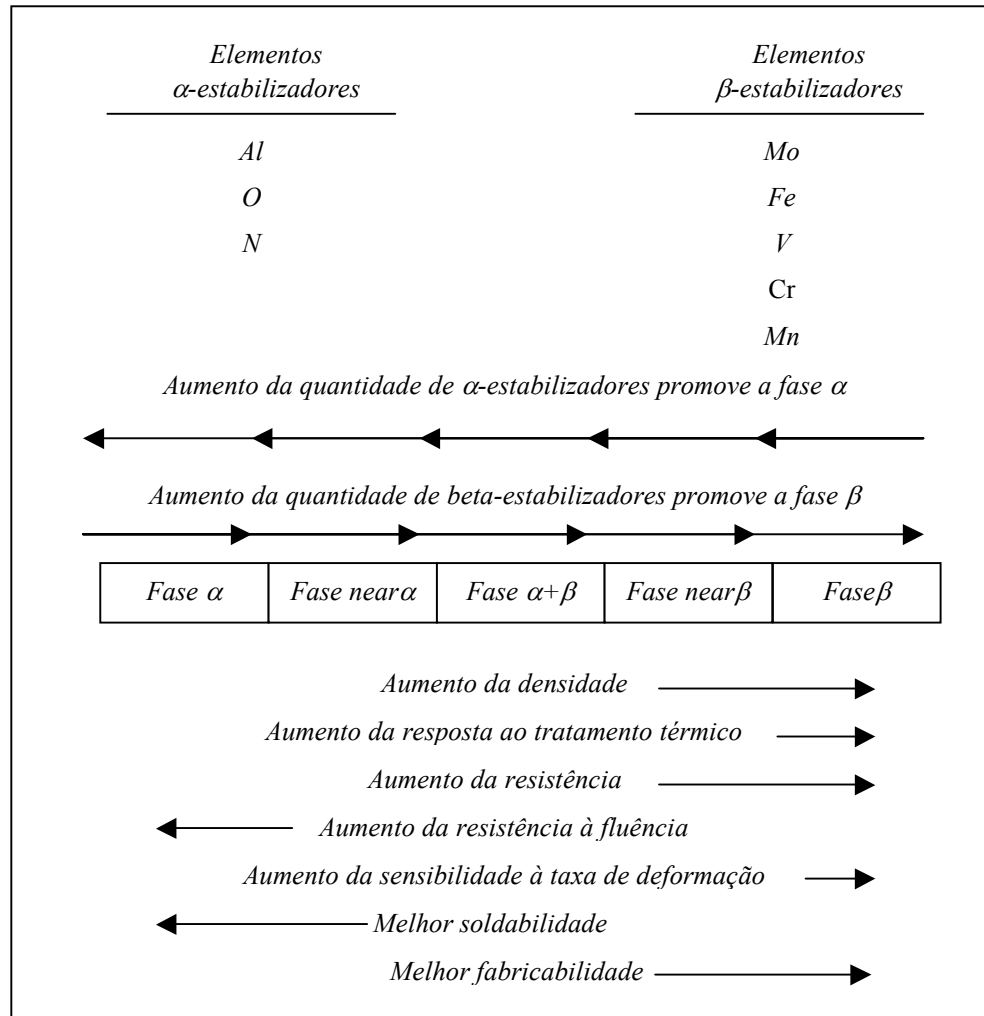


Figura 2.4. Efeitos das fases nas características das ligas de titânio (DONACHIE, 1988).

2.7 Fases Metaestáveis

As fases metaestáveis podem ser formadas pelo resfriamento rápido, pelo envelhecimento ou pela deformação plástica. Nas ligas de titânio tipo β , além das fases de equilíbrio α e β , são também observadas quatro fases metaestáveis: fases martensíticas α' e α'' , a fase ω e a fase β' . O aparecimento dessas fases depende da concentração dos elementos de liga e das condições em que foi realizado o tratamento térmico e o resfriamento.

2.7.1 Fases Martensíticas α' e α''

Em ligas contendo teores moderados de elementos β -estabilizadores, a martensita α' é formada quando é realizado o resfriamento rápido a partir do campo β . A estrutura cristalina da fase α' é hexagonal compacta. A fase α'' também é formada pela transformação martensítica, porém com concentrações maiores de elementos β -estabilizadores. Diferente da fase α' , que só pode ser formada pelo resfriamento rápido, a fase α'' pode ser formada pela aplicação de forças externas (martensita induzida por deformação) e também, pelo resfriamento rápido (martensita atérmica). A estrutura cristalina da fase α'' é a ortorrômbica (NAG, 2008).

As estruturas martensíticas podem apresentar dois tipos de morfologia: martensita massiva ou martensita acicular. A martensita massiva ocorre somente em ligas muito diluídas e em ligas com elevada temperatura de transformação martensítica. Esse tipo de microestrutura é constituído de grandes regiões irregulares, com tamanho entre 50 e 100 μm , com pequenas colônias de placas quase paralelas. A martensita acicular ocorre em ligas que possuem elevada concentração de soluto e consistem de uma mistura de placas individuais de α . Geralmente, placas martensíticas contêm alta densidade de discordâncias e algumas vezes maclas (LÜTJERING, 2003).

A formação da martensita α'' acontece quando a estrutura CCC da fase β é forçada a se transformar na estrutura HC da fase α . Quando tal transformação ocorre sob altas taxas de resfriamento, surge a martensita. O mecanismo de formação envolvido é semelhante ao da estrutura martensítica em aços, como pode ser visualizado na Figura 2.5.

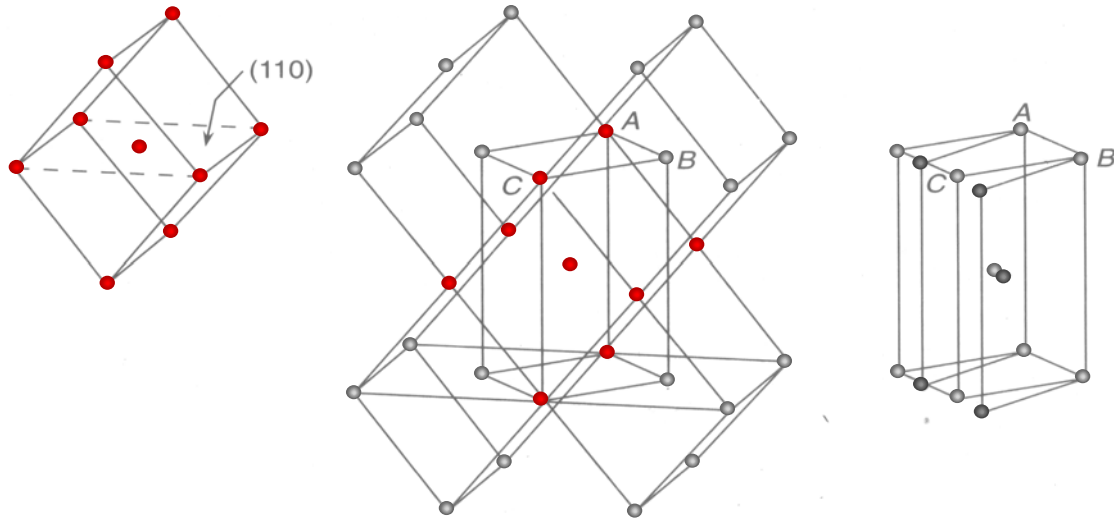


Figura 2.5. Transformação da estrutura do titânio de CCC para HC (REED-HILL, 1994).

2.7.2 Fase ω

A fase ω é formada durante a transformação da fase β em fase α e surge na microestrutura na forma de finos precipitados. O módulo de elasticidade da fase ω é ligeiramente maior do que da fase α (NAG, 2008). A fase ω pode ser formada pelo resfriamento rápido a partir de altas temperaturas, sendo conhecida como fase $\omega_{\text{atérmica}}$. Outro tipo de fase ω também pode ser formado pelo envelhecimento em temperaturas baixas ou intermediárias, sendo chamada de fase $\omega_{\text{isotérmica}}$. A presença da fase $\omega_{\text{isotérmica}}$ leva à perda severa de ductilidade e aumento da dureza (KIM, 2006).

Embora a fase ω leve à perda de ductilidade, estudos mostram que o controle da fração de volume de fase ω pode promover o aumento da resistência mecânica associada à ductilidade

razoável (FROES, 1980). A fase ω serve de sítios de nucleação da fase α durante o envelhecimento. A fase α precipitada dessa maneira é homogênea e finamente dispersa (ANKEM, 1999).

2.7.3 Fase β'

Dependendo da quantidade de elementos β -estabilizadores presentes na liga, a liga β pode ser estável ou metaestável. Conforme pode-se observar na Figura 2.6, a liga β é aquela que possui concentração de elementos β -estabilizadores superior ao ponto β_m , isto é, possui quantidade suficiente de elementos β -estabilizadores para reter 100% da estrutura β durante o resfriamento rápido a partir de temperaturas acima da β *transus*. Quando essas ligas possuem concentração de β -estabilizadores superior ao ponto β_m podem se tornar estáveis ou metaestáveis. Se a liga for resfriada rapidamente, ela será metaestável e terá potencial para a precipitação de fases secundárias durante o envelhecimento. Já as ligas com maiores concentrações de elementos β -estabilizadores são denominadas estáveis e nessas ligas não haverá precipitação de novas fases durante os tratamentos térmicos posteriores (LONG, 1998). A maioria das ligas estudadas atualmente situa-se entre β_m e β_e , sendo, portanto, ligas β metaestáveis (β').

As ligas de titânio do tipo β' são sensíveis a tratamentos termomecânicos, que podem promover a precipitação de fases adicionais. Tratamentos térmicos de solubilização e recozimento levam à precipitação da fase α e da fase ω , que modificam as propriedades mecânicas da liga. A morfologia, o tamanho e a distribuição dos precipitados dessas duas fases determinam as propriedades mecânicas da liga. A precipitação homogênea da fase α nas ligas β' aumenta o limite de escoamento e a ductilidade. A otimização das propriedades mecânicas é atribuída ao refinamento da estrutura, isto é, redução da área e aumento da quantidade de grãos de β e aumento da fração volumétrica da fase α (ANKEM, 1999).

A Figura 2.7 mostra a representação de um diagrama de fases com as fases estáveis e metaestáveis mais importantes do titânio.

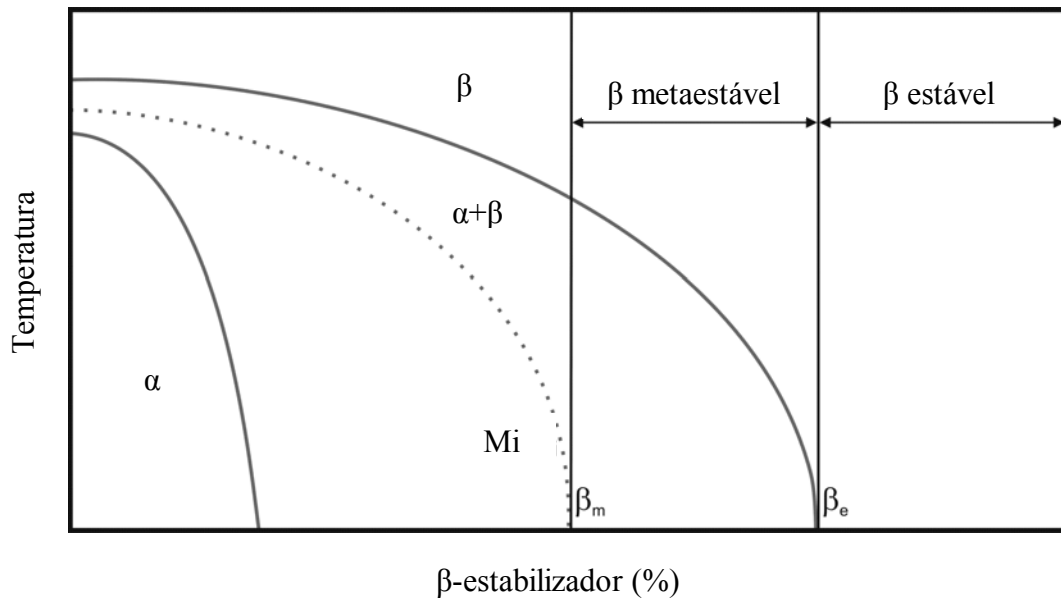


Figura 2.6. Diagrama de fase pseudo-binário parcial com elemento β -estabilizador (Mi: Temperatura de início da transformação martensítica) (LONG, 1998).

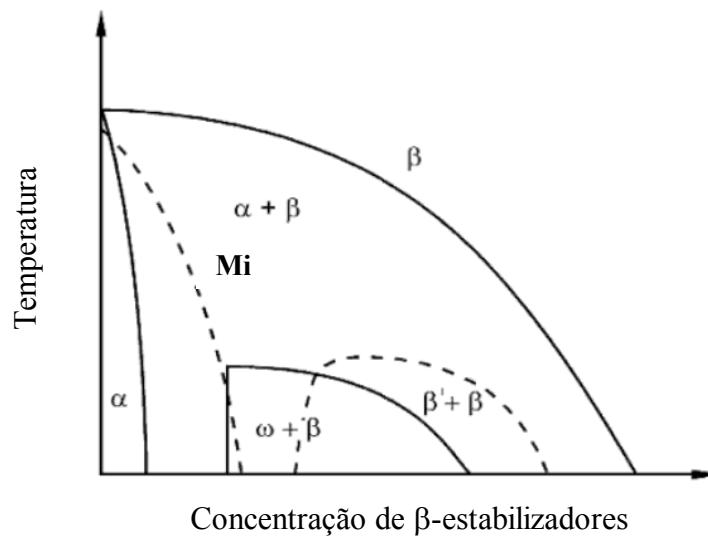


Figura 2.7. Diagrama esquemático da fase β -isomorfa e dos campos de fases metaestáveis ($\omega+\beta$) e ($\beta'+\beta$) (LÜTJERING, 2003).

2.8 Transformações de fase em ligas de titânio

Transformação de fase pode ser definida como uma mudança na interação entre átomos e moléculas como resultado de variações externas (NAG, 2008). Em ligas de titânio, transformações de fase no estado sólido podem ser induzidas por meio da aplicação de tensões externas ou através de tratamentos térmicos. A combinação dessas transformações de fase são utilizadas para otimizar as propriedades mecânicas do material.

2.8.1 Transformação $\beta \rightarrow \alpha$

A nucleação e crescimento da fase α tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente devido aos seus efeitos nas propriedades mecânicas das ligas de titânio. De acordo com o diagrama apresentado na Figura 2.6, as ligas de titânio que contêm elementos β -estabilizadores, quando em altas temperaturas, exibem a fase β estável. Porém quando o resfriamento é lento ocorre a precipitação da fase α . Existem, basicamente, cinco sítios de nucleação conhecidos para a precipitação da fase α : placas de α'' , partículas de ω , placas de α formadas previamente, discordâncias e contornos de grão (NAG, 2008).

Em geral, tal precipitação ocorre preferencialmente junto aos contornos dos grãos, permitindo nessa região a formação de uma camada de fase α . O resfriamento subsequente permite que a fase α cresça em direção ao interior da fase β , mantendo assim a mesma relação de orientação. Essa camada de fase α é denominada colônia α . As colônias continuam crescendo no interior dos grãos de β até encontrarem outras colônias de α nucleadas em outras regiões do contorno de grão, que possuem outras relações de orientação. As placas individuais de α são separadas entre si dentro das colônias pela matriz de fase β retida, que passam a ser erroneamente chamadas de placas de β . Essa microestrutura resultante é denominada lamelar.

Com o aumento da taxa de resfriamento, o tamanho das colônias de α , assim como a espessura das placas individuais, se tornam menores. Colônias nucleadas nos contornos de grão de β não conseguem preencher todo o interior do grão e, com isso, as colônias começam a nuclear também nos contornos de outras colônias formadas. Essas novas placas de α tendem a nuclear em outra placa α já existente e começam a crescer perpendicularmente a essa placa. Essa nucleação seletiva e o mecanismo de crescimento em combinação com um pequeno número de placas α dentro das colônias levam à formação da estrutura conhecida como Widmanstätten (LÜTJERING, 2003).

Dessa maneira, ligas dos tipos $\alpha+\beta$ e β têm comportamento mecânico que dependem diretamente da forma como a fase α é nucleada na matriz β , que por sua vez define a morfologia, o tamanho e a distribuição da fase α (LOPES, 2009).

2.8.2 Transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$

As ligas de titânio exibem transformação martensítica quando as mesmas são resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas. A transformação martensítica envolve o movimento cooperativo de átomos pelo processo do tipo cisalhamento resultando em uma transformação microscopicamente homogênea da estrutura CCC para HC. Com o aumento do conteúdo de soluto a estrutura HC da fase α' se torna distorcida e, do ponto de vista cristalográfico, a estrutura perde a simetria hexagonal e passa a se apresentar de forma ortorrômbica, designada como fase α'' (LÜTJERING, 2003).

Várias ligas de titânio foram investigadas para verificar a presença de fases martensíticas, incluindo o Al, Mo, Nb, V, Au e Ag. Nos sistemas Ti-Nb, foi descoberto que quando o conteúdo de Nb é inferior a 13% (% em peso) é formada a fase α' enquanto que em ligas com concentrações maiores é formada a fase α'' (NAG, 2008).

2.8.3 Transformações α' e $\alpha'' \rightarrow \alpha$

Martensitas são fases metaestáveis e quando a situação se torna favorável elas se decompõem na fase de equilíbrio α . Muitos estudos têm sido conduzidos sobre os modos de decomposição nas ligas Ti-Nb, e indicam que quando a martensita se decompõe, ela pode dar origem às fases β , $\omega + \beta$ e $\alpha + \beta$, dependendo das condições em que foi realizado o tratamento térmico e o resfriamento e da composição das ligas.

Durante o envelhecimento, a fase α'' pode se transformar em $\alpha + \beta$. Nas ligas que contêm concentrações maiores de Nb, quando envelhecidas em temperaturas moderadas, ocorre a transformação reversa da fase α'' para a fase β metaestável e também a decomposição nas fases $\omega + \beta$ (NAG, 2008).

2.8.4 Transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{at\u00e9rmica}}$

A formação da fase ω depende diretamente das condições de resfriamento a partir da fase β , que pode ocorrer através de dois caminhos distintos. Ao ser submetida ao resfriamento rápido, há a possibilidade da ocorrência da fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$, que não necessita de tratamento térmico posterior para sua formação. A fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ pode ser formada em condições onde a difusão atômica é bastante reduzida e isso leva à conclusão que a sua formação não envolve processos de ativação térmica. As partículas de fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ formadas no resfriamento rápido são extremamente pequenas, medindo cerca de 5 nm e são uniformemente distribuídas (LOPES, 2009). A formação de fase ω deve ser evitada devido ao caráter frágil de sua estrutura, que prejudica as propriedades mecânicas da liga.

2.8.5 Transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{isotérmica}} + \alpha$

A formação da fase $\omega_{\text{isotérmica}}$ pode ser vista como a continuação do processo de formação da fase $\omega_{\text{atérmica}}$. Na formação da fase $\omega_{\text{isotérmica}}$ em temperaturas médias, existe tempo suficiente para ocorrer segregação de solutos e o que se detecta é a rejeição de elementos β -estabilizadores que criam um gradiente na interface ω/β . Esses processos de segregação, agregação de soluto e coalescimento de partículas ocorrem de maneira contínua durante o processo de envelhecimento até que finalmente, nos casos de escassez de soluto β -estabilizador, essas partículas atuam como agentes nucleadores de fase α (LOPES, 2009).

2.8.6 Transformação $\beta \rightarrow \beta'$

A fase metaestável β' pode ocorrer em ligas de titânio com alta concentração de elemento β -estabilizador. O fenômeno de separação de fases pode ser observado em diversos sistemas, como Ti-Cr, Ti-V, Ti-Mo e Ti-Nb. A separação ocorre quando a temperatura ou o teor de soluto são suficientemente altos para evitar a transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{isotérmica}}$.

2.9 Tratamentos térmicos de ligas tipo β

Além da composição, o desempenho das ligas de titânio é muito influenciado pela microestrutura. A microestrutura nessas ligas pode ser controlada por tratamentos térmicos (GEETHA, 2001). A maneira mais comum de aumentar a resistência da maioria das ligas de titânio é através do tratamento térmico de envelhecimento de ligas que apresentam fases metaestáveis, o que possibilita a precipitação de outras fases, como a fase ω e α . Contudo, inevitavelmente, quando tal tratamento térmico é aplicado, ocorre também aumento do módulo

de elasticidade. O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca do material e é determinado pelas forças de ligação entre os átomos. O módulo de elasticidade em uma liga é determinado principalmente pela fração volumétrica e pelo módulo das fases constituintes e não é sensível ao tamanho de grão e morfologia. Várias microestruturas podem ser obtidas por diferentes tratamentos de envelhecimento, que influenciam em várias propriedades das ligas. Um tratamento de envelhecimento adequado pode resultar em melhora do balanço entre baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica (ZHOU, 2004).

Ligas de titânio com altos teores de elementos β -estabilizadores homogeneizadas no campo β e resfriadas rapidamente podem apresentar a formação da fase martensítica ortorrômbica. Essa fase, quando exposta a temperaturas entre 300 e 400 °C, exibe processo de decomposição. Em um primeiro momento, a fase ortorrômbica apresenta transformação reversa de α'' para β . Em seguida, surge na matriz β finos precipitados da fase ω . O processo é acompanhado por enriquecimento de soluto (elemento β -estabilizador) da matriz β e empobrecimento da fase ω . Na sequência do processo, a fase ω serve como agente nucleador da fase α , que em seguida cresce. Ao crescer, a fase α rejeita soluto para a fase β .

As respostas ao envelhecimento das ligas β são dependentes de muitos fatores, incluindo a taxa de resfriamento e a temperatura do tratamento térmico de solubilização, temperatura e tempo de envelhecimento, taxa de aquecimento e a presença de precipitados ou outros sítios de nucleação como discordâncias em grãos não-recristalizados (CHEN, 2004). Por exemplo, se o tratamento de solubilização foi realizado acima da temperatura β *transus*, a precipitação de fase α ocorre muito mais lentamente quando comparada a um material que foi tratado a temperaturas abaixo da β *transus*. O efeito da temperatura de solubilização parece estar ligado com a ocorrência de recuperação e recristalização com redução de sítios de nucleação de fase α quando o material é tratado na temperatura de solubilização acima da β *transus* (FROES, 1980).

Quando o tratamento térmico é realizado em altas temperaturas, a precipitação da fase α é observada nos contornos dos grãos de β como um filme contínuo que pode resultar da coalescência de vários grãos α , resultando na diminuição da resistência mecânica do material. Ao contrário, quando o envelhecimento é realizado em baixas temperaturas, os precipitados da fase α

são plaquetas finas intergranulares, levando ao aumento da resistência mecânica do material. Quando o material é previamente deformado a frio, ocorre forte aumento da densidade de grãos α intergranulares (LENAIN, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram estudadas as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb (% em peso). Os materiais de partida utilizados na preparação dessas ligas foram o titânio comercialmente puro (ASTM - Grau 2) procedente da Titânio Brasil Ltda e nióbio comercialmente puro procedente da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL – USP). Tanto o titânio como o nióbio disponíveis encontravam-se na forma de chapas, que foram cortadas em tamanho apropriado para serem processadas.

3.2 Procedimento Experimental

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 mostra as etapas do procedimento experimental.

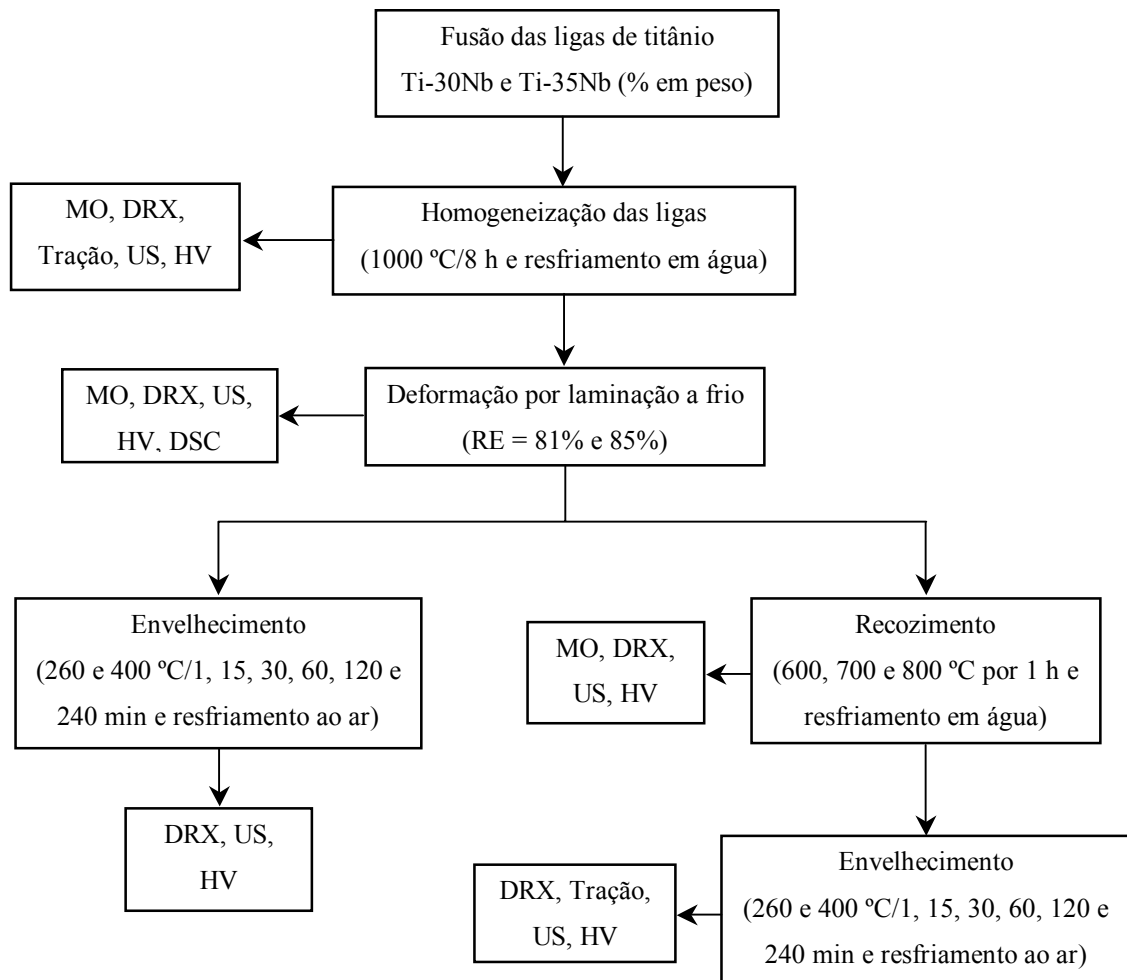


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental (Sigla: US – Ultra-som).

3.2.1 Preparação dos materiais

Inicialmente, os materiais de partida passaram pelo processo de decapagem, que consiste na imersão dos mesmos nas respectivas soluções de decapagem por aproximadamente 10 s, seguido por lavagem em água e secagem. Para isso foram utilizadas as seguintes soluções de decapagem:

- Titânio: HNO_3 , HF, na proporção 4:1.
- Níobio: HNO_3 , HF e H_2O , na proporção 2:2:1.

3.2.2 Obtenção de ligas de titânio em forno a arco-voltáico

A fusão dos materiais foi realizada em forno de fusão a arco-voltáico em atmosfera controlada de argônio (grau 5.0 analítico da White Martins). Esse equipamento consiste de uma câmara de fusão de aço inoxidável, onde a atmosfera é controlada por bomba de vácuo e atmosfera de argônio. A fusão da liga é obtida por arco elétrico gerado por transformador elétrico. O lingote foi fundido em um cadinho de cobre refrigerado à água. A geração de arco voltaico é obtida por meio de eletrodo de tungstênio não-consumível.

Após a obtenção das ligas, as mesmas foram refundidas por três vezes para garantir homogeneidade composicional. Após a preparação das amostras em número suficiente, parte das mesmas foi caracterizada e a outra parte submetida a processos de conformação mecânica seguida por tratamentos térmicos.

3.2.3 Tratamento térmico de homogeneização

As ligas preparadas em forno a arco foram inicialmente submetidas a tratamento térmico de homogeneização composicional. Nesse tratamento, as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo e levadas ao forno a 1000 °C por 8 horas e resfriadas em água, permitindo assim, a eliminação de grande parte das heterogeneidades composicionais resultantes da fusão a arco. O resfriamento rápido em água permite a obtenção da microestrutura formada pela fase β combinada com martensita ortorrômbica (α'').

No decorrer deste texto considera-se “condição inicial” aquela correspondente às amostras que foram homogeneizadas e resfriadas rapidamente em água.

