

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

Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Cu para Aplicações Odontológicas

Autor: Protásio Nery Andrade
Orientador: Rubens Caram Junior
Co-orientador: Adelino Aguiar Coelho

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

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

Campinas, 2006
S.P. – Brasil

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

An24c Andrade, Protásio Nery
 Caracterização microestrutural e mecânica de ligas
 Ti-Cu para aplicações odontológicas / Protásio Nery
 Andrade. --Campinas, SP: [s.n.], 2006.

 Orientador: Rubens Caram Junior
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Ligas de titânio. 2. Fundição de precisão. 3.
 Prótese dentária. 4. Ligas de titânio – Tratamento
 térmico. I. Caram Junior, Rubens. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Microstructure and mechanical characterization of Ti-Cu alloys
for dental applications.

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloy, Investment casting, Dental prosthesis,
Heat treatment.

Área de concentração: Materiais e processos de fabricação.

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Helena Robert, Maria Clara Filippini Ierardi.

Data da defesa: 28/07/2006

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

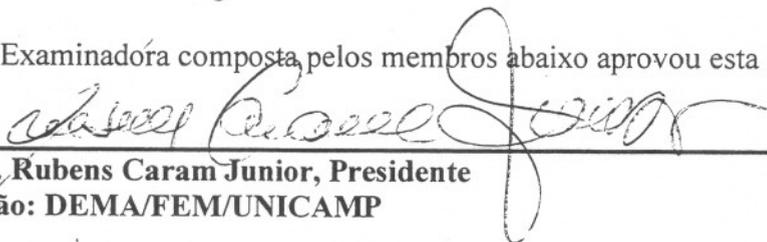
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Cu para Aplicações Odontológicas

Autor: Protásio Nery Andrade
Orientador: Rubens Caram Junior
Co-orientador: Adelino Aguiar Coelho

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



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



Profa. Dra. Maria Helena Robert
Instituição: DEF/FEM/UNICAMP



Profa. Dr. Maria Clara Filippini Ierardi
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP

Campinas, 28 de Julho de 2006

Profa.Dr. Maria Clara Filippini Ierardi
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP

Campinas, 28 de Julho de 2006

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais, João Zelito de Sousa Andrade e Eliana Oliveira Nery.

Agradecimentos:

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

A minha mãe, pelo amor, incentivo e por acreditar em mim.

A meu pai, pela confiança e pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Rubens Caram Jr., pela: orientação, paciência e compreensão, pela ajuda na confecção da tese, pelo exemplo de profissionalismo e pela amizade tecida ao longo do tempo.

Ao meu co-orientador Adelino A. Coelho pela: orientação, auxílio técnico, amizade e disposição para resolução dos problemas que surgiram.

Aos meus amigos Plutocratas: Adeilto Barreto, André Garcia, Bruno Lamas, Carlos Eduardo, Luiz Augusto, Vitória Regis, pelo incentivo e pelos momentos de diversão.

Aos amigos Felipe, Eudemário e Cristiano pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Aos amigos e companheiros de grupo: Peterson Ferrandini e Conrado Afonso, pelo convívio, e discussões técnicas as quais engrandeceram meu trabalho.

A Giorgia Aleixo pelo convívio, amizade e ajuda no decorrer do trabalho.

Ao Rodrigo J. Contieri, pela amizade e ajuda experimental.

Aos amigos e companheiros de grupo: Sandra Andrea, Flávia Cardoso, Alessandra Cremasco, Daniele Quemel, Carla Dainese e Antônio T. Dutra, pelo convívio.

Ao Ricardo R. Chaves pelo: trabalho conjunto, convívio e troca de experiências.

Ao aluno de Iniciação Científica: Renato Bortozolo pela ajuda experimental.

Ao pessoal da equipe técnica e administrativa do DEMA: Claudinete Leal, Rita H.B.Jacon, Emilcio Cardoso, José Luiz Lisboa, José Daniel P. Cedro e Ana Carolina Capellini.

Ao Prof. Carlos K. Suzuki e ao pessoal do seu laboratório: Edmilton e Cláudio pelas análises de raios-x e pelo apoio técnico.

Aos professores do DEMA pelo conhecimento transmitido e pelo convívio, em especial ao Prof. Itamar Ferreira pelo auxílio nas análises de fratura.

“Não se mede o valor de um homem pelas suas roupas ou pelos bens que possui; o verdadeiro valor de um homem é o seu caráter, suas idéias e a nobreza de suas ideais”.

(Charles Chaplin)

Resumo

Andrade, Protásio Nery, *Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Cu para Aplicações Odontológicas*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado)

Em função de características como alta razão resistência/peso, ótima biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão e módulo de elasticidade que pode ser controlado pela adição de elementos de liga, o uso de ligas de titânio pela indústria médica e odontológica está em franco crescimento. No presente estudo, ligas do sistema Ti-Cu com teores entre 5 e 15 % em peso de cobre foram fundidas através do processo de fundição por centrifugação em moldes de cobre. A alta taxa de resfriamento imposta pelo molde empregado levou à formação de microestruturas totalmente martensítica. Em seguida, tais microestruturas foram modificadas através tratamentos térmicos, levando a estruturas mais estáveis. A caracterização das amostras obtidas envolveu análise microestrutural através de microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X, ensaios mecânicos. Os resultados obtidos indicam que as altas taxas de resfriamento envolvidas promoveram a formação da estrutura metaestável α' . O aumento da concentração de cobre levou ao aumento na dureza promovida pela formação do intermetálico Ti_2Cu . O Ti_2Cu apresentou módulo de elasticidade menor do que a fase α . A fratura dos corpos de prova teve caráter dúctil e é intensamente afetada pela presença de porosidade.

Palavras chaves: Liga de titânio, fundição de precisão, próteses dentárias, tratamento térmico.

Abstract

Andrade, Protásio Nery, *Microstructure and Mechanical Characterization of Ti-Cu Alloys for Dental Applications*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado)

Due to characteristics like high strength-to-weight ratio, high biocompatibility, enhanced corrosion resistance and the possibility of controlling elastic behavior by proper addition of alloying elements, the use of titanium by medical and dental industries is continuously growing. In this work, Ti-Cu alloys with a Cu content varying from 5% to 15 wt% were prepared by arc melting and cast in copper molds. The high cooling rate imposed by copper mold led to the formation of a completely martensitic structure. Following, the microstructure of these samples were modified by applying proper heat treatments, leading to more stable microstructures. The samples characterization includes microstructure analyzes through optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction method and mechanical tests. The results obtained suggest that application of high cooling rates resulted in the formation of α' metastable phase. As Cu content was increased, hardness also increased due to Ti_2Cu intermetallic compound precipitation. The Ti_2Cu compound was found to present lower elastic modulus than the modulus of α phase. Finally, it was found that the heat treated samples presented high ductility and their mechanical behavior is affected by porosities.

Key words: titanium alloy, investment casting, dental prosthesis, heat treatment.

Índice	Página
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Equações	xvi
Nomenclatura	xvii

Capítulo 1 Introdução

1.1 Introdução	1
2.1 Objetivos do Presente Trabalho	4

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Elemento Titânio	6
2.2 Ligas de Titânio	9
2.3 Decomposição da Fase β	13
2.4 Sistema Ti-Cu	16
2.5 Fundição de Ligas de Titânio	18

Capítulo 3 Materiais e Métodos

3.1 Introdução	21
3.2 Preparação das Amostras	21

3.3	Fundição por Centrifugação	23
3.4	Tratamento Térmico	26
3.5	Caracterização Microestrutural	27
3.6	Análise das Transformações de Fase	29
3.7	Caracterização Mecânica	30
3.7.1	Ensaio de Dureza Vickers	30
3.7.2	Ensaio de Tração	31
3.7.3	Ensaio de Emissão Acústica	32

Capítulo 4 Resultados e Discussões

4.1	Introdução	35
4.2	Composição Química das Ligas Ti-Cu	35
4.3	Análise Microestrutural	36
4.4	Comportamento Mecânico	48

Capítulo 5 Conclusões 64

Capítulo 6 Sugestões para Futuros Trabalhos 67

Referências Bibliográficas 68

Lista de Figuras

Página

Figura 1.1	Prótese egípcia	1
Figura 1.2	Diagrama de fase parcial do titânio e α e β estabilizadores	3
Figura 2.1	Diagramas de fase esquemáticos do titânio e seus elementos de liga	10
Figura 2.2	Diagrama de fases parcial do titânio e por elemento β estabilizadores	12
Figura 2.3	Variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V	14
Figura 2.4.	Diagrama de Fases Ti-Cu	16
Figura 2.5	Etapas no processo de fundição através de cera perdida	19
Figura 2.6	Componente de motor a jato	20
Figura 3.1	Forno de fusão a arco	22
Figura 3.2	Espectrômetro de fluorescência de raios X	23
Figura 3.3	Equipamento de fundição por centrifugação	24
Figura 3.4	Câmara de fundição por centrifugação	24
Figura 3.5	Moldes de cobre empregados e peças fundidas obtidas	25
Figura 3.6	Forno de tratamento térmico	26
Figura 3.7	Microscópio óptico	28

Figura 3.8	Microscópio Eletrônico de Varredura	29
Figura 3.9	Configuração da análise térmica diferencial	30
Figura 3.10	Microdurometro	31
Figura 3.11	Equipamento dos ensaios de tração	32
Figura 3.12	Diagrama para medir constantes elásticas através do ultra-som	33
Figura 3.13	Sinal do ensaio da medida de constante elástica através do ultra-som	34
Figura 4.1	Diagrama de fases parcial do sistema Ti-Cu	37
Figura 4.2	Termograma de DTA da liga eutetóide Ti-Cu	38
Figura 4.3	Micrografias ópticas 5% Cu, tratada e não tratada	40
Figura 4.4	Micrografias ópticas 7,1% Cu, tratada e não tratada	40
Figura 4.5	Micrografias de MEV 15% Cu, tratada e não tratada	41
Figura 4.6	Micrografias ópticas 15% Cu, tratada e não tratada	42
Figura 4.7	Micrografias ópticas 15% Cu baixo aumento	43
Figura 4.8	Mapeamento MEV 15% de Cu	44
Figura 4.9	Difratograma de raios-X Ti-5Cu injetada em cobre	45
Figura 4.10	Difratograma de raios-X Ti-5Cu tratada termicamente	45
Figura 4.11	Difratograma de raios-X Ti-7,1Cu injetada em cobre	46
Figura 4.12	Difratograma de raios-X Ti-7,1Cu tratada termicamente	47
Figura 4.13	Difratograma de raios-X Ti-15Cu injetada em cobre	48
Figura 4.14	Difratograma de raios-X Ti-15Cu tratada termicamente	48
Figura 4.15	Corpos de prova de tração: fundido e usinado	49
Figura 4.16	Curva tensão x deformação Ti-5Cu	50
Figura 4.17	Curva tensão x deformação Ti-7,1Cu	52
Figura 4.18	Curva tensão x deformação Ti-15Cu	52
Figura 4.19	Dureza Vickers X Cu	53
Figura 4.20	Limite de resistência X Cu	55
Figura 4.21	Dendrita típica das amostras Ti-Cu	55
Figura 4.22	Resistência à ruptura versus dureza Vickers	57
Figura 4.23	Módulo de elasticidade X Cu	58
Figura 4.24	Módulo de elasticidade X Dureza Vickers	59
Figura 4.25	MEV da Superfícies de fratura da liga Ti-7,1, vista lateral	61

Figura 4.26	MEV da Superfícies de fratura da liga Ti-7,1, vista frontal	62
Figura 4.27	MEV da Superfícies de fratura da liga Ti-7,1, detalhes do centro	62
Figura 4.28	MEV da Superfícies de fratura da liga Ti-7,1, região periférica	63

Lista de Tabelas

Página

Tabela 2.1	Propriedades e características do titânio CP	8
Tabela 2.2	Características do titânio CP	8
Tabela 2.3	Composição química do titânio CP	9
Tabela 2.4	Teor de elemento β estabilizador para estabilizar da fase β	13
Tabela 2.5	Teor de β estabilizador associado à transição de martensita α'/α''	15
Tabela 4.1	Composições nominais e composições aferidas	36

Equações

Página

Equação 3.1	Velocidade longitudinal de ondas sonoras	33
Equação 3.2	Velocidade transversal de ondas sonoras	34
Equação 3.3	Razão de Poisson	34
Equação 3.4	Módulo de elasticidade	34

Nomenclatura

Letras Latinas

Unidades

Ti-CP	Titânio comercialmente puro	
a	Parâmetro de rede	[nm]
b_{\min}	Distância mínima entre os planos de escorregamento	
c	Parâmetro de rede	[nm]
c	Velocidade do som	[m/s]
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada	
d	Distância interplanar	[nm]
d	Espessura da amostra	[cm]
D	Média dos comprimentos das diagonais	[μm]
E	Módulo de elasticidade	[GPa]
F	Carga	[gf]

G	Módulo de elasticidade transversal	[GPa]
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta	
HF	Ácido fluorídrico	
HNO ₃	Ácido nítrico	
HCl	Ácido clorídrico	
HV	Dureza ou microdureza Vickers	
M _i	Linha do início da transformação martensítica	
M _f	Linha do fim da transformação martensítica	
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[°C]
V	Velocidade	[m/s]
V _L	Velocidade longitudinal	[m/s]
V _T	Velocidade transversal	[m/s]

Letras Gregas

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

Abreviações

DRX	Difração de Raios-X
JCPDS	Joint Comitee for Powder Difrraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica

UNICAMP Universidade Estadual de Campinas

EDS Energy Dispersive Spectroscopy

DTA Differential Thermal Analysis

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Desde a antiguidade, diversos tipos de materiais são empregados na fabricação de dispositivos protéticos com o intuito de substituir partes do corpo humano danificadas ou que apresentam funcionamento não adequado. Exemplo disso pode ser constatado na figura 1.1, onde se apresenta uma prótese em madeira encontrada em uma antiga múmia egípcia [Svtil, 2001].



Figura 1.1. Antiga prótese em uma múmia egípcia com mais de 3.000 anos [Svtil, 2001].

Atualmente, a medicina e a odontologia fazem uso rotineiro dos mais variados tipos de materiais, incluindo os metálicos, os cerâmicos e os poliméricos [Ratner, 2004]. No tocante aos materiais metálicos, grande parte dos dispositivos protéticos para implante é confeccionada com ligas à base de cromo e cobalto, bem como com alguns tipos de aços inoxidáveis. Apesar de tais materiais serem intensamente aplicados na indústria de próteses, eles não atendem completamente aos requisitos necessários à fabricação de implantes, como alta biocompatibilidade, propriedades mecânicas apropriadas e alta resistência à corrosão. Por exemplo, as ligas metálicas citadas contêm uma série de elementos classificados como tóxicos ao corpo humano, como o cromo e o alumínio. Tais elementos, por não terem alta biocompatibilidade, freqüentemente são citados como causadores de diversos tipos de complicações, desde simples alergias até doenças mais complexas como o mal de Alzheimer [Kuroda, 1998]. Dispositivos protéticos produzidos à base de Cr e Co e de aços inoxidáveis, podem exibir elevado peso ou propriedades mecânicas não indicadas [Yan, 2002].

Dentro desse contexto, uma opção mais recente refere-se ao titânio e suas ligas [Kuroda, 1998]. O titânio pode ser visto como o material metálico mais apropriado na fabricação de dispositivos para implante, principalmente devido a sua elevada biocompatibilidade. Entretanto, quando a aplicação envolve alto nível de solicitação mecânica, ao titânio são adicionados elementos de liga objetivando um comportamento mecânico otimizado [Niinomi, 1998].

Uma das características que torna o titânio um material interessante é sua transformação alotrópica a 882,5°C. Abaixo dessa temperatura, a estrutura cristalina estável desse metal é a hexagonal compacta, definida como fase α . Acima da mesma, a estrutura estável é a cúbica de corpo centrado, definida como fase β [Lütjering, 2003]. A adição de elementos de liga ao titânio pode mudar o balanço de fases desse metal e conseqüentemente, altera as propriedades do mesmo. Os elementos de liga podem ser classificados como α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros, como mostra figura 1.2 [Lütjering, 2003]. Desta maneira as ligas de titânio podem ser classificadas e definidas pelas fases encontradas em sua microestrutura à temperatura ambiente: ligas tipo α , near- α , $\alpha+\beta$, β metaestável e β .

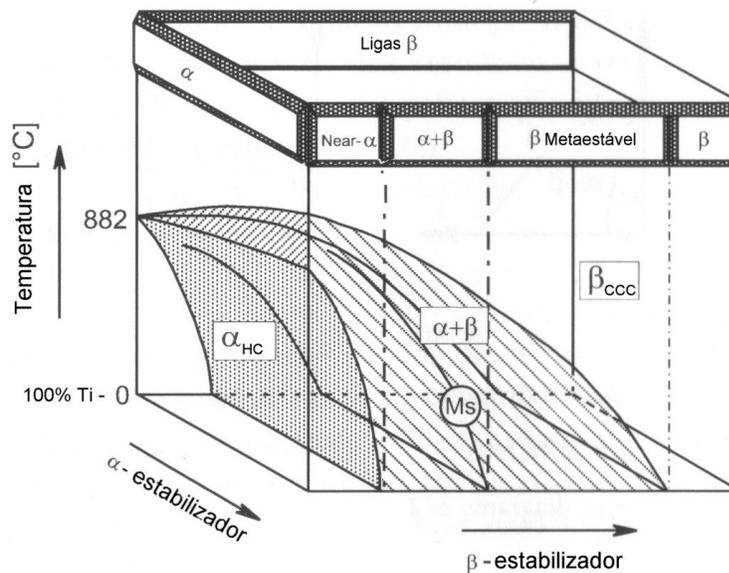


Figura 1.2. Diagrama parcial de fase do titânio e elementos α e β estabilizadores [Lütjering, 2003].

A adição de elementos de liga ao titânio resulta em ligas com diferentes microestruturas e conseqüentemente, propriedades mecânicas diferenciadas. Além disso, tratamentos térmicos impostos a essas ligas permitem obter microestruturas que proporcionam conjuntos de propriedades mecânicas para aplicações específicas.