3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) foi utilizada para determinar as temperaturas de tratamento térmico a serem utilizadas posteriormente. Utilizando esta técnica foi possível obter estimativa da temperatura em que o processo de recristalização inicia e termina e as temperaturas em que há a formação de novas fases. O equipamento de DSC utilizado é da marca Netzsch, modelo STA 409C. Foram analisadas seis amostras da liga Ti-35Nb deformada por laminação a frio até 91% com taxas de aquecimento variando de 10 a 50°/min. A massa das amostras foi de aproximadamente 100 mg. Foi utilizado um cadinho de platina em atmosfera de hélio.

3.2.5 Determinação dos teores de oxigênio e nitrogênio

As amostras para análise dos gases oxigênio e nitrogênio foram cortadas, lixadas e decapadas utilizando a seguinte solução: HNO₃, HF, na proporção 4:1. A massa das amostras foi de aproximadamente 0,1 g. Foram realizadas três análises para cada liga estudada. Foi utilizado um analisador de gases (oxigênio e nitrogênio) marca Leco Corporation modelo TC400.

A amostra é colocada em um fundente de níquel e, posteriormente, em um cadinho de grafite. É realizado um ciclo de retirada de gases para eliminar as impurezas do cadinho. Com o aumento da temperatura, o material é fundido e assim, libera os gases contidos em seu interior. No equipamento há duas células de leitura de gases: a célula de infravermelho e a célula de condutividade térmica. A célula de infravermelho detecta o oxigênio (O₂) na forma de dióxido de carbono (CO₂). O oxigênio liberado da amostra se liga ao carbono e forma monóxido de carbono (CO). O CO e o gás de arraste (hélio) passam pelo filtro de óxido de cobre, que converte CO em CO₂ e o hidrogênio (H₂) em água (H₂O). A célula de condutividade térmica é sensível e detecta qualquer gás diferente do gás de arraste (hélio). Por esse motivo, o equipamento possui um filtro

de hidróxido de sódio, que retém o CO₂ e o filtro de perclorato de magnésio, que retém a umidade. Assim, apenas o nitrogênio (N₂) é detectado pela célula.

Os sinais detectados são comparados ao material de referência e o resultado é apresentado em porcentagem de oxigênio e nitrogênio. Os teores de O₂ e N₂ dos materiais de referência são baseados na norma ASTM E 1409-08.

3.2.6 Laminação

Após a homogeneização dos lingotes das ligas de titânio, os mesmos foram laminados a frio em múltiplos passes, com a utilização de um laminador da Fenn Manufacturing modelo 5 Mill. A seqüência de passes utilizada durante a laminação a frio é mostrada na Tabela 3.1, na qual são fornecidas, para cada passe, as espessuras inicial e final e a redução em espessura (RE).

Após a laminação a frio, as amostras foram cortadas de acordo com o diagrama esquemático mostrado na Figura 3.2. As seções analisadas são referentes à direção transversal da chapa laminada.

Devido à dificuldade de diferenciar as amostras durante o processo de deformação, foi realizada primeiramente a laminação das amostras da liga Ti-30Nb e posteriormente da liga Ti-35Nb. Por esse motivo não foi possível obter exatamente a mesma redução de espessura, visto que o ajuste do equipamento não foi precisamente igual durante o processo, tendo uma pequena diferença relacionada à aproximação dos cilindros de laminação.

Tabela 3.1. Sequência de passes relativos à laminação a frio dos lingotes das ligas: Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.

Ti-30Nb			Ti-35Nb		
Passe	Espessura (mm)	RE (%)	Passe	Espessura (mm)	RE (%)
--	15,60	--	--	15,60	--
1	12,00	23	1	11,80	24
2	10,00	36	2	9,80	37
3	7,74	50	3	7,54	52
4	5,50	65	4	5,48	65
5	3,44	78	5	4,42	72
6	2,96	81	6	2,40	85

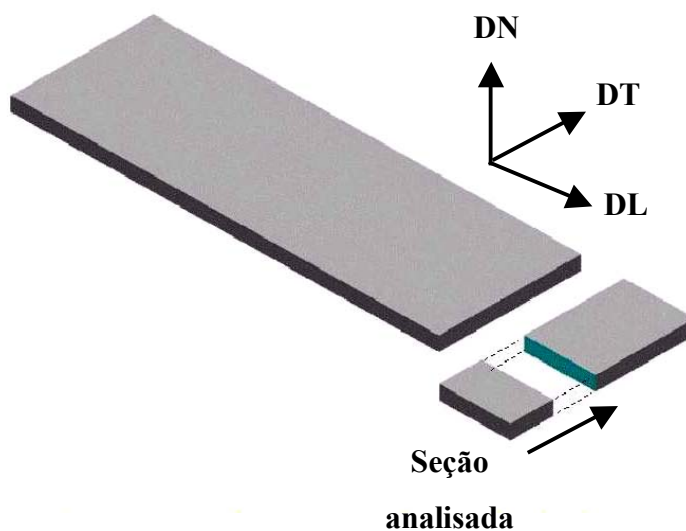


Figura 3.2. Diagrama esquemático mostrando a retirada das amostras das chapas das ligas de titânio após laminação a frio (DL = direção de laminação, DN = direção normal e DT = direção transversal).

3.2.7 Tratamento térmico de recozimento

As amostras com 81 e 85% de redução em espessura das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, respectivamente, foram cortadas e encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo e pressão parcial de argônio. As temperaturas de recozimento foram iguais a 600, 700 e 800 °C e o tempo de recozimento foi igual a 60 min. Foi utilizado forno da marca EDG, modelo EDGCON 3P. As amostras foram colocadas no forno após a temperatura nominal ter sido atingida. O tempo de homogeneização da temperatura das amostras foi de 1 min. Após a retirada do forno, as amostras foram resfriadas rapidamente em água.

3.2.8 Tratamento térmico de envelhecimento

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado nas amostras de Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial, nas amostras deformadas e nas amostras previamente recozidas. As amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo e levadas ao forno nas temperaturas de 260 °C e 400 °C por 1, 15, 30, 60, 120 e 240 min, sendo resfriadas ao ar. Essas temperaturas de envelhecimento foram determinadas com base no estudo de DSC realizado previamente.

3.2.9 Preparação metalográfica

As amostras foram embutidas a quente em resina fenólica (Arotec) no sentido transversal em relação ao sentido de laminação. Em seguida, foram lixadas utilizando lixas de carbetto de silício (SiC) com as granulometrias 220, 400, 600, 800 e 1200.

O polimento foi realizado em uma politriz automática marca Buehler, modelo Phoenix Beta, utilizando como parâmetros de máquina força igual a 25 N e rotação igual a 300 rpm. O pano de polimento utilizado para as ligas estudadas foi o DP-PLUS (Struers). A suspensão de polimento utilizada foi a seguinte: 260 mL de OP-S, 1 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HF. A microestrutura foi revelada através de ataque químico com uma solução formada por 85% de H₂O, 10% de HF e 5% de HNO₃. O ataque foi realizado por imersão em tempos variando entre 10 e 20 segundos.

3.2.10 Microscopia óptica

Foi utilizada a técnica de microscopia óptica para verificação da microestrutura e para obtenção das micrografias. Foi utilizado microscópio óptico Olympus BX60M com câmera digital de aquisição de imagens (Evolution LC Color) acoplado a um programa de análise de imagens (Materials-Pro). Para melhor visualização das amostras foi utilizada a técnica de contraste por interferência, também chamada de contraste Nomarski, para acentuar o relevo da amostra.

3.2.11 Difração de raios-X

O método de difração de raios-X foi utilizado para analisar as fases presentes nas amostras nas condições inicial, deformada, recozida e envelhecida. Para isso foi utilizado um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A identificação das fases foi realizada com auxílio do banco de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Os parâmetros de máquina foram os seguintes: varredura entre 30 e 90°, tempo igual a 1 s, passo igual a 0,02, tensão de 40 kV e corrente igual a 30 mA.

3.2.12 Ensaio de dureza Vickers

As medidas de dureza foram realizadas em amostras nos estados inicial, deformado, recozido e envelhecido. Utilizou-se um microdurômetro Bühler modelo 2100. A carga aplicada foi de 100 gf durante 30 s. Foram realizadas 10 medidas por amostra. As medidas foram realizadas na direção transversal em relação aos grãos do material.

3.2.13 Ensaio de emissão acústica

O módulo de elasticidade das ligas foi obtido por meio do método de ultra-som, onde as velocidades do som para as ondas longitudinais (V_L) e transversais (V_T) são determinadas em um sólido com o uso de transdutores específicos para cada tipo de onda. O transdutor de ultra-som integra um elemento piezoelétrico que gera o pulso e recebe seu eco. Com o auxílio de um osciloscópio são obtidos os dados referentes às medidas dos transdutores. O tempo Δt entre dois ecos medidos pelos transdutores corresponde ao pulso que viaja através da amostra e volta para o transdutor. Portanto, a velocidade do som é calculada utilizando-se a equação 3.1, onde d é a espessura da amostra. Dessa forma, pelas medidas de densidade do material (ρ), V_L e V_T é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E), de acordo com as equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$V = \frac{2d}{\Delta t} \quad (3.1)$$

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (3.2)$$

$$E = 2\rho V_T^2(1 + \nu) \quad (3.3)$$

A medição do tempo de propagação do ultra-som foi realizada em equipamento Panametrics-NDT, modelo 5072 PR, com uso de transdutores de 5 MHz. Entre a interface transdutor/amostra foi utilizado um acoplante. A densidade da amostra foi obtida com base no princípio de Arquimedes através de uma balança semi-analítica (Gehaka modelo BK400II).

3.2.14 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi utilizado na determinação das propriedades mecânicas das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial e das amostras que foram deformadas e em seguida recozidas e envelhecidas. Foram utilizadas três amostras de cada liga estudada para o ensaio de tração nas condições estabelecidas.

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento servohidráulico para Ensaios Mecânicos (Máquina Universal) Modelo 810-TestStar II. Fabricante MTS. Capacidade: 10 T ou 100 kN.

3.2.15 Medidas de tamanho de grão

Para a realização das medidas de tamanho de grão nas amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb foram utilizadas as micrografias obtidas junto ao MO. Para a realização das medidas foram obtidas em média quatro micrografias de cada amostra. A medida do tamanho de grão foi feita utilizando o método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E112-96.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Amostras na condição inicial

A condição inicial corresponde ao estado solubilizado, ou seja, foi realizada a homogeneização no campo β a 1000 °C por 8 h e o resfriamento rápido em água.

4.1.1 Determinação dos teores de oxigênio e nitrogênio

Os teores de oxigênio e nitrogênio no material na condição inicial obtidos foram comparados com os valores máximos permitidos pela norma ASTM B 348-83. Esta norma referencia os valores para o titânio comercialmente puro e algumas ligas comerciais. Como não há uma norma que trata em específico das ligas de titânio contendo nióbio, os resultados foram comparados com os teores apresentados para o titânio grau 2, metal base das ligas Ti-Nb. Segundo a norma, o teor máximo permitido de nitrogênio e oxigênio no material é 0,03% e 0,25%, respectivamente. Os teores dos gases analisados nas ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb estão abaixo dos valores máximos permitidos pela norma.

É importante determinar os teores dos elementos intersticiais, como o oxigênio e o nitrogênio nas amostras, pois a sua presença em concentrações maiores que o permitido pelas normas específicas de cada material, leva ao aumento da temperatura β *transus* (DONACHIE, 1988).

Os resultados obtidos na análise dos teores de oxigênio e nitrogênio nas amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Análise de oxigênio e nitrogênio das amostras Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.

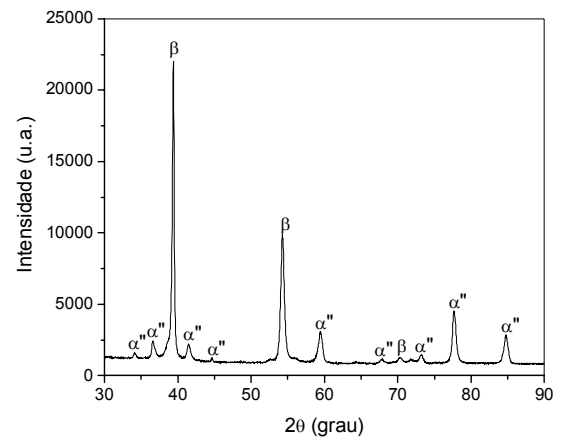
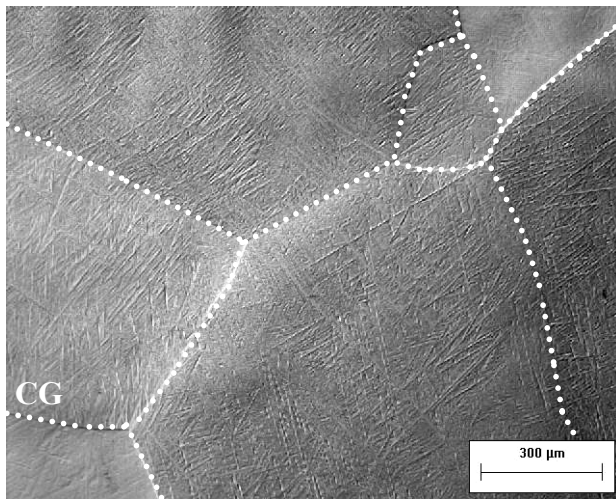
	Amostra	Oxigênio (%)	Nitrogênio (%)
Ti-30Nb	1	0,103	0,00639
	2	0,113	0,00581
	3	0,115	0,00714
Ti-35Nb	1	0,109	0,0162
	2	0,110	0,0152
	3	0,114	0,0343

4.1.2 Microestrutura, difração de raios-X e dureza Vickers

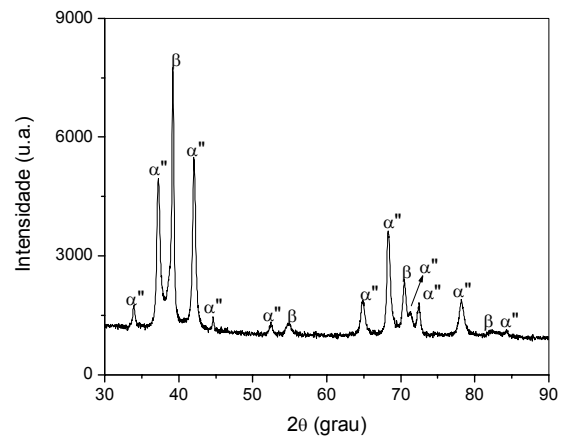
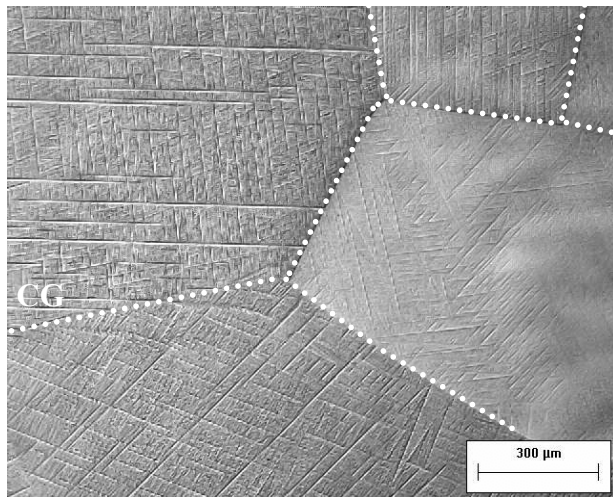
A Figura 4.1 mostra as micrografias e os difratogramas de raios-X das amostras de Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial. Pode-se verificar que os grãos são grosseiros e possuem tamanho da ordem de 3 μ m. É possível também identificar com maior clareza a fase martensítica α'' . Não é possível verificar a presença da fase β nas micrografias, a presença desta fase é confirmada pela análise dos difratogramas de raios-X.

Pode-se observar nos difratogramas apresentados na Figura 4.1 a presença das fases α'' e β . Houve a formação de α'' devido às ligas possuírem elevada concentração de nióbio. Essa fase se forma quando o teor de elementos β -estabilizadores é superior a determinados níveis, 13% em peso para o Nb. É importante ressaltar que não foi identificada nenhuma outra fase além das citadas.

As medidas de dureza Vickers (HV) obtidas para as amostras estudadas são iguais a 194 ± 3 e 181 ± 4 , para as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, respectivamente. Constata-se que a dureza da amostra contendo menor teor de Nb é maior que aquela contendo 35% em peso. Tal fato está relacionado à estabilização da fase β que ocorre em ligas com maior teor de elementos β -estabilizadores.



(a)



(b)

Figura 4.1. Micrografias e difratogramas de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb e (b) Ti-35Nb na condição inicial. A linha tracejada indica a posição do contorno de grão (CG). (MO, contraste Nomarski).

4.1.3 Medidas de módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (E) em ligas de titânio tipo β , da mesma forma que a dureza, é função da constituição da microestrutura. Microestruturas contendo as fases β e α'' exibem menor módulo de elasticidade do que microestruturas contendo fases metaestáveis, como as fases ω e α .

O módulo de elasticidade das ligas estudadas foi obtido por meio de ensaios de emissão acústica e de tração. Por meio do ensaio de tração também foi possível obter as propriedades mecânicas das ligas. As curvas tensão x deformação (σ x ϵ) obtidas no ensaio de tração na condição inicial são mostradas na Figura 4.2. Para o cálculo do módulo de elasticidade utilizando as curvas σ x ϵ foi verificado que a melhor condição é obtida considerando os valores próximos da origem do sistema de coordenadas, por essa região apresentar um comportamento linear.

A Tabela 4.2 apresenta as propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial obtidas no ensaio de tração. O módulo de elasticidade obtido por meio do ensaio de emissão acústica também é apresentado na Tabela 4.2. Pode-se verificar que há boa concordância entre as técnicas utilizadas na determinação do módulo de elasticidade, pois os valores obtidos utilizando as duas técnicas são próximos para cada liga estudada. Nesta condição, pode-se verificar que as ligas são bastante dúcteis chegando a uma deformação igual a 33% para a liga Ti-30Nb e 42% para a liga Ti-35Nb.

Segundo Collings (1980), Ozaki e colaboradores (2004) e Hanada e colaboradores (2005), os módulos de elasticidade em ligas do sistema Ti-Nb variam de acordo com a concentração do elemento β -estabilizador. De acordo com os experimentos conduzidos por tais pesquisadores, as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb apresentam módulo de elasticidade aproximadamente igual a 90 GPa e 75 GPa, respectivamente. Os resultados foram semelhantes aos obtidos neste trabalho, conforme pode ser observado na Figura 4.3.

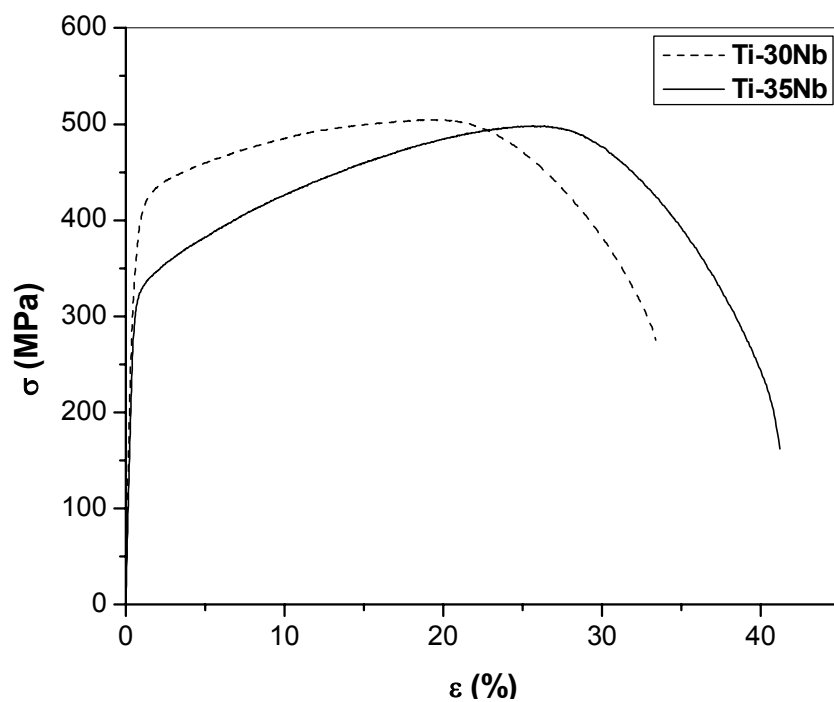


Figura 4.2. Curva tensão x deformação (σ x ϵ) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.

Tabela 4.2. Propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial.

Propriedade	Ti-30Nb	Ti-35Nb
Limite de resistência à tração (MPa)	500	500
Limite de escoamento (MPa)	410	335
Deformação (%)	33	42
Módulo de elasticidade – Ensaio de tração (GPa)	90	64
Módulo de elasticidade – Ensaio de emissão acústica (GPa)	96 ± 1	65 ± 1

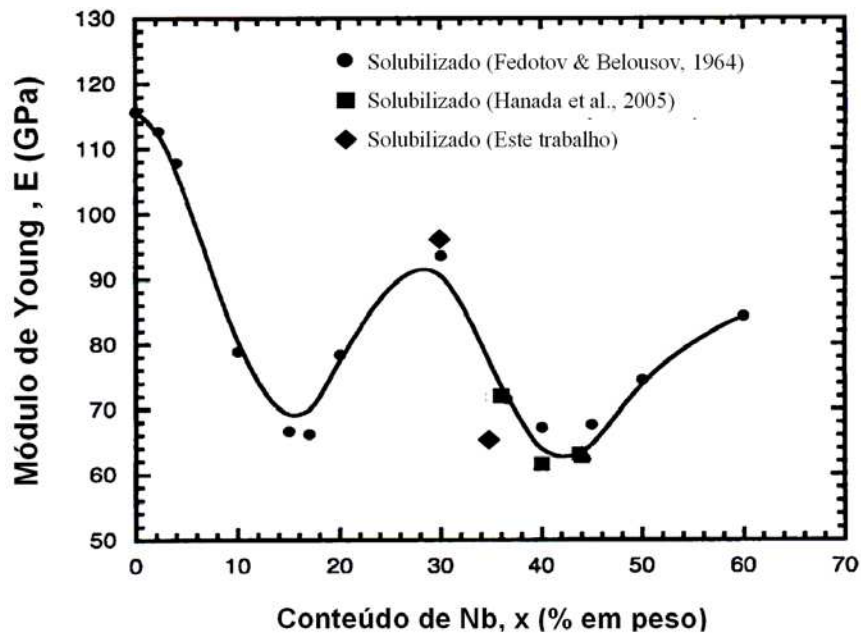


Figura 4.3. Efeito do conteúdo de Nb no módulo de Young nas ligas Ti-Nb solubilizadas. Adaptado de Hanada (2005).

4.2 Amostras na condição deformada

Após o tratamento térmico de solubilização, as amostras foram laminadas a frio em múltiplos passes, obtendo-se reduções em espessura (RE) variando entre 23 e 81% nas ligas Ti-30Nb e entre 24 e 85% nas ligas Ti-35Nb. O maior teor de elemento β -estabilizador, Nb, contribuiu para a estabilização mais efetiva da fase β , o que resultou em maior ductilidade, sendo possível a deformação plástica a frio até as reduções citadas.

O processo de deformação a frio foi realizado com o objetivo de se obter microestrutura metaestável (encruada), o que ao final pode acelerar a resposta ao tratamento térmico de envelhecimento. Amostras deformadas a frio e envelhecidas contêm fração volumétrica muito mais elevada de fase ω quando comparadas a amostras que foram resfriadas em água e posteriormente envelhecidas (FROES, 1980). De acordo com a teoria estabelecida sobre a precipitação da fase ω em ligas de titânio tipo β , o resfriamento rápido das mesmas a partir do

campo β leva à precipitação da fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$, com precipitados muito finos, com alguns nanômetros de di\u00e2metro. J\u00e1 o envelhecimento dessas ligas permite a forma\u00e7\u00e3o de precipitados de $\omega_{\text{isot\u00e9rmico}}$, com tamanhos de at\u00e9 centenas de nan\u00f4metros.

4.2.1 Microestrutura e difra\u00e7\u00e3o de raios-X

Para a obten\u00e7\u00e3o das micrografias foi utilizada a t\u00e9cnica de microscopia \u00f3ptica (MO), empregando-se o contraste por interfer\u00eancia, tamb\u00e9m chamado de Nomarski, que permite a obten\u00e7\u00e3o de imagens com relevo acentuado.

As amostras deformadas por lamina\u00e7\u00e3o a frio apresentam maior fra\u00e7\u00e3o de martensita α'' (martensita ortorr\u00f4mbica) em rela\u00e7\u00e3o \u00e0s amostras na condi\u00e7\u00e3o solubilizada, pois durante a lamina\u00e7\u00e3o houve a forma\u00e7\u00e3o da fase α'' induzida por deforma\u00e7\u00e3o pl\u00e1stica. Foi poss\u00edvel observar nas amostras menos deformadas que a fase α'' se alinha com a dire\u00e7\u00e3o de lamina\u00e7\u00e3o e para amostras mais deformadas houve o aparecimento de heterogeneidades de deforma\u00e7\u00e3o.

A observa\u00e7\u00e3o da microestrutura permite verificar que nas amostras da liga Ti-30Nb, h\u00e1 a presen\u00e7a de diferentes fra\u00e7\u00f5es de volume da fase martens\u00edtica (α'') induzida por deforma\u00e7\u00e3o no interior dos gr\u00e3os, o que pode estar relacionado com efeitos de orienta\u00e7\u00e3o, devido a diferentes orienta\u00e7\u00f5es cristalogr\u00e1ficas e rota\u00e7\u00f5es sofridas pelos gr\u00e3os durante o processo de deforma\u00e7\u00e3o pl\u00e1stica. Essa caracter\u00edstica \u00e9 observada nas Figuras 4.4a e 4.4b, onde \u00e9 poss\u00edvel verificar a microestrutura de amostras com 23 e 36% de redu\u00e7\u00e3o, respectivamente.

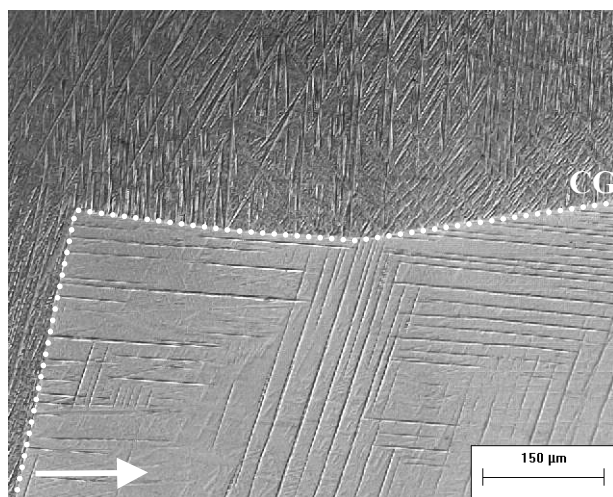
Nas amostras da liga Ti-30Nb deformadas at\u00e9 36% \u00e9 poss\u00edvel verificar o alinhamento da fase martensita (α'') com rela\u00e7\u00e3o \u00e0 dire\u00e7\u00e3o de lamina\u00e7\u00e3o (Figura 4.4b). Verificou-se tamb\u00e9m que nessas amostras n\u00e3o ocorreu o aparecimento de heterogeneidades de deforma\u00e7\u00e3o. A partir da deforma\u00e7\u00e3o de 50% (Figura 4.5a), h\u00e1 o aparecimento de regi\u00f5es bandeadas e a microestrutura torna-se majoritariamente lamelar, com os contornos alinhados paralelamente com a dire\u00e7\u00e3o de lamina\u00e7\u00e3o. Para as amostras deformadas at\u00e9 81% (Figura 4.6b) foi poss\u00edvel observar a presen\u00e7a

de bandas de cisalhamento. É importante ressaltar que as heterogeneidades de deformação são regiões de alta energia e, portanto, locais preferenciais para a nucleação da recristalização quando o material previamente deformado é levado a altas temperaturas (HUMPHREYS, 2004).

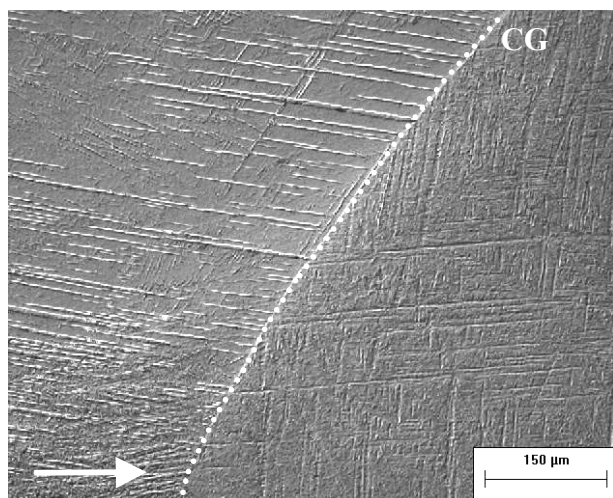
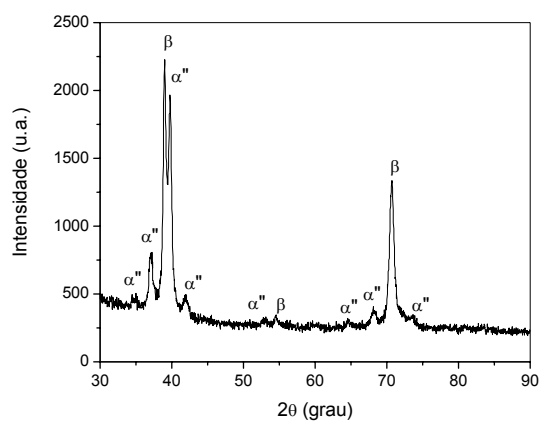
Nas amostras da liga Ti-35Nb que foram deformadas até 24% (Figura 4.7a) é possível verificar que alguns grãos apresentam maior fração da fase martensita (α'') do que outros, evidenciando que a subdivisão dos grãos durante a deformação plástica varia significativamente de grão para grão. Nas amostras deformadas até 37% (Figura 4.7b) é possível observar o alinhamento da fase martensítica α'' em relação ao sentido de laminação. A partir da deformação de 52% (Figura 4.8a), constatou-se a existência de regiões com bandas de cisalhamento e os contornos tornam-se lamelares e alinhados paralelamente com a direção de laminação.

Utilizando-se a técnica de difração de raios-X foram identificadas as fases presentes nas ligas de titânio deformadas por laminação a frio. Os difratogramas de raios-X das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada são mostrados nas Figuras 4.4 a 4.9. Nesses difratogramas pode-se verificar a presença das fases α'' e β . Não foram constatadas a presença de outras fases.

De um modo geral, a intensidade dos picos da fase β não se altera significativamente com o aumento da redução durante a laminação a frio. Isso indica que não houve aumento muito expressivo na fração volumétrica de α'' com o aumento da redução em espessura. Matsumoto e colaboradores (2007) estudaram a microestrutura e as propriedades mecânicas em ligas Ti-Nb-Sn e obtiveram conclusão semelhante.



(a)



(b)

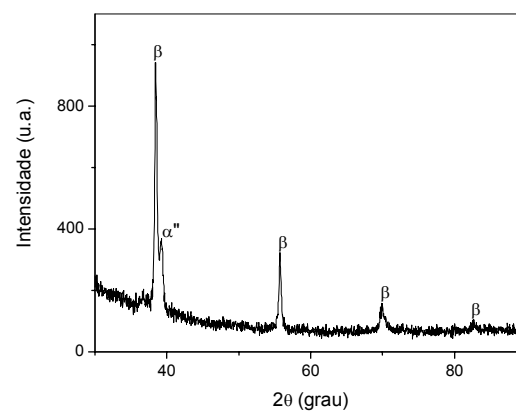
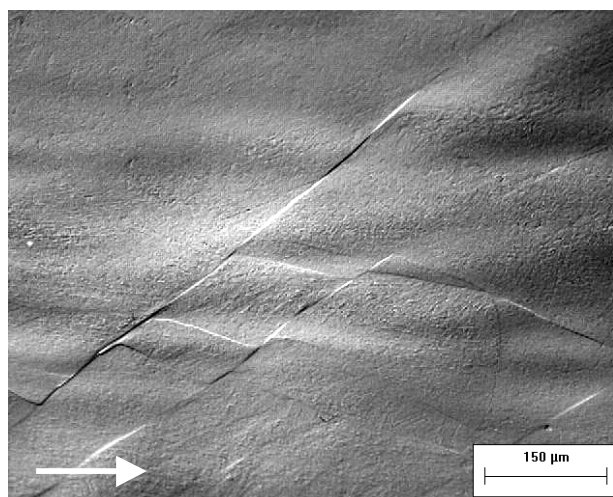
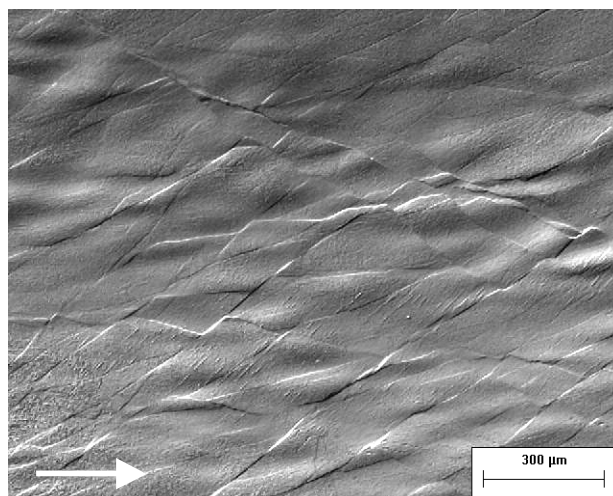
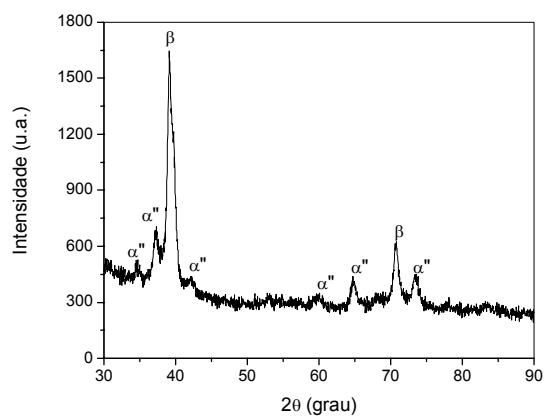


Figura 4.4. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb laminadas a frio até: (a) 23% e (b) 36%. A seta indica a direção de laminação. A linha tracejada indica a posição do contorno de grão (CG). (MO, contraste Nomarski).



(a)



(b)

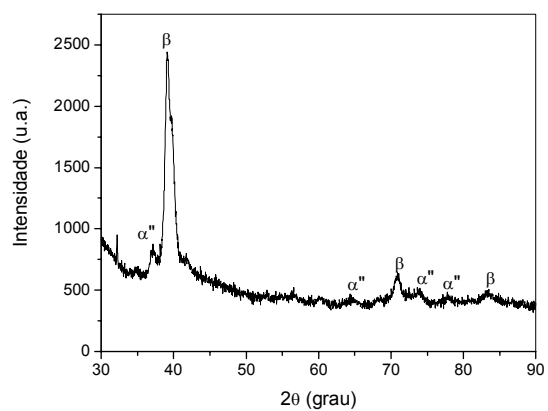
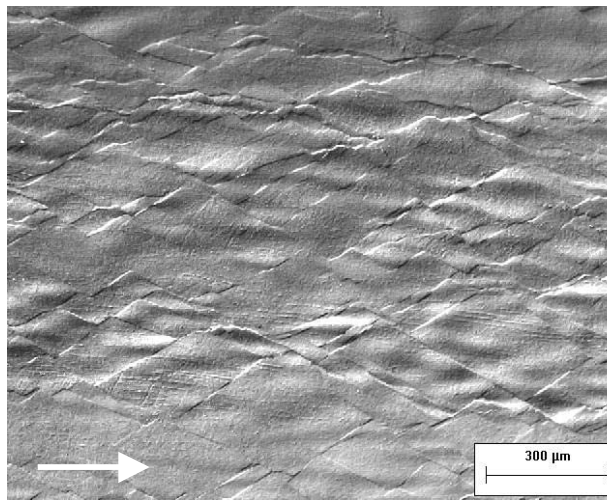
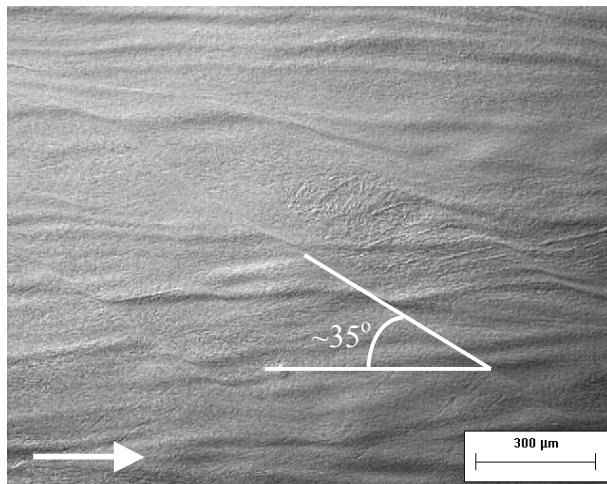
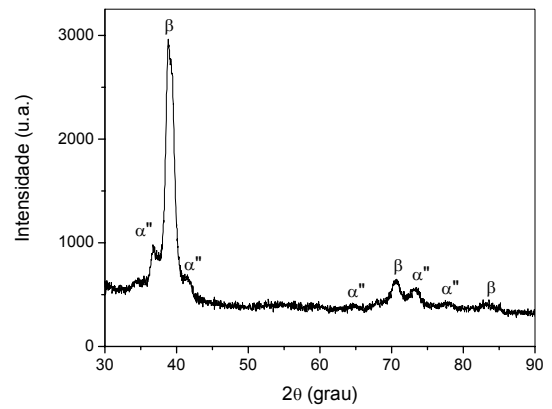


Figura 4.5. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb laminadas a frio até: (a) 50% e (b) 65%. A seta indica a direção de laminação. (MO, contraste Nomarski).



(a)



(b)

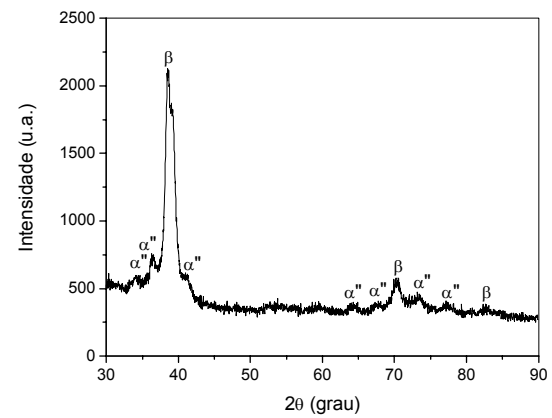
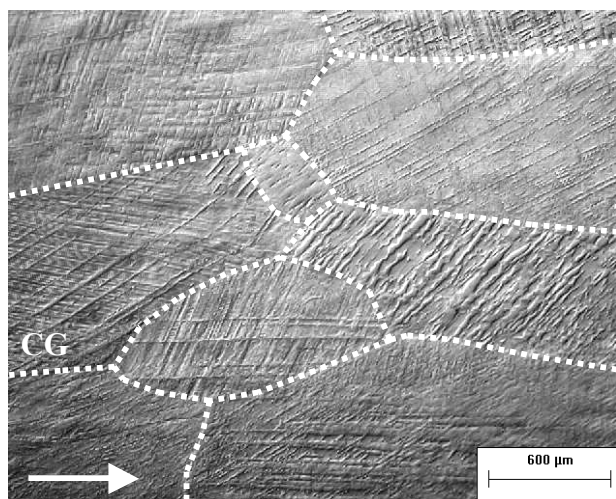
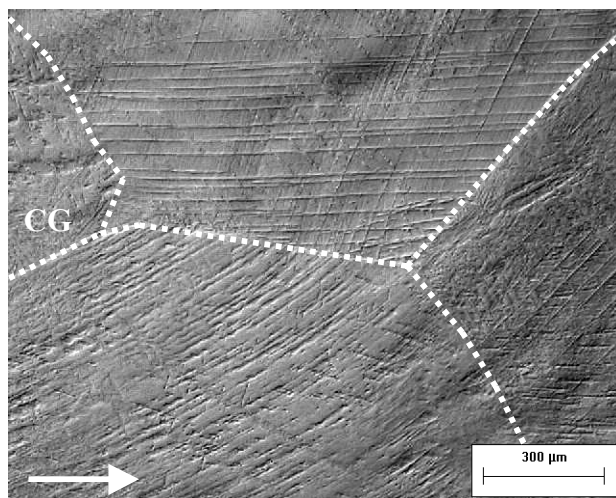
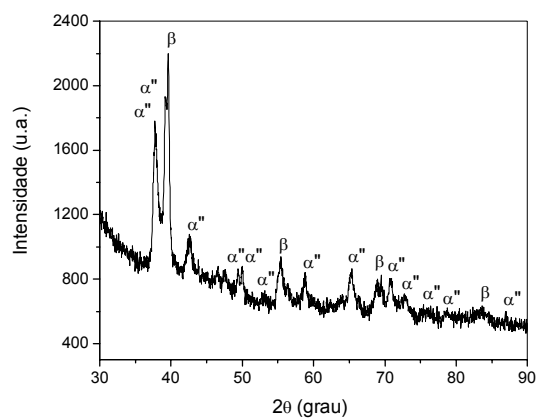


Figura 4.6. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb laminadas a frio até: (a) 78% e (b) 81%. A seta indica a direção de laminação. As bandas de cisalhamento formam um ângulo de aproximadamente 35° em relação à direção de laminação, em destaque na figura. (MO, contraste Nomarski).



(a)



(b)

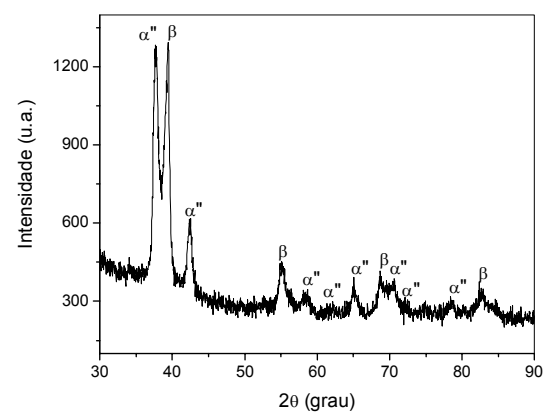
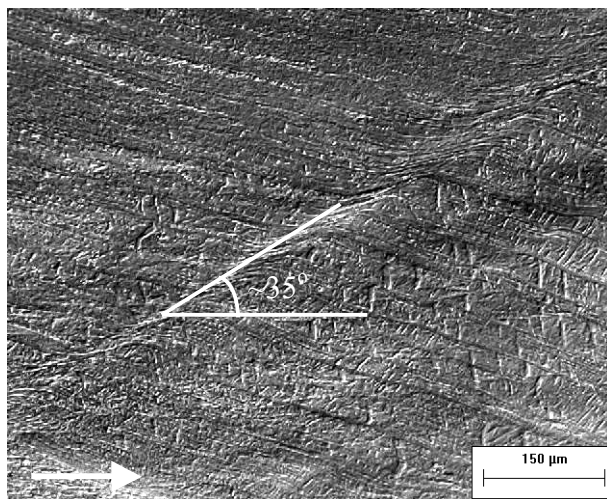
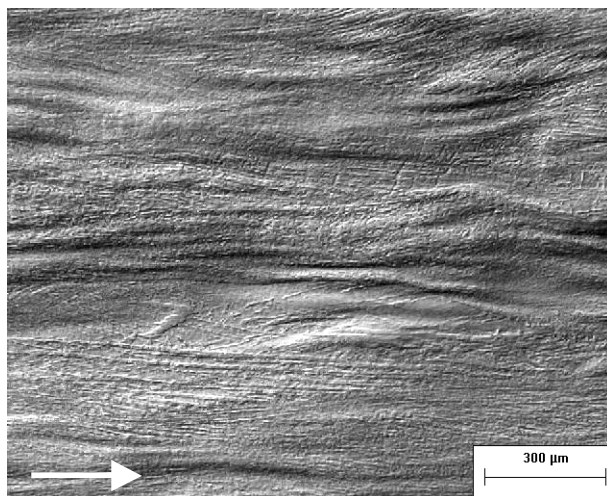
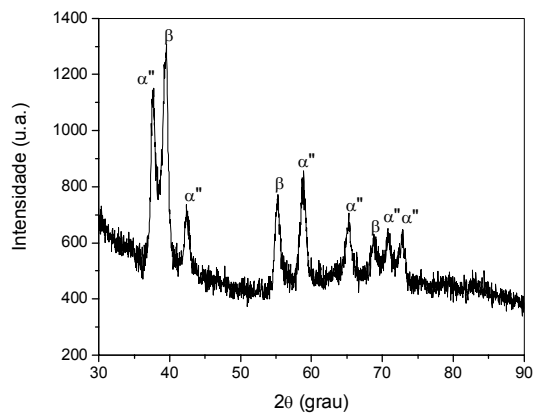


Figura 4.7. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb laminadas a frio até: (a) 24% e (b) 37%. A seta indica a direção de laminação. A linha tracejada indica a posição do contorno de grão (CG). (MO, contraste Nomarski).



(a)



(b)

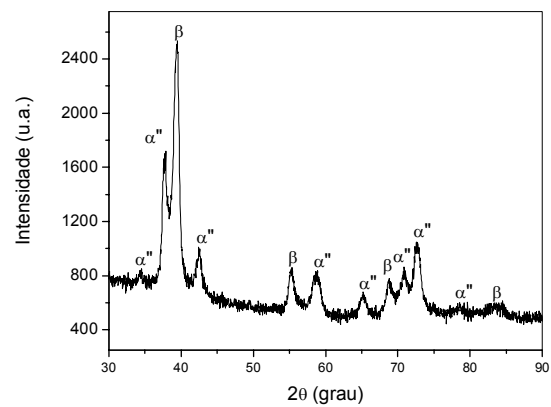
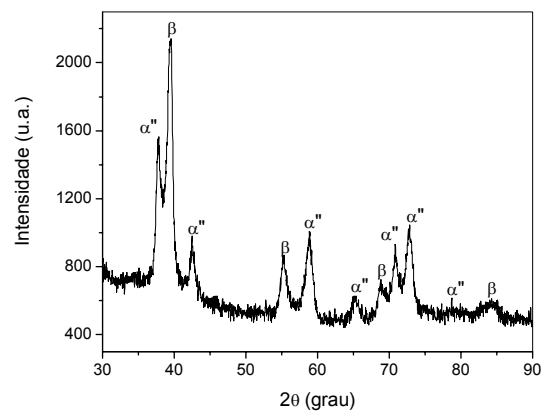
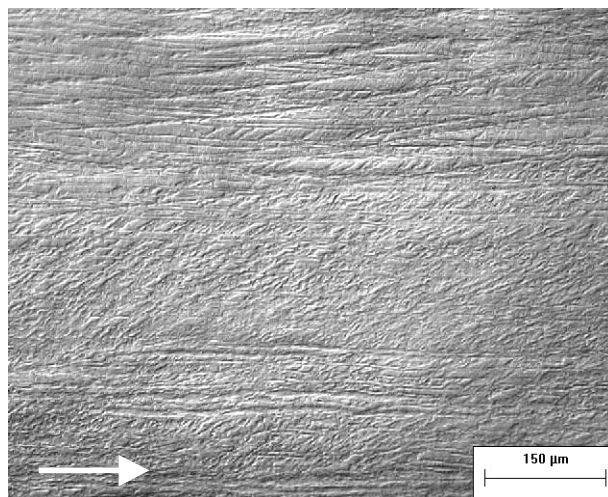
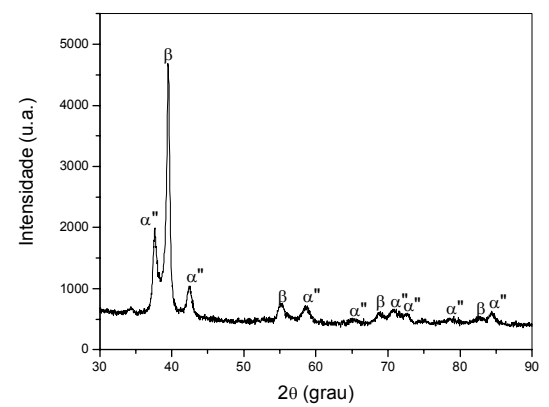
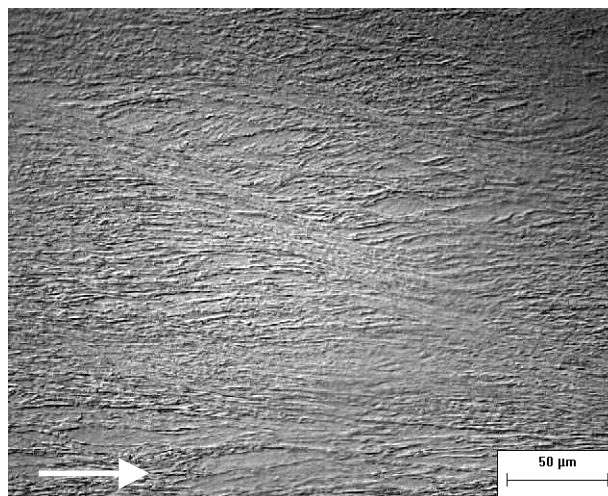


Figura 4.8. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb laminadas a frio até: (a) 52% e (b) 65%. A seta indica a direção de laminação. As bandas de cisalhamento formam um ângulo de aproximadamente 35° em relação à direção de laminação, em destaque na figura. (MO, contraste Nomarski).



(a)



(b)

Figura 4.9. Micrografias e difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb laminadas a frio até: (a) 72% e (b) 85%. A seta indica a direção de laminação. (MO, contraste Nomarski).

4.2.2 Curvas de encruamento

As medidas de dureza Vickers das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb após a laminação a frio são mostradas na Tabela 4.3. A redução em espessura (RE) igual a zero indicada na tabela é referente às amostras na condição inicial. A partir das medidas de dureza foram levantadas as curvas de encruamento das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, que são apresentadas na Figura 4.10.

Analizando os dados obtidos é possível verificar que na liga Ti-30Nb, após a deformação de 23%, houve aumento da dureza em relação à amostra na condição inicial. Isto ocorre porque conforme o material é deformado há aumento da densidade de discordâncias e com isso, o consequente aumento da dureza. Porém, quando é atingida a deformação de 78%, ocorre uma tendência à saturação do material, isto é, conforme o grau de deformação a frio aumenta, novas discordâncias vão sendo criadas e ao mesmo tempo iniciam-se processos de interação entre elas, podendo ser aniquiladas, o que explica a estabilização dos valores de dureza a partir dessa deformação.

Nas amostras da liga Ti-35Nb também houve aumento considerável da dureza após a deformação em relação às amostras na condição inicial. A partir da deformação de 65%, há a saturação do material e consequentemente, ocorre a estabilização dos valores de dureza.

Comparando o comportamento das duas ligas estudadas pode-se constatar que a liga Ti-30Nb apresentou dureza superior em relação à liga Ti-35Nb. Isso ocorre porque a liga Ti-30Nb possui menor teor de nióbio e consequentemente, maior fração volumétrica de martensita ortorrômbica α'' . A estrutura do nióbio é CCC, o que favorece a estabilização da fase β e facilita a deformação por escorregamento de planos. Já a estrutura da fase α'' , que é ortorrômbica, possui menos sistemas de escorregamento disponíveis por ser menos simétrica e é de mais difícil deformação.

Tabela 4.3. Dureza Vickers (HV) das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada.

Ti-30Nb		Ti-35Nb	
RE (%)	HV – 100 gf	RE (%)	HV – 100 gf
0	194 ± 3	0	181 ± 4
23	239 ± 4	24	205 ± 5
36	245 ± 7	37	214 ± 4
50	262 ± 9	52	225 ± 5
65	259 ± 5	65	232 ± 7
78	275 ± 8	72	233 ± 4
81	274 ± 6	85	236 ± 3

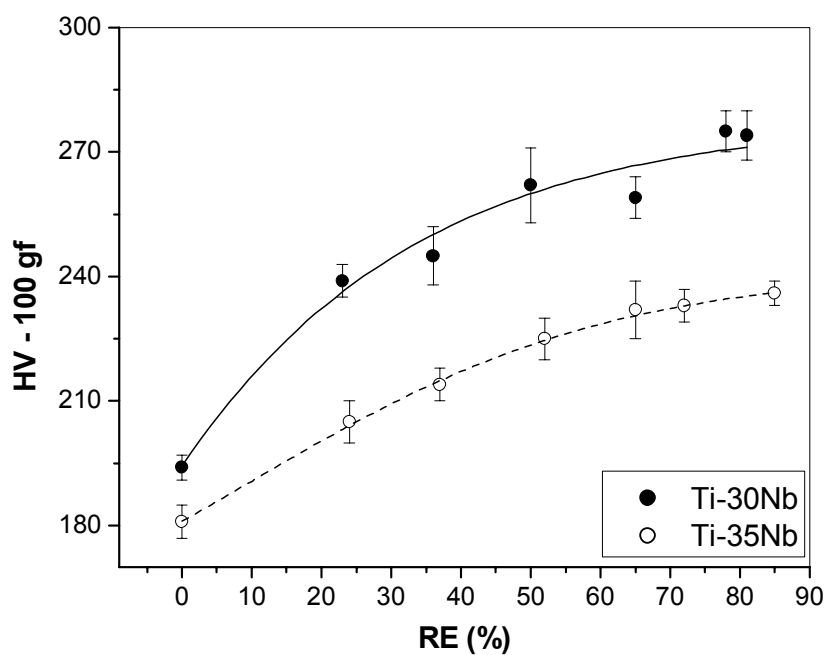


Figura 4.10. Curvas de encruamento das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb.

4.2.3 Medidas de módulo de elasticidade

Os valores de módulo de elasticidade obtidos pelo ensaio de emissão acústica das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb deformadas são mostrados nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente. A Figura 4.11 apresenta a curva com o comportamento das ligas em relação à variação do módulo de elasticidade.

Conforme pode ser verificado na Figura 4.11, o módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb apresentou uma queda, partindo de 96 GPa na condição solubilizada, que corresponde a 0% de RE, chegando a 71 GPa na condição deformada até 81%, sendo que após 65% de deformação há uma tendência à estabilização dos valores.

O comportamento do módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb foi diferente em relação à liga Ti-30Nb. Pode ser verificado na Figura 4.11 que o módulo na condição solubilizada da liga Ti-35Nb (equivalente a 0% de RE) é aproximadamente igual a 65 GPa, havendo um aumento no valor do módulo até cerca de 76 GPa na amostra com 24% de deformação. Após essa deformação, há uma oscilação do módulo havendo uma tendência à estabilização, chegando a valores próximos de 74 GPa.

Matsumoto e colaboradores (2007), em seus estudos sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-4Sn, também verificaram uma oscilação nos valores do módulo de elasticidade. Em seu trabalho, o módulo de elasticidade aumentou sutilmente até a redução de 30% e diminuiu nas reduções entre 50 e 89%. Eles atribuíram essa oscilação nos valores do módulo de elasticidade à anisotropia cristalográfica da fase martensítica (α'') e ao desenvolvimento de textura durante a laminação a frio desta liga.

Tabela 4.4. Propriedades da liga Ti-30Nb obtidas no ensaio de emissão acústica de amostras na condição deformada.

RE (%)	E (GPa)	Densidade (g/cm³)	Coefficiente de Poisson	Velocidade Longitudinal (10⁵ cm/s)	Velocidade Transversal (10⁵ cm/s)
0	96 ± 1	5,290	0,349	5,393	2,600
23	80 ± 2	5,247	0,402	5,755	2,327
36	75 ± 1	5,265	0,391	5,360	2,264
50	80 ± 1	5,218	0,406	5,872	2,335
65	73 ± 1	5,202	0,397	5,441	2,245
78	73 ± 1	5,233	0,399	5,456	2,236
81	71 ± 2	5,135	0,409	5,655	2,220

Tabela 4.5. Propriedades da liga Ti-35Nb obtidas no ensaio de emissão acústica de amostras na condição deformada.

RE (%)	E (GPa)	Densidade (g/cm³)	Coefficiente de Poisson	Velocidade Longitudinal (10⁵ cm/s)	Velocidade Transversal (10⁵ cm/s)
0	65 ± 1	5,380	0,411	5,344	2,077
24	76 ± 2	5,348	0,396	5,443	2,257
37	80 ± 1	5,424	0,393	5,491	2,304
52	79 ± 1	5,270	0,400	5,684	2,315
65	70 ± 1	5,364	0,404	5,376	2,154
72	72 ± 1	5,332	0,407	5,514	2,184
85	74 ± 1	5,360	0,359	4,827	2,259

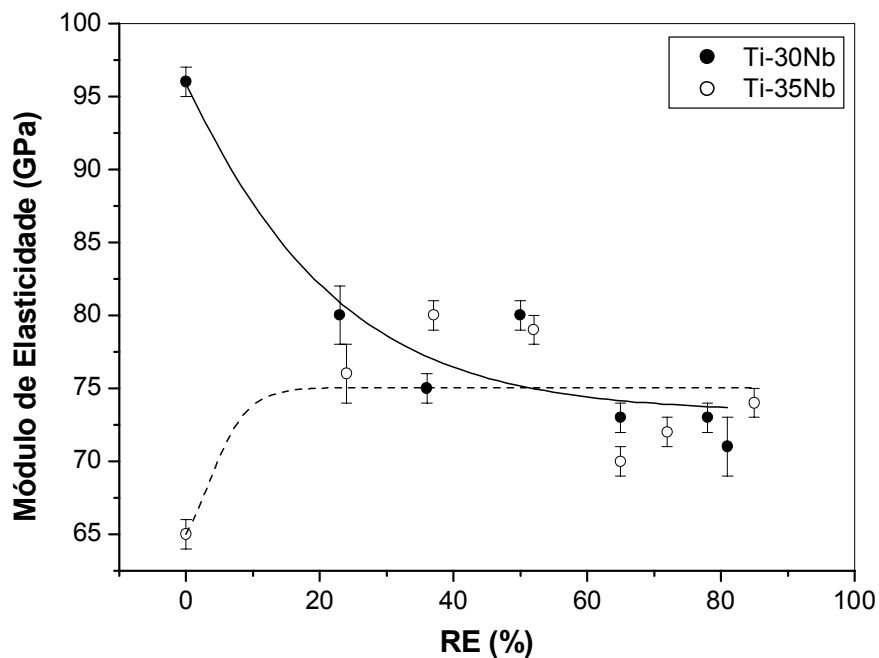


Figura 4.11. Módulo de elasticidade das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada.