Em se tratando de aplicações voltadas à medicina, as ligas de titânio exibem um imenso potencial a ser explorado. Na ortopedia, uma das aplicações mais freqüentes do titânio refere-se aos implantes utilizados na recomposição de funções de ossos e articulações nas próteses totais de quadril. Nessa aplicação, tem-se a substituição de partes danificadas da articulação do quadril por dispositivos articulados. A prótese é constituída de duas peças: uma que é presa ao quadril, confeccionada em material polimérico e outra, na forma de uma haste metálica, que é inserida no fêmur do paciente. Essa haste metálica, caso tenha um comportamento elástico muito diferente do osso, este acaba por degenerar-se. Quando a haste é produzida a partir de aços inoxidáveis ou de ligas Cr-Co, o módulo de elasticidade desse componente atinge valores entre 200 e 260 GPa, muito maior que os de ossos corticais (entre 20 e 30 GPa). Esse fato limita a deformação elástica

do osso, o que resulta na ocorrência de osteoporose e eventualmente, sua fratura. Dessa forma, torna-se muito interessante que o módulo de elasticidade do implante tenha valor o mais próximo possível do osso, o que pode ser obtido com o uso de ligas de titânio tipo β , de baixa rigidez. Por outro lado, em aplicações voltadas à odontologia, em particular no caso da fabricação de pontes fixas ou pontes removíveis, é desejado que o material a ser empregado na confecção das mesmas, além de exibir alta biocompatibilidade e resistência mecânica apropriada, tenha também alto módulo de elasticidade, o que minimizaria deformações elásticas durante seu uso. Em tal situação, ligas de titânio com predominância da fase α são desejáveis.

O titânio e suas ligas são de alto interesse para a utilização como biomateriais, entretanto esse emprego é limitado pelo seu alto custo. Esse custo é devido tanto aos processos de refino do metal, como também aos custos envolvidos nos processos de fabricação. Uma alternativa na solução desse problema e pouco empregada é a aplicação de processos de fundição das ligas de titânio que leve à obtenção de peças com dimensões e formas próximas ao produto final. Recentemente, um grande número de estudos reporta a investigação de ligas de titânio processadas via fundição, com vistas a aplicações odontológicas e dentre elas destacam-se aquelas do sistema Ti-Cu [Kikuchi, 2006], [Zhao, 2006], [Kikuchi, 2003]. O uso do cobre como elemento de liga permite diminuir a temperatura de fusão do titânio, tornando mais fácil o processo de fundição. Por outro lado, o cobre não é um elemento β estabilizador eficiente e assim, a fase β não se estabiliza com facilidade, o que não reduz o módulo de elasticidade do titânio. Em adição, ligas de titânio contendo baixos teores de cobre, entre 0 e 15 % em peso, podem exibir transformação eutetóide, formando estruturas combinadas de Ti- α e do composto intermetálico Ti_2Cu . Dependendo da taxa de resfriamento imposta a tais ligas a partir do campo β , estruturas martensíticas podem ainda ser formadas. Esse fenômeno permite controlar a microestrutura de ligas Ti-Cu através de tratamentos térmicos apropriados.

1.2. Objetivos do Presente Trabalho

O objetivo geral do presente trabalho é investigar aspectos associados a:

a. Preparação em forno a arco, sob atmosfera controlada, de ligas Ti-Cu hipoeutetóides, eutetóides e hipereutetóides;

b. Processamento via fundição por centrifugação das ligas Ti-Cu sob atmosfera controlada.

c. Efeitos de tratamentos térmicos sob atmosfera controlada, no comportamento microestrutural e mecânico de ligas de titânio contendo cobre como elemento de liga.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. O Elemento Titânio

O titânio é encontrado na natureza em minérios ricos em óxidos de titânio, como o rutilo, rico em TiO_2 ou como a ilmenita, rica em FeTiO_3 . O titânio é o quarto elemento metálico mais abundante no planeta, sendo superado apenas pelo Al, Fe e Mg. A história desse metal é bastante recente. Apesar de sua existência ter sido constatada em fins do século XVIII, apenas em 1910 foi possível obtê-lo na sua forma metálica e somente durante a década de 1930, volumes significativos começaram a ser produzidos. Isso apenas ocorreu pela concepção do processo Kroll. Com o final da II Guerra Mundial, as ligas à base de titânio tornaram-se uma nova alternativa junto a diversos ramos industriais e desde então, o emprego do titânio vem crescendo vertiginosamente nas indústrias química, petroquímica, alimentos, farmacêutica, aeronáutica, espacial e médica [Lutjering, 2003].

A redução dos compostos de titânio com o intuito de obter esse elemento na sua forma metálica inicia-se pela cloração do mineral. Nessa etapa, o produto proveniente da mineração rica em rutilo entra em contato com reagentes contendo carbono e cloro, produzindo os compostos CO_2 , CO , MCl_x e TiCl_4 . Nesse processo, o TiCl_4 que exibe temperatura de ebulição igual 136°C , é vaporizado e purificado através de destilação fracionada. O processo de purificação ocorre em

duas etapas. Na primeira retira-se CO_2 e CO e na segunda, são retiradas impurezas com alto ponto de ebulição como SiCl_4 e SnCl_4 . A etapa seguinte, que é a base do processo Kroll, envolve a transformação do TiCl_4 , através da adição de Mg em altas temperaturas, em titânio metálico.

O titânio quando puro, tem aparência clara e lustrosa e exibe a melhor relação resistência mecânica/peso entre todos os metais. Por outro lado, esse elemento é muito reativo e devido a tal fato é comum seu uso como elemento de liga de outros metais e também, em processos metalúrgicos de desoxidação. Em relação a tal tipo de aplicação, vale citar que esse elemento é o desoxidante mais poderoso de aços. Em termos de densidade, o titânio é 40% mais leve que o aço e 60% mais pesado que o alumínio. Tal conjunto de características envolvendo alta resistência mecânica associada a baixo peso permite que esse metal seja intensamente aplicado como material estrutural. Em relação à resistência à corrosão, o titânio também é bastante interessante nesse aspecto. Sua elevada resistência à corrosão se deve à formação de um filme de óxido protetor junto a sua superfície, permitindo ótimo desempenho mesmo em condições adversas, como ambientes marinhos ou sob a ação de uma grande variedade de compostos químicos. O processamento desse metal é bastante complexo, principalmente devido a sua susceptibilidade a elementos intersticiais como o oxigênio, o nitrogênio e o hidrogênio. Em geral, tais elementos resultam na fragilização do titânio.

Como resultado de sua elevada resistência mecânica específica, esse metal na sua forma pura ou combinado com outros elementos na forma de ligas metálicas, é intensamente aplicado em uma grande variedade de produtos, principalmente naqueles onde o peso é fundamental, como em aeronaves e equipamentos esportivos. Por outro lado, devido a seu excelente desempenho no tocante à corrosão, o titânio é aplicado intensamente em processos químicos, em plantas de dessalinização, em equipamentos de geração de energia elétrica e em componentes protéticos para implantes.

Em termos de classificação, a ASTM define que existem quatro classes principais de titânio comercialmente puro: ASTM Grau 1 a 4. Cada grau está associado a um diferente teor de impurezas, sendo o grau 1 o mais puro. As tabelas 2.1, 2.2 e 2.3 mostram composições químicas e características do titânio puro.

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

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

Tabela 2.2. Características do titânio comercialmente puro [Ninomi, 1998].

Tipo de Ti	Lim. Res. (MPa)	Lim. Esc. (MPa)	Along. (%)	Red. área (%)	Mód. Elast. (Gpa)	Classe de Liga
Grau 1	240	170	24	24	102,7	α
Grau 2	345	275	20	20	102,7	α
Grau 3	450	380	18	18	103,4	α
Grau 4	550	485	15	15	104,1	α

Tabela 2.3. Composição química do titânio comercialmente puro (% em peso) [ASTM, 2006].

Tipo de Ti	C	Fe	H	N	O	Ti
Grau 1	Max. 0,1	max. 0,2	max. 0,015	max. 0,03	max. 0,18	99,5
Grau 2	Max. 0,1	max. 0,3	max. 0,015	max. 0,03	max. 0,25	99,2
Grau 3	Max. 0,1	max. 0,3	max. 0,015	max. 0,03	max. 0,35	99,1
Grau 4	Max. 0,1	max. 0,5	max. 0,015	max. 0,03	max. 0,4	99,0

2.2. Ligas de Titânio

Como o titânio é um elemento de transição, ele exibe uma camada incompleta em sua estrutura eletrônica no estado fundamental. Tal fato permite que esse metal forme solução sólida com a grande maioria de elementos que possuem raios atômicos com valores de até 15% de diferença. Na sua forma pura, ele exibe duas formas alotrópicas. Até 882,5 °C sua estrutura cristalina é do tipo hexagonal compacta, denominada de fase α . Acima dessa temperatura, a estrutura cristalina é do tipo cúbica de corpo centrado, definida como fase β . Tal arranjo cristalino é estável até a fusão, em 1.670 °C. Essa transformação de fases pode ser eventualmente alterada a partir da adição de elementos de liga ao titânio.

A adição de elementos classificados como α estabilizadores resulta no aumento da temperatura de transformação de fase e caso elementos definidos como β estabilizadores sejam adicionados, tal temperatura tende a diminuir. Nesse caso existem dois tipos de elementos β estabilizadores, como resultados dos seus respectivos diagramas de fase: os definidos como β isomorfos e os β eutetóides. Os elementos classificados como α estabilizadores envolvem metais dos grupos IIIA e IVA (Al, Ga e Sn) e elementos intersticiais H, C, N e O. Por outro lado, os metais de transição V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fe e os metais nobres são classificados como elementos β -estabilizadores. Existem ainda os elementos definidos como neutros, que não mudam tal temperatura, como Zr. Os quatro tipos de estabilizadores de fase do titânio têm seus respectivos diagramas de fase esquematizados na figura 2.1.

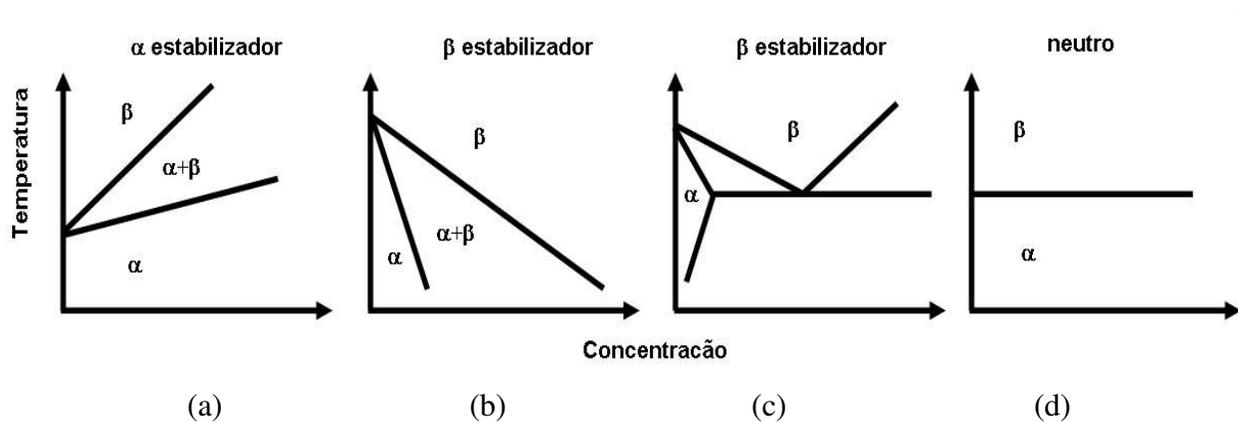


Figura 2.1. Diagramas de fase esquemáticos do titânio e seus elementos de liga: (a) α estabilizador, (b) β estabilizador tipo isomorfo, (c) β estabilizador tipo eutetóide e (d) neutro.

A aplicação do titânio puro é bastante intensa na indústria. Entretanto, quando o comportamento mecânico desse metal não é apropriado para aplicações específicas, uma alternativa a ser seguida é o uso de ligas de titânio. A partir da adição controlada de elementos α e β estabilizadores ao titânio é possível controlar a estabilidade de fases, bem como as respectivas frações volumétricas de cada fase à temperatura ambiente e conseqüentemente, suas propriedades mecânicas. Em função dessa estabilidade de fases é possível obter ligas de titânio bastante versáteis, principalmente em relação ao comportamento mecânico. Tal comportamento depende fundamentalmente da composição, da proporção entre as frações volumétricas das fases α e β e finalmente, dos tratamentos térmicos e termo-mecânicos utilizados. De acordo com as fases presentes à temperatura ambiente, as ligas de titânio podem ser classificadas em três grupos [Long, 1998]:

Ligas α

Ligas desse grupo exibem apenas a fase α à temperatura ambiente. Além do titânio comercialmente puro, tal classe envolve ainda ligas com elementos α estabilizadores, como o Al e o Sn. As ligas tipo α apresentam elevada resistência à fluência e por esta razão, são adequadas ao uso em altas temperaturas. Como tais ligas não exibem transição do tipo dúctil-frágil, elas são indicadas para operar em ambientes criogênicos. Além disso, como essas ligas não exibem fases

metaestáveis sujeitas à transformação no resfriamento, não são susceptíveis a tratamentos térmicos no sentido de aumentar sua resistência mecânica.

Ligas $\alpha+\beta$

Tais ligas são formadas pelo titânio e por elementos β estabilizadores em teor suficiente que permite a estabilização da fase β com fração volumétrica entre 10 e 50% à temperatura ambiente. Dessa maneira, o efeito dos elementos α e β estabilizadores resulta na formação de um campo de coexistência das fases α e β que se estende até a temperatura ambiente [Ahmed, 1998]. A combinação adequada de elementos de liga e de tratamentos térmicos permite obter uma grande variedade de microestruturas, principalmente quando as ligas $\alpha+\beta$ são comparadas às ligas da classe α [Prasad, 1998], [Lütjering, 1998]. Em geral, a manutenção da fase β na estrutura conduz à redução da resistência à fluência. Dessa forma, tais ligas não podem ser aplicadas em temperaturas elevadas. A clássica liga Ti-6Al-4V constitui-se no melhor exemplo de ligas do tipo $\alpha+\beta$ [Qazi, 2003]. Concebida inicialmente para ser empregada na indústria aeronáutica, ela tornou-se o material de referência dentre as ligas de titânio, sendo aplicada nos mais diversos setores industriais, principalmente por apresentar excelente trabalhabilidade a quente, comportamento mecânico em baixa temperatura otimizado, elevada disponibilidade e custo relativamente baixo. Essa liga é o material à base de titânio mais empregado na fabricação de dispositivos para implante, sejam eles ortopédicos ou dentários. Entretanto, quando empregados em aplicações odonto-médicas, a formação de óxidos de vanádio instáveis em suas superfícies revela ser um problema bastante preocupante. Esse fato redundou na concepção de ligas $\alpha+\beta$ alternativas à liga Ti-6Al-4V, onde a principal representante é a liga contendo Nb na composição Ti-6Al-7Nb [Long, 1998].

Ligas β

Ligas de titânio tipo β , que são classificadas como metaestáveis ou estáveis, apresentam elevada resistência mecânica, boa conformabilidade e são endurecíveis através de tratamentos térmicos. Tal classe de ligas possibilita combinar baixo módulo de elasticidade, resultante da

estabilização da fase cúbica de corpo centrado, com elevada resistência mecânica. As ligas tipo β são produzidas pela adição de elementos β estabilizadores em volume suficiente que permite que a linha β transus posicione-se bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro [Froes, 1985]. No caso de ligas tipo β metaestáveis tem-se ligas com composição dentro da faixa de β_1 e β_2 mostrada na figura 2.2 e que são obtidas através do resfriamento rápido das mesmas. Nesse caso, o teor de elementos β estabilizadores é suficiente para evitar a formação de martensita.

No caso de formação de estruturas contendo a fase β metaestável, é possível a precipitação de uma segunda fase como resultado de tratamentos térmicos de envelhecimento. Ligas com teor de elementos β estabilizadores superior a β_2 são classificadas como estáveis e independem das condições de obtenção. Nesse caso, a ação de tratamentos térmicos de envelhecimento não produz a precipitação de outras fases.

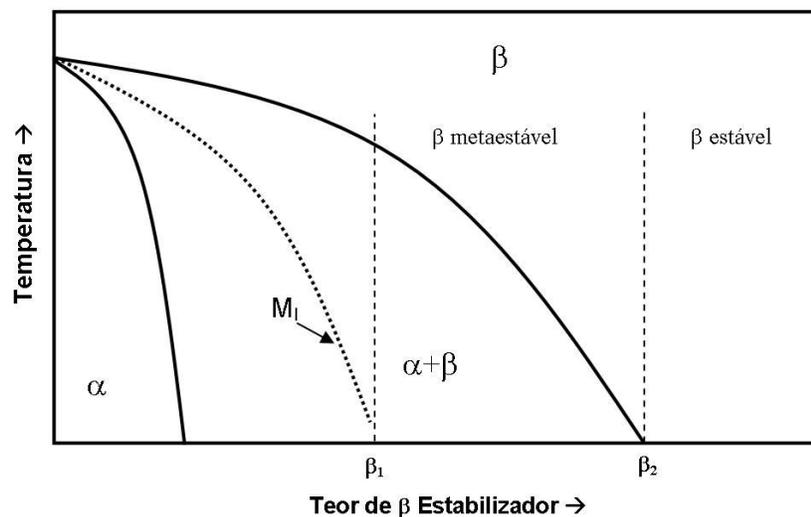


Figura 2.2. Diagrama parcial de fases de sistemas constituídos pelo titânio e por elemento β estabilizadores [Lutjering, 2003].

A tabela 2.4 mostra a composição mínima necessária de alguns metais de transição para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente.

Tabela 2.4. Teor mínimo de elemento β estabilizador (% em peso) necessário para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente.

V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni
15,0	36,0	50,0	8,0	10,0	25,0	6,0	4,0	6,0	8,0

Em alguns casos é usual produzir ligas tipo β com baixas quantidades de elementos α estabilizadores. Entretanto, nesse caso, a cinética de nucleação e crescimento da fase α é muito baixa, o que limita sua precipitação.

Em aplicações médicas, em particular junto à ortopedia, as ligas de titânio tipo β são vistas como aquelas com maior potencial, principalmente devido ao seu baixo módulo de elasticidade e também, pela possibilidade de empregar em sua preparação, elementos β estabilizadores altamente biocompatíveis, como o Nb, o Ta e o Zr.

2.3. Decomposição da Fase β

De maneira semelhante ao sistema Fe-C, ligas de titânio contendo elementos β estabilizadores são sensíveis a tratamentos térmicos, o que permite controlar a microestrutura final a partir de processamentos adequados. Em equilíbrio e quando o teor de elementos β estabilizadores é limitado, as fases estáveis à temperatura ambiente resumem-se às fases α e β . Quando as taxas de resfriamento aplicadas são elevadas, o equilíbrio deixa de ocorrer e nesse caso podem ser formadas duas outras fases metaestáveis: as martensíticas e as fases ω . O efeito da taxa de resfriamento em ligas de titânio é apresentado na figura 2.3. Tal ilustração exhibe variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V, obtidas através de duas condições de resfriamento, rápido e lento e também, a partir de diferentes temperaturas. Ao ser resfriada lentamente a partir de altas temperaturas (vide diagrama parcial (Ti-6Al e V), a microestrutura resultante será formada pelas fases α e β , como mostra a figura 2.3.a. Nessa temperatura, 1050°C, o campo é monofásico e formado apenas pela fase β . O resfriamento lento até a temperatura ambiente

produz microestrutura formada essencialmente pela fase α na forma de grãos lamelares e pela fase β em pequena quantidade, localizada nos contornos de grão da fase α .