4.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) foi utilizada para obter uma estimativa da temperatura em que ocorre o processo de recristalização, sendo possível por meio desta técnica determinar as temperaturas aproximadas de início e de término da recristalização.

Para a realização de medidas de DSC foram utilizadas seis amostras da liga Ti-35Nb deformadas por laminação a frio até 91%. Neste trabalho são apresentadas as curvas de aquecimento do material em que foi utilizada a taxa de aquecimento igual a 50 °C/min. Foi usado o seguinte procedimento: para início das medidas, a temperatura foi elevada até 900 °C, depois de permanecer nessa temperatura por 5 min, a amostra foi resfriada no interior do equipamento de DSC até a temperatura de 200 °C e em seguida foi aquecida novamente até 900 °C,

permanecendo nessa temperatura por mais 5 min e então resfriada no interior do DSC até a temperatura ambiente. O tempo de 5 min de permanência nas temperaturas indicadas foi utilizado para a estabilização da temperatura.

A Figura 4.12 mostra as curvas de aquecimento, referentes ao primeiro e ao segundo ciclo de aquecimento da amostra. Na curva referente ao primeiro aquecimento (linha cheia) pode-se verificar a presença de um pico referente à β *transus*, na temperatura aproximada de 520 °C. Após este, verifica-se outro pico na temperatura aproximada de 720 °C. Foi observado que durante o segundo ciclo de aquecimento (linha tracejada) não há a ocorrência deste pico, sendo verificada somente a presença dos demais. Sendo a recrystalização um processo irreversível, é esperado que este não ocorra durante o segundo ciclo de aquecimento, o que é confirmado pela curva referente ao segundo ciclo de aquecimento. A temperatura estimada para o início do processo de recrystalização está próxima a 600 °C e a temperatura de final de recrystalização se encontra próxima a 750 °C, sendo a temperatura de início de recrystalização superior à temperatura β *transus*.

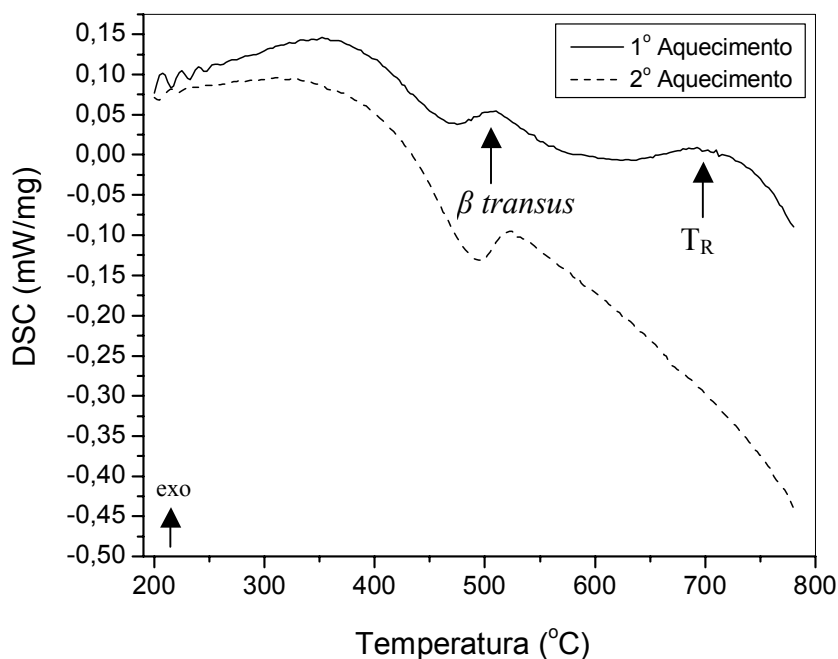


Figura 4.12. Curva de aquecimento DSC da liga Ti-35Nb deformada por laminação a frio até 91%. (T_R : Temperatura de recrystalização).

4.3 Amostras na condição recozida

Amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb deformadas por laminação a frio até a redução máxima de 81 e 85%, respectivamente, foram recozidas a 600, 700 e 800 °C por 60 min e resfriadas em água. As temperaturas em que foram realizados os tratamentos térmicos foram determinadas pela análise das curvas de DSC obtidas anteriormente para a liga Ti-35Nb, onde é possível verificar que o processo de recristalização ocorre entre essas temperaturas. Por definição, temperatura de recristalização é a temperatura em que ocorre recristalização total do material em 60 min de tratamento térmico. Por essa razão, esse foi o tempo determinado para a realização dos recozimentos.

4.3.1 Microestrutura e difração de raios-X

As amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb deformadas e recozidas a 600 °C por 60 min (Figuras 4.13a e 4.16a) encontram-se parcialmente recristalizadas, sendo difícil a visualização e a identificação dos pequenos grãos recristalizados nessas amostras.

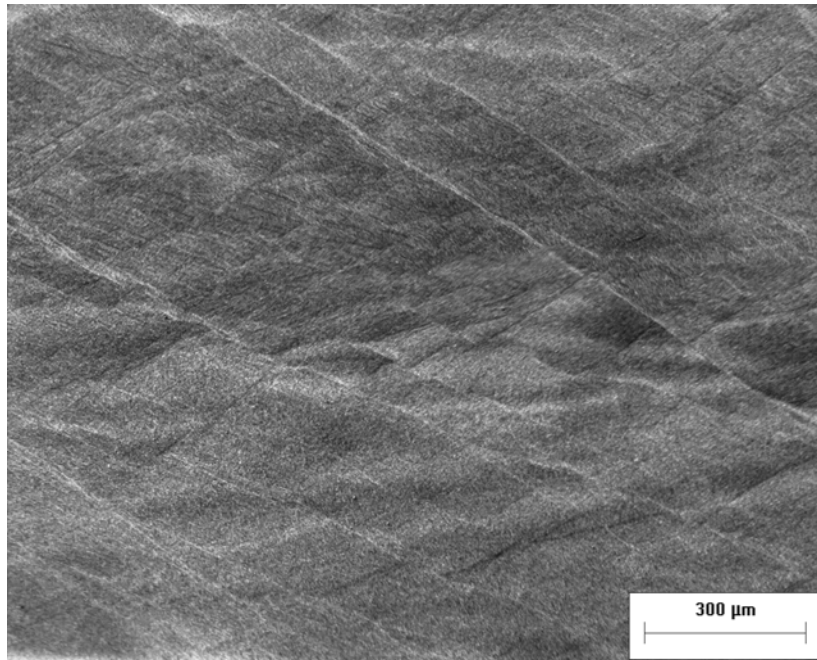
As amostras das ligas estudadas que foram recozidas a 700 °C, encontram-se totalmente recristalizadas, conforme pode ser visto nas Figuras 4.14a e 4.17a. Na temperatura de 800 °C é observada a ocorrência de crescimento de grão (Figuras 4.15a e 4.18a).

Para a obtenção do tamanho médio dos grãos das ligas estudadas que foram previamente deformadas e recozidas a 700 e 800 °C por 60 min foi utilizado o método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E112-96.

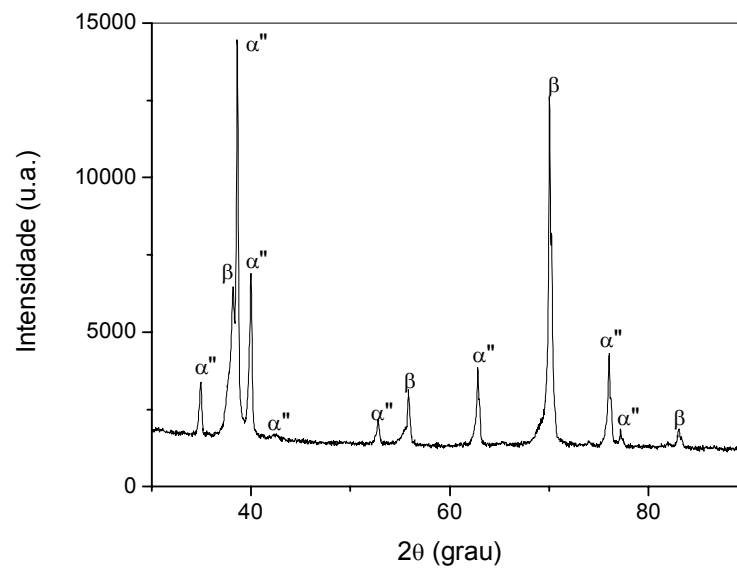
Para que haja uma boa estatística de medida de tamanho de grão foram amostradas em média quatro regiões diferentes da mesma amostra. Dessa forma, o tamanho médio obtido é referente a quatro campos de medida. Foram medidos em média 500 grãos em cada condição.

A Tabela 4.6 mostra os resultados das medidas de tamanho de grão das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial e das deformadas até 81 e 85%, respectivamente, e recozidas a 700 e 800 °C por 60 min. Pode-se verificar que os grãos das amostras que foram recozidas a 800 °C apresentam-se maiores em relação às amostras que foram recozidas a 700 °C. Isso pode ser explicado pela maior energia térmica fornecida ao material nesta condição. Pode-se verificar ainda que ocorreu uma drástica diminuição de tamanho de grão em relação à amostra inicial (solubilizada), sendo que nessa condição o tamanho de grão era igual a 3 mm e na condição deformada e recozida o menor tamanho de grão medido foi de $16 \pm 16 \mu\text{m}$, para amostras da liga Ti-30Nb recozida a 700 °C por 60 min e o maior tamanho de grão medido foi de $89 \pm 25 \mu\text{m}$ para a mesma liga recozida a 800 °C por 60 min.

Pelos difratogramas de raios-X das ligas estudadas, apresentados nas Figuras 4.13 a 4.18, foi verificada apenas a presença das fases β e α'' , não havendo nessas condições a formação de fases adicionais.

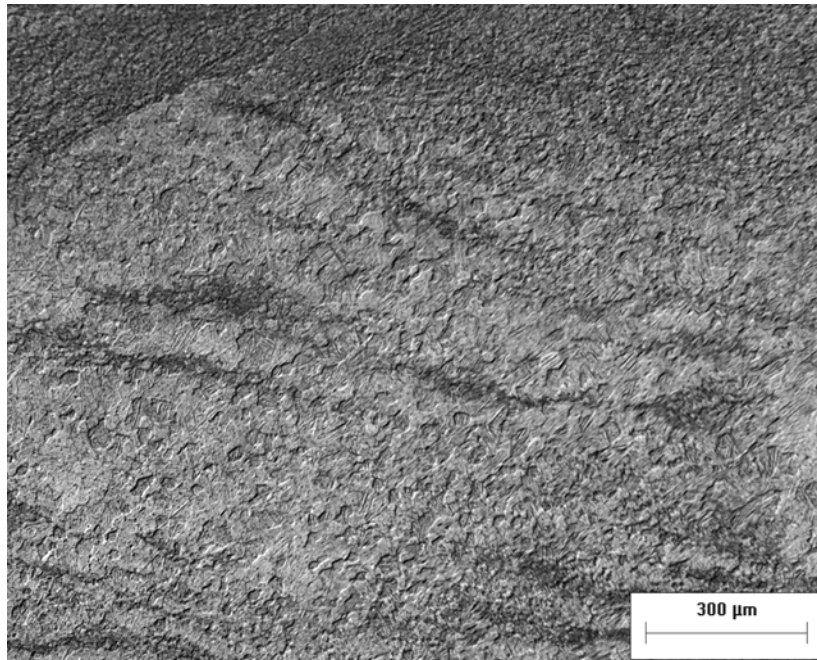


(a)

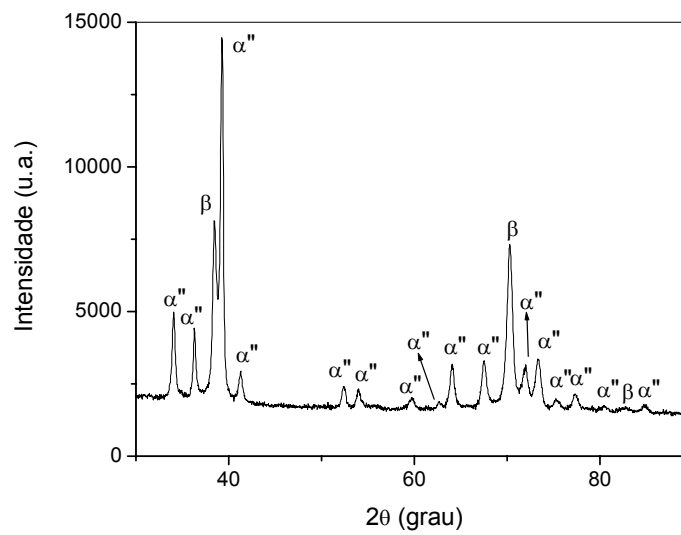


(b)

Figura 4.13. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb laminada a frio até 81% e recozida a 600 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).

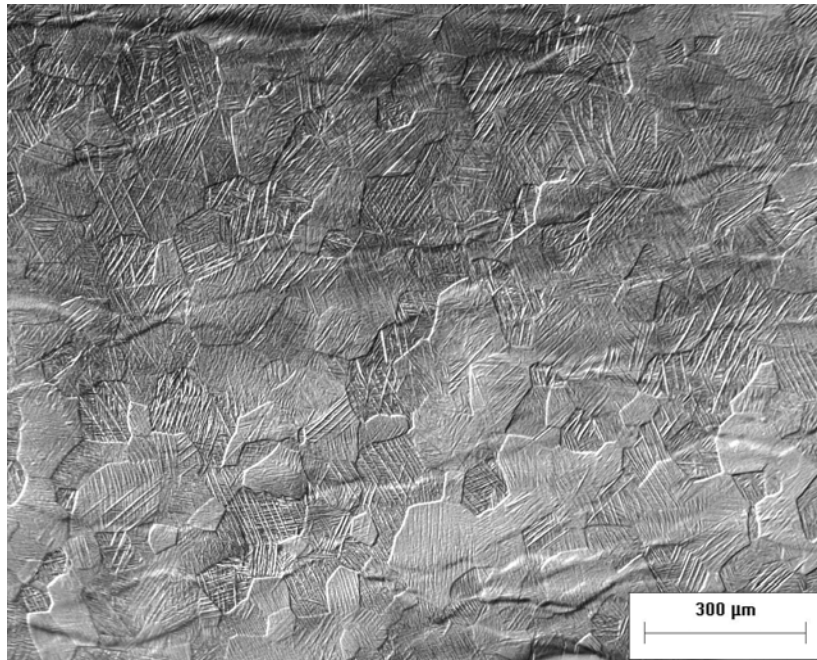


(a)

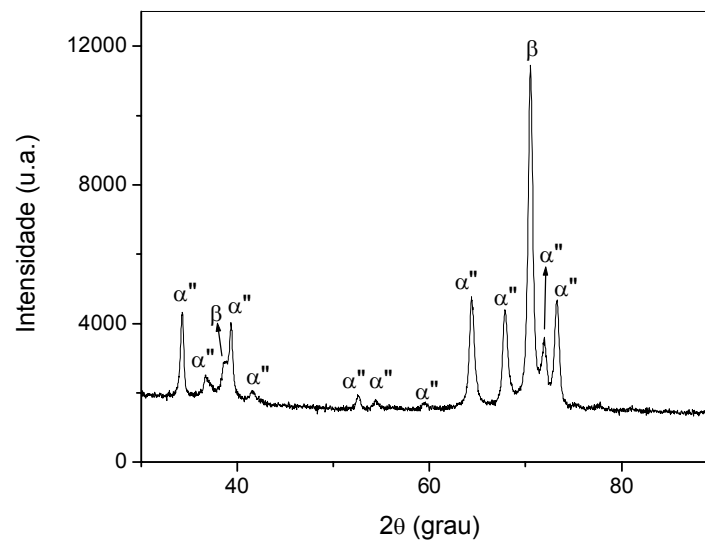


(b)

Figura 4.14. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb laminada a frio até 81% e recozida a 700 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).

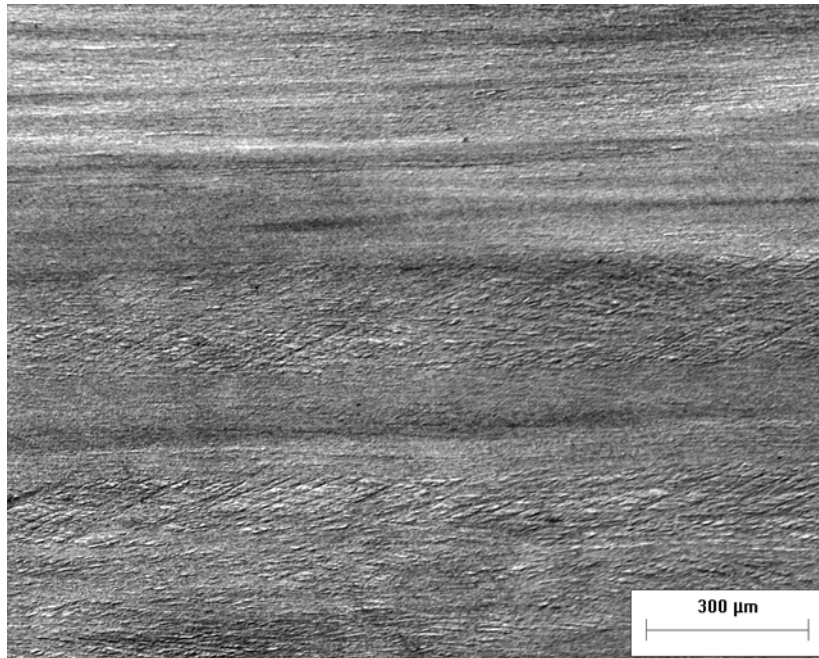


(a)

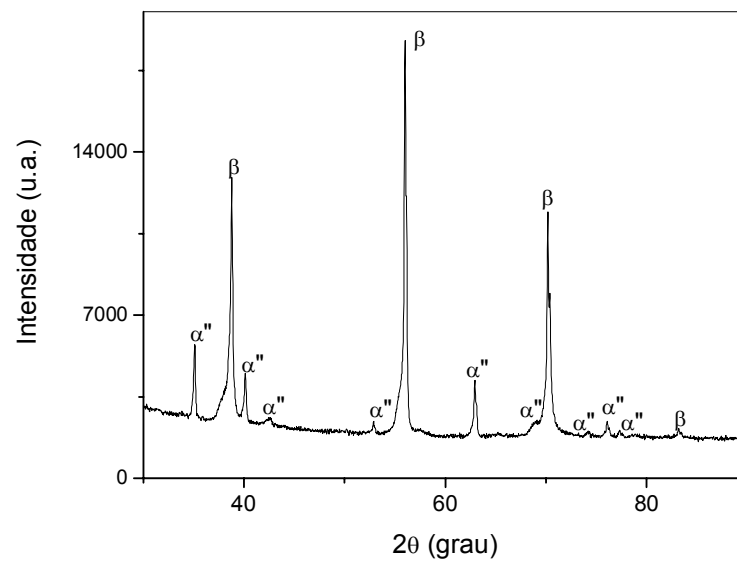


(b)

Figura 4.15. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb laminada a frio até 81% e recozida a 800 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).

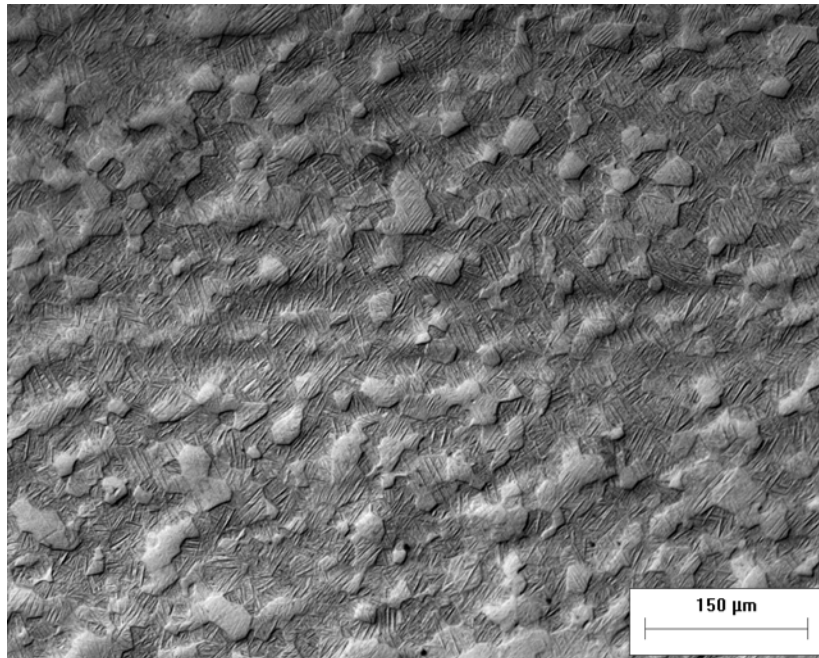


(a)

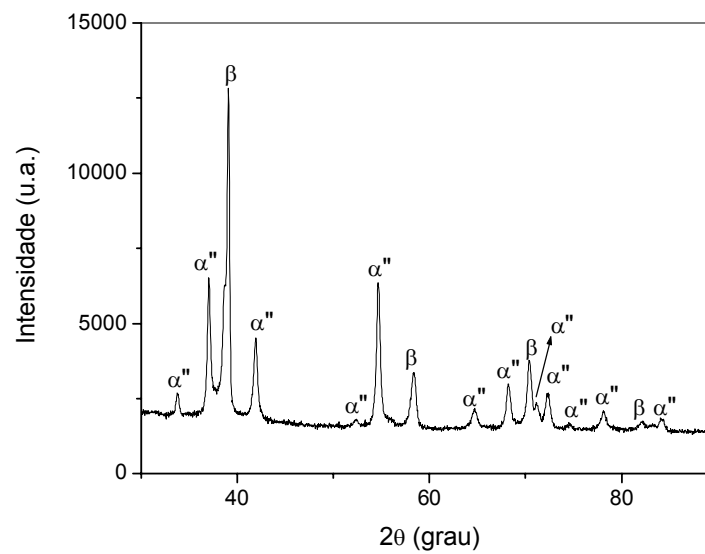


(b)

Figura 4.16. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb laminada a frio até 85% e recozida a 600 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).

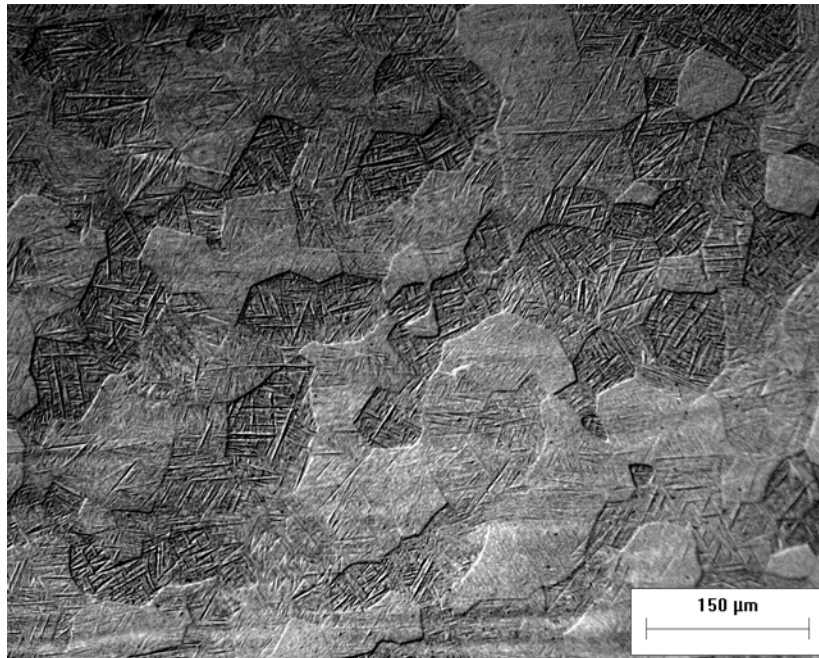


(a)

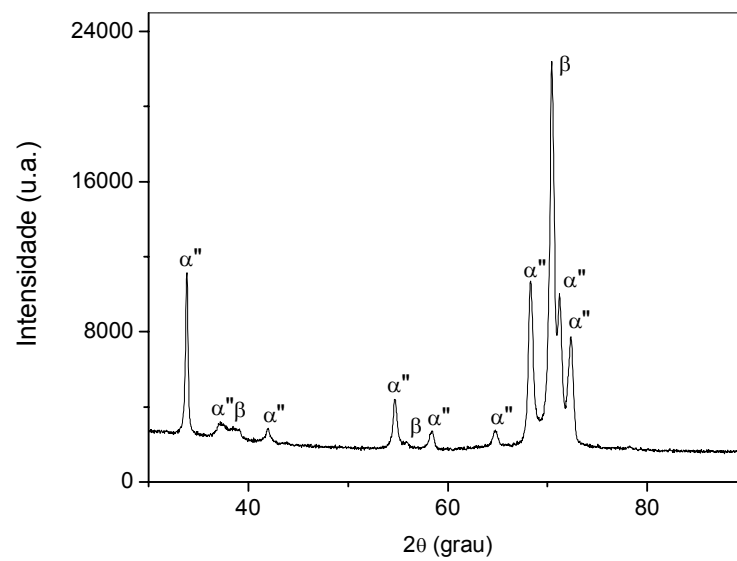


(b)

Figura 4.17. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb laminada a frio até 85% e recozida a 700 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).



(a)



(b)

Figura 4.18. (a) Micrografia e (b) difratograma de raios-x da liga Ti-35Nb laminada a frio até 85% e recozida a 800 °C por 60 min. (MO, contraste Nomarski).

Tabela 4.6. Medidas de tamanho de grão das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb nas condições inicial e recozida.

Liga	Inicial	Deformada e Recozida	Deformada e Recozida
		a 700 °C/60 min	a 800 °C/60 min
Ti-30Nb	3 mm	$16 \pm 16 \mu\text{m}$	$89 \pm 25 \mu\text{m}$
Ti-35Nb	3 mm	$37 \pm 10 \mu\text{m}$	$79 \pm 22 \mu\text{m}$

4.3.2 Medidas de dureza e módulo de elasticidade

Os valores de dureza Vickers da liga Ti-30Nb deformada até 81% e recozida a 600, 700 e 800 °C por 60 min foram iguais a 209 ± 4 , 202 ± 7 e 198 ± 2 , respectivamente. As durezas das amostras recozidas dessa liga foram inferiores aos valores da amostra deformada, em que a dureza Vickers é igual a 274 ± 6 . Para a liga Ti-35Nb, os valores de dureza foram iguais a 184 ± 4 , 182 ± 4 e 177 ± 5 para as amostras recozidas nas mesmas condições. Os valores de dureza também foram inferiores em relação à amostra deformada até 85% ($236 \pm 3 \text{ HV}$). Essa queda dos valores de dureza observada nas duas ligas estudadas ocorre devido à recristalização do material, pois durante este processo ocorre aniquilação de grande quantidade de discordâncias e o consequente amolecimento do material, havendo a formação de novos grãos com baixa densidade de discordâncias (HUMPHREYS, 2004).

Os módulos de elasticidade obtidos para as ligas estudadas estão apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8. Para a liga Ti-30Nb, os módulos de elasticidade das amostras recozidas não apresentaram variação significativa em relação ao módulo da amostra deformada (71 GPa). Os valores sofreram pouca variação durante o tratamento térmico, apresentando pequenas quedas com o aumento da temperatura de recozimento. Os módulos de elasticidade da liga Ti-35Nb apresentaram pequenas variações em relação à amostra deformada (74 GPa) e também durante o tratamento térmico.

Tabela 4.7. Propriedades da liga Ti-30Nb obtidas no ensaio de emissão acústica nas amostras na condição recozida.

Temperatura (°C)	E (GPa)	Densidade (g/cm ³)	Coefficiente de Poisson	Velocidade Longitudinal (10 ⁵ cm/s)	Velocidade Transversal (10 ⁵ cm/s)
600	75 ± 1	5,155	0,393	5,441	2,277
700	72 ± 1	5,231	0,403	5,542	2,221
800	65 ± 2	5,244	0,417	5,564	2,096

Tabela 4.8. Propriedades da liga Ti-35Nb obtidas no ensaio de emissão acústica nas amostras na condição recozida.