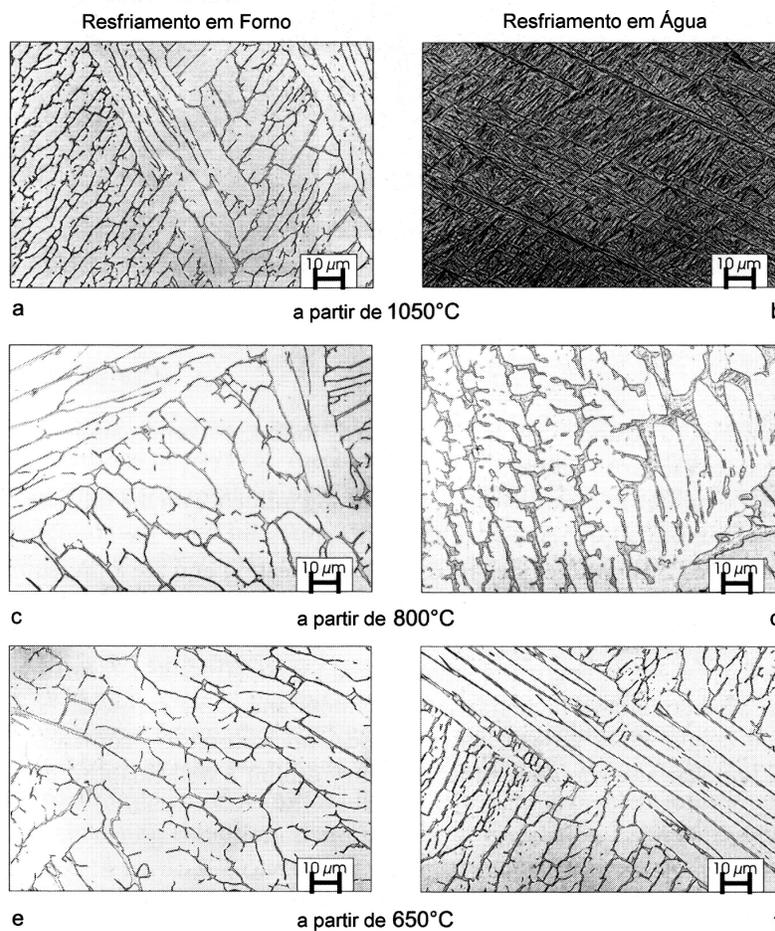
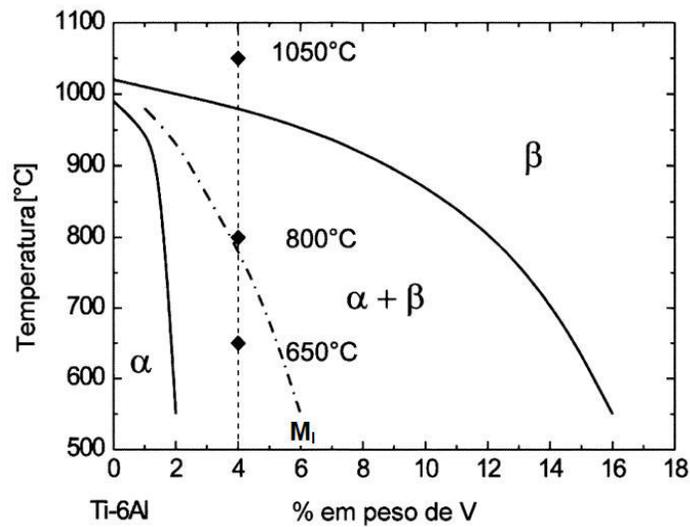


Figura 2.3. Variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V resfriadas sob diferentes condições

Se a temperatura inicial é rebaixada para 800 °C e 650 °C, respectivamente e ainda sob resfriamento lento, ocorre outra vez a formação de grãos da fase α , com precipitados da fase β nos contornos de grão (figuras 2.3.c e 2.3.e).

Por outro lado, ao se resfriar as mesmas amostras em água, a partir de 1.050 °C, os grãos inicialmente da fase β transformam-se em martensita (figura 2.3.b). À temperatura de 800°C, a amostra exhibe combinação das fases α e β . Quando tal amostra é resfriada a partir dessa temperatura até a temperatura ambiente em água, a microestrutura final será formada pela fase α envolvida por martensita (figura 2.3.d) e finalmente, se o mesmo processo inicia-se em 650 °C, é possível obter as fases α e β (figura 2.3.f), pois abaixo de M_i , essa última fase permanece estável, sem se transformar em martensita.

Para teores limitados de elementos β estabilizadores e sob resfriamento rápido, a martensita tipo α' é formada. A martensita tipo α' exhibe estrutura hexagonal, com parâmetros de rede semelhantes aos da fase α do titânio. Quando o teor de elementos β estabilizadores é elevado, a martensita de estrutura hexagonal é substituída pela martensita de estrutura ortorrômbica, denominada de α'' [Ho, 1999], [Dobromyslov, 2001]. A tabela 2.5 exhibe teores de elementos β estabilizadores necessários à transição da martensita α' para a martensita α'' .

Tabela 2.5. Teor de elemento β estabilizador (% em peso) associado à transição de martensita α'/α'' [Lütjering, 2003].

V	Nb	Ta	Mo	W
9,4	10,5	26,5	4,0	8,0

Informações e conhecimento sobre a precipitação da fase ω são bastante limitados. Em altas temperaturas, ligas de titânio contendo elementos β estabilizadores exibem a fase β estável. Quando tal tipo de liga resfria-se, além das estruturas martensíticas, pode-se também promover a formação da fase ω . Essa fase apresenta estrutura cristalina hexagonal ou trigonal, o que está associado ao teor de elementos β estabilizadores presentes na amostra [Moffat, 1988]. O processo

de formação da fase ω envolve a perda de estabilidade da fase β com o decréscimo de temperatura. Essa mudança do nível de estabilidade resulta na transformação da fase CCC em outra de simetria hexagonal, sem que ocorra processo de difusão atômica. Segundo Ohmori, [Ohmori, 2001], a transformação $\beta \rightarrow \omega$ pode ser considerada como uma etapa necessária à decomposição da fase β na formação da fase α' , que é estável em baixas temperaturas. A precipitação da fase ω ocorre de duas formas, associadas à maneira com que a amostra sofre o resfriamento a partir de temperaturas elevadas. Sob resfriamento rápido, essa precipitação é definida como fase ω atérmica e ocorre dentro de uma faixa de composição de elementos β estabilizadores muito restrita. Caso a fase β seja resfriada rapidamente até temperaturas imediatamente superiores à temperatura de início da transformação martensítica e mantida nessa condição por tempo suficiente, a fase ω precipitará de maneira isotérmica.

2.4. Sistema Ti-Cu

O sistema Ti-Cu, em particular junto à região rica em titânio, já foi investigado em diversas ocasiões. Um dos primeiros trabalhos a tratar tal sistema refere-se aos estudos conduzidos por Holden e co-autores [Holden, 1955]. Nessa investigação, foram estudados o efeito de diferentes tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutetóides. Infelizmente, tal estudo não foi executado com o auxílio de microscopia eletrônica ou de técnicas de difração de raios-X, o que impossibilitou a obtenção de resultados mais consistentes. Outro estudo realizado mais recentemente sobre ligas Ti-Cu foi elaborado por Kikuchi e co-autores [Kikuchi, 2003]. Nesse trabalho, objetivou-se o desenvolvimento de ligas de titânio próprias para serem processadas por fundição e aplicadas na confecção de dispositivos odontológicos. Tal estudo abrangeu diferentes composições (0,5%; 1,0%; 2,0%; 5,0% e 10,0% em peso de cobre). De acordo com os resultados obtidos, as amostras preparadas por fundição demonstraram resistência mecânica significativamente superior a do Ti comercialmente puro. Finalmente, os autores concluíram que ligas contendo em torno de 5% em peso de Cu poderiam ser aplicadas na fabricação de próteses odontológicas.

O diagrama de fases do sistema Ti-Cu é apresentado na figura 2.4

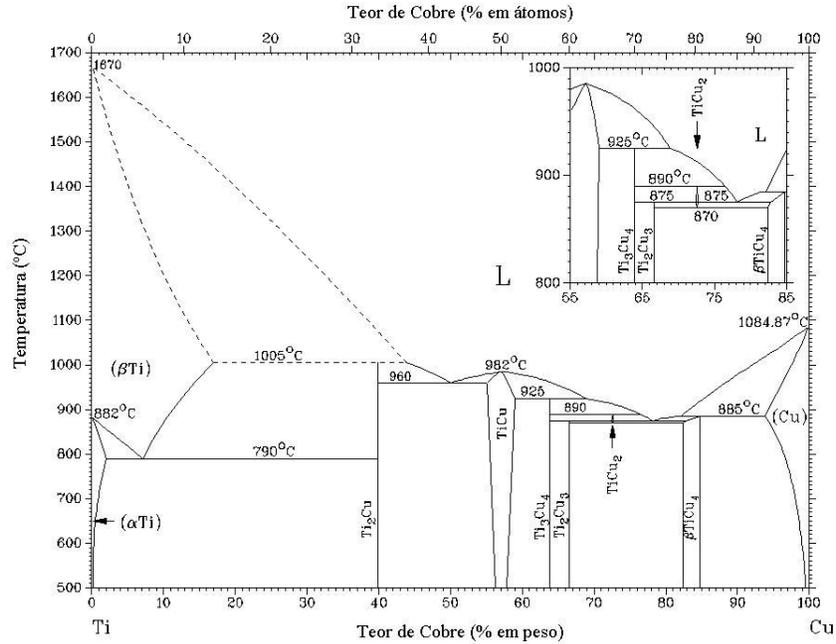


Figura 2.4. Diagrama de Fases Ti-Cu [Murray, 1983]

O sistema Ti-Cu é formado basicamente pela combinação das soluções sólidas baseadas em seus componentes e pela fase líquida. Tais soluções sólidas envolvem a fase hexagonal compacta do Ti estável em baixas temperaturas, fase α , a fase cúbica de corpo centrado, que é estável em altas temperaturas, fase β e a fase cúbica de face centrada do cobre. Além dessas fases, na região rica em titânio, existe ainda o composto intermetálico Ti_2Cu de características estequiométricas e com estrutura semelhante a do Mo_2Si .

De acordo com Murray [Murray, 1983], a adição de cobre ao titânio não permite que se obtenha a retenção da fase β sob resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Além da transformação alotrópica do titânio, os sistema Ti-Cu exhibe ainda a transformação peritética à temperatura de 1005°C e composição próxima a 43,5% em peso de Cu. Essa transformação peritética envolve a reação $\beta\text{Ti} + \text{Líquido} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}$.

Em adição, tal sistema exhibe ainda uma transformação eutetóide de grande importância na formação de microestruturas de ligas Ti-Cu ricas em titânio. Tal transformação ocorre à 790°C e composição próxima 7,2% em peso de Cu e envolve a reação $\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$.

2.5. Fundição de Ligas de Titânio

O custo das ligas de titânio é visto como o principal aspecto a ser analisado no processo de decisão de se utilizar ou não essas ligas. Como o titânio tem custo muito elevado, é essencial que ao utilizá-lo se faça da forma mais eficiente possível. Uma das abordagens que permite efetivar tal eficiência é o emprego do conceito de produção envolvido nas técnicas “near net shape”. Nesse tipo de processo, é fundamental que o volume de material perdido seja mínimo, bem como o produto alcance em uma única etapa de processamento o mais próximo da sua forma final. Uma das técnicas que exibem tais requisitos é a fundição de precisão [Lütjering, 2003].

A fundição de precisão não é um processo concebido na era moderna. Índícios arqueológicos indicam que essa técnica já era utilizada por fenícios e egípcios há mais de 3.000 anos. Essa técnica é largamente empregada na confecção de uma gama bastante variada de peças, desde jóias e próteses odontológicas até componentes de alta densidade tecnológica como aqueles encontrados em motores a jato ou em máquinas térmicas para a geração de energia elétrica. Tal técnica consiste em algumas etapas.

Em um primeiro momento, a peça com a geometria a ser obtida é moldada em cera. Após a finalização desse modelo, o mesmo é recoberto inicialmente com revestimento inerte ao metal líquido a ser processado, seguido de banho em massa cerâmica refratária. Após a obtenção da espessura da casca ideal, o conjunto é então aquecido, o que provoca a eliminação da cera e a cura do molde cerâmico. Finalmente, o metal líquido é vazado em tal molde, que ao final do processo é quebrado, produzindo a peça ou componente com a geometria e dimensões desejadas. A figura 2.5 trata da seqüência de etapas no processo de fundição de precisão por cera perdida.

A aplicação do processo de fundição de precisão ao titânio e suas ligas cresceu consideravelmente nos últimos 10 a 15 anos. Tal crescimento ocorreu à medida que o custo desse processo aplicado ao titânio reduziu-se, enquanto a qualidade do produto final aumentou de maneira marcante. Tais fatos viabilizaram a aplicação da fundição do titânio e suas ligas na fabricação de uma ampla variedade de produtos. Em termos tecnológicos, o crescimento do uso de fundidos em titânio se deve a três fatores diferentes.

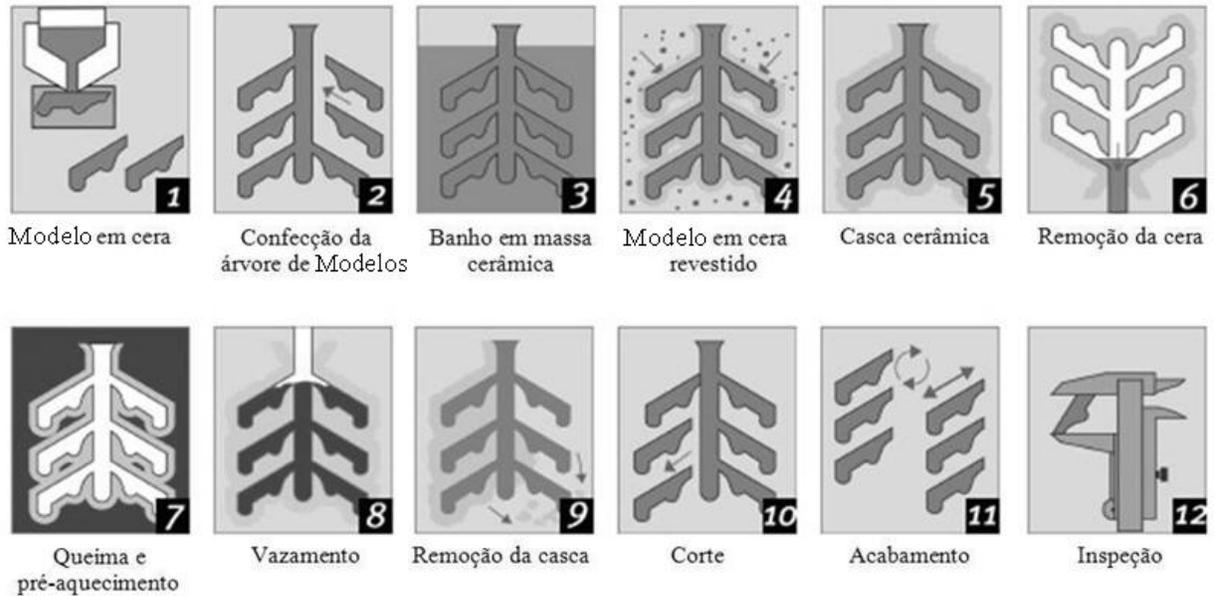


Figura 2.5. Seqüência de etapas no processo de fundição de precisão através da técnica de cera perdida.

O primeiro está associado ao aprimoramento das técnicas de fundição de precisão sob atmosfera controlada. O segundo está ligado ao uso de prensagem isostática a quente de fundidos, o que contribui para a diminuição de porosidades decorrentes da fundição e dessa forma, aumenta a resistência à fadiga do componente. Em terceiro e último, tem-se o desenvolvimento de novas técnicas e novos materiais aplicados à produção de moldes cerâmicos. A versatilidade da técnica de fundição pode ser confirmada pelo exame do exemplo de fundido em titânio exibido na figura 2.6. Tal componente consiste de apenas uma única peça fundida e substituiu outro componente fabricado a partir de soldagem e montagem de aproximadamente 100 peças.

Em se tratando de peças obtidas através do processo de fundição, uma das preocupações mais relevantes refere-se à homogeneidade composicional, pois ela está intimamente ligada ao desempenho mecânico do componente. A homogeneidade de um componente depende do tipo de elemento de liga com o qual se trabalha. Os elementos β estabilizadores como o Fe, o Cr, o Mn, o Ni e o Cu permitem reduzir a temperatura liquidus, mas por outro lado, elevam a diferença de temperatura entre as curvas solidus e liquidus. Tal efeito resulta no aumento do tempo local de solidificação, o que contribui para a ocorrência de segregação durante a solidificação. Esta

situação é ainda mais acentuada em sistemas que apresentam transformações eutética ou eutetóide, tais como os sistemas Ti-Cu, Ti-Fe e Ti-Mn.

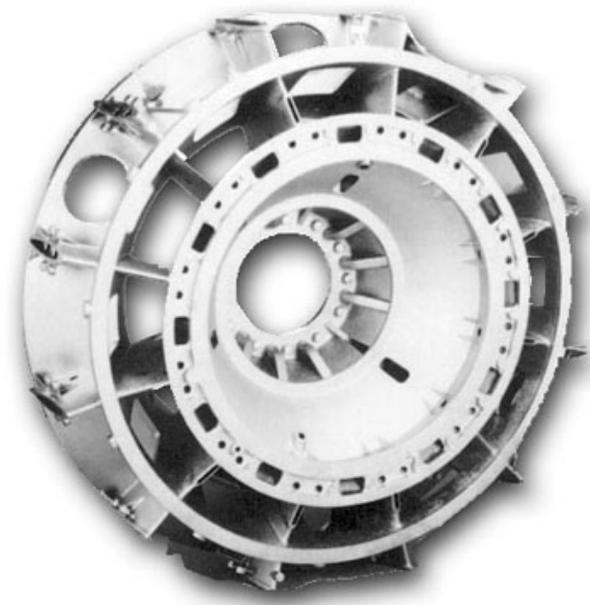


Figura 2.6. Componente de motor a jato fabricado pela General Electric Aircraft Engines com aproximadamente 130 cm de diâmetro.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Introdução

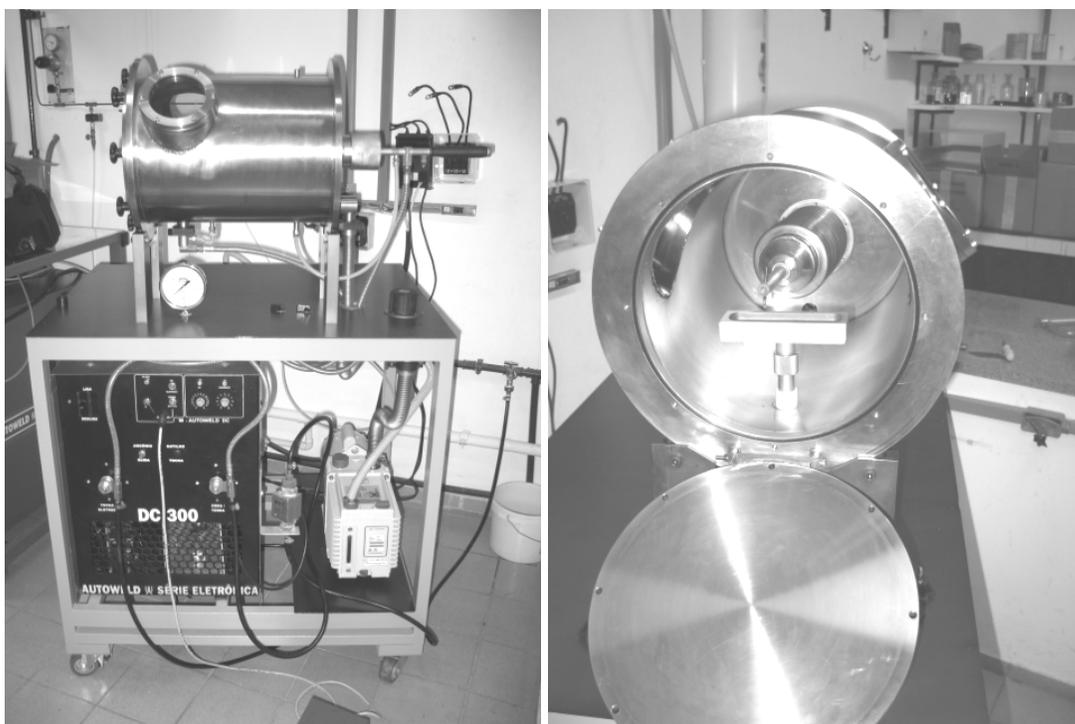
O presente trabalho envolveu quatro etapas distintas, ou seja, a preparação de ligas de Ti-Cu em forno a arco, a fundição das mesmas por centrifugação, o tratamento térmico e finalmente, a caracterização dos corpos de prova obtidos.

3.2. Preparação das Amostras

Os metais utilizados foram o titânio de alta pureza (99,84%) e cobre eletrolítico (99,99% em peso). Foram produzidas amostras de 15 g com as seguintes composições: Ti-5%Cu, Ti-7,1%Cu e Ti-15%Cu em peso. As ligas foram fundidas em forno a arco voltaico, sob atmosfera controlada, conforme mostra a figura 3.1 Tal equipamento é constituído de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável feito com paredes duplas para permitir refrigeração por fluxo de água. Em uma das extremidades dessa câmara tem-se o acesso ao cadinho de cobre refrigerado por água, que tem a capacidade de fundir até 140 g de titânio. O forno é acoplado a uma bomba de vácuo mecânica e ligado a uma linha de gás inerte, neste caso argônio de alta pureza química (White Martins 5.0). Tal arranjo possibilita “lavar”, ou seja, imposição de vácuo e injeção de argônio por

diversas vezes minimiza a presença de outros elementos que possam contaminar a amostra, incluindo o oxigênio.

O arco voltaico é obtido por meio de um eletrodo de tungstênio não consumível. A abertura do arco entre o eletrodo e a amostra é feita através de uma fonte de radiofrequência, que ioniza o gás (argônio) e ao se aproximar o eletrodo da amostra, abre-se o arco sem que ocorra contato entre o eletrodo e a amostra. Um dispositivo de segurança permite a abertura do arco somente se a água de refrigeração estiver fluindo, evitando assim possíveis danos ao cadinho.



(a)

(b)

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

Após a preparação das amostras em forno a arco, as mesmas foram submetidas à análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X. Tais análises foram realizadas em um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo RIX 3100. Essa técnica de determinação de composição caracteriza-se por ser não destrutiva e permite análises quantitativas e qualitativas.

O princípio básico dessa técnica envolve a detecção de comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos presentes em uma amostra. A figura 3.2. mostra detalhes do equipamento empregado.



Figura 3.2. Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado nos experimentos.

3.3. Fundição por Centrifugação

Após a obtenção das amostras através da fusão a arco, as mesmas foram submetidas ao processo de fundição por centrifugação. O equipamento utilizado foi o Neutor Digital, da marca Manfredi, Itália. Nesse equipamento, o controle da atmosfera é feito automaticamente, a partir da obtenção de vácuo alternando-se com a injeção automática de argônio. Após a obtenção de atmosfera controlada no interior desse equipamento, a amostra tem seu aquecimento iniciado.

Quando a amostra se encontra líquida, a bobina de indução é movimentada manualmente, o braço contendo o cadinho com o líquido inicia sua rotação, o que leva à injeção e preenchimento do molde. Detalhes do equipamento de fundição por centrifugação podem ser vistos nas Figuras 3.3 e 3.4. O cadinho utilizado é de cerâmica à base de mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), revestido por uma fina camada de ítria. Foram utilizados moldes de cobre.



Figura 3.3. Vista externa do equipamento de fundição por centrifugação.

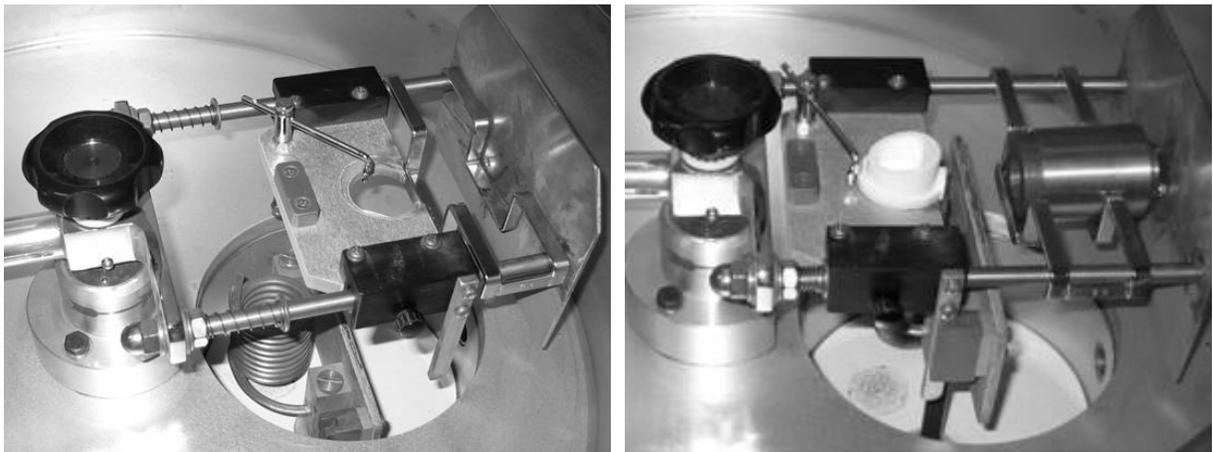


Figura 3.4. Detalhes do interior da câmara fundição por centrifugação.

Dois diferentes moldes de cobre foram utilizados no processo de conformação por fundição: molde na forma de paralelepípedo e molde na forma de corpo de prova de tração, como indica a figura 3.5.

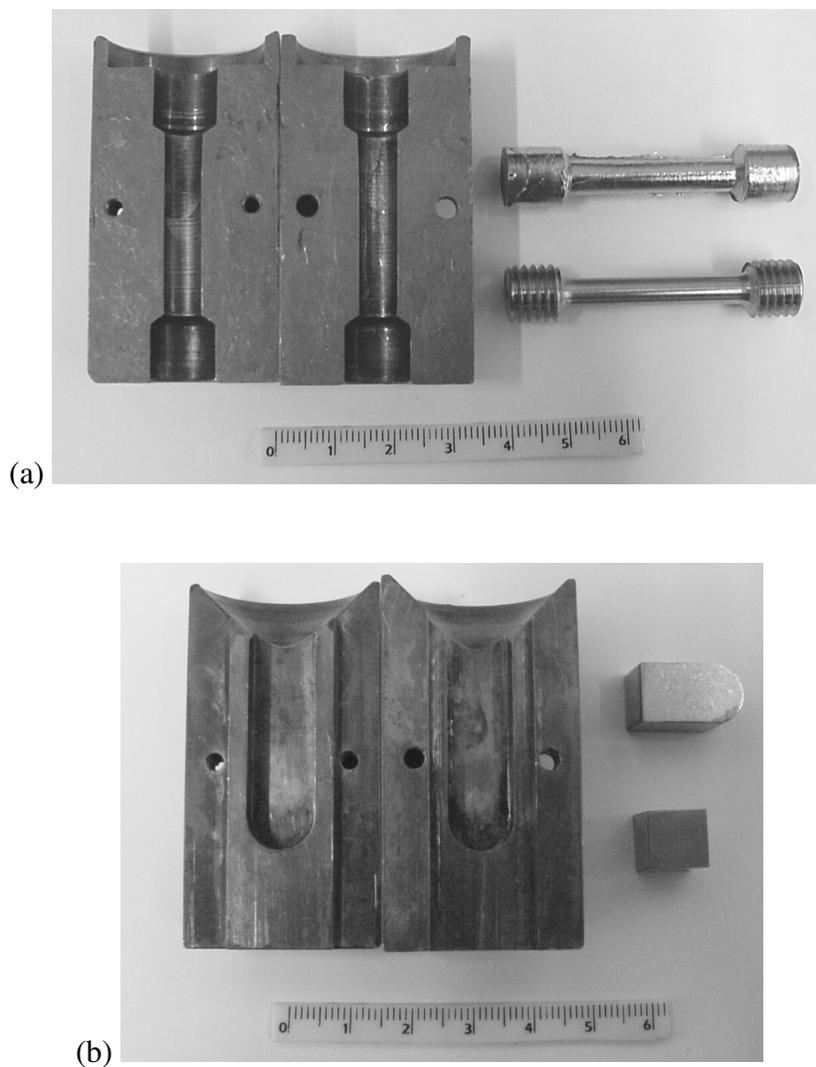


Figura 3.5. Detalhes dos moldes de cobre empregados e peças fundidas obtidas: (a) geometria de corpo de prova e (b) molde de geometria de paralelepípedo.

As amostras injetadas no molde em forma de paralelepípedo foram empregadas em medidas de módulo de elasticidade através de emissão acústica e receberam acabamento subsequente à fundição através de lixamento e polimento.

Por outro lado, as amostras obtidas na forma de corpo de prova foram usinadas após o processo de fundição e ensaiadas através de tração.

3.4. Tratamento Térmico

Objetivando verificar o efeito de tratamentos térmicos nas estruturas fundidas, as mesmas foram tratadas em um forno de aquecimento resistivo com controle de temperatura controlada eletronicamente através de um termopar do tipo K e controladores tipo PID.

O forno utilizado é mostrado na figura 3.6, o qual está conectado a uma bomba de vácuo e um sistema de injeção de argônio que permitem que sejam feitas lavagens para a obtenção de atmosfera inerte. Através deste sistema foram feitas diversas lavagens de argônio para garantir atmosfera inerte e acionado o controlador que eleva a temperatura até 900°C e a mantém nesse patamar pelo período de tempo necessário ao tratamento.



Figura 3.6. Forno de tratamento térmico utilizado nos 7 experimentos.

Parte das amostras obtidas pela injeção no molde em forma de paralelepípedo foram tratadas termicamente à 900°C por 2 horas e resfriadas lentamente ao forno. Da mesma forma, parte das amostras que foram injetadas no molde em forma de corpo de prova de tração passou pelo mesmo processo de tratamento térmico descrito.

3.5. Caracterização Microestrutural

Após o processamento por fundição por centrifugação em molde de cobre e também após o tratamento térmico, as peças em formato de corpo de prova e paralelepípedo obtidas, foram seccionadas em uma cortadora Isomet 2000 e embutidas em resina de poliéster de cura a frio para a posterior preparação metalográfica. A preparação metalográfica foi executada seguindo-se a norma ASTM E3-01. O lixamento foi realizado por meio de lixas grana 220, 320, 400, 600 e 1200, nesta ordem. A passagem através das diferentes lixas foi feita após os riscos da lixa de menor grana (anterior) desaparecerem, realizados em uma única direção, com rotação de 90° em relação ao lixamento anterior.

O polimento foi elaborado após a limpeza das amostras lixadas, o que se deve à tentativa de não contaminação do pano de polimento. Desta forma, a superfície da amostra foi lavada com algodão embebido em detergente e enxaguada em água. As amostras foram, então, submetidas a banho de água em equipamento de ultra-som Branson 220 durante 3 minutos, para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento.

Na seqüência, continuou-se o polimento mecânico com o uso de pasta de diamante de 3,0 µm, em pano de nylon Struers DP-DUR lubrificado com álcool etílico absoluto e na seqüência, polimento final com pasta de diamante de 1,0 µm em pano de nylon Struers DP-NAP lubrificado com álcool etílico absoluto, até a total eliminação de riscos. Para a revelação da microestrutura foi empregada a seguinte solução:

Solução de Keller: 2 ml HF / 5ml HNO₃ 3 ml HCl e 190 ml de água.

As amostras lixadas e polidas foram submetidas ao ataque químico para a revelação microestrutural e em seguida foram observadas através de microscópio óptico de luz refletida modelo Olympus BX60M mostrado na figura 3.7, que possibilita a análise rápida e precisa da microestrutura, com aumentos máximos de 2000 X. Através de um microcomputador e câmera digital, as imagens são capturas e eventualmente tratadas através de um analisador de imagens.

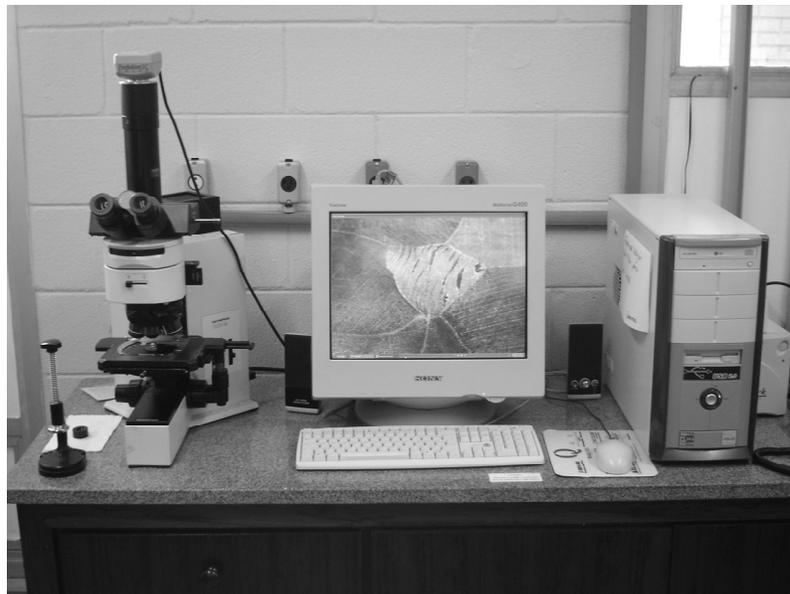


Figura 3.7. Microscópio óptico Olympus BX60M.

A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A, mostrado na figura 3.8. Esse equipamento permite aumento máximo de 100.000 vezes. Em adição, vale salientar que tal microscópio é equipado com sistema EDS para análise de composição química das amostras.

A preparação das amostras para a análise por microscopia eletrônica envolveu procedimento semelhante ao da análise por microscopia óptica. Como as amostras foram embutidas em resina, foi necessário o recobrimento da amostra com uma fina camada de ouro,

para se obter aumento de condução elétrica. Após o ensaio de tração, as superfícies de fratura também foram analisadas via MEV.

Algumas informações relativas à precipitação de fases não podem ser facilmente obtidas através de microscopia ótica ou eletrônica de varredura. Nesse caso, empregou-se a difração de raios-X. A análise por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX2200, onde foram empregados tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e faixa de observação compreendida entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com um passo de $0,1^\circ$. Foi utilizado alvo de Cu - $K\alpha$ que fornece raios-X com comprimento de onda, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ com filtro de Ni. A partir dos difratogramas, as fases precipitadas foram identificadas através de comparação com informações cristalográficas do banco de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

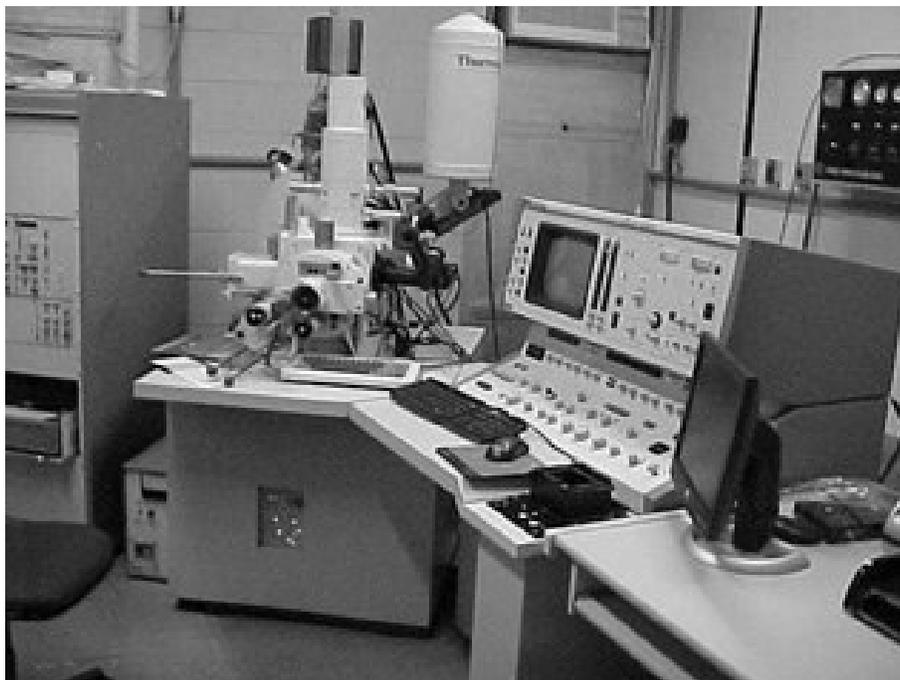


Figura 3.8. Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado nos experimentos.

3.6. Análise das Transformações de Fase

As transformações de fase em ligas de titânio podem ser avaliadas a partir de técnicas de análise térmica, especificamente a técnica de análise térmica diferencial (DTA). Tal técnica tem

como princípio a determinação de diferenças de temperatura, ΔT , de uma amostra e de uma referência, quando ambas são submetidas à mesma evolução de temperaturas, no aquecimento ou no resfriamento, apresentado no esquema de configuração básica do equipamento para DTA figura 3.9.