Temperatura (°C)	E (GPa)	Densidade (g/cm ³)	Coefficiente de Poisson	Velocidade Longitudinal (10 ⁵ cm/s)	Velocidade Transversal (10 ⁵ cm/s)
600	69 ± 2	5,380	0,400	5,247	2,141
700	77 ± 2	5,361	0,391	5,392	2,276
800	71 ± 1	5,403	0,414	5,614	2,150

4.4 Amostras na condição envelhecida

Amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb nas condições inicial, deformada e deformada seguida de recozimento foram envelhecidas a 260 e 400 °C por 1, 15, 30, 60, 120, 240 min para estudo da precipitação das fases de reforço ω e α .

4.4.1 Amostras na condição inicial e envelhecida

As Figuras 4.19 e 4.21 apresentam os difratogramas de raios-X das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, respectivamente, que foram solubilizadas (condição inicial) e em seguida

envelhecidas a 260 °C. Nos tempos de envelhecimento estudados foi verificada somente a presença das fases α'' e β . Não houve a formação de fases adicionais durante o envelhecimento.

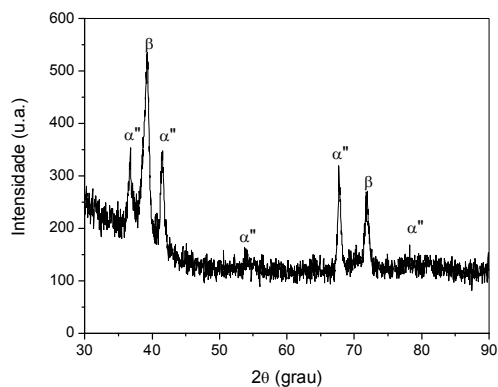
Nas amostras da liga Ti-30Nb inicial e em seguida envelhecida a 400 °C, a precipitação da fase ω ocorreu a partir de 1 min de tratamento térmico e a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ ocorreu a partir de 240 min de tempo de envelhecimento (Figura 4.20). Os difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb são apresentados na Figura 4.22. Foi constatado que houve formação da fase ω somente a partir de 30 min de tratamento térmico e a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ ocorreu a partir de 120 min de envelhecimento.

As Figuras 4.23a e 4.23b mostram o comportamento das curvas referentes aos valores de dureza Vickers e módulo de elasticidade das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, respectivamente. A Tabela 4.9 apresenta os valores obtidos dessas propriedades. Para fins de comparação foram colocados na tabela os valores de dureza e do módulo de elasticidade da amostra na condição inicial, correspondendo a tempo de envelhecimento igual a 0 (zero).

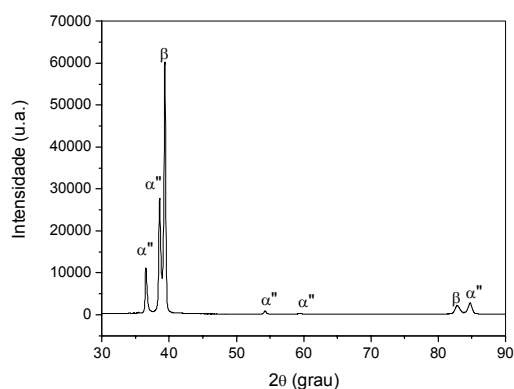
Nas amostras da liga Ti-30Nb na condição inicial e envelhecida a 260 °C (Figura 4.23a), os valores de dureza permaneceram estáveis durante o envelhecimento, ficando próximos a 203 HV. O mesmo comportamento pode ser verificado com relação ao módulo de elasticidade, que se manteve próximo a 96 GPa. Esse fato pode ser explicado pela análise dos difratogramas de raios-X (Figura 4.19), que mostram que nessas condições não houve a formação das fases α e ω . Nas amostras envelhecidas a 400 °C (Figura 4.23a) ocorreu a estabilização dos valores de dureza Vickers a partir de 30 min de tratamento térmico, sendo os valores próximos a 413 HV. O módulo de elasticidade apresentou comportamento semelhante ao da dureza, sendo estabilizado a partir de 15 min de envelhecimento, em valores próximos a 130 GPa.

A Figura 4.23b apresenta o comportamento das amostras da liga Ti-35Nb na condição inicial e envelhecida em relação à dureza Vickers e ao módulo de elasticidade. Verifica-se que ocorreram pequenas variações nos valores de dureza e módulo de elasticidade nas amostras envelhecidas a 260 °C. A estabilização dos valores de dureza ocorreu a partir de 120 min de envelhecimento, em valores aproximados a 251 HV. O módulo de elasticidade apresentou uma

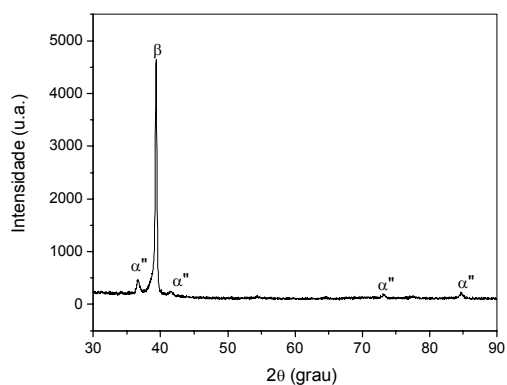
variação, mas de modo geral permaneceu próximo a 93 GPa. Nas amostras da liga Ti-35Nb envelhecidas a 400 °C ocorreu estabilização dos valores de dureza Vickers a partir de 60 min de envelhecimento, em valores próximos a 383 HV. Os valores do módulo de elasticidade não se alteraram para tempos superiores a 15 min de envelhecimento, ficando próximos a 106 GPa.



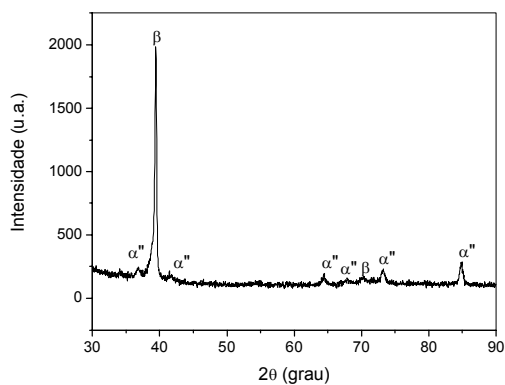
(a)



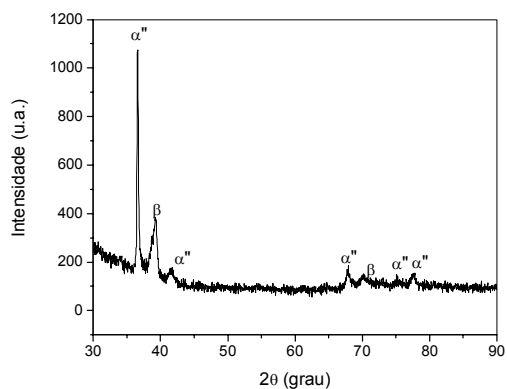
(b)



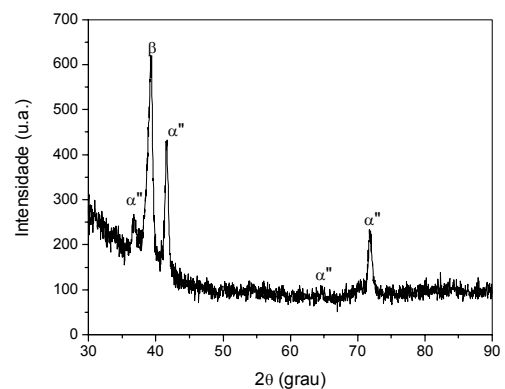
(c)



(d)

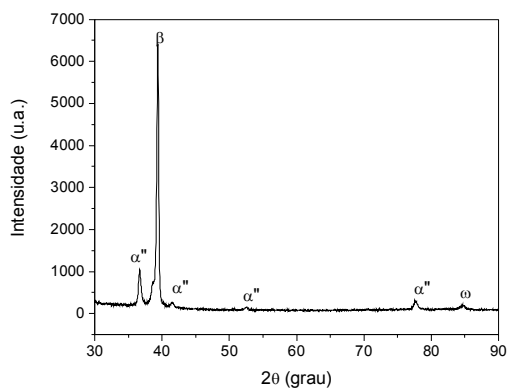


(e)

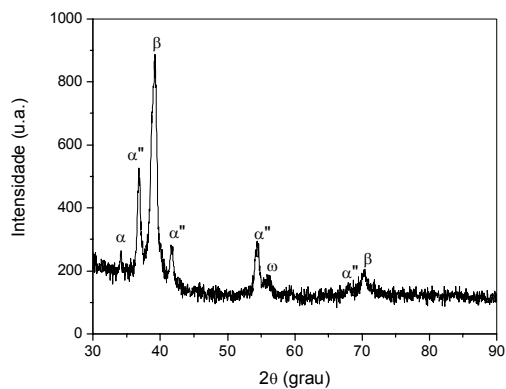


(f)

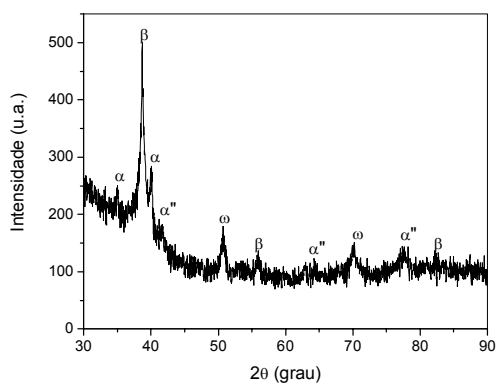
Figura 4.19. Difratoigramas de raios-X da liga Ti-30Nb na condição inicial e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



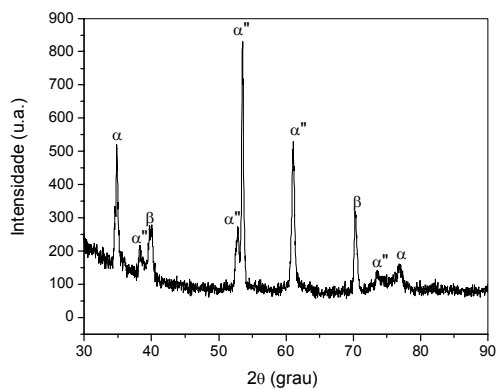
(a)



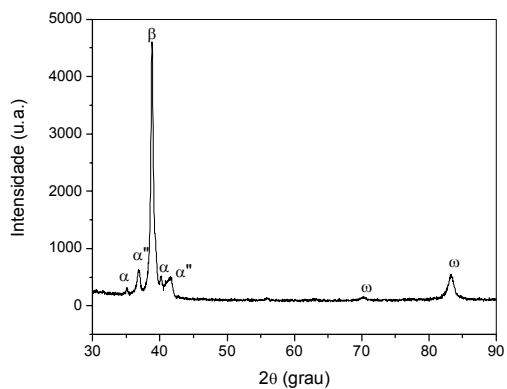
(b)



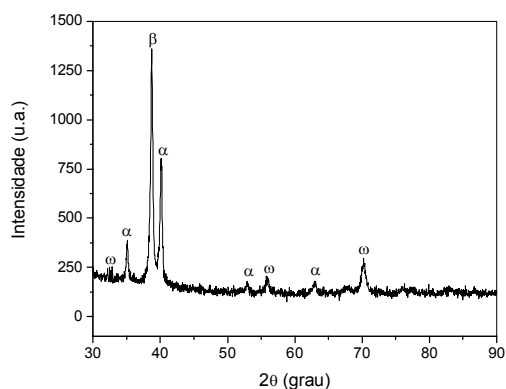
(c)



(d)

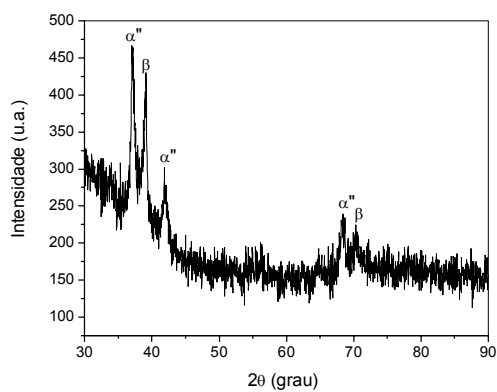


(e)

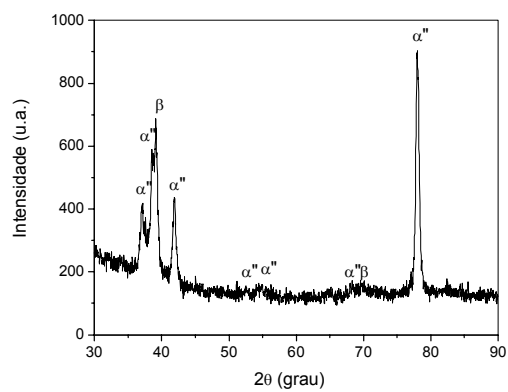


(f)

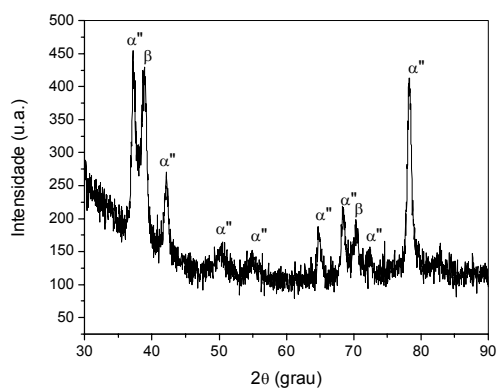
Figura 4.20. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb na condição inicial e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



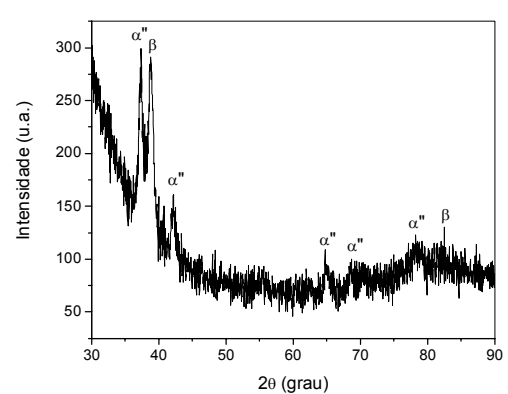
(a)



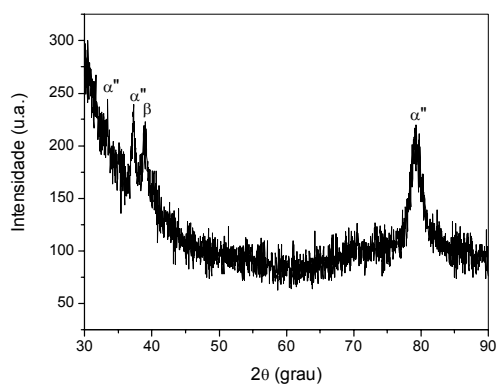
(b)



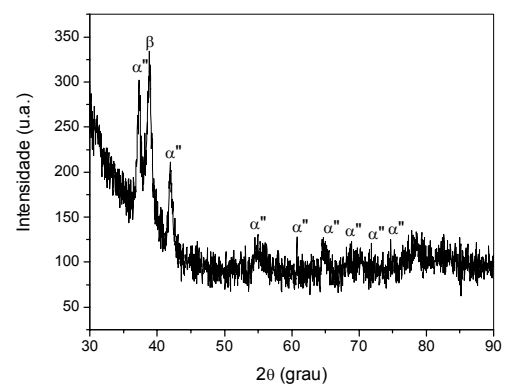
(c)



(d)

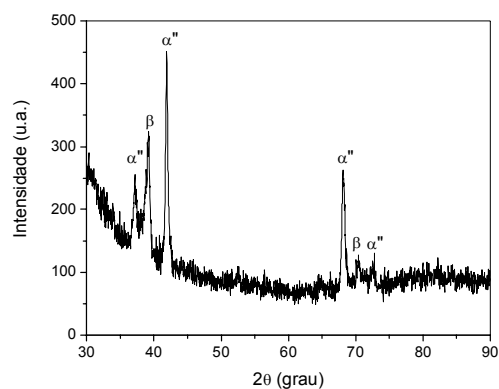


(e)

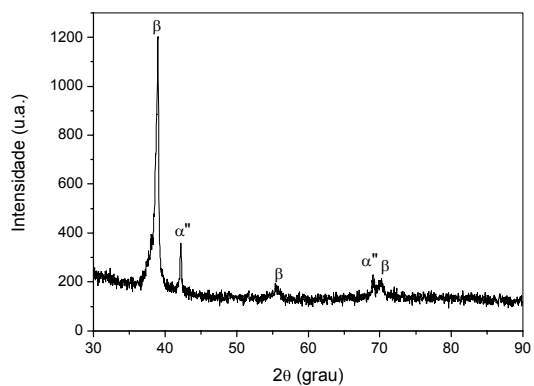


(f)

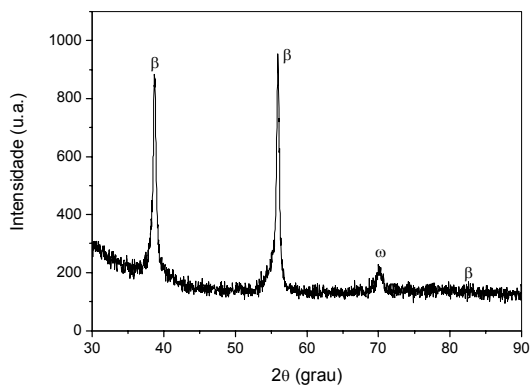
Figura 4.21. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb na condição inicial e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



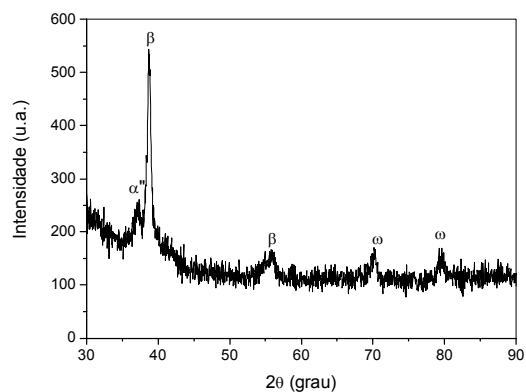
(a)



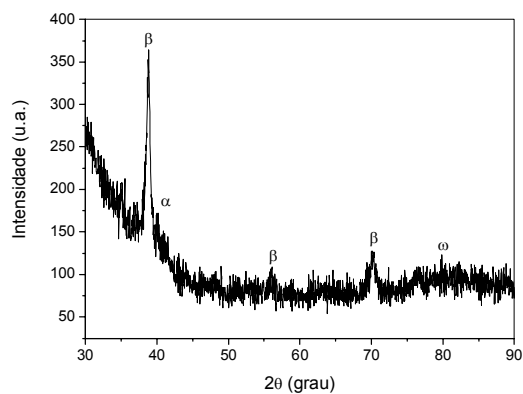
(b)



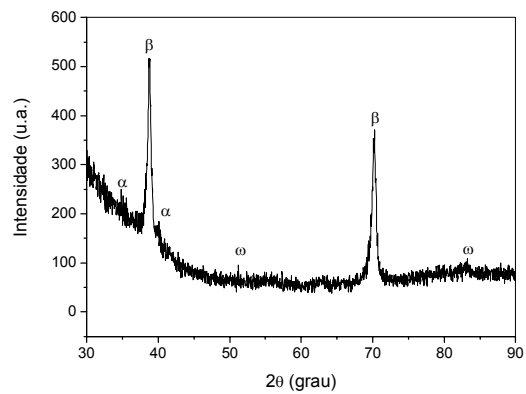
(c)



(d)



(e)

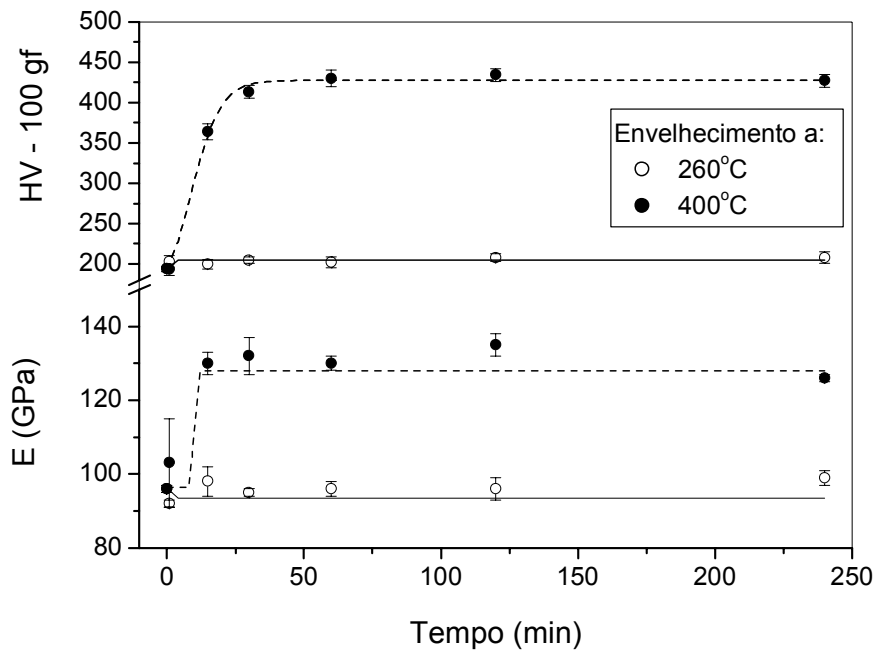


(f)

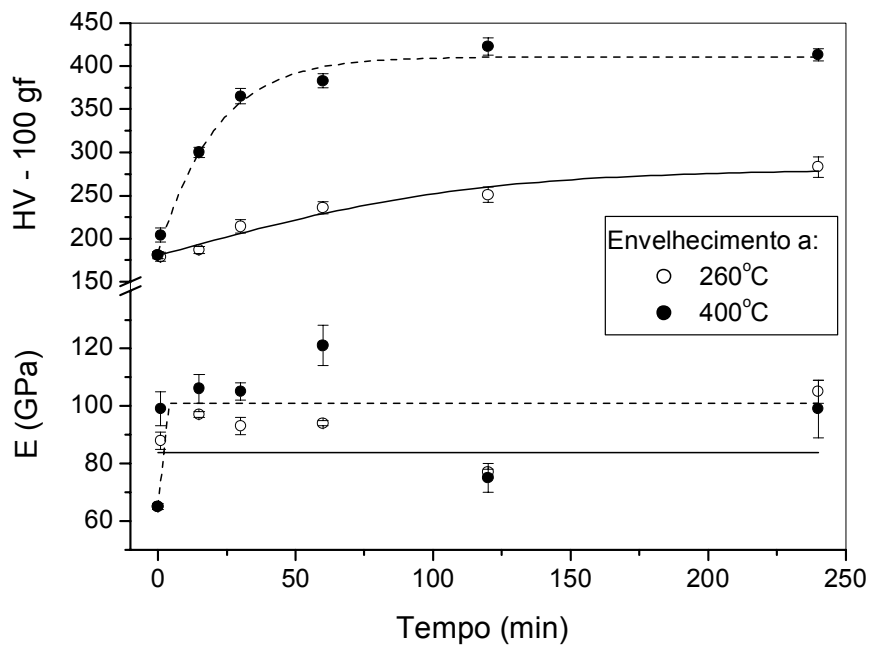
Figura 4.22. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb na condição inicial e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.

Tabela 4.9. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição inicial e envelhecida.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ti-30Nb		Ti-35Nb	
		HV – 100 gf	E (GPa)	HV – 100 gf	E (GPa)
260	0	194 ± 3	96 ± 1	181 ± 4	65 ± 1
	1	203 ± 7	92 ± 1	179 ± 5	88 ± 3
	15	200 ± 6	98 ± 4	187 ± 4	97 ± 1
	30	205 ± 4	95 ± 1	214 ± 8	93 ± 3
	60	202 ± 7	96 ± 2	236 ± 7	94 ± 1
	120	208 ± 5	96 ± 3	251 ± 9	77 ± 1
	240	208 ± 7	99 ± 2	283 ± 12	105 ± 4
400	0	194 ± 3	96 ± 1	181 ± 4	65 ± 1
	1	193 ± 7	103 ± 12	204 ± 8	99 ± 6
	15	364 ± 10	130 ± 3	300 ± 6	106 ± 5
	30	413 ± 8	132 ± 5	365 ± 9	105 ± 3
	60	414 ± 9	131 ± 3	383 ± 8	121 ± 7
	120	434 ± 8	135 ± 3	423 ± 10	75 ± 5
	240	427 ± 8	126 ± 1	413 ± 7	99 ± 10



(a)



(b)

Figura 4.23. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras que foram solubilizadas (condição inicial) e em seguida envelhecidas das ligas: (a) Ti-30Nb e (b) Ti-35Nb.

4.4.2 Amostras deformadas e envelhecidas

Nos difratogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Nb deformadas até 81% e envelhecidas a 260 °C, apresentados na Figura 4.24, a partir de 1 min de tempo de envelhecimento pode-se verificar a presença das fases β , α'' e ω . Os difratogramas de raios-X das amostras dessa liga que foram deformadas e em seguida envelhecidas a 400 °C, apresentados na Figura 4.25, mostram que após 1 min de tratamento térmico ocorreu a precipitação das fases ω e α e a partir de 15 min de envelhecimento, ocorreu a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$.

As amostras da liga Ti-35Nb deformadas até 85% e em seguida envelhecidas a 260 °C não apresentaram precipitação da fase α e a precipitação da fase ω ocorreu a partir de 1 min de envelhecimento, conforme os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 4.26. Os difratogramas de raios-X das amostras dessa liga deformadas e em seguida envelhecidas a 400 °C são apresentados na Figura 4.27. A precipitação das fases ω e α ocorre a partir de 1 min de tratamento térmico e a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ ocorreu a partir dos 15 min no envelhecimento a 400 °C.

De acordo com Froes e colaboradores (1980), a deformação a frio antes do envelhecimento acelera a resposta ao envelhecimento. Eles verificaram que as amostras da liga Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn que foram deformadas a frio e envelhecidas contêm uma fração de volume muito maior da fase ω quando comparadas às amostras que foram solubilizadas e envelhecidas. O mesmo comportamento foi verificado neste trabalho. De acordo com os difratogramas de raios-X das amostras que foram deformadas e em seguida envelhecidas (Figuras 4.24 a 4.27) pode-se verificar que a precipitação da fase ω ocorreu a partir de 1 min de tratamento térmico nas duas temperaturas estudadas. Na condição solubilizada, foi verificado para as duas ligas estudadas que a 260 °C não ocorreu a precipitação da fase ω . A 400 °C, para a liga Ti-30Nb, ocorreu a precipitação de fase ω a partir de 1 min de tratamento térmico e para a liga Ti-35Nb a precipitação da fase ω ocorreu a partir de 30 min de envelhecimento, conforme pode ser observado nas Figuras 4.19 a 4.22.