Como em qualquer tipo de transformação de fase em um material sempre há emissão ou absorção de calor, a técnica de DTA é empregada na detecção das temperaturas onde ocorrem tais transformações. No presente trabalho, foi utilizado um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 409C, sob as seguintes condições: atmosfera protetora de argônio, cadinho de alumina, cadinho de referência (alumina) vazio, temperatura máxima de 1.000 °C e taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Na avaliação das temperaturas de transformação foi utilizado o padrão “onset”. Nesse caso, a temperatura da transformação é obtida por meio do ponto de interceptação da reta tangente à curva que antecede a transformação e da que sucede a transformação.

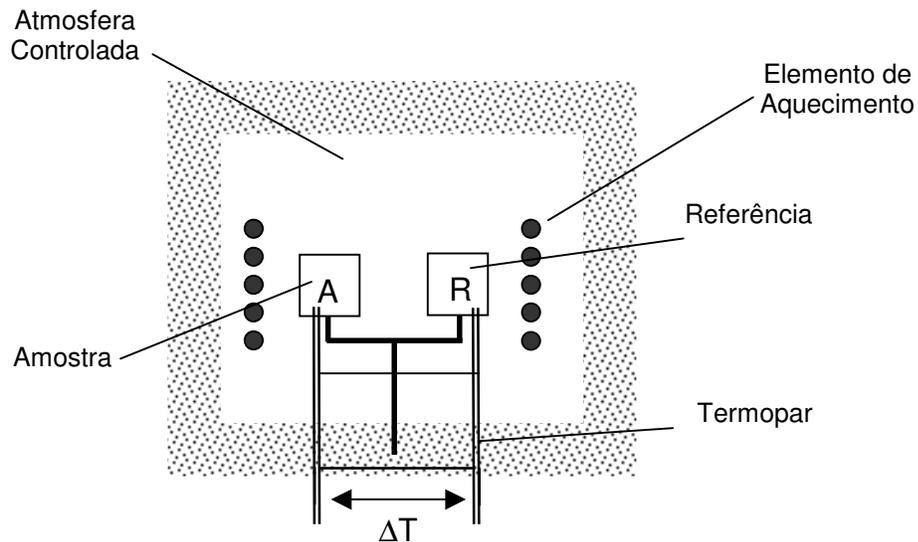


Figura 3.9. Diagrama do arranjo básico do equipamento para análise térmica diferencial.

3.7. Caracterização Mecânica

O comportamento mecânico das amostras foi examinado através de três técnicas, quais sejam: medidas de dureza Vickers, ensaios de tração e ensaios acústicos para medida de constantes elásticas das amostras estudadas.

3.7.1. Ensaio de Dureza Vickers

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados em um equipamento que conta com um microscópio óptico acoplado ao penetrador. Tal penetrador constitui-se de uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. A superfície da amostra foi polida para facilitar as medidas. Foram obtidas 10 impressões ao longo da amostra, nas quais são medidas as diagonais do losango impresso na superfície. Os valores de dureza Vickers são obtidos pela aplicação de uma carga de 200 gf (1,96 N) durante um período tempo de 15 segundos. O equipamento utilizado para tais medidas é da marca Buehler modelo 2100, mostrado na figura 3.10.



Figura 3.10. Microdurômetro utilizado nos experimentos.

3.7.2. Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas básicas foram determinadas a partir do ensaio de tração das amostras, onde foram identificados os seguintes parâmetros: limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento.

Utilizando-se de uma máquina universal de ensaios, MTS (Mechanical Test Sistem), modelo 810, figura 3.11, foram realizados ensaios de tração com corpos de prova à temperatura ambiente e com taxa constante de 0,02 mm/s, de acordo com a norma ASTM E8M-97. As dimensões dos corpos de prova de tração seguem as normas da ASTM. Para este ensaio foram utilizados três corpos de prova de cada condição. Um extensômetro é utilizado e mantido junto à amostra até que o limite de escoamento seja atingido, quando então foi removido. Os valores de carga e deslocamento foram registrados por um computador acoplado ao sistema.

3.7.3. Ensaio de Emissão Acústica

Finalmente, a técnica de emissão acústica foi utilizada para a determinação do módulo de elasticidade. Sabe-se que a velocidade do som em um determinado meio está associada às constantes elásticas desse meio. Assim, se um pulso de ultra-som é transmitido através desse meio e seu eco é detectado, pode-se medir com precisão a velocidade do som nesse meio. Nessa técnica, são empregadas dois tipos de ondas, as longitudinais e as transversais. No primeiro caso, as partículas do meio vibram no sentido de propagação do som, enquanto que no caso das ondas transversais, a vibração ocorre perpendicularmente à direção de propagação da onda. O procedimento empregado nas medidas das constantes elásticas das ligas de titânio envolveu o diagrama esquemático mostrado na figura 3.12.



Figura 3.11. Equipamento utilizado nos ensaios de tração das ligas de titânio.

Com tal aparato, que inclui um gerador de ultra-som e transdutores longitudinais (V_L) e transversais (V_T) é possível determinar a velocidade de propagação das ondas longitudinais e transversais.

Utilizando-se essas duas velocidades e da densidade das amostras, são obtidas tais constantes. A análise das ondas emitidas e recebidas é feita através de um osciloscópio, que leva à determinação dos tempos de propagação, como mostra a figura 3.13. Vale ainda salientar que o transdutor empregado, além de emitir o ultra-som, recebe seu eco.

O transdutor piezo-elétrico é excitado por meio de um pulso elétrico de baixa duração e grande amplitude (menos de 20 ns de duração e amplitude entre 100 e 200 V), o que leva à emissão de ultra-som.

O ultra-som é transmitido através da amostra e é refletido ao atingir uma descontinuidade. Após a reflexão, a onda refletida atinge o transdutor piezo-elétrico. De posse do período entre a emissão e a recepção, pode-se determinar a velocidade no meio.

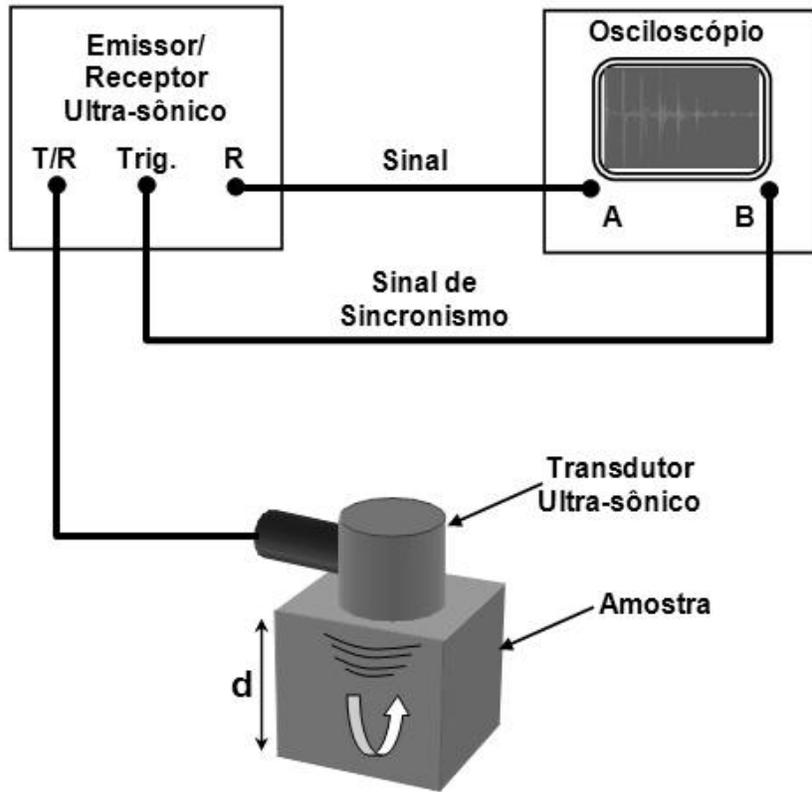


Figura 3.12. Diagrama esquemático do arranjo para a determinação de constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultra-som.

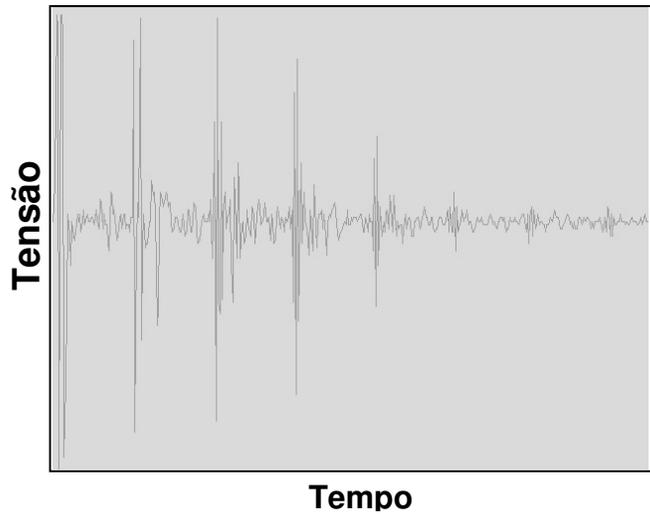


Figura 3.13. Sinal típico em um transdutor piezo-elétrico em um ensaio de medida de constante elástica.

A partir do período de tempo entre a emissão e a recepção do ultra-som (pulso e eco), Δt , e medida da espessura da amostra d e de sua densidade, que é obtida através do método de Arquimedes, as constantes elásticas do meio são determinadas por meio das seguintes relações:

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (3.1)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.2)$$

onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal, G é o módulo de elasticidade transversal e ν é a razão de Poisson. Tais parâmetros podem ser obtidos através das relações

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (3.3)$$

$$E = 2\rho V_T^2(1+\nu) \quad (3.4)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Introdução

Os resultados aqui apresentados e discutidos referem-se respectivamente ao processo de preparação das ligas Ti-Cu, do processamento das mesmas via fundição e tratamento térmico e finalmente, sua caracterização microestrutural e mecânica.

4.2. Composição Química das Ligas Ti-Cu

Na preparação das amostras ao longo do presente trabalho foram observadas pequenas diferenças entre a composição nominal e a obtida. Tal ocorrência se deve principalmente à perda de massa durante o processo de fusão a arco. Na fundição das amostras em forno a arco é comum a perda de pequenas quantidades de constituintes através da evaporação ou mesmo do desprendimento de partículas durante a imposição do arco. Tais perdas podem causar variações na composição que dependem dos elementos de liga envolvidos e também, da intensidade do arco elétrico utilizado. Em geral, quanto menor o tamanho da amostra maior é a variação na composição. No presente trabalho, as amostras exibiam massa de aproximadamente 15 g.

Com o propósito de avaliar o teor de cobre nas amostras preparadas via fusão a arco e após o processamento das mesmas através da fundição por centrifugação, foi elaborada a análise por meio de fluorescência de raios-X. A análise por fluorescência pode apresentar pequeno erro percentual, pois o cobre sendo mais pesado que o titânio absorve radiação com maior intensidade, o que leva o Ti a ser detectado em quantidade inferior à real. A tabela 4.1 exibe as composições nominais e as respectivas composições medidas ao longo do presente trabalho, antes e após tratamento térmico de homogeneização química.

Tabela 4.1 – Composições nominais e as respectivas composições aferidas (% em peso).

Amostras sem tratamento térmico		Amostras com tratamento térmico	
Nominal	Medida (%Cu)	Nominal	Medida (%Cu)
Ti-5Cu	5,20 ± 0,05	Ti-5Cu	3,50± 0,05
Ti-5Cu	5,40± 0,05	Ti-5Cu	5,20± 0,05
Ti-5Cu	5,50± 0,05	Ti-5Cu	6,20± 0,05
Ti-7,1Cu	7,50± 0,05	Ti-7,1Cu	7,40± 0,05
Ti-7,1Cu	7,90± 0,05	Ti-7,1Cu	7,60± 0,05
Ti-7,1Cu	8,40± 0,05	Ti-7,1Cu	7,80± 0,05
Ti-15Cu	15,80± 0,05	Ti-15Cu	15,10± 0,05
Ti-15Cu	16,20± 0,05	Ti-15Cu	16,60± 0,05
Ti-15Cu	16,20± 0,05	Ti-15Cu	17,70± 0,05

No geral, nota-se que as variações de composição não foram elevadas e estão dentro de valores esperados em um processamento envolvendo fusão sob arco voltaico.

4.3. Análise das Microestruturas Obtidas

Conforme citado anteriormente, as ligas estudadas foram as com teores de cobre de 5,0%, 7,1% e 15%. Essas composições foram escolhidas baseadas na transformação eutetóide da liga Ti-Cu, que ocorre junto à composição 7,1% em peso de Cu. Conforme já citado, após a preparação, parte das amostras foi fundida e vazada em molde de cobre, que possibilita alta taxa de resfriamento enquanto outra parte foi submetida a tratamento térmico. Objetivando facilitar a

apresentação e discussão dos resultados, apresenta-se na figura 4.1 o diagrama **parcial** de fase da liga Ti-Cu.

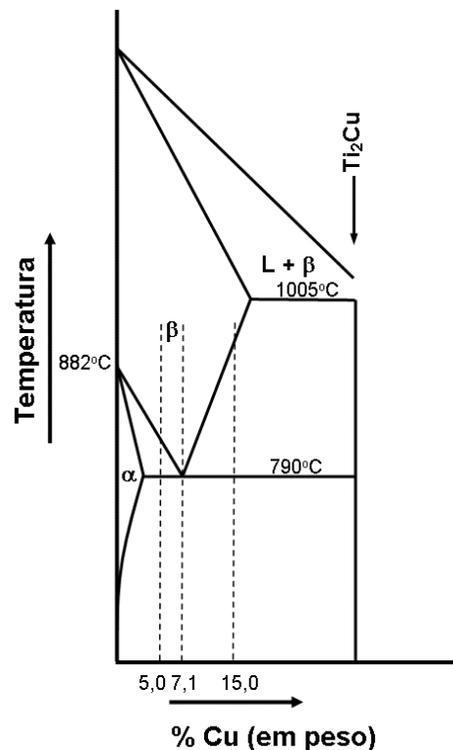


Figura 4.1. Diagrama parcial de fases do sistema Ti-Cu [Murray, 1983].

Inicialmente, visando estabelecer detalhes da transformação eutetóide, uma amostra da liga Ti-Cu com tal composição foi submetida ao ensaio de análise térmica diferencial. Como a transformação eutetóide é do tipo invariante, a energia envolvida nessa transformação é suficiente para ser detectada durante a análise via DTA, o que permite determinar a temperatura da mesma. A figura 4.2. exibe o termograma relativo a tal análise.

Os resultados obtidos durante o aquecimento da liga com taxa de 10°C/min indicam temperatura de transformação eutetóide de 796,9°C, o que está em razoável concordância com respectivo diagrama de fases da literatura.

Os resultados a serem apresentados tratam de 18 amostras que foram injetadas em molde de cobre. Assim, foi obtido um grupo composto de 3 amostras de cada composição estudada

totalizando 9 amostras e um segundo grupo, igual ao primeiro, que sofreu tratamento térmico a 900°C por 2 h e teve resfriamento lento em forno, consumindo aproximadamente 7 h para que fosse atingida a temperatura ambiente (taxa de resfriamento de 0,035° C/s).

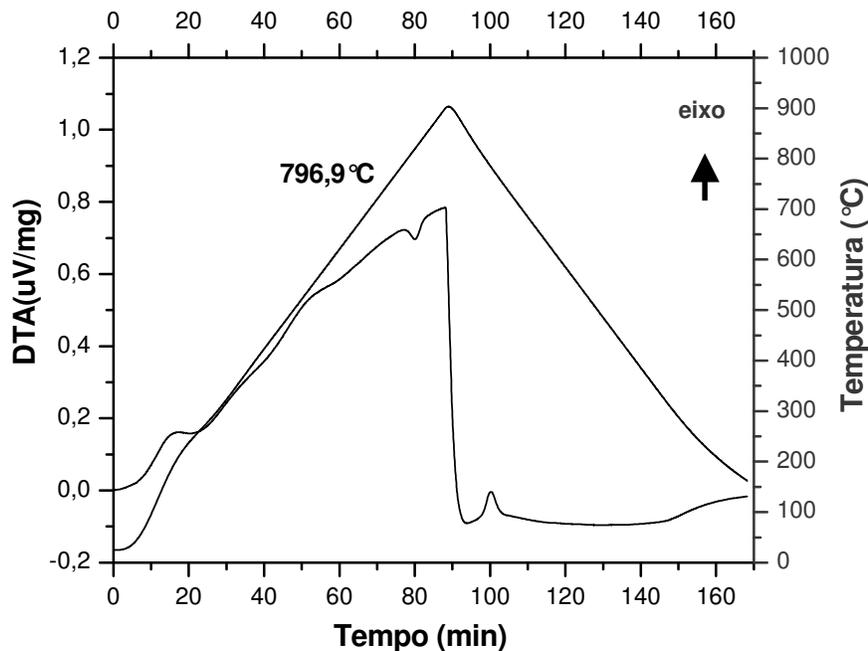


Figura 4.2. Termograma de DTA da liga Ti-Cu de composição eutetóide.

O estudo microestrutural foi executado a partir de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura. Adicionalmente, a técnica de difração de raios-X foi empregada na identificação das fases estabilizadas. Esse processo induz a elevadas taxas de solidificação e de resfriamento da amostra até a temperatura ambiente. De acordo com Long e Rack [Long, 1998], a microestrutura de uma liga de titânio depende fundamentalmente de sua composição e principalmente, dos tratamentos térmicos a que a amostra foi submetida.

Ligas de titânio com baixos teores de elementos β estabilizadores apresentam tendência a exibir microestrutura com grande quantidade de fase α . O volume de fase α diminui à medida que o teor de elemento β estabilizador aumenta. A taxa de resfriamento a partir de altas temperaturas é um importante parâmetro na determinação da microestrutura final. Baixas taxas de resfriamento conduzem à precipitação da fase α . À medida que essa taxa aumenta existe a

possibilidade de se reduzir precipitação da fase α , originando uma combinação das fases α e β . Entretanto, nesse caso estruturas martensíticas podem ser formadas e esta formação dependerá da temperatura que a amostra atingirá ao final do processo. Alguns tipos de liga de titânio tipo β , com elevados teores de elementos β estabilizadores exibirão, sob resfriamento rápido, apenas a fase β à temperatura ambiente.