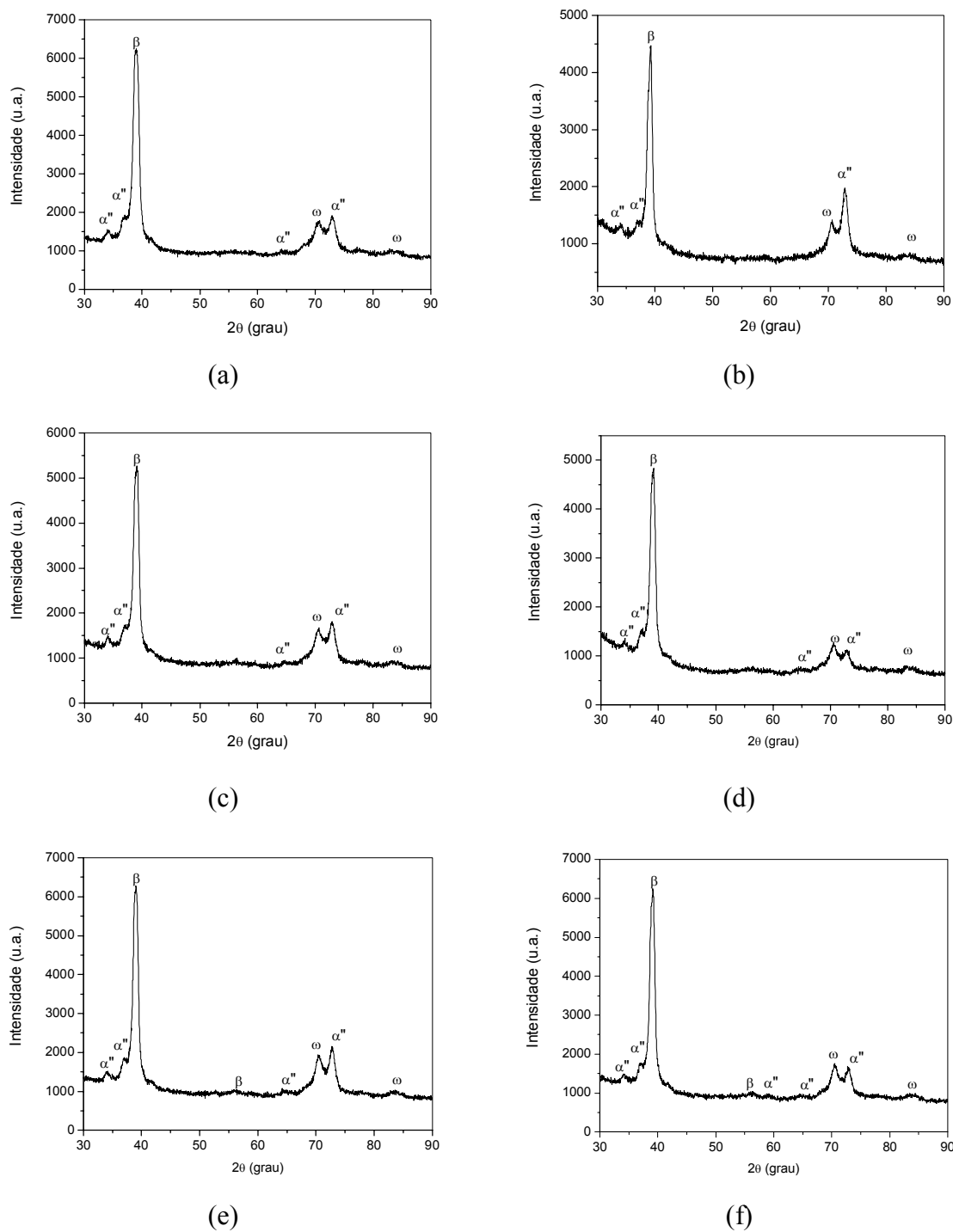
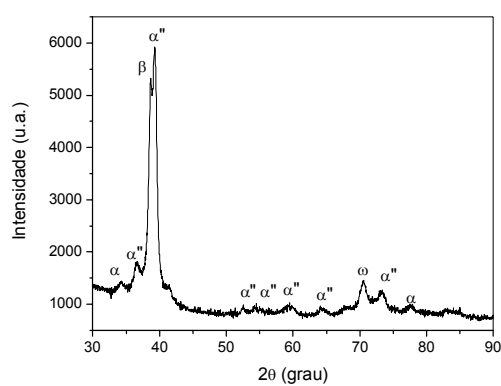
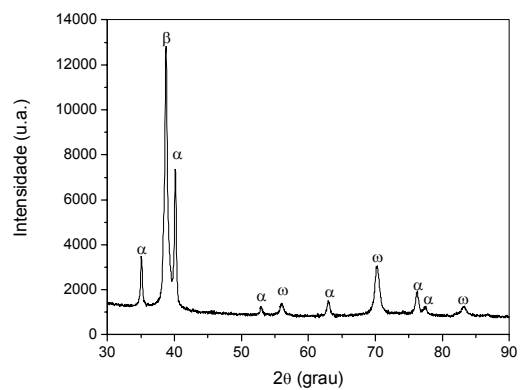


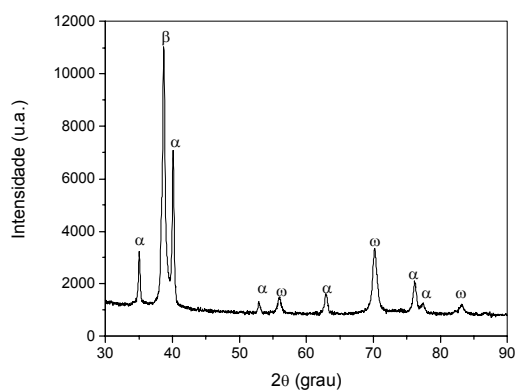
Figura 4.24. Difractogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformadas até 81% e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.



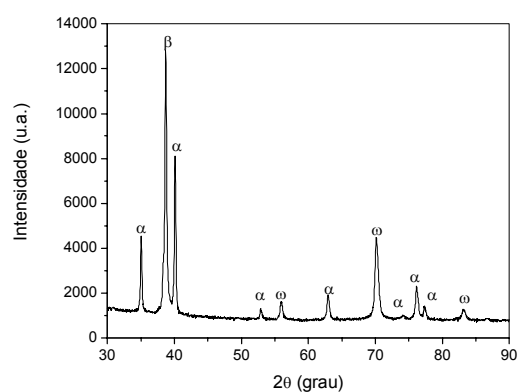
(a)



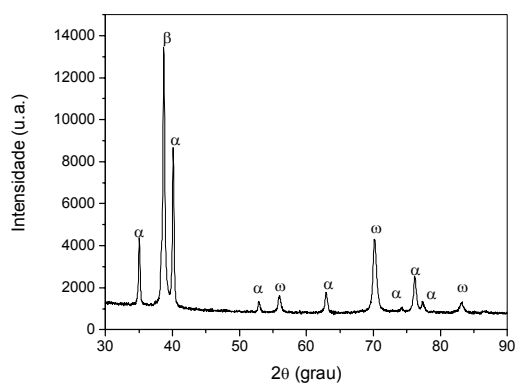
(b)



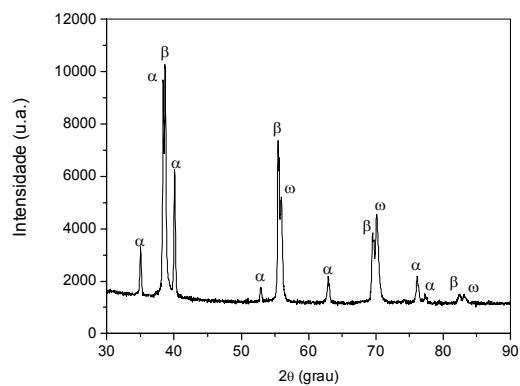
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.25. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformadas até 81% e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.

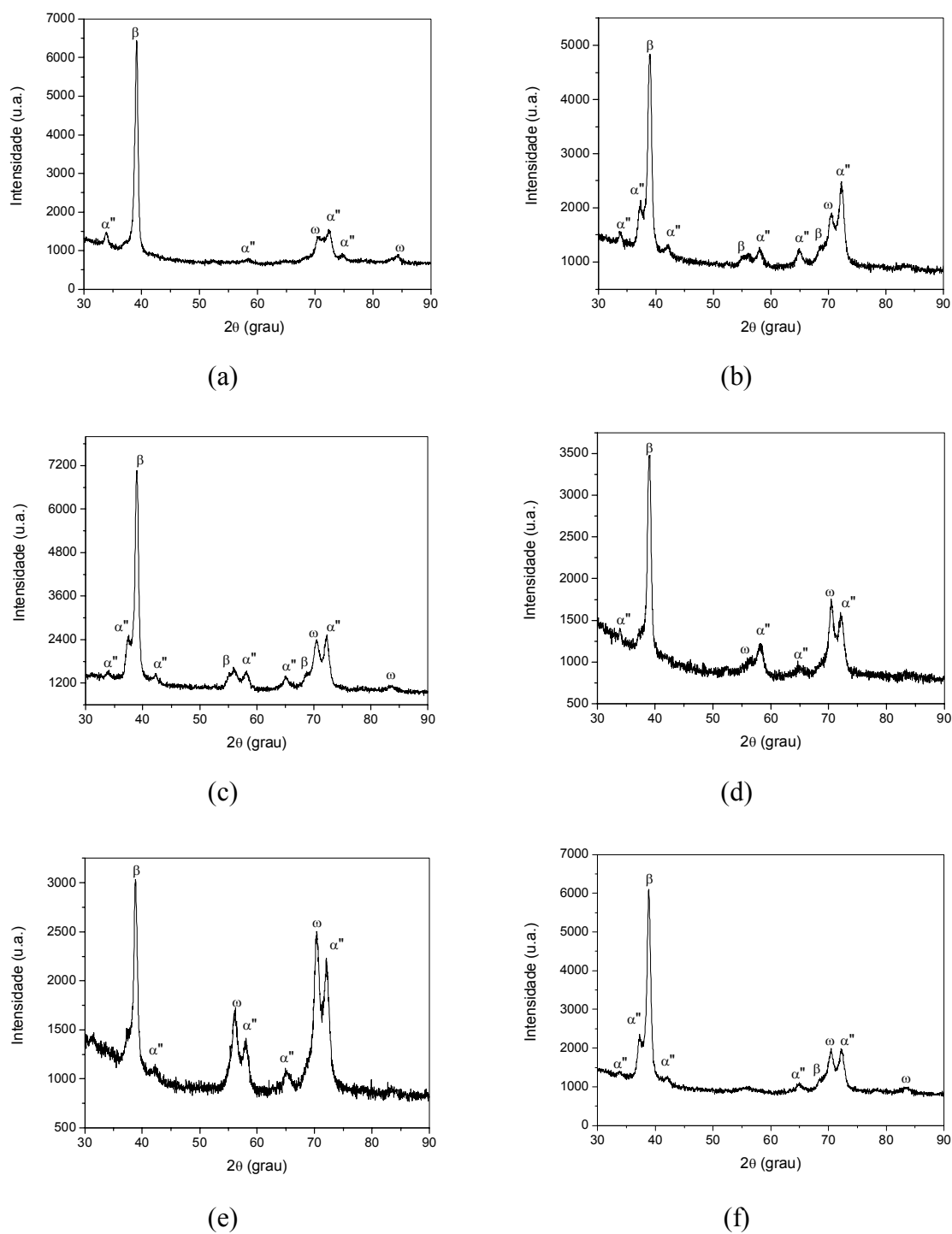
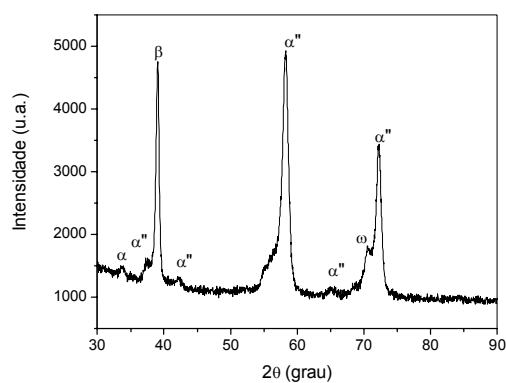
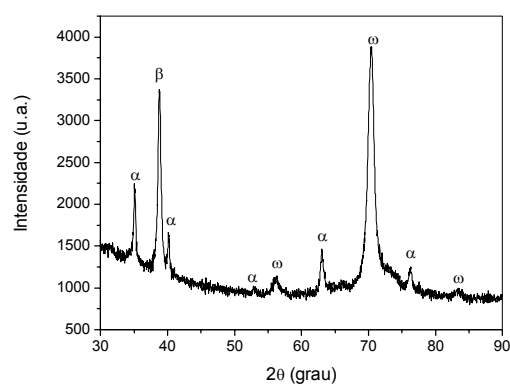


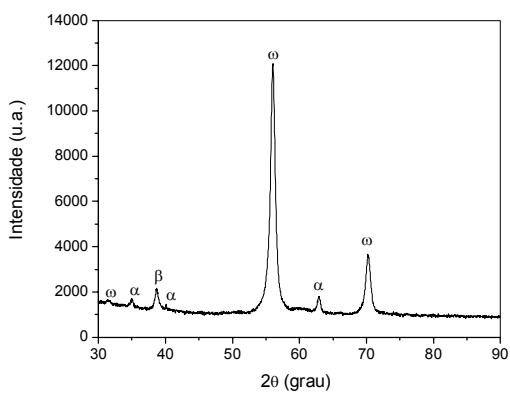
Figura 4.26. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformadas até 85% e envelhecidas a 260 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.



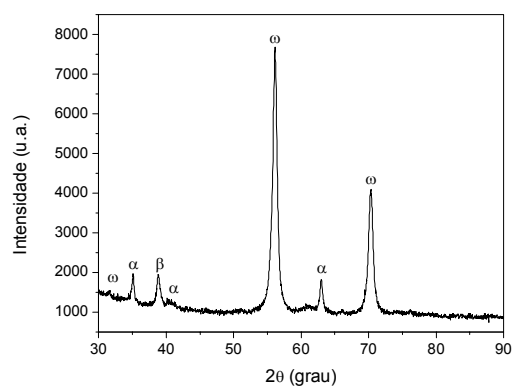
(a)



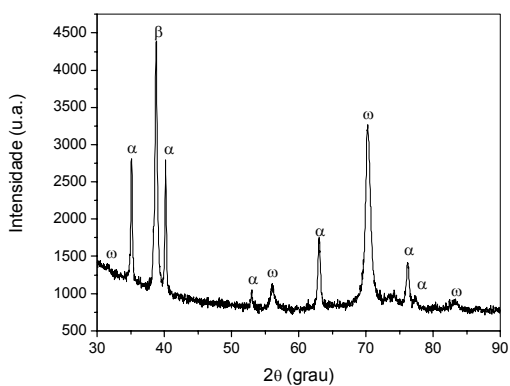
(b)



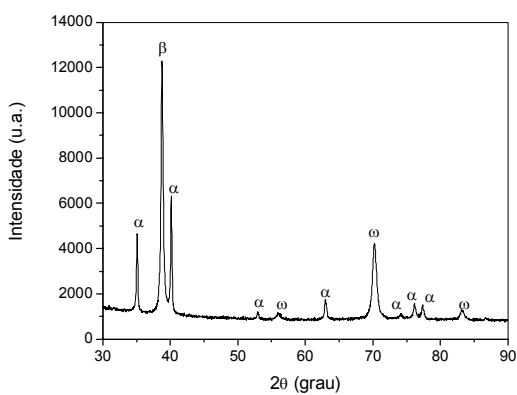
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.27. Difractogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformadas até 85% e envelhecidas a 400 °C por: (a) 1 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min e (f) 240 min.

Os valores de dureza Vickers e módulo de elasticidade obtidos para as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb deformadas e envelhecidas são mostrados na Tabela 4.10. A Figura 4.28 apresenta as curvas referentes a esses dados. Para fins de comparação foram colocados nas tabelas os valores de dureza e do módulo de elasticidade da amostra na condição deformada, correspondendo ao tempo de envelhecimento igual a 0 (zero).

Nas amostras da liga Ti-30Nb deformadas até 81% e envelhecidas a 260 °C, os valores de dureza Vickers aumentaram quando comparados com a amostra na condição deformada, chegando a valores próximos a 350 HV na condição envelhecida a 60 min. Após esse tempo houve estabilização dos valores de dureza, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 4.28a. Verifica-se também um aumento do módulo de elasticidade em relação à amostra na condição deformada. Após 15 min de envelhecimento ocorreu a estabilização dos valores do módulo de elasticidade em aproximadamente 82 GPa. O aumento tanto da dureza quanto do módulo de elasticidade do material na condição envelhecida a 260 °C, quando comparado com a condição deformada, pode ser explicado pela precipitação da fase ω , pois essa fase é mais dura e possui módulo de elasticidade superior ao das fases α'' e β . Vale lembrar que na condição deformada somente as fases α'' e β estão presentes.

Nas amostras da liga Ti-30Nb deformadas e envelhecidas a 400 °C houve também aumento do módulo de elasticidade em relação à amostra deformada. Após 60 min de tempo de envelhecimento, ocorreu a estabilização dos valores, mantendo-se próximos a 95 GPa (Figura 4.28a). Ocorreu aumento da dureza do material na condição envelhecida quando comparada com a condição deformada. Os valores de dureza Vickers se estabilizaram após 30 min de envelhecimento, em aproximadamente 367 HV. O aumento do módulo de elasticidade das amostras envelhecidas a 400 °C deve-se à ocorrência da precipitação das fases α e ω na matriz de fase β , visto que essas fases possuem maior módulo de elasticidade do que a fase β .

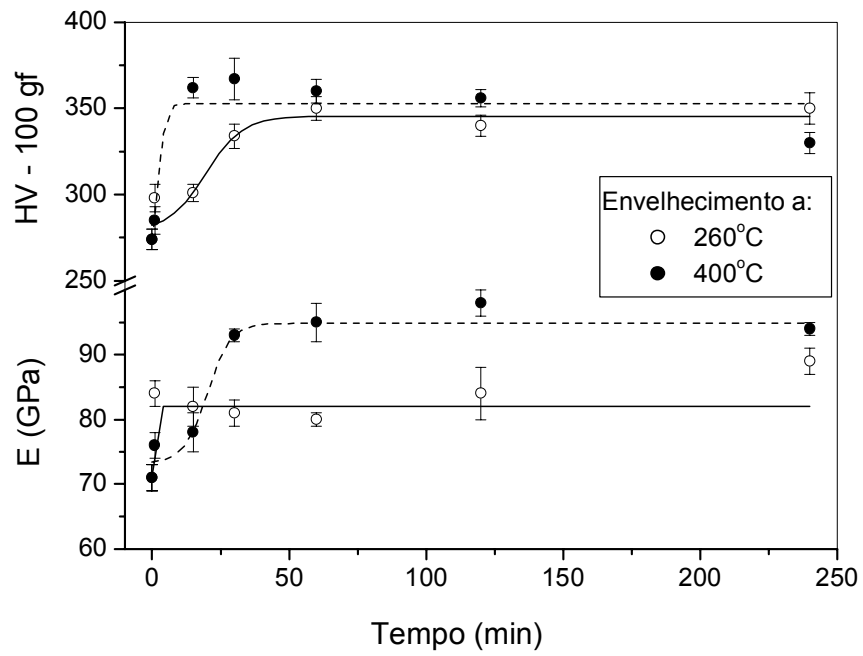
Para as amostras da liga Ti-35Nb deformadas e envelhecidas a 260 °C houve aumento da dureza das amostras envelhecidas em relação à amostra deformada. A estabilização dos valores de dureza ocorreu após 60 min de tempo de envelhecimento, sendo próximos a 317 HV (Figura 4.28b). Embora haja considerável aumento da dureza, não ocorreu aumento do módulo de

elasticidade na condição envelhecida quando comparado com o módulo de elasticidade da condição deformada e os valores ficaram próximos a 76 GPa.

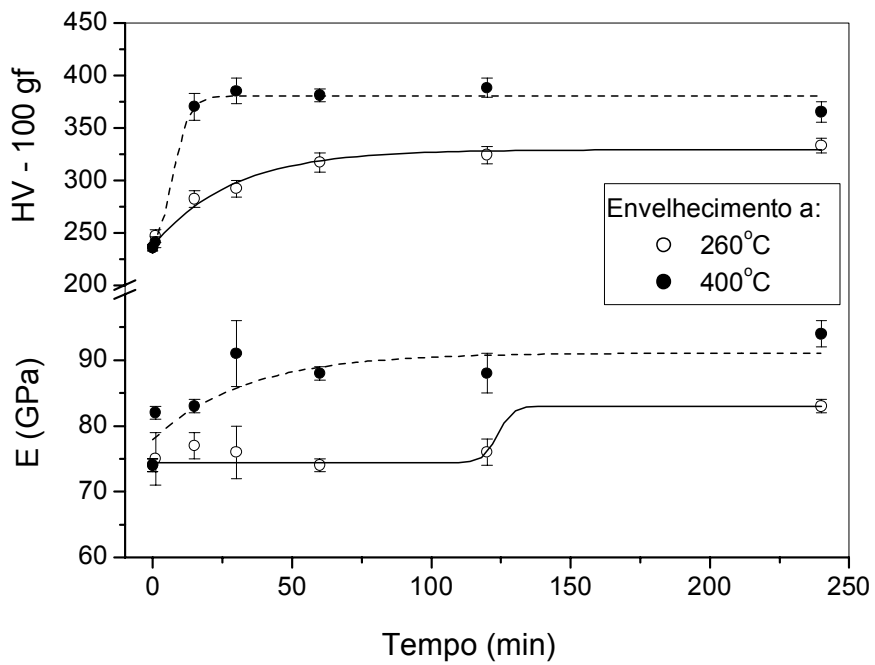
Os gráficos apresentados na Figura 4.28b mostram o comportamento da liga Ti-35Nb deformada e envelhecida a 400 °C em relação à dureza e ao módulo de elasticidade. Pode-se verificar que houve aumento dos valores de dureza e de módulo de elasticidade das amostras da condição deformada seguida por envelhecimento em relação à amostra que foi somente deformada, devido à precipitação das fases ω e α . Nessa temperatura de envelhecimento, a dureza se estabilizou após 15 min, apresentando valor aproximado de 370 HV. O módulo de elasticidade se estabilizou após 60 min de envelhecimento, com valor próximo a 88 GPa.

Tabela 4.10. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição deformada e envelhecida.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ti-30Nb		Ti-35Nb	
		HV – 100 gf	E (GPa)	HV – 100 gf	E (GPa)
260	0	274 ± 6	71 ± 2	236 ± 3	74 ± 1
	1	298 ± 8	84 ± 2	247 ± 6	75 ± 4
	15	301 ± 5	82 ± 3	282 ± 8	77 ± 2
	30	334 ± 7	81 ± 2	292 ± 8	76 ± 4
	60	350 ± 7	80 ± 3	317 ± 9	74 ± 1
	120	340 ± 6	84 ± 4	324 ± 8	76 ± 2
	240	350 ± 9	89 ± 2	333 ± 7	83 ± 1
400	0	274 ± 6	71 ± 2	236 ± 3	74 ± 1
	1	285 ± 8	76 ± 2	241 ± 5	82 ± 1
	15	362 ± 6	78 ± 3	370 ± 13	83 ± 1
	30	367 ± 12	93 ± 1	385 ± 12	91 ± 5
	60	360 ± 7	95 ± 3	381 ± 6	88 ± 1
	120	356 ± 5	98 ± 2	388 ± 9	88 ± 3
	240	330 ± 6	94 ± 1	365 ± 10	94 ± 3



(a)



(b)

Figura 4.28. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das ligas: (a) Ti-30Nb e (b) Ti-35Nb na condição deformada e envelhecida.

4.4.3 Amostras recozidas e envelhecidas

Com a deformação plástica seguida de recozimento, houve uma drástica diminuição do tamanho de grão em relação à amostra solubilizada (condição inicial), passando de aproximadamente 3 mm para o máximo de $89 \pm 25 \mu\text{m}$ para a amostra da liga Ti-30Nb recozida a 800 °C por 60 min. Tanto as amostras recozidas a 700 °C como a 800 °C recozidas por 60 min encontram-se totalmente recristalizadas e por esse motivo essas condições foram escolhidas para a realização do tratamento térmico de envelhecimento. O envelhecimento foi realizado nessas amostras para promover o aumento da resistência mecânica das ligas estudadas. As amostras recozidas a 600 °C por 60 min encontram-se parcialmente recristalizadas, apresentando poucos e pequenos grãos recristalizados.

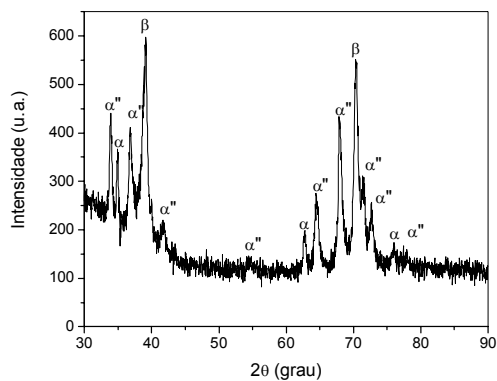
Os difratogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Nb que foram deformadas até 81%, em seguida recozidas a 700 °C por 60 min e posteriormente envelhecidas a 260 °C mostram a presença das fases α'' , β e ω . A formação da fase α ocorreu a partir de 1 min de tratamento térmico, conforme pode ser verificado na Figura 4.29. No envelhecimento a 400 °C, a precipitação das fases ω e α ocorreu a partir de 1 min de tratamento térmico e a partir dos 60 min houve a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ (Figura 4.30).

Nos difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada, recozida a 800 °C por 60 min e envelhecida a 260 °C, mostrados na Figura 4.31, pode-se constatar a formação das fases ω e α a partir dos 15 min de envelhecimento. A Figura 4.32 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras envelhecidas a 400 °C. Nessa temperatura, a precipitação da fase α ocorreu a partir de 1 min de envelhecimento e a precipitação da fase ω , a partir dos 30 min de tratamento térmico.

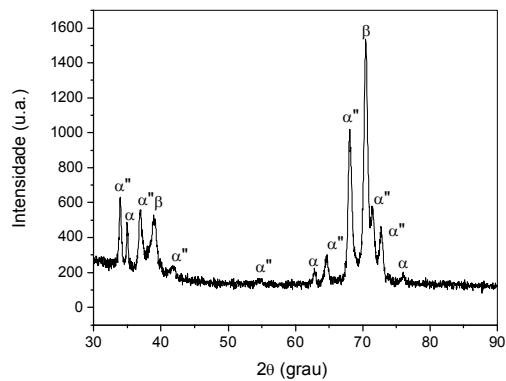
Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4.33 da liga Ti-35Nb que foi deformada até 85%, em seguida recozida a 700 °C por 60 min e envelhecida a 260 °C mostram a presença das fases α'' e β em todos os tempos de envelhecimento estudados. A formação da fase ω ocorreu a partir dos 15 min de envelhecimento e a precipitação da fase α ocorreu após 60 min

de tratamento térmico. No envelhecimento a 400 °C ocorreu a formação das fases α e ω a partir de 15 min (Figura 4.34).

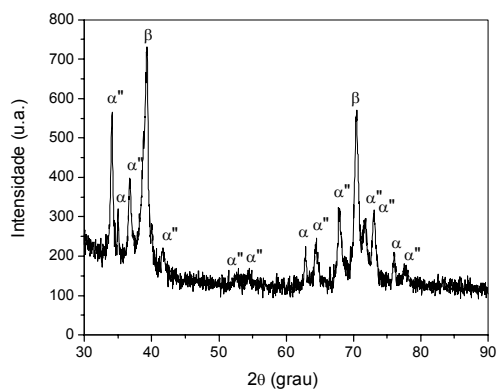
A Figura 4.35 mostra os difratogramas de raios-X das amostras da liga Ti-35Nb que foram deformadas, em seguida recozidas a 800 °C por 60 min e envelhecidas a 260 °C. De acordo com os difratogramas não ocorre a formação da fase α . A precipitação da fase ω ocorreu a partir de 15 min. No envelhecimento a 400 °C, não houve a formação da fase α . A precipitação da fase ω ocorreu nos tempos de envelhecimento de 1 a 60 min. Em tempos de tratamento superiores a 60 min não ocorreu a precipitação das fases α e ω . Foi observado que a partir de 120 min ocorreu a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ (Figura 4.36).