Baseando-se no diagrama Ti-Cu, o elemento Cu pode ser visto como um elemento β estabilizador. Neste diagrama, um fato importante a ser observado é a transformação eutetóide que ocorre junto à composição 7,1% em peso de Cu. Segundo tal diagrama, amostras com composição próximas à eutetóide e resfriadas em equilíbrio teriam como microestrutura final uma combinação do composto intermetálico Ti_2Cu e a fase α , sendo que a fração volumétrica de cada fase dependeria da composição [Kikuchi, 2003]. Por outro lado, amostras produzidas sob elevados níveis de resfriamento a partir de temperaturas elevadas poderiam produzir microestrutura totalmente martensítica.

Na figura 4.3.a é mostrada a microestrutura de amostra hipoeutetóide próxima a 5,0% Cu e obtida por fundição em molde de cobre. Aparentemente, a taxa de resfriamento imposta pela solidificação em molde de cobre foi suficiente para formar estrutura martensítica em toda peça. Nesse caso, a estrutura martensítica formada é do tipo massiva. Devido à taxa de resfriamento elevada, a microestrutura obtida não mostra sinais da formação do composto Ti_2Cu .

Na figura 4.3.b é mostrada a microestrutura da mesma amostra após tratamento térmico a $900^\circ C/2h$ e resfriamento em forno. Nesse caso, observa-se que tal resfriamento lento levou à formação da fase α primária, também hexagonal, mas com leve variação em seus parâmetros de rede. Essa fase, em combinação com a fase intermetálica Ti_2Cu , forma a estrutura eutetóide que junto com a fase primária forma a microestrutura em questão.

Com o aumento do teor de Cu de 5% para 7,1%, a estrutura martensítica obtida sob resfriamento em molde alterou-se e passou do arranjo massivo para o tipo acicular, onde podem ser observadas agulhas de martensita α' , como mostra a figura 4.4.a

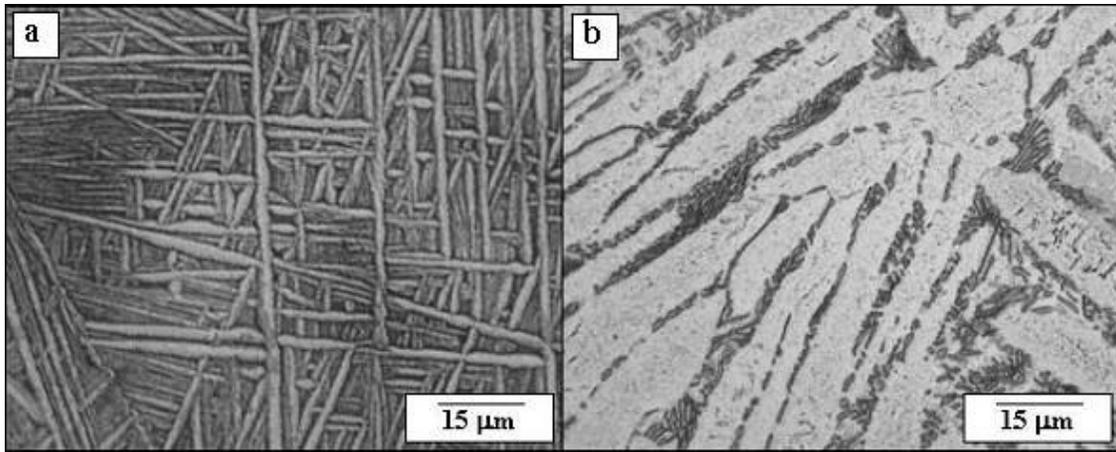


Figura 4.3. Micrografias ópticas da amostra contendo: (a) 5% Cu, exibindo estrutura martensítica e (b) 15% Cu após tratamento térmico a 900°C/2h e resfriada lentamente em forno, exibindo placas de α primária separadas por estrutura eutetóide.

Essa mesma amostra, após a execução do tratamento térmico já mencionado, resultou em microestrutura formada por placas da fase α primária, com grande quantidade de estrutura eutetóide. Tal fato não era esperado, pois previa-se que toda a microestrutura deveria ser formada por estrutura eutetóide. Possivelmente, esse fenômeno se deve à taxa de resfriamento empregada, que apesar de ser bastante pequena, não foi suficientemente diminuta para se atingir uma microestrutura de equilíbrio.

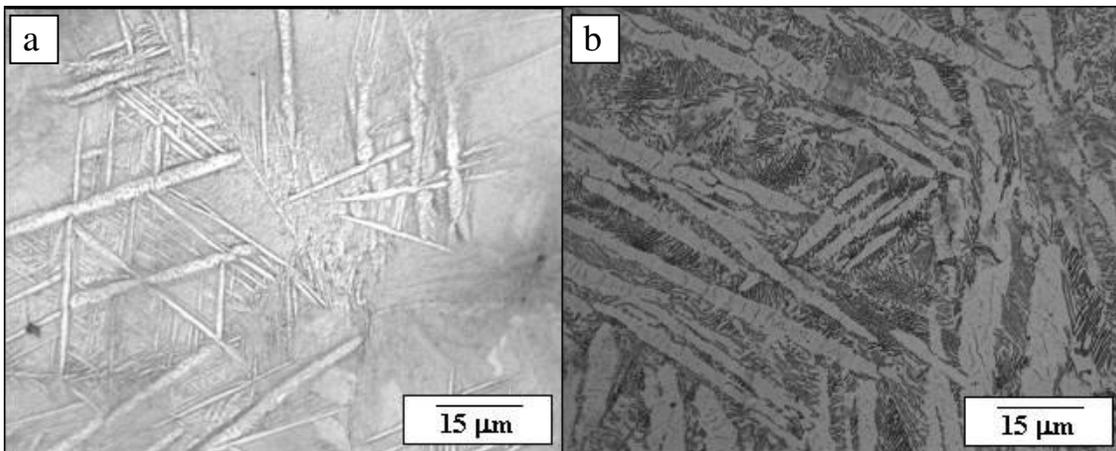


Figura 4.4. Micrografias ópticas da amostra contendo 7,1% Cu: (a) Exibindo estrutura martensítica em pequena quantidade (b) Após tratamento térmico a 900°C/2h e resfriada lentamente em forno, exibindo placas de α primária separadas por uma estrutura eutetóide.

Provavelmente, uma taxa de resfriamento acima de um determinado valor, mesmo relativamente baixa, provoca fenômeno semelhante à formação da microestrutura fora da zona de crescimento cooperativa, intensamente investigada no caso de crescimento de ligas eutéticas.

Com o objetivo de certificar a natureza da microestrutura eutetóide, ela foi examinada através de microscopia eletrônica de varredura. O exame da microestrutura mostrou a formação de estrutura do tipo Widmannstätten, com a fase HC (fase α) crescendo na forma de lamelas a partir da fase CCC (fase β) como observadas em [Reed Hill, 1994]. A figura 4.5.a mostra detalhes da estrutura de Widmannstätten obtida via microscopia óptica. Essa região, ao ser ampliada através de MEV (figura 4.5.b) revela que a fase mais escura (ou clara na microscopia óptica) relaciona-se à fase α . Ao lado dessa fase, observou-se a formação eutetóide. Essa mesma região, sob ampliação superior indicou o crescimento de uma estrutura lamelar, mostrada na figura 4.5.c.

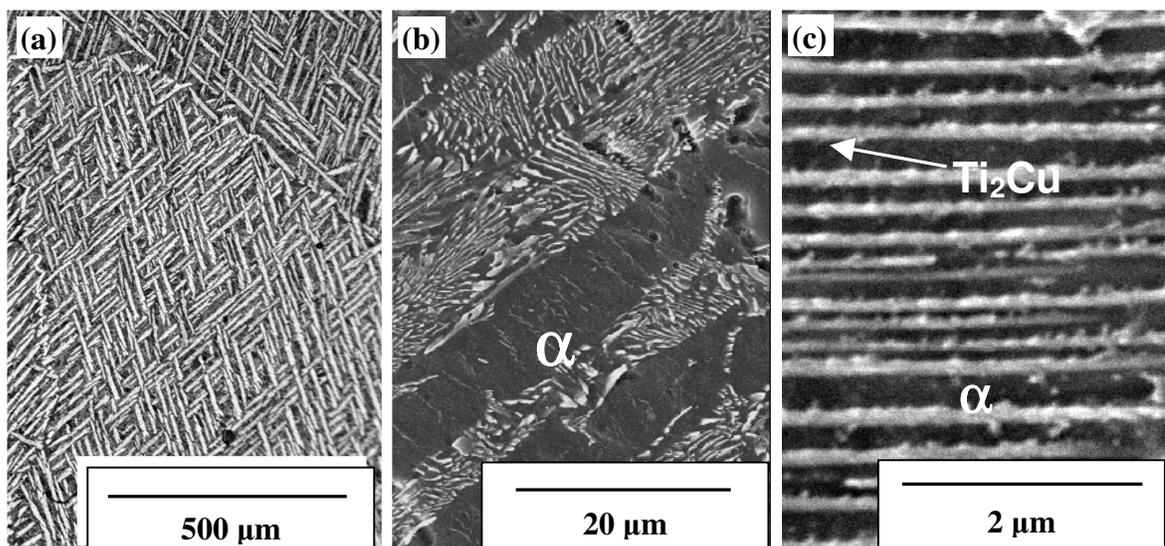


Figura 4.5. Micrografias da liga Ti-7,1Cu de composição eutetóide. (a) Estrutura de Widmannstätten (fase α – fase clara - (MO)), (b) Fase α escura e estrutura eutetóide fase clara (fase α + Ti_2Cu – MEV) e (c) Estrutura eutetóide entre a fase primária α (MEV).

À medida que o teor de cobre foi aumentado para 15%, obtendo-se uma amostra hipereutetóide, ocorreu a formação em maior quantidade do composto Ti_2Cu . No caso do resfriamento em molde de cobre, o aumento no teor do elemento cobre possivelmente modificou

a natureza da transformação martensítica, formando um volume menor de martensita. A morfologia da amostra mudou e apresentou a combinação de fase martensítica na forma dendrítica e o intermetálico Ti_2Cu , figura 4.6. Provavelmente, esse arranjo na forma de uma estrutura dendrítica se deve ao processo de solidificação, quando uma estrutura dendrítica envolvendo a fase β foi formada. Nesse caso, a redistribuição de soluto existiu e certamente afetou a estrutura de baixas temperaturas. A estrutura dendrítica mencionada pode ser vista em maior detalhe ao se diminuir o aumento utilizado, como mostra a figura 4.7.

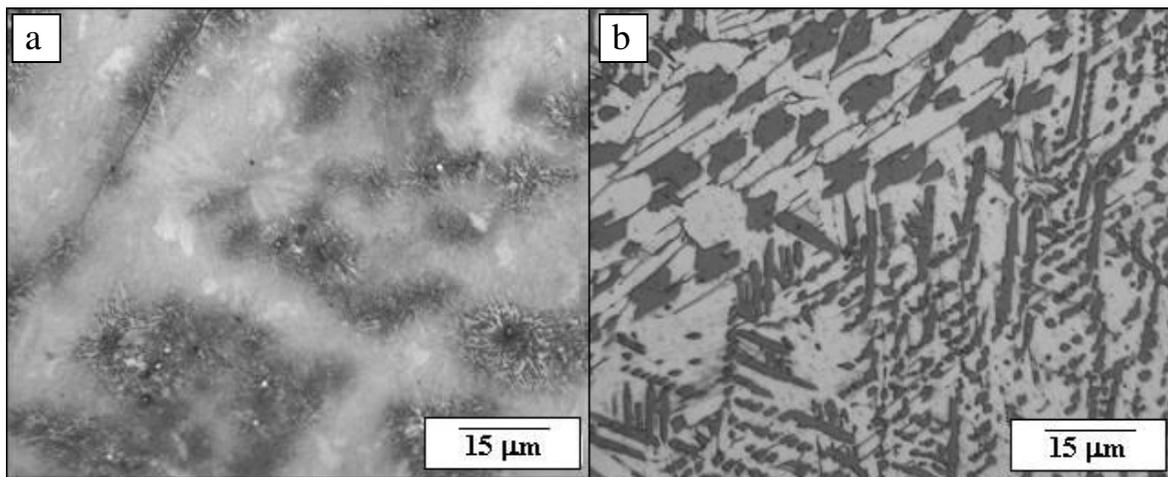


Figura 4.6. Micrografias ópticas da amostra contendo: (a) 15% Cu, exibindo estrutura combinada de martensita e Ti_2Cu , lembrando uma estrutura dendrítica, (b) 15% Cu após tratamento térmico a $900^{\circ}C/2h$ e resfriada lentamente em forno, exibindo fase α (mais clara) e o composto intermetálico Ti_2Cu (fase escura).

Após o tratamento térmico a $900^{\circ}C$ por 2h e resfriamento lento, a microestrutura obtida com a injeção em molde de cobre foi alterada sensivelmente, como mostra figura 4.6.b. O resfriamento lento provocou a formação da fase intermetálica em grande volume, em combinação com a fase α .

Nesse caso, não houve evidências da formação da estrutura eutetóide. Esse fato pode estar ligado à temperatura de tratamento térmico, pois $900^{\circ}C$ é uma temperatura próxima à linha de

transformação $\beta/(\beta+Ti_2Cu)$. Além disso, a formação de estrutura eutetóide depende intensamente de difusão atômica.

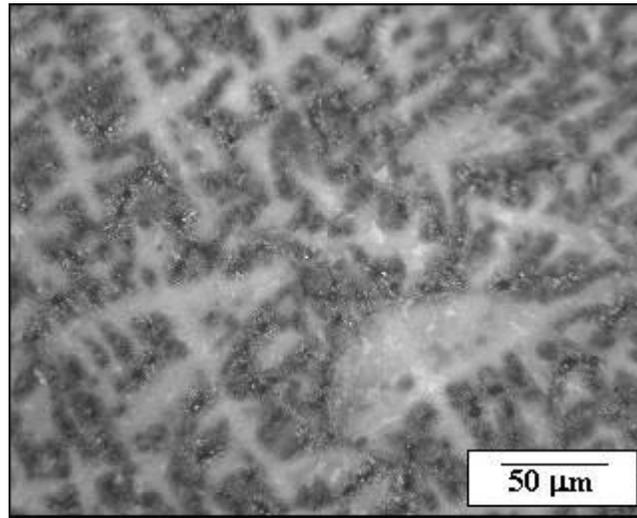


Figura 4.7. Micrografias ópticas da amostra contendo 15% Cu, exibindo resquícios de formação dendrítica.

No presente caso, envolvendo o Ti e o Cu, a difusão é do tipo substitucional, o que limita movimentos atômicos de distância relativamente elevada. Pode-se identificar na amostra tratada termicamente o Ti_2Cu primário tendendo a formas equiaxiais e o suposto Ti_2Cu secundário tendendo a formas lamelares mais finas.

Na figura 4.8.a é mostrada a microestrutura eutetóide obtida através de MEV da amostra contendo 15% de Cu e solidificada em molde de cobre. Essa microestrutura indica a ocorrência do crescimento dendrítico, onde os braços dendríticos são formados por martensita, proveniente da fase β enquanto o composto Ti_2Cu precipita-se nos espaços interdendríticos, como mostra a figura 4.7.b. Nesse caso, a estrutura martensítica é formada por martensita hexagonal α' , formando os braços dendríticos. Devido à segregação durante a solidificação, tais braços exibem decréscimo no teor de Cu, enquanto as regiões interdendríticas aumentam a quantidade de Cu (região cinza escura).

A interpretação de fases em microestruturas de ligas de titânio é bastante complexa, pois a diferenciação entre as várias fases possíveis nem sempre é possível. Dessa maneira, uma

ferramenta a ser utilizada é a técnica de difração de raios-X. No caso das ligas Ti-Cu, as possíveis fases são a fase α , β , Ti_2Cu e a martensita hexagonal α' . Nesse caso, os difratogramas obtidos foram devidamente comparados com informações presentes no banco de dados do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

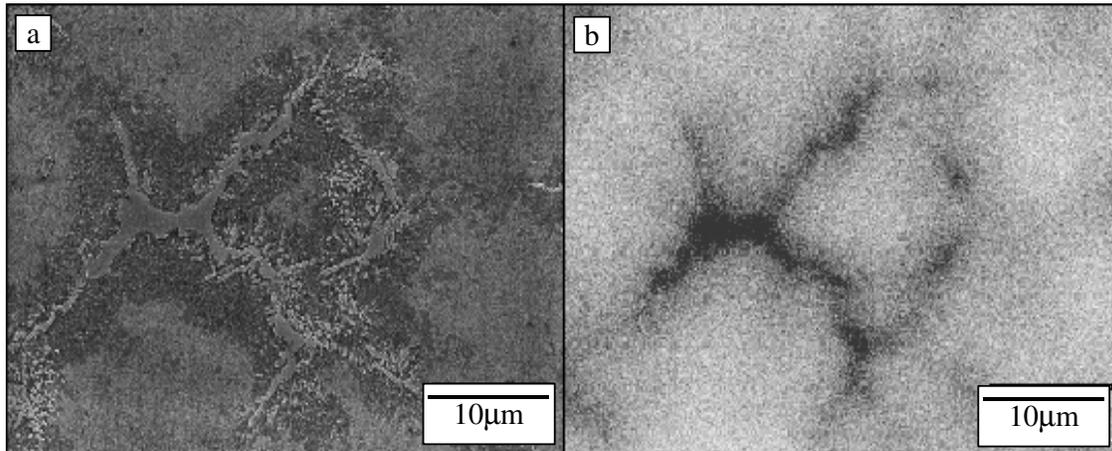


Figura 4.8. (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra contendo 15% de Cu, mostrando braço dendrítico e (b) respectivo mapeamento de cobre obtido por imagem de raios-X.

As figuras 4.9 e 4.10 apresentam os difratogramas obtidos das análises da liga Ti-5Cu produzidas pela injeção e solidificação em molde de cobre, seguido de tratamento térmico e resfriamento em forno, respectivamente. No caso do resfriamento em molde de cobre, os resultados obtidos estão em perfeita consonância com a análise metalográfica, já que nessa última análise, foi identificada a fase martensítica.

Com relação à fase intermetálica Ti_2Cu , a análise microestrutural não permitiu observar sua ocorrência. Assim, pode-se confirmar que no presente estudo, vale sempre comparar os resultados de ambas as análises (difração de raios-X e microestrutural).

No outro caso, o aquecimento até o campo β , seguido de resfriamento lento em forno produziu microestrutura próxima do estado de equilíbrio, como mostrado na análise

microestrutural. Esse fato foi confirmado pela análise via difração de raios-X. Por meio dessa análise foram identificadas as fases α e Ti_2Cu .