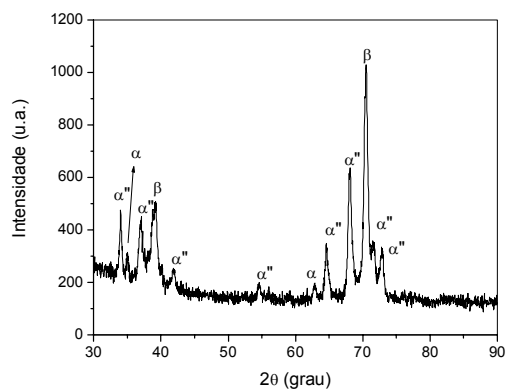
(a)



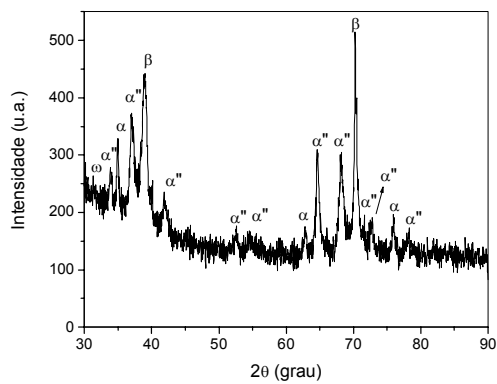
(b)



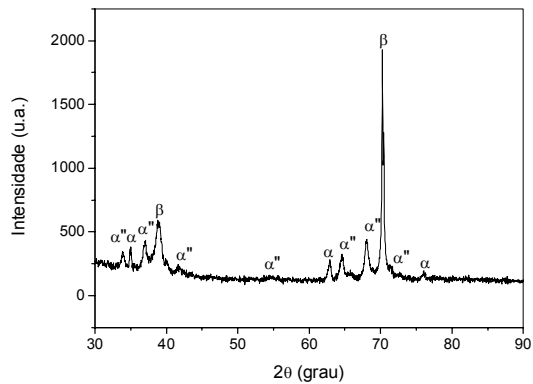
(c)



(d)

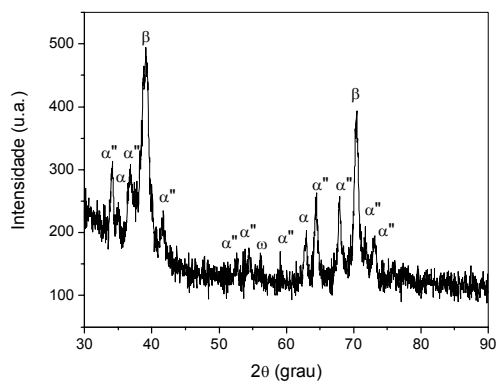


(e)

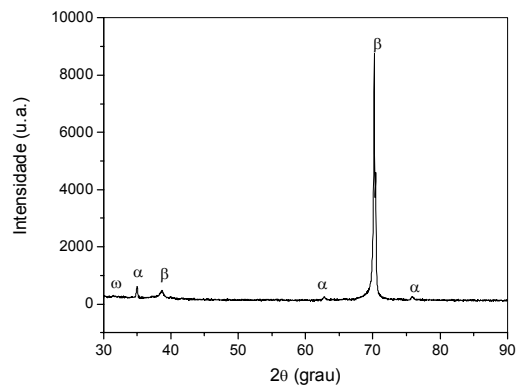


(f)

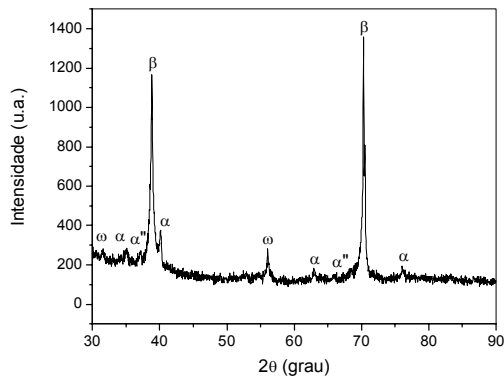
Figura 4.29. Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



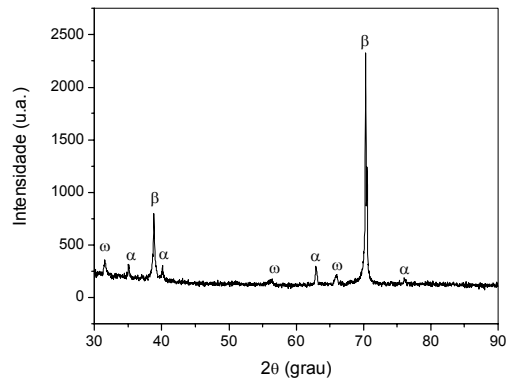
(a)



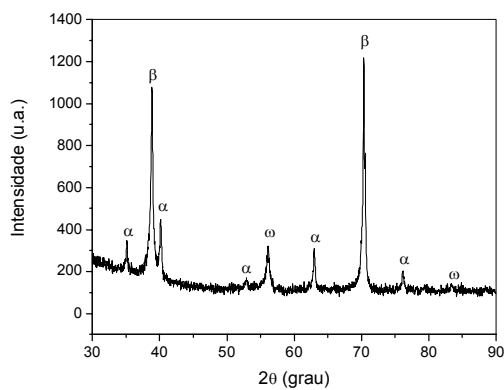
(b)



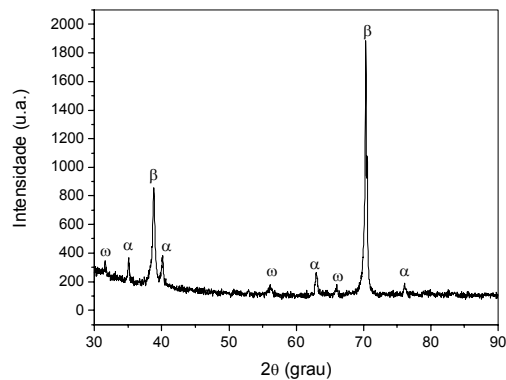
(c)



(d)

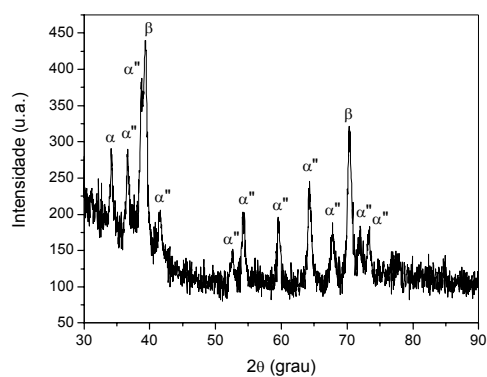


(e)

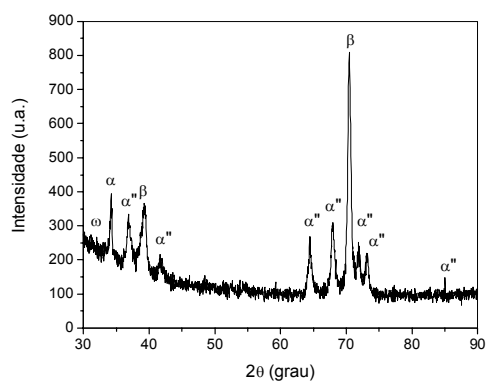


(f)

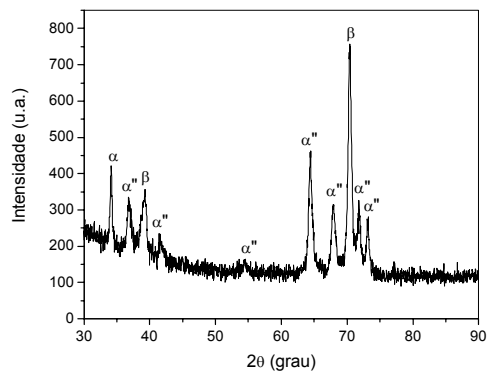
Figura 4.30. Difratomogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



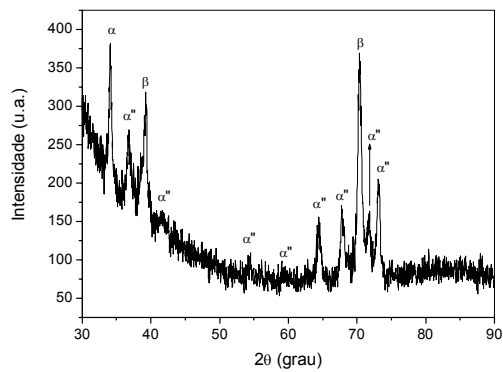
(a)



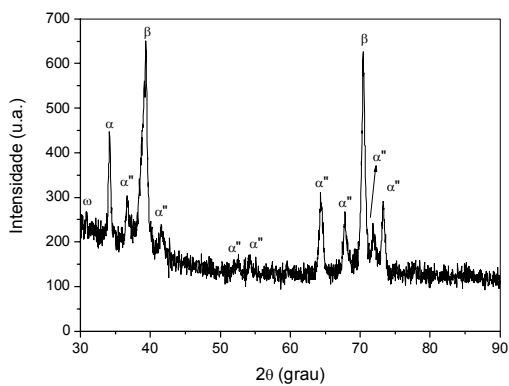
(b)



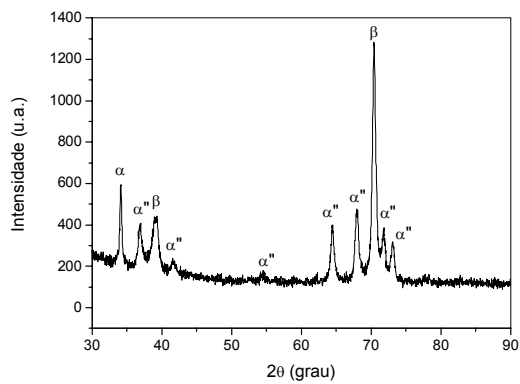
(c)



(d)

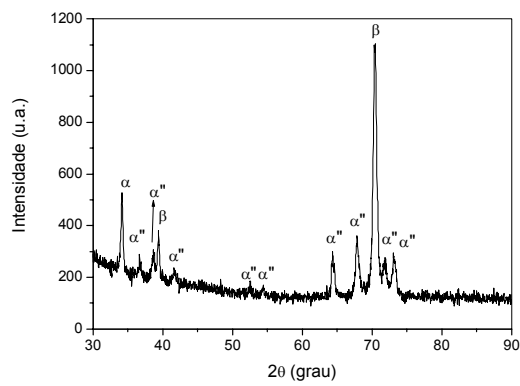


(e)

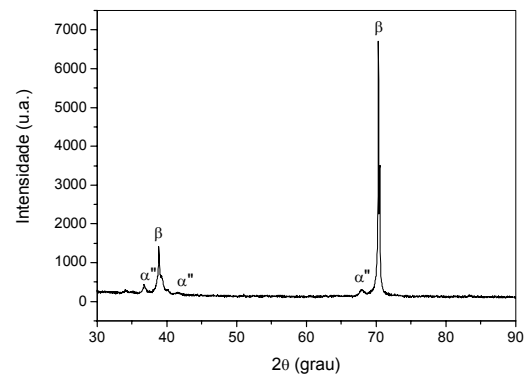


(f)

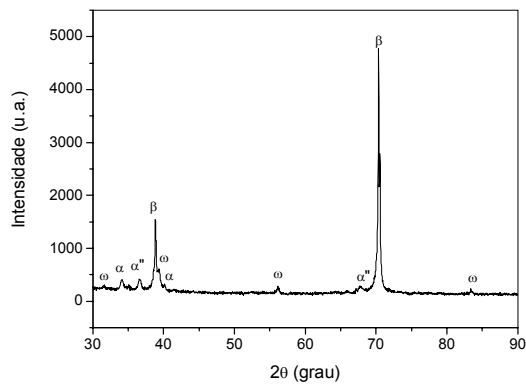
Figura 4.31. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



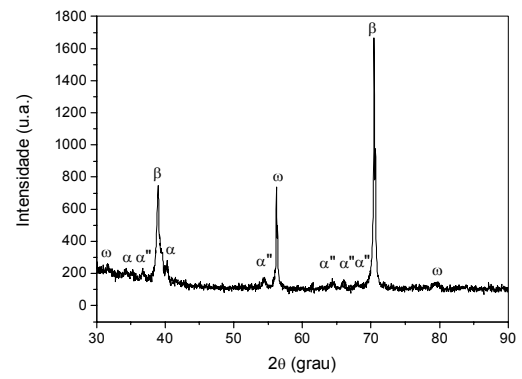
(a)



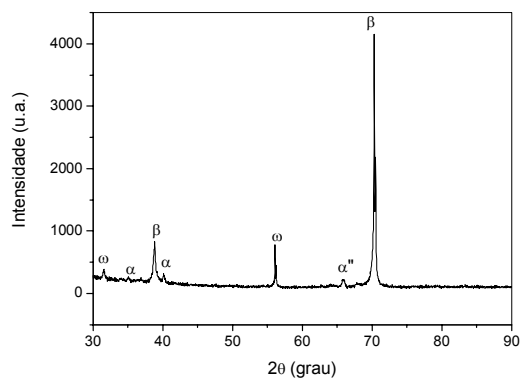
(b)



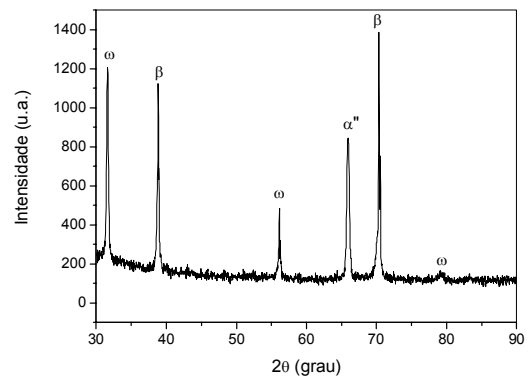
(c)



(d)

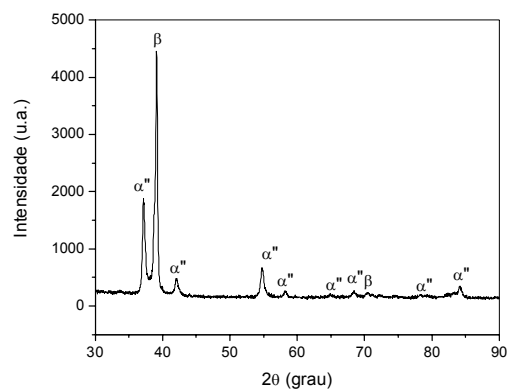


(e)

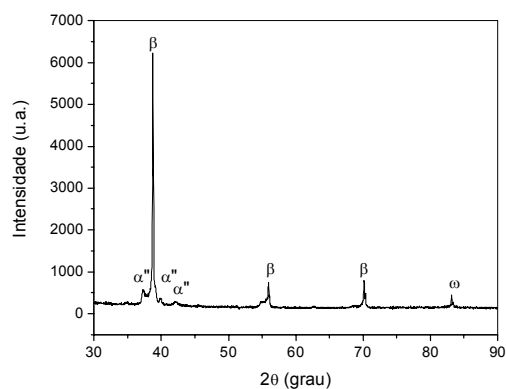


(f)

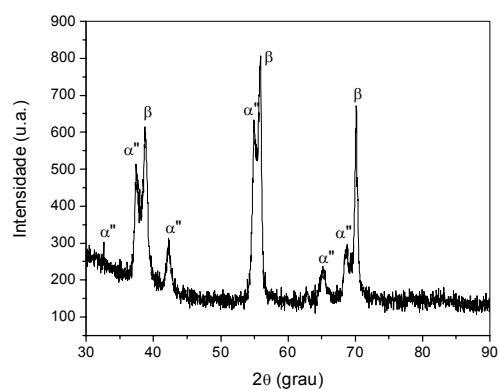
Figura 4.32. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-30Nb deformada até 81%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



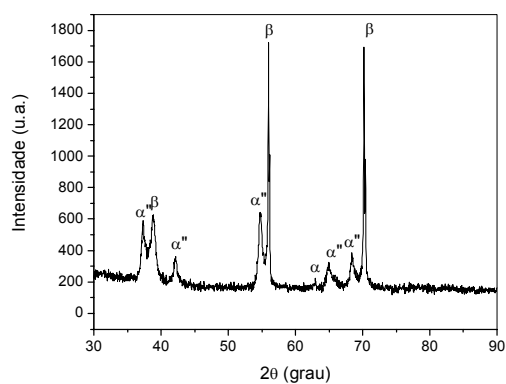
(a)



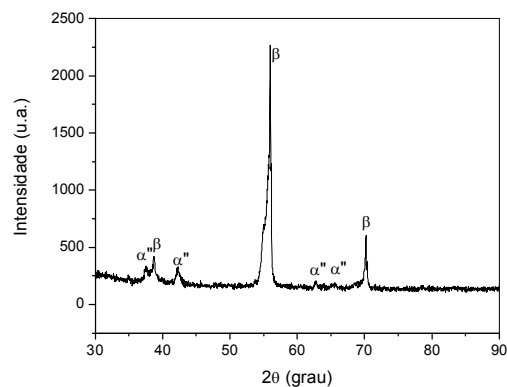
(b)



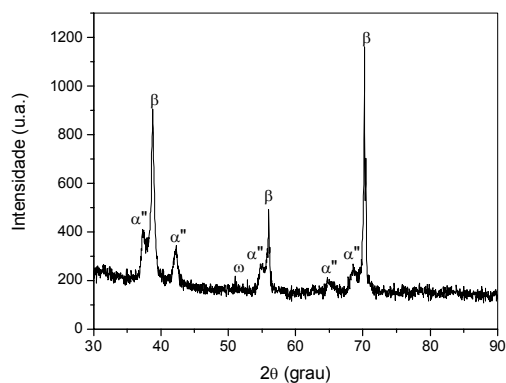
(c)



(d)

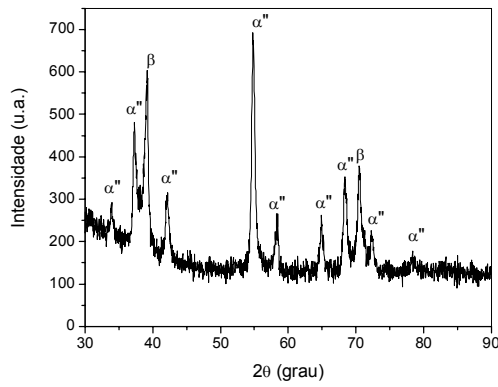


(e)

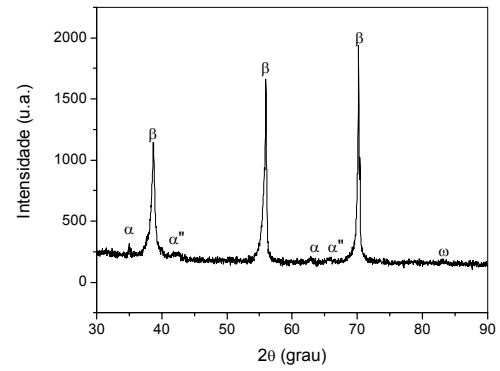


(f)

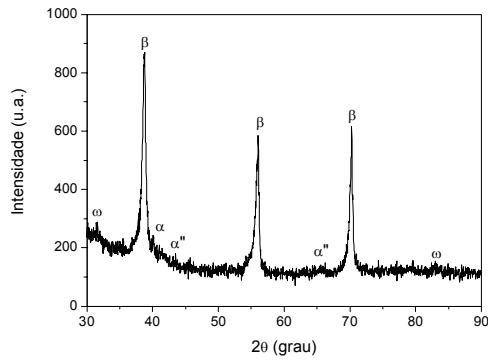
Figura 4.33. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



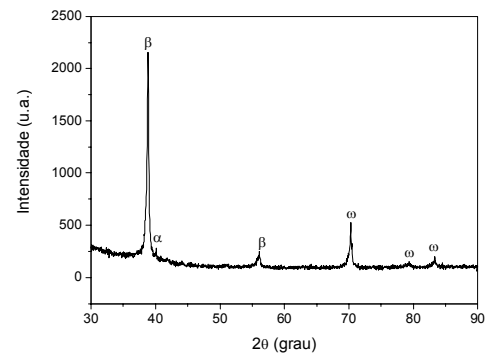
(a)



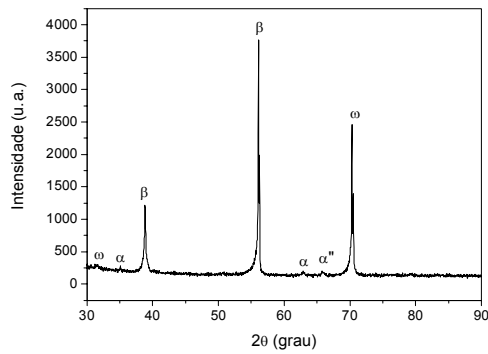
(b)



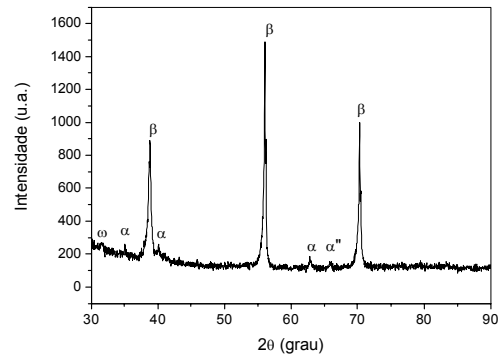
(c)



(d)

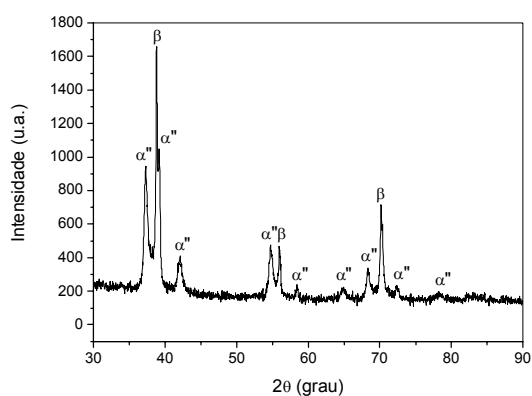


(e)

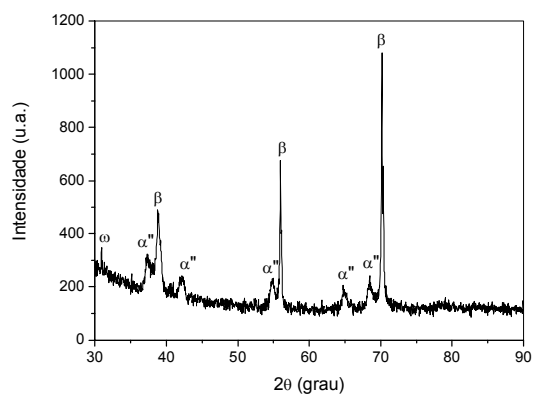


(f)

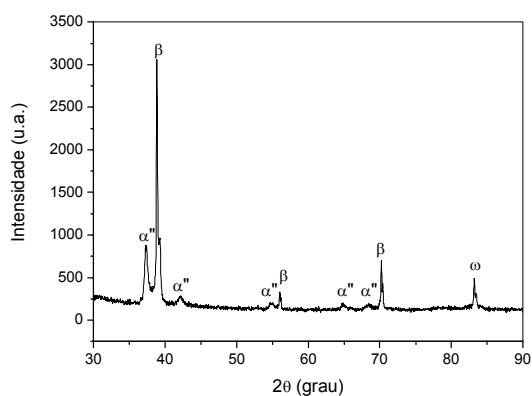
Figura 4.34. Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 700 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



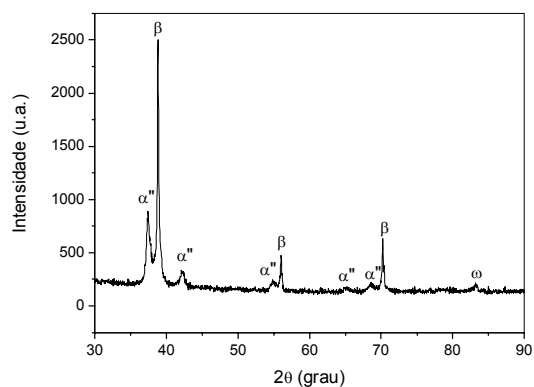
(a)



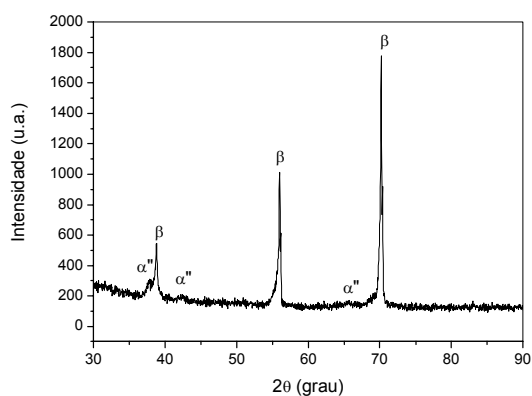
(b)



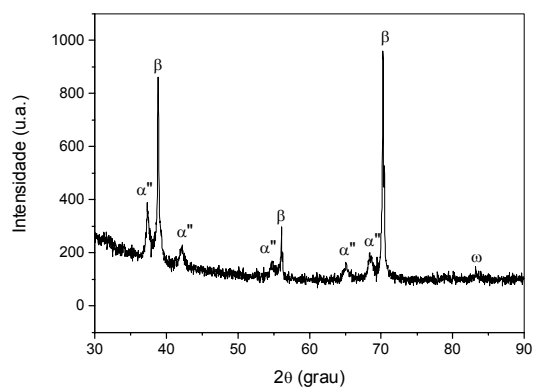
(c)



(d)

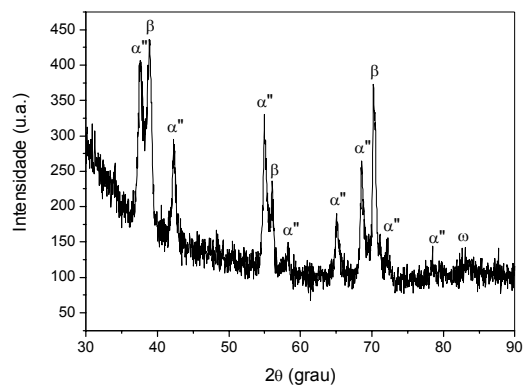


(e)

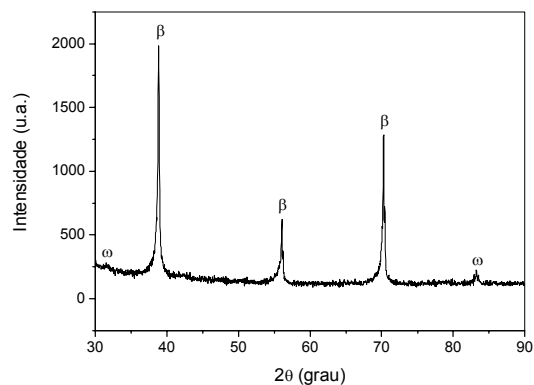


(f)

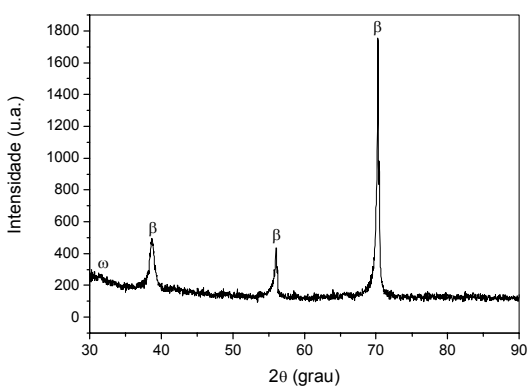
Figura 4.35. Difrátogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.



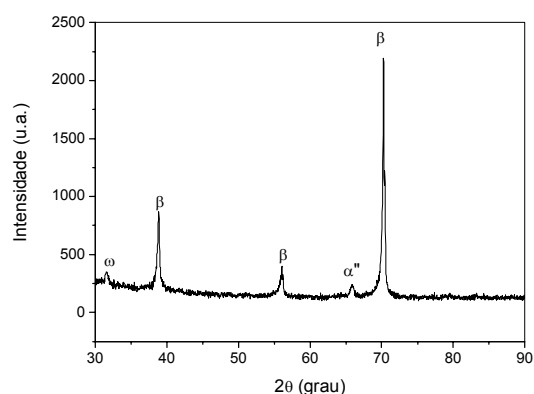
(a)



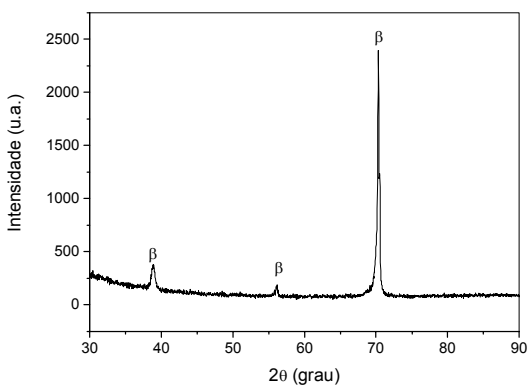
(b)



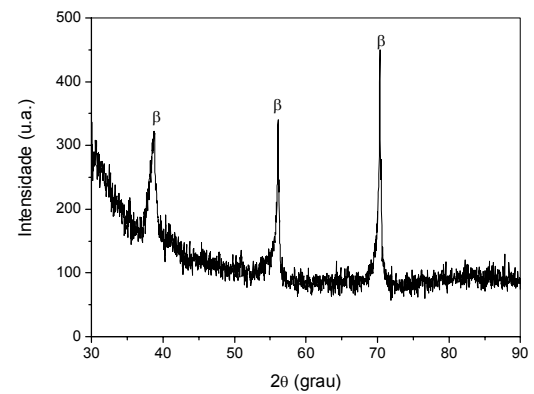
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.36. Difratomogramas de raios-X da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 400 °C por: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min.

A Figura 4.37a apresenta os gráficos de dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb deformada até 81% que foi recozida a 700 °C por 60 min e em seguida envelhecida a 260 e a 400 °C. A dureza Vickers e o módulo de elasticidade das amostras envelhecidas a 260 °C se estabilizaram a partir dos 120 min de envelhecimento, em valores próximos a 261 HV e 89 GPa, respectivamente. Nas amostras envelhecidas a 400 °C, a estabilização da dureza ocorreu em 30 min de tratamento térmico, com valor próximo a 400 HV. O módulo de elasticidade se estabilizou após 15 min, em aproximadamente 107 GPa.

Para as amostras da liga Ti-30Nb deformadas até 81%, seguido de recozimento a 800 °C por 60 min e envelhecimento a 260 °C, a dureza permaneceu estável durante o tratamento térmico, próximo a 214 HV. O módulo de elasticidade se estabilizou a partir de 15 min, em aproximadamente 75 GPa. Nas amostras envelhecidas a 400 °C, a dureza se estabilizou em aproximadamente 410 HV após 30 min de envelhecimento e o módulo de elasticidade em 107 GPa após 15 min de tratamento térmico. Essas informações são apresentadas na Figura 4.37b.