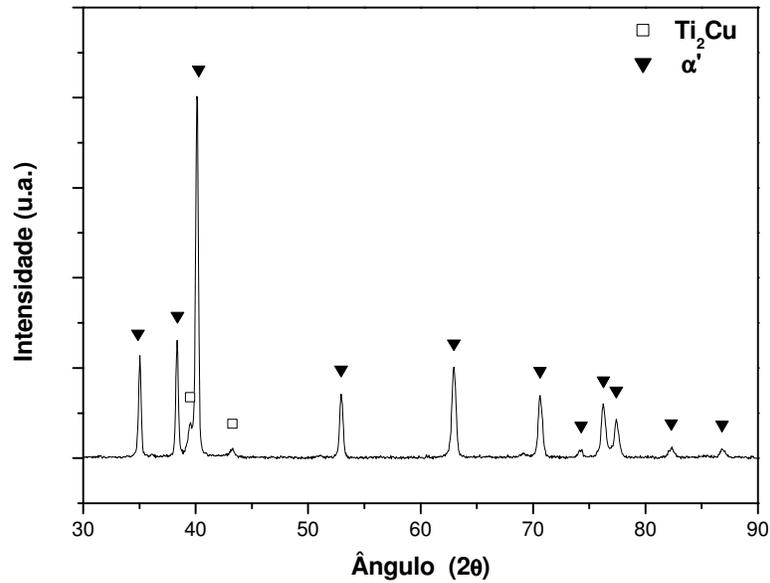


Figura 4.9. Difratoograma de raio-X da liga Ti-5Cu injetada em molde de cobre.

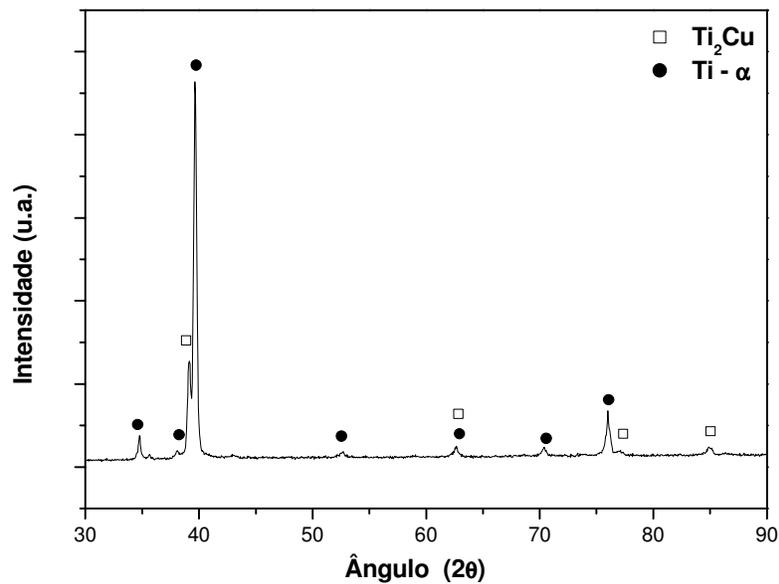


Figura 4.10. Difratoograma de raio-X da liga Ti-5Cu injetada em molde de cobre e tratada termicamente a 900°C/2h e resfriada lentamente em forno.

Apesar do cobre ser considerado um elemento β -estabilizador, nenhuma evidência de estabilização da fase β foi constatada. Na seqüência, a análise através de difração de raios-X da liga com teor mais elevado de cobre resultou em informações semelhantes às aquelas encontradas com a liga de menor teor de cobre. As figuras 4.11 e 4.12 mostram difratogramas de raios-X da liga Ti-7,1Cu sem e com tratamento térmico, respectivamente. As informações presentes nesse difratograma são muito semelhantes aos respectivos casos da liga Ti-5Cu.

Da mesma forma, quando tal liga foi tratada termicamente dentro do campo β e resfriada lentamente em forno, foram obtidos resultados semelhantes aos mostrados na figura 4.10. Os resultados produzidos no processamento da liga Ti-7,1Cu são semelhantes aos da liga Ti-5Cu em razão de apresentarem situações semelhantes no diagrama de fases Ti-Cu. O mesmo não ocorre com a liga Ti-15Cu.

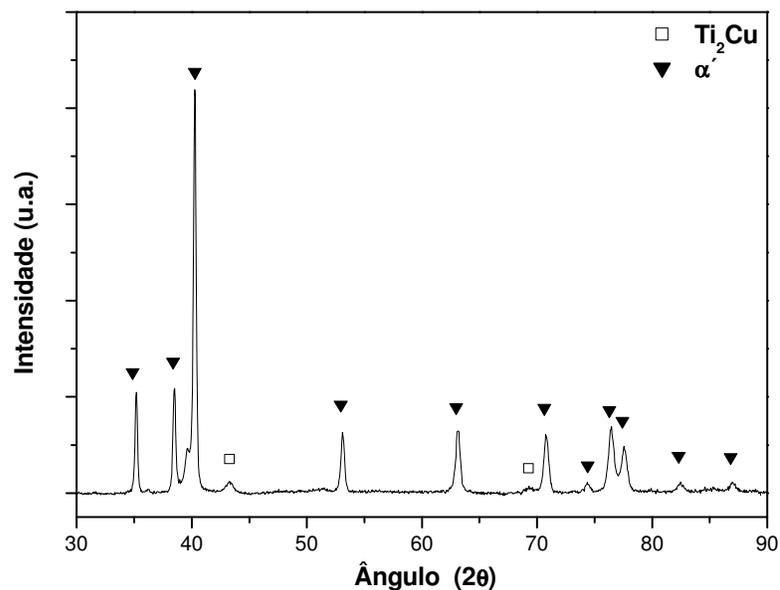


Figura 4.11. Difratograma de raio-X da liga Ti-7,1Cu injetada em molde de cobre.

A figura 4.13 mostra o difratograma de raios-X da amostra contendo 15% de cobre, injetada em molde de cobre. No caso dessa liga, cabe ressaltar algumas informações que mostram diferenças em relação às ligas avaliadas inicialmente. O resfriamento dessa liga ocorreu em molde de cobre e a partir

de altas temperaturas, como nos outros casos. Conseqüentemente seria de se esperar a formação maciça de martensita, o que de fato ocorreu.

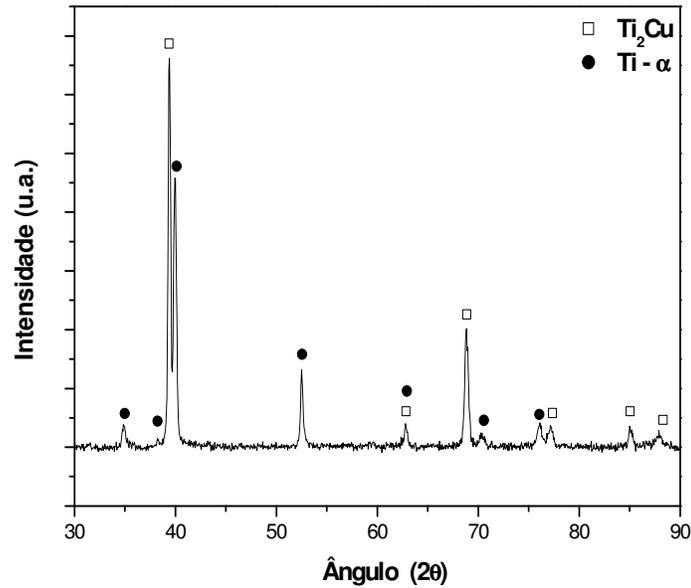


Figura 4.12. Difratoograma de raio-X da liga Ti-7,1Cu injetada em molde de cobre e tratada termicamente a 900°C/2h e resfriada lentamente em forno.

Dado o teor elevado de cobre, ocorreu também precipitação do composto intermetálico Ti₂Cu, o que mostra inteira concordância com a análise microestrutural. Já no caso da amostra de mesma composição, injetada em molde de cobre e tratada termicamente por 2 h a 900°C e resfriada no interior de forno, ou seja, lentamente, os resultados obtidos são diametralmente diferentes das amostras com teores inferiores de cobre e avaliadas anteriormente.

No presente caso, como demonstra o difratograma exposto na figura 4.14, ocorreu a formação, novamente, da fase α e do composto Ti₂Cu. Entretanto, o arranjo dessas fases não seguiu os casos anteriores.

Nos casos anteriores, ao se aquecer a liga até 900°C atingia-se o campo β . No presente caso, dado o teor de cobre e a temperatura máxima da amostra, limitou-se a formação de fases correspondente ao campo β +Ti₂Cu, o que limitou a formação de estrutura eutetóide.

Na análise da liga contendo 15% de cobre, vale também citar a presença intensa do intermetálico Ti₂Cu. Essa presença é confirmada pela maior intensidade dos picos de difração correspondentes a tal fase. Finalmente, cabe ressaltar a dificuldade em se identificar corretamente as fases α e α' .

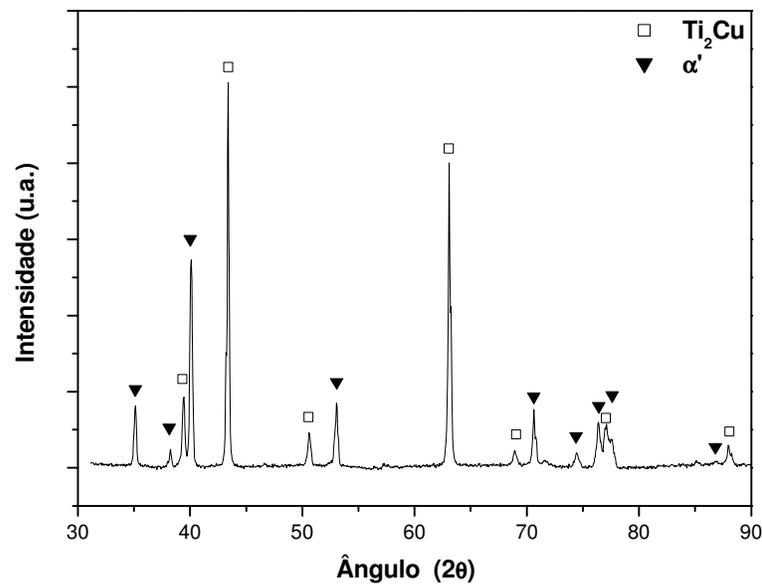


Figura 4.13. Difratograma de raio-X da liga Ti-15Cu injetada em molde de cobre.

Essas fases exibem picos de difração com ângulos muito próximos, o que dificulta a correta identificação. No presente caso, um fator utilizado nessa identificação foi a ocorrência de picos

de difração para ângulos acima de 75°. Enquanto a fase α' apresenta três picos de difração nessa região, a fase α apresenta apenas dois picos próximos a esse ângulo.

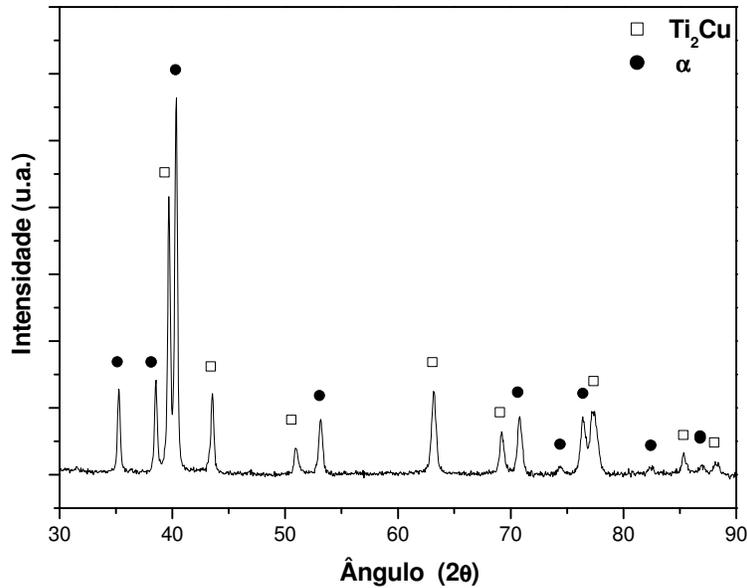


Figura 4.14. Difratoograma de raio-X da liga Ti-15Cu injetada em molde de cobre e tratada termicamente a 900°C/2h e resfriada lentamente em forno.

4.4. Comportamento Mecânico

Com o objetivo de analisar as propriedades mecânicas da liga Ti-Cu obtidas nas duas condições citadas anteriormente, foram empregadas amostras com a geometria de corpos de prova exibida na figura 4.15. Essa figura apresenta os corpos de prova após o processo de fundição e após a usinagem do mesmo.

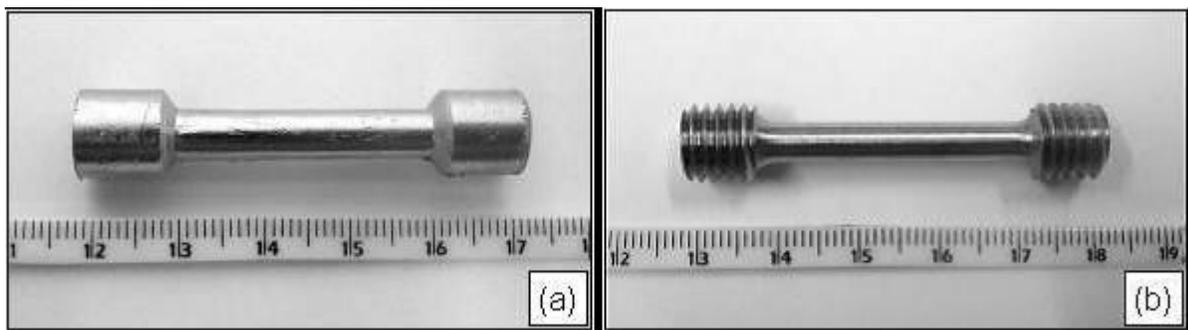


Figura 4.15. Corpos de prova de tração: (a) após a fundição por centrifugação e (b) após a usinagem.

O comportamento mecânico das amostras processadas ao longo do presente trabalho foi obtido através da realização de quatro tipos de análises, quais sejam: ensaio de tração, ensaio de dureza, ensaio de medida de constantes elásticas através de emissão acústica e finalmente, através de exames fractográficos. Em geral, a partir das propriedades mecânicas básicas, tais como o limite de resistência, o módulo de elasticidade e o alongamento é possível delinear aspectos básicos do comportamento mecânico de um material.

O primeiro aspecto a ser abordado com relação ao comportamento mecânico das amostras refere-se aos defeitos e micro-defeitos presentes nos corpos de prova. A fundição de metais envolve a transformação de uma massa líquida em sólida. Os materiais metálicos exibem contração volumétrica ao sofrerem tal processo de transformação líquido/sólido. Caso o volume contraído não seja apropriadamente preenchido por metal líquido, vazios e micro-vazios poderão ser formados. Tais tipos de imperfeição certamente alteram em muito o comportamento mecânico e serão tratados a seguir. Considerando, o número de composições, foram obtidas 6 condições e para cada condição, um número de três amostras para garantir um nível mínimo de reprodutibilidade.

As figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram o comportamento das amostras no ensaio de tração. Cada uma dessas figuras exhibe seis curvas, todas relativas a uma mesma composição e os dois tipos de resfriamento (em molde de cobre e em forno).

No primeiro caso a ser tratado, ou seja, a amostra contendo 5% de cobre, os resultados obtidos não fugiram do esperado. As amostras sem tratamento térmico apresentaram ductilidade relativamente pequena e resistência mecânica elevada.

Nesse caso, o limite de escoamento das amostras sem tratamento térmico foi bastante superior aos daquelas tratadas. No caso das amostras com tratamento térmico, o aquecimento em altas temperaturas transformou a fase martensítica em fase β .

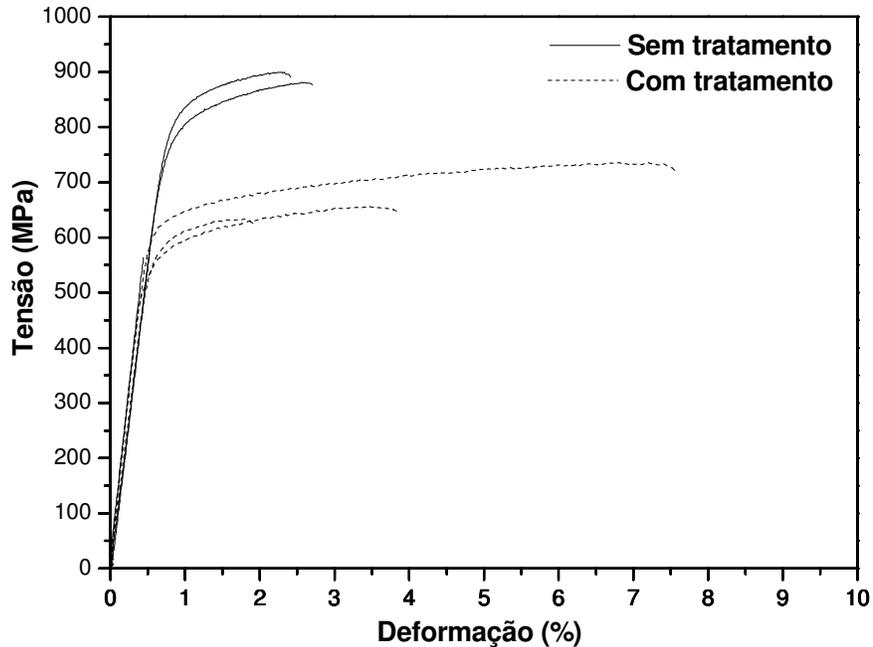


Figura 4.16. Curva tensão x deformação obtida via ensaio de tração de amostras sem e com tratamento térmico, Ti-5Cu.

O resfriamento lento obtido em forno permitiu a formação da fase α combinada com a fase Ti_2Cu . A fase α não é altamente dúctil, mas certamente mais dúctil que a estrutura martensítica obtida pelo resfriamento em molde de cobre. Com relação à presença do composto intermetálico Ti_2Cu , essa fase contribuiu para o aumento da resistência mecânica, o que pode ser concluído ao se comparar o comportamento mecânico da amostra Ti-5Cu com o titânio comercialmente puro. Nesse último caso, o limite de escoamento é, dependendo do nível de elementos intersticiais, próximo a 300 MPa, o que é bastante inferior aos resultados obtidos, tanto com as amostras tratadas como as não tratadas.

Com relação ao módulo de elasticidade, os resultados obtidos indicam valores muito próximos quando são comparados os dois grupo de amostras, tratadas e não tratadas. É necessário lembrar que enquanto as amostras tratadas apresentaram grande volume da fase α , as não tratadas apresentaram a fase martensítica α' , que no limite é apenas uma variação da primeira, o que justificaria módulos semelhantes. Caso houvesse a formação da fase β à temperatura ambiente, certamente tais valores seriam diferentes. As amostras contendo 7,1% de cobre apresentaram

comportamento semelhante, como mostrado na figura 4.16. Com o aumento do teor de cobre, a tendência à formação de maior volume do composto Ti_2Cu aumentou. Conseqüentemente, seria esperado comportamento mais frágil associado a maior resistência mecânica, o que de fato, ocorreu. As amostras não tratadas apresentaram baixíssima ductilidade e maior resistência mecânica, enquanto que as tratadas exibiram resistência mecânica semelhante à da liga contendo 5% de cobre, mas com ductilidade inferior. Com relação ao módulo de elasticidade, a variação observada em relação ao caso da liga Ti-5Cu foi muito pequena.