Os valores de dureza Vickers da liga Ti-35Nb deformada até 85%, seguido de recozimento a 700 °C por 60 min e envelhecimento a 260 °C tornaram-se estáveis após 120 min de envelhecimento, sendo próximos a 279 HV. O módulo de elasticidade estabilizou após 60 min, em aproximadamente 84 GPa. Nas amostras envelhecidas a 400 °C, a dureza se tornou estável após 60 min de envelhecimento, próximo a 381 HV e o módulo de elasticidade aos 120 min, em aproximadamente 118 GPa. O comportamento da dureza e do módulo de elasticidade dessa liga pode ser verificado na Figura 4.38a.

O comportamento da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb deformada até 85%, recozida a 800 °C e envelhecida pode ser verificado na Figura 4.38b. Tanto nas amostras envelhecidas a 260 °C quanto nas amostras envelhecidas a 400 °C, a dureza e o módulo se estabilizaram após 60 min de tratamento térmico. A dureza Vickers e o módulo de elasticidade das amostras envelhecidas a 260 °C foram aproximadamente iguais a 264 HV e 78 GPa, respectivamente e das amostras envelhecidas a 400 °C foram próximos a 356 HV e 100 GPa, respectivamente.

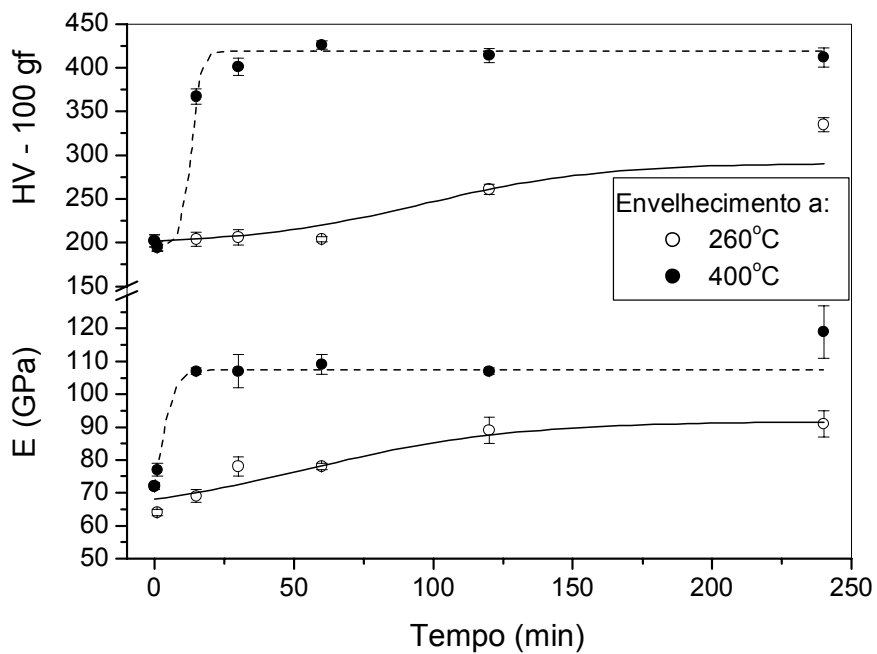
As Tabelas 4.11 e 4.12 mostram os valores de dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição recozida e envelhecida, respectivamente. Para fins de comparação foram colocados na tabela os valores de dureza e do módulo de elasticidade da amostra na condição recozida, correspondendo ao tempo de envelhecimento igual a 0 (zero).

Tabela 4.11. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das amostras da liga Ti-30Nb na condição recozida e envelhecida.

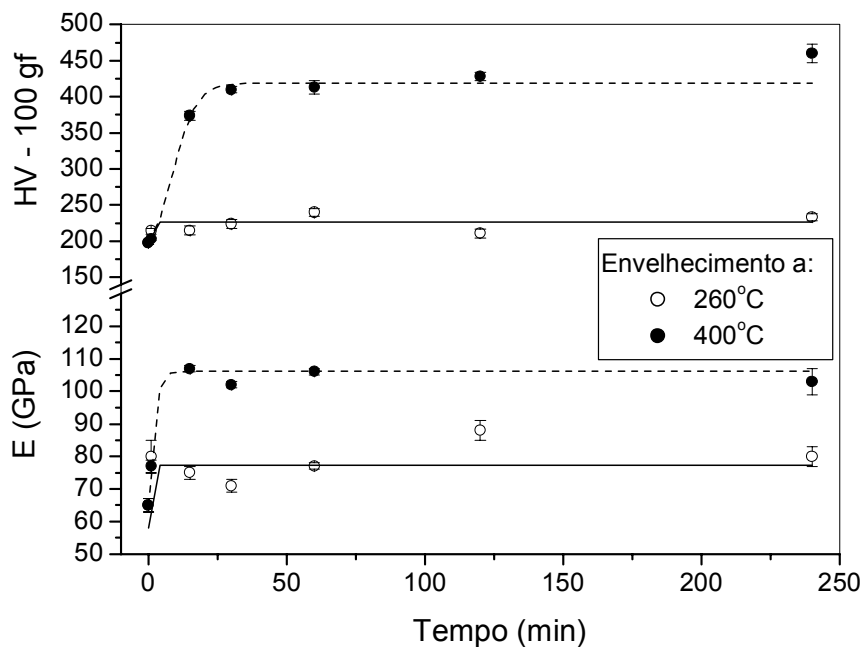
Temperatura (°C)	Tempo (min)	700 °C/60 min		800 °C/60 min	
		HV – 100 gf	E (GPa)	HV – 100 gf	E (GPa)
260	0	202 ± 7	72 ± 1	198 ± 2	65 ± 2
	1	194 ± 4	64 ± 1	214 ± 4	80 ± 5
	15	204 ± 8	69 ± 2	215 ± 6	75 ± 2
	30	206 ± 9	78 ± 3	224 ± 6	71 ± 2
	60	204 ± 3	78 ± 1	240 ± 5	77 ± 1
	120	261 ± 6	89 ± 4	211 ± 6	88 ± 3
	240	335 ± 8	91 ± 4	233 ± 5	80 ± 3
400	0	202 ± 7	72 ± 1	198 ± 2	65 ± 2
	1	196 ± 5	77 ± 2	203 ± 2	77 ± 2
	15	367 ± 9	107 ± 1	374 ± 6	107 ± 1
	30	401 ± 10	107 ± 5	410 ± 4	102 ± 1
	60	426 ± 5	109 ± 3	413 ± 9	106 ± 1
	120	414 ± 8	107 ± 1	428 ± 6	137 ± 3
	240	412 ± 11	119 ± 8	460 ± 13	103 ± 4

Tabela 4.12. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E) das amostras da liga Ti-35Nb na condição recozida e envelhecida.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	700 °C/60 min		800 °C/60 min	
		HV – 100 gf	E (GPa)	HV – 100 gf	E (GPa)
260	0	182 ± 4	77 ± 2	177 ± 5	71 ± 1
	1	180 ± 8	70 ± 2	202 ± 7	72 ± 2
	15	200 ± 6	72 ± 1	224 ± 7	70 ± 2
	30	243 ± 8	84 ± 3	222 ± 8	86 ± 1
	60	257 ± 9	84 ± 2	264 ± 5	78 ± 2
	120	279 ± 8	85 ± 1	244 ± 7	80 ± 2
	240	299 ± 7	103 ± 2	283 ± 5	94 ± 6
400	0	182 ± 4	77 ± 2	177 ± 5	71 ± 1
	1	181 ± 4	83 ± 1	180 ± 6	67 ± 1
	15	300 ± 8	91 ± 3	324 ± 8	93 ± 5
	30	374 ± 8	104 ± 1	311 ± 15	85 ± 1
	60	381 ± 9	102 ± 5	356 ± 10	100 ± 1
	120	407 ± 6	118 ± 1	365 ± 13	84 ± 2
	240	423 ± 8	111 ± 3	395 ± 8	88 ± 3

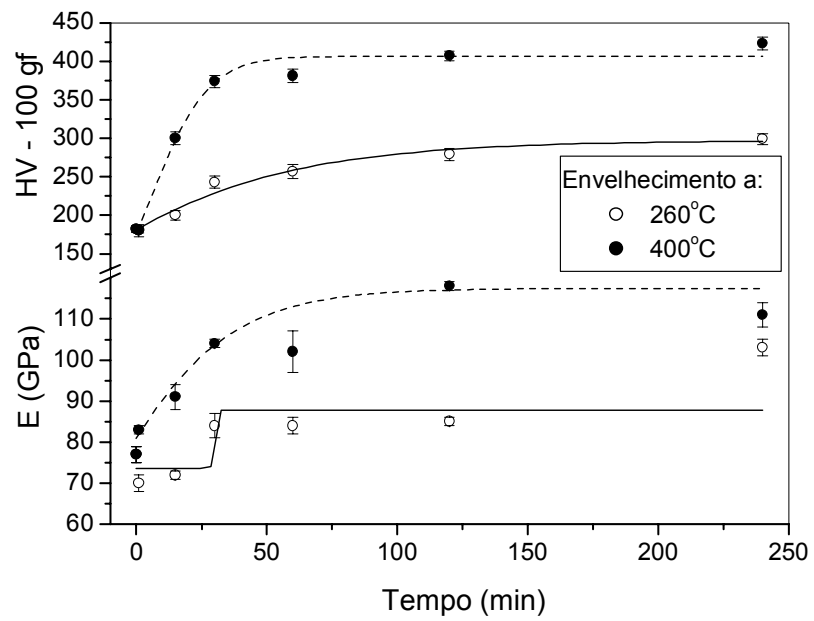


(a)

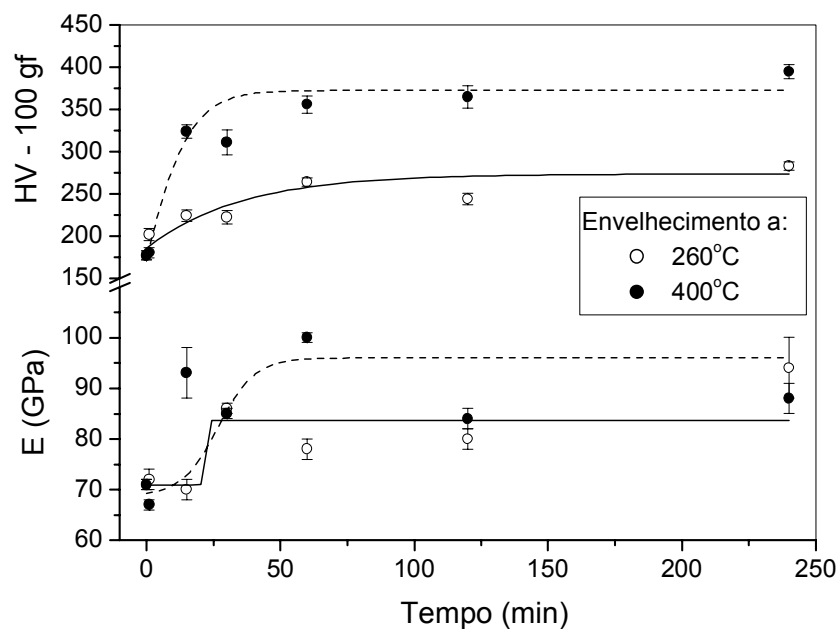


(b)

Figura 4.37. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras da liga Ti-30Nb deformadas até 81%, recozidas a: (a) 700 °C por 60 min e envelhecidas e (b) 800 °C por 60 min e envelhecidas.



(a)



(b)

Figura 4.38. Dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras da liga Ti-35Nb deformadas até 85%, recozidas a: (a) 700 °C por 60 min e envelhecidas e (b) 800 °C por 60 min e envelhecidas.

De acordo com os dados obtidos de dureza e módulo de elasticidade das amostras que foram deformadas, em seguida recozidas e posteriormente, envelhecidas, foram selecionadas as condições de tratamento térmico mais apropriadas para a obtenção dos corpos de prova para a realização do ensaio de tração.

Conforme visto anteriormente, a prótese coxo-femoral deve possuir dureza elevada e módulo de elasticidade mais próximo possível ao do osso (17-28 GPa). Com isso, as condições mais apropriadas observadas neste trabalho para ambas as ligas são homogeneização a 1000 °C/8 h e resfriamento em água, laminação a frio até deformação máxima de 81 e 85% para as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb, respectivamente, recozimento a 800 °C por 60 min e resfriamento em água, seguido por envelhecimento a 260 °C/60 min e resfriamento ao ar. De acordo com Ivasishin e colaboradores (2005), grãos da fase β mais finos propiciam aumento na resistência mecânica alcançada pelo emprego de temperaturas menores no envelhecimento.

Foram realizados três ensaios de tração para cada liga estudada na condição escolhida. Para a obtenção dos valores de módulo de elasticidade nas curvas tensão x deformação (σ x ϵ) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição recozida e envelhecida foram considerados valores de tensão e deformação próximos da origem, onde a curva apresenta comportamento linear.

Os valores do módulo de elasticidade das ligas estudadas na condição escolhida foram obtidos por meio de ensaios de emissão acústica e de tração. Por meio do ensaio de tração também foi possível obter as propriedades mecânicas das ligas. As curvas tensão x deformação (σ x ϵ) obtidas no ensaio de tração na condição inicial são mostradas na Figura 4.39.

A Tabela 4.13 apresenta as propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição escolhida obtidas no ensaio de tração. O módulo de elasticidade obtido por meio do ensaio de emissão acústica também é apresentado nesta tabela.

Os valores de limite de resistência à tração da liga Ti-30Nb não se alteraram significativamente quando comparados com os valores obtidos na amostra solubilizada (500 MPa). O mesmo ocorreu com relação ao limite de escoamento, sendo igual a 410 MPa tanto na

condição inicial (solubilizada) como na recozida e envelhecida. Ocorreu uma diminuição na deformação alcançada pela liga, sendo que na condição inicial a amostra apresentou deformação de 33% e na condição recozida e envelhecida a deformação foi igual a 28%. O módulo de elasticidade da amostra recozida e envelhecida apresentou queda de 11% quando comparado com a amostra na condição inicial.

Na liga Ti-35Nb houve aumento no limite de resistência à tração com a realização do recozimento seguido de envelhecimento, quando comparado com a amostra na condição inicial, aumentando de 500 para 710 MPa. O limite de escoamento também sofreu aumento, sendo igual a 335 MPa na condição inicial e igual a 590 MPa na condição recozida e envelhecida. Com relação à deformação plástica, a amostra se apresentou menos dúctil, pois na condição inicial a deformação máxima atingida foi de 42% e na condição recozida e envelhecida foi igual a 26%. O módulo de elasticidade também aumentou cerca de 22%.

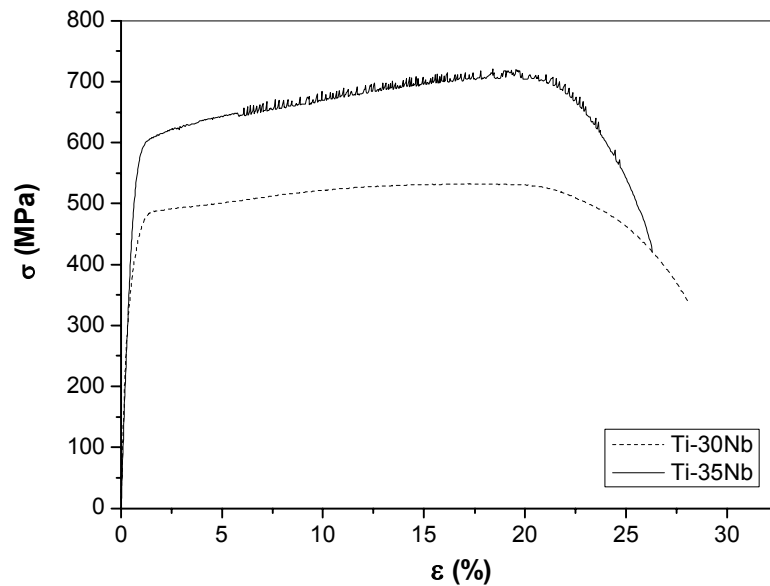


Figura 4.39. Curva tensão x deformação ($\sigma \times \varepsilon$) das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C/60 min.

Tabela 4.13. Propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb na condição recozida a 800 °C/60 min e envelhecida a 260 °C/60 min.

Propriedade	Ti-30Nb	Ti-35Nb
Limite de resistência à tração (MPa)	535	710
Limite de escoamento (MPa)	410	590
Deformação (%)	28	26
Módulo de elasticidade – Ensaio de tração (GPa)	80	84
Módulo de elasticidade – Ensaio de emissão acústica (GPa)	77 ± 1	78 ± 2

4.5 Discussões

As ligas estudadas são constituídas por Ti e Nb, que são elementos biocompatíveis. Estudos mostram que o Nb é o único elemento que quando adicionado ao titânio possui a propriedade de reduzir o módulo de elasticidade, tornando-se essencial na obtenção de novas ligas de titânio para aplicações biomédicas.

Neste estudo foi verificado que as amostras solubilizadas apresentam tamanho de grão da ordem de μm . Para que houvesse diminuição do tamanho de grão das ligas estudadas foi proposta a rota de processamento envolvendo deformação plástica, seguida por recozimento do material, o que proporcionou microestrutura mais refinada, formada por grãos menores em relação aos grãos do material na condição inicial.

O maior teor do elemento β -estabilizador Nb contribuiu para a estabilização mais efetiva da fase β , o que resultou em maior ductilidade, sendo possível a deformação plástica a frio até as reduções de 81% para a liga Ti-30Nb e 85% para a liga Ti-35Nb.

A caracterização microestrutural das amostras no estado encruado mostrou que a fase α' tende a se alinhar com a direção de laminação em amostras pouco deformadas (deformações próximas a 37%). Para deformações mais elevadas foi observada a presença de heterogeneidades de deformação para as duas ligas estudadas, tais como bandas de cisalhamento.

Verificou-se também que a liga Ti-30Nb apresentou maior encruamento quando comparada à liga Ti-35Nb. Esse comportamento pode estar relacionado com a menor quantidade de Nb presente nessa liga, pois ligas com maiores teores de elementos β -estabilizadores tendem a apresentar maior fração em volume da fase β . Sendo a fase α' (estrutura cristalina ortorrômbica) mais anisotrópica do que a fase β (estrutura cristalina CCC), esta apresenta menor número de sistemas de escorregamento disponíveis para a deformação plástica. Foi verificado que nas amostras encruadas, o módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb sofreu decréscimo e na liga Ti-

35Nb houve aumento quando esses valores são comparados com os das amostras na condição inicial (solubilizada).

Após a máxima deformação, as amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb foram recozidas a 600, 700 e 800 °C por 60 min e resfriadas em água. As temperaturas dos tratamentos térmicos foram determinadas pela análise de curvas de DSC, onde foi possível verificar que o processo de recristalização ocorre entre essas temperaturas. Nas amostras recozidas a 600 °C por 60 min foi verificada a presença de poucos e pequenos grãos recristalizados. As amostras das ligas recozidas a 700 e 800 °C por 60 min foram totalmente recristalizadas. Como era esperado, temperaturas maiores resultaram em tamanhos de grão maiores, devido a maior energia térmica fornecida ao material. Entretanto, verificou-se que o tamanho de grão diminuiu drasticamente em relação ao tamanho de grão da amostra solubilizada.

Os valores de dureza e de módulo de elasticidade das amostras das ligas estudadas na condição envelhecida aumentaram significativamente quando comparados com os valores das amostras na condição inicial. As amostras deformadas e posteriormente envelhecidas, de um modo geral, apresentaram módulo de elasticidade superior ao das amostras que foram deformadas. Com o tratamento térmico de envelhecimento foi verificado o aumento tanto da dureza quanto do módulo de elasticidade das duas ligas estudadas quando comparadas com as amostras que foram somente recozidas. Esse comportamento foi mais acentuado após o envelhecimento a 400 °C. Isso pode ser explicado pela presença das fases ω e α , que precipitaram durante o envelhecimento e apresentam maiores valores de módulo de elasticidade e de dureza do que as fases β e α' .

Avaliando-se os resultados obtidos após os tratamentos térmicos verificou-se a melhor condição em termos de aplicações ortopédicas, ou seja, as condições que proporcionaram aumento na resistência mecânica do material, que pode ser estimado através das medidas de dureza e leve aumento no módulo de elasticidade. Esses fatores são importantes para materiais que serão utilizados na confecção de implantes coxo-femorais, visto que a baixa resistência mecânica e baixa dureza causam desgaste excessivo do implante e o alto módulo de elasticidade implica na restrição da transferência dos esforços mecânicos da haste para o osso, que a longo

prazo pode levar à osteoporose e fratura do fêmur. Com isso, a melhor condição analisada foi a referente às amostras deformadas, que em seguida foram recozidas a 800 °C por 60 min e envelhecidas a 260 °C por 60 min.

Utilizando o ensaio de tração foi possível obter as propriedades mecânicas das ligas estudadas. O módulo de elasticidade também foi obtido utilizando o ensaio de emissão acústica. Mediante análise dos resultados obtidos por meio dos dois ensaios citados foi constatado que as amostras da liga Ti-30Nb apresentaram queda do módulo de elasticidade, porém pouco aumento da dureza. Já as amostras da liga Ti-35Nb apresentaram aumento do limite de resistência à tração, do limite de escoamento e também do módulo de elasticidade em relação às amostras na condição inicial. Esse comportamento pode ser explicado pela presença das fases α e ω , visto que essas fases apresentam maiores dureza e módulo de elasticidade que as fases β e α'' . Além disso, precipitados agem como obstáculos à movimentação de discordâncias, fazendo com que o material apresente resistência mecânica maior, porém, ductilidade menor. Apesar do aumento de 22% no módulo de elasticidade ocorreu aumento significativo na resistência mecânica da liga Ti-35Nb.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 Conclusões

- A microestrutura das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb homogeneizadas a 1000 °C por 8 h e resfriadas rapidamente em água é constituída pelas fases β e α'' e grãos grosseiros;
- Nas amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb deformadas até 81 e 85%, respectivamente, verificou-se a presença de bandas de cisalhamento e os grãos tornam-se majoritariamente lamelares, alinhados com a direção de laminação;
- Verificou-se também nas amostras encruadas que o módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb sofreu decréscimo e na liga Ti-35Nb ocorreu aumento quando comparados com valores das amostras na condição inicial (solubilizada);
- Nas amostras deformadas e recozidas a 600 °C por 60 min foi verificada a presença de poucos e pequenos grãos recristalizados. As amostras das ligas deformadas e recozidas a 700 e 800 °C por 60 min foram totalmente recristalizadas;
- Os valores de dureza e de módulo de elasticidade das amostras das ligas estudadas na condição envelhecida aumentaram significativamente quando comparados com valores das amostras na condição inicial. As amostras deformadas e posteriormente envelhecidas, de um modo geral, apresentaram módulo de elasticidade superior ao das amostras que foram somente deformadas;
- Nas amostras que foram recozidas e em seguida, envelhecidas foi verificado o aumento da dureza e do módulo de elasticidade das duas ligas estudadas quando comparadas com as amostras que foram somente recozidas. Esse comportamento foi mais acentuado após o envelhecimento a 400 °C, devido à presença das fases ω e α ;

- Avaliando-se os resultados obtidos após os tratamentos térmicos verificou-se que a melhor condição em termos de aplicações ortopédicas, ou seja, a condição que apresentou dureza elevada e baixo módulo de elasticidade, foi referente à condição deformada seguida de recozimento a 800 °C por 60 min e envelhecimento a 260 °C por 60 min;
- Com relação às propriedades mecânicas das ligas estudadas na melhor condição avaliada, a liga Ti-30Nb não apresentou aumento da resistência mecânica quando comparada com a liga na condição inicial, apesar da ocorrência da diminuição do módulo de elasticidade. Já na liga Ti-35Nb, apesar de ter ocorrido um aumento de 22% no módulo de elasticidade, ocorreu também aumento significativo na resistência mecânica da liga, que também é uma propriedade mecânica indispensável para materiais que serão utilizados na confecção de implantes ortopédicos.

5.2 Sugestões para próximos trabalhos

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliação da cinética de recristalização de ligas de titânio deformadas plasticamente;
- Avaliação da evolução da textura de ligas de titânio submetidas à deformação plástica e tratamentos térmicos de recozimento e de envelhecimento;
- Avaliação das propriedades de fadiga de ligas de titânio submetidas à deformação plástica e tratadas termicamente.

Referências Bibliográficas

ANKEM, S.; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 263, p. 127-131, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 348-83**: Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets. West Conshohocken, PA, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 112-96**: Standard Test Method for Determining Average Grain Size. West Conshohocken, PA, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 1409-08**: Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique. West Conshohocken, PA, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 1713-08**: Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications. West Conshohocken, PA, 2008.

BANERJEE, R.; NAG, S.; STECHULTE, J.; FRASER, H. L. Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopedic alloys. **Biomaterials**, v. 25, p. 3413-3419, 2004.

BANERJEE, R.; NAG, S.; FRASER, H. L. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopedic implants. **Materials Science & Engineering C**, v. 25, p. 282-289, 2005.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais. Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CHEN, Z. Q.; HU, D.; LORETTO, M. H.; WU, X. Influence of 0-2 wt-%C on the aging response of Ti-15-3. **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 756-764, 2004.

COLLINGS, E. W. The metal physics of titanium alloys. In: PROCEEDINGS OF THE 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, 1980, Columbus, OH: Battelle Memorial Institute, 1980. p. 77-91.

CROSSLEY, F.A. Aircraft applications of titanium: a review of the past and potencial for the Future. **History of Key Technologies**, v. 18, p. 993-994, 1981.

DOHERTY, R. D.; HUGHES, D. A.; HUMPHREYS, F. J.; JONAS, J. J.; JUUL JENSEN, D.; KASSNER, M. E.; KING, W. E.; MCNELLEY, T. R.; MCQUEEN, H. J.; ROLLETT, A. D. Current issues in recrystallization: a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 238, p. 219-274, 1997.

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

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, pp. 5705-5713, 2004.

FROES, F. H.; YOLTON, C. F.; CAPENOS, J. M.; WELLS, M. G. H.; WILLIAMS, J. C. The relationship between microstructure and age hardening response in the metastable beta titanium alloy Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III). **Metallurgical Transactions**, v. 11A, p. 21-31, 1980.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microestructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 264-271, 2001.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.

HANADA, S.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. **International Congress Series**, v. 1284, p. 239-247, 2005.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 2^a ed. Oxford: Elsevier, 2004. 628 p.

IVASISHIN, O. M.; MARKOVSKY, P. E.; SEMIATIN, S. L.; WARD, C. H. Aging response of coarse-and sine-grained β titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 405, p. 296-305, 2005.

KALISH, D.; RACK, H. J. The structure and properties of thermomechanically treated β -III Titanium. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1885-1892, 1972.

KIM, H. Y.; IKEHARA, Y.; KIM, J. I.; HOSODA, H.; MIYASAKI, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. **Acta Materialia**, v. 54, p. 2419-2429, 2006.

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 and Engineering A**, v. 243, p. 244-249, 1998.

LENAIN, A.; CLÉMENT, N.; VÉRON, M.; JACQUES, P. J. Characterization of the α phase nucleation in a two-phase metastable β titanium alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, p. 722-727, 2005.

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

LOPES, Eder S. N. **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**. 2009. 169 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Berlim: Springer-Verlag Press, 2003. 379 p.

MATSUMOTO H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 146-155, 2007.

MATUCHA, K. H. **Materials science and technology – a comprehensive treatment**. Weinheim: VCH Publishers Inc., 1996.

NAG, Soumya. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. 2008. 282 p. Tese (Doutorado) - Ohio State University, Ohio.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 243, p. 231-232, 1998.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, p. 445-454, 2003.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. I, p. 30-42, 2008.

OGDEN, H. R. **Rare Metals Handbook**. Columbus, OH: Publishing Co. Inc., 1971. 559 p.

OZAKI, T.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, H.; HANADA, S. Beta Ti Alloys Low Young's Modulus. **Materials Transactions**, v. 45, p. 2776-2779, 2004.

PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**. São Paulo: ABM, 2005. 232 p.

REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principle**. 3rd ed. Boston: PWS Publishing, 1994.

ROVER, C. F. S.; HENRIQUES, V. A. R.; CAIRO, C. A. A.; NETO, C. M. Titânio no Brasil, **Metalurgia & Materiais**, p. 519-521, 2005.

SANTOS, Dalcly R. **Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**. 2006. 155 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

SILVA, H. M.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 679-682, 2004.

SONG, Z.; RETTENMAYR, M.; MÜLLER, C.; ECKARTEXNER, H. Modeling of recrystallization after inhomogeneous deformation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, p. 2199-2206, 2001.

TARR, R. R.; CLARKE, I. C.; GRUEN, T. A.; SARMIENTO, A. Comparison of loading behavior of femoral stems of Ti-6Al-4V and cobalt-chromium alloys: A Three-Dimensional Finite Element Analysis, Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM STP 796, H.A. Luckey and Fred Kubli Jr., Eds., American Society of Testing Materials, 1983, p. 88-101.

ZAFFE, D.; BERTOLDI, C.; CONSOLO, U. Accumulation of aluminum in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. **Biomaterials**, v. 25, p. 3837-3844, 2004.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 384, p. 92-101, 2004.