As amostras contendo 15% de cobre resultaram em comportamento mecânico bastante diferenciado dos outros dois casos. Conforme já mencionado anteriormente, a formação do composto Ti_2Cu nesse caso foi muito mais intensa que nos casos anteriores, tanto nas amostras tratadas como nas não tratadas. Nas amostras não tratadas, observou-se fragilização bastante acentuada, com queda na resistência mecânica. Por outro lado, nas tratadas, a pequena quantidade de fase α permitiu que nível razoável de ductilidade ainda fosse obtido. Os níveis de resistência mecânica das amostras tratadas permaneceram no mesmo patamar observado para as outras duas ligas. O módulo de elasticidade não variou significativamente em relação aos valores obtidos para as outras duas composições.

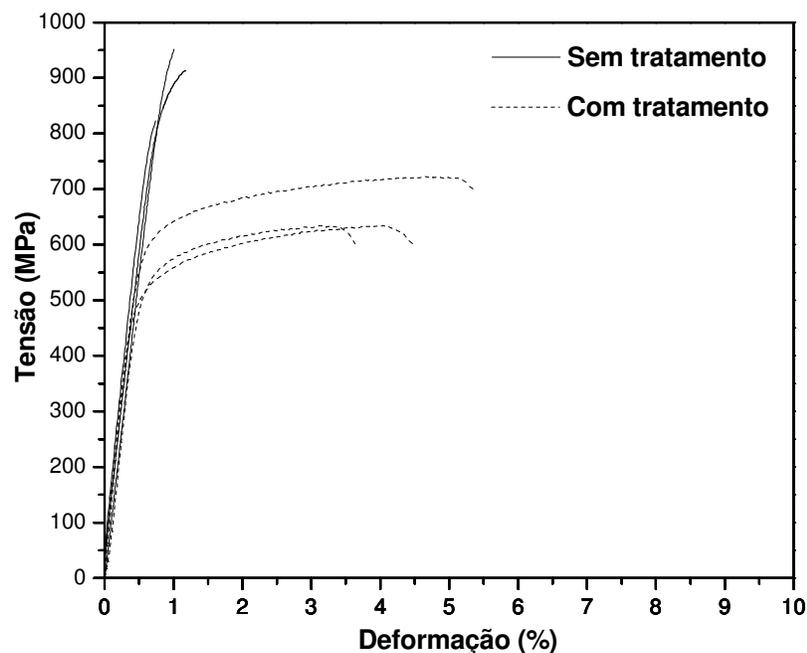


Figura 4.17. Curva tensão x deformação obtida via ensaio de tração de amostras sem e com tratamento térmico, Ti-7,1Cu.

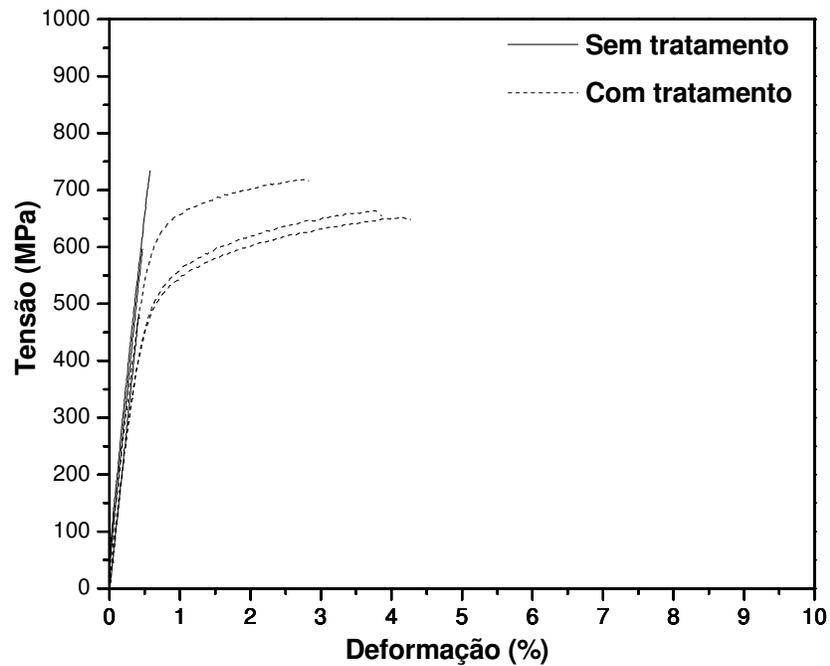


Figura 4.18. Curva tensão x deformação obtida via ensaio de tração de amostras sem e com tratamento térmico, Ti-15Cu.

Os ensaios de dureza confirmaram os resultados obtidos dos ensaios de tração. Entretanto, em alguns casos, foram observados comportamentos não esperados ou de difícil explicação. A figura 4.19 apresenta a evolução da dureza Vickers com o teor de cobre. Nessa ilustração é possível identificar dois comportamentos distintos. Enquanto as amostras sem tratamento térmico exibem aumento de dureza com o aumento do teor de cobre, aquelas com tratamento térmico mostram leve tendência de decréscimo.

No caso sem tratamento, uma possibilidade seria a formação de estrutura martensítica em volume maior ou ainda, com diferentes características. Em ligas de titânio, é fato conhecido que o aumento do teor de elementos β estabilizadores resulta na transformação da martensita hexagonal α' , e em martensita ortorrômbica, α'' .

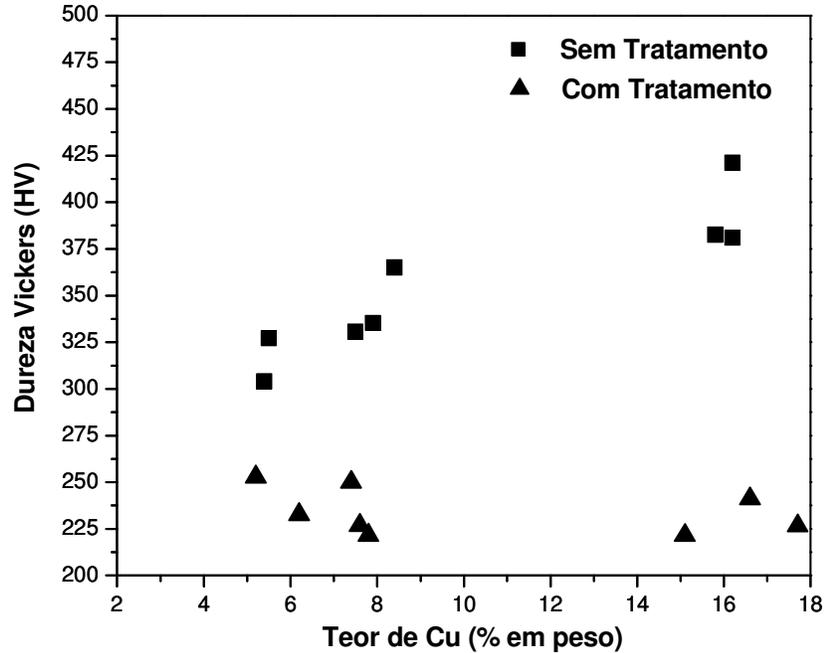


Figura 4.19. Dureza Vickers versus teor de cobre em amostras sem e com tratamento térmico.

O aumento do teor de cobre pode ter levado a tal transição. Entretanto, a análise minuciosa das medidas via difração de raios-X não revelou tal fenômeno. Porém, vale lembrar que essa análise apenas evidenciaria tal transição se o volume da fase ortorrômbica fosse significativo. Por outro lado, no caso das amostras que sofreram o aquecimento até altas temperaturas e resfriadas em forno, observou-se que a dureza permaneceu quase constante, com tendência à redução com o aumento do teor de cobre.

Esse tipo de resfriamento permite obter microestruturas próximas ao equilíbrio, formando apenas as fases α e Ti_2Cu . Com o aumento do teor de cobre, em equilíbrio, apenas os respectivos volume das fases α e Ti_2Cu modificam-se. Assim, é possível concluir que a dureza do composto intermetálico não é superior à da fase α .

O emprego de tratamentos térmicos com o objetivo de promover a precipitação de uma determinada fase é bastante usual. Nesse caso, a fase a ser precipitada pode levar ao aprimoramento do comportamento mecânico do material. Um exemplo desse tipo de procedimento é o relatado por Yang et al. [Yang, 2005], onde através de tratamento térmico

precipita-se a fase α em uma matriz de β , conduzindo a valores mais elevados de dureza Vickers. Além desse relato, outros trabalhos têm o mesmo procedimento [Qazi, 2004] [Qazi, 2005]. Nesse caso, as fases precipitadas são a α e ω em matriz β . A quantidade e distribuição da segunda fase são fundamentais nesse processo. À medida que os precipitados da segunda fase atingem dimensões elevadas, a dureza tende a diminuir.

Os resultados obtidos através da análise microestrutural e da difração de raios-X sugerem que a alta taxa de resfriamento propicia a retenção do cobre na fase α' , impedindo a migração para a formação do intermetálico Ti_2Cu . Com o tratamento térmico, a fase α' pode ser substituída pelas fases α e Ti_2Cu . Quando se obtém o intermetálico finamente disperso na fase α , a dureza tende a ser elevada.

No presente caso, ao contrário de se obter a formação do composto intermetálico Ti_2Cu finamente disperso na matriz α , possivelmente, o aumento do teor de cobre leva à formação de grãos de tamanho elevado desse composto, o que poderia explicar a queda na dureza.

O comportamento das amostras sem e com tratamento térmico em relação ao limite de resistência versus o teor de cobre presente é mostrado na figura 4.20. No caso das amostras não tratadas, tal ilustração mostra uma tendência de queda no limite de resistência. Esse resultado é discordante dos resultados obtidos com a dureza e exibidos na figura 4.19. Possivelmente, um dos fatores que pode ter levado a tal comportamento é a elevada presença de microporosidades nessas amostras.

Tais micro-vazios são decorrências do processo de solidificação e se concentram junto a regiões interdendríticas, como as mostradas na figura 4.21. Por outro lado, as amostras tratadas termicamente exibem valores de limite de resistência essencialmente constantes com o aumento do teor de cobre.

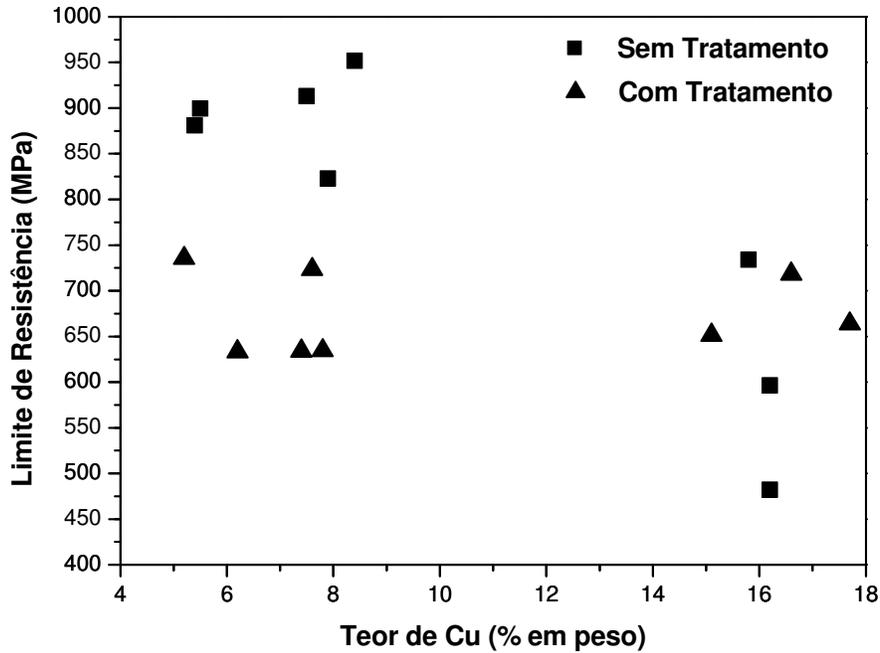


Figura 4.20. Limite da resistência à ruptura versus teor de cobre em amostras sem e com tratamento térmico.

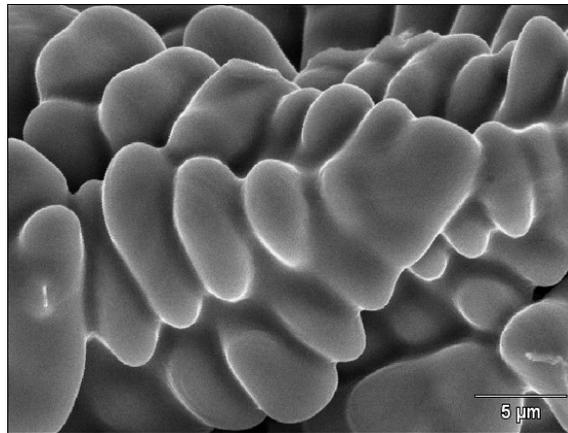


Figura 4.21. Microestrutura dendrítica típica das amostras Ti-Cu mostrando micro-vazio entre os ramos dendríticos.

A literatura exhibe alguns resultados relativos a propriedades mecânicas de amostras da liga Ti-Cu. Kicuchi e co-autores [Kicuchi, 2003] estudaram a liga titânio com 5% em peso de Cu. Os resultados dessa investigação indicam um limite de resistência entre 650 e 700 MPa para amostras vazadas em moldes cerâmicos de magnésia. Nesse caso, o resfriamento até a

temperatura ambiente ocorreu de forma relativamente lenta, formado as fases α e um valor limitado em volume de Ti_2Cu . Tal resultado está em pleno acordo com as informações obtidas no presente trabalho. O limite de resistência à tração e a dureza são características mecânicas de um material intimamente ligadas e associadas ao fenômeno de deformação plástica do material. A partir dessa informação, seria de se esperar que para um dado material tais características tivessem evolução similar, ou seja, quando se tem o aumento da resistência mecânica seria previsível que a dureza também aumentasse.

A figura 4.22 exhibe a relação do limite de resistência com a dureza Vickers para amostras sem e com tratamento térmico. O que se nota é que as amostras sem tratamento térmico, ou seja, com microestrutura predominantemente martensítica, apresentam queda na resistência mecânica com o aumento da dureza. Tal fato não pode ser facilmente explicado, já que o contrário seria o esperado. Possivelmente, o que ocorreu se deve à presença acentuada de micro-porosidades nas amostras contendo teores mais elevados de cobre.

Durante os ensaios de tração, esses micro-defeitos poderiam nuclear trincas, levando à falha do corpo de prova. No caso das medidas de dureza, a carga utilizada é considerada pequena, típica de micro-dureza, o que resulta em impressões também pequenas e eventualmente, livres de porosidades.

Com relação às amostras submetidas a tratamento térmico, a variação de dureza ficou restrita a uma faixa bastante estreita de valores. Quando tais valores são relacionados ao limite de resistência, nenhuma relação evidente pode ser obtida. Os valores de dureza alcançados em cada um dos dois grupos, sem e com tratamento térmico, foi diferente.

Enquanto as amostras tratadas termicamente apresentaram pequena variação de dureza, entre 220 HV e 255 HV, com valor praticamente constante de resistência mecânica, os valores de dureza das amostras não tratadas variaram entre 300 HV e 430 HV, para valores de resistência mecânica entre 500 e 900 MPa.

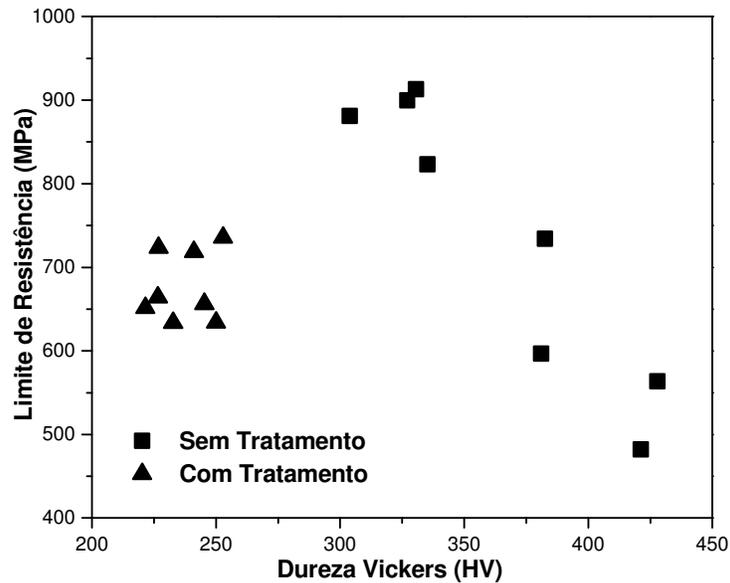


Figura 4.22. Limite de resistência à ruptura versus dureza Vickers em amostras sem e com tratamento térmico.

O módulo de elasticidade dos corpos de prova, como já citado, foi medido de duas formas: a partir dos ensaios de tração e também, utilizando-se de técnicas de emissão acústica. Esta última técnica é considerada pela literatura bastante precisa na determinação de constantes elásticas de um material. Em um ensaio de tração, a determinação do valor do módulo de elasticidade comumente está sujeita a imprecisões inerentes da técnica. Dessa forma, é interessante confrontar tais resultados com aqueles obtidos da técnica de emissão acústica.

A figura 4.23 apresenta valores de módulo de elasticidade versus teor de cobre para amostras sem e com tratamento térmico, obtidos através de ensaios de tração e acústicos, utilizando emissão de ultra-som. Com relação ao ensaio de tração, observa-se que as amostras não tratadas apresentam valores do módulo de elasticidade essencialmente constantes com o teor de cobre. Esse fato pode estar associado à constituição da microestrutura, que é formada praticamente pela martensita. Por outro lado, a estrutura obtida sob resfriamento lento, constituída pelo composto intermetálico e pela fase α , mostra claro decréscimo no valor do módulo, o que possivelmente está relacionado a um menor valor de módulo de elasticidade do composto intermetálico Ti_2Cu .

Em relação ao ensaio acústico, os valores obtidos em ambas as condições indicam que a variação do módulo de elasticidade com o teor de cobre presente nas amostras não foi significativo. Tanto para as amostras formadas por martensita como para as formadas pelas fases de equilíbrio, o valor do módulo de elasticidade permaneceu constante e muito próximo do titânio puro. Sabe-se que o módulo de elasticidade está associado às distâncias interatômicas e à natureza dos átomos em ligação. Tanto no caso da fase α como da fase martensítica, tais aspectos conduziriam a valores semelhantes de módulo de elasticidade. Por outro lado, o composto Ti_2Cu , quando em volume elevado, deveria conduzir a variações mais significativas, o que não ocorreu.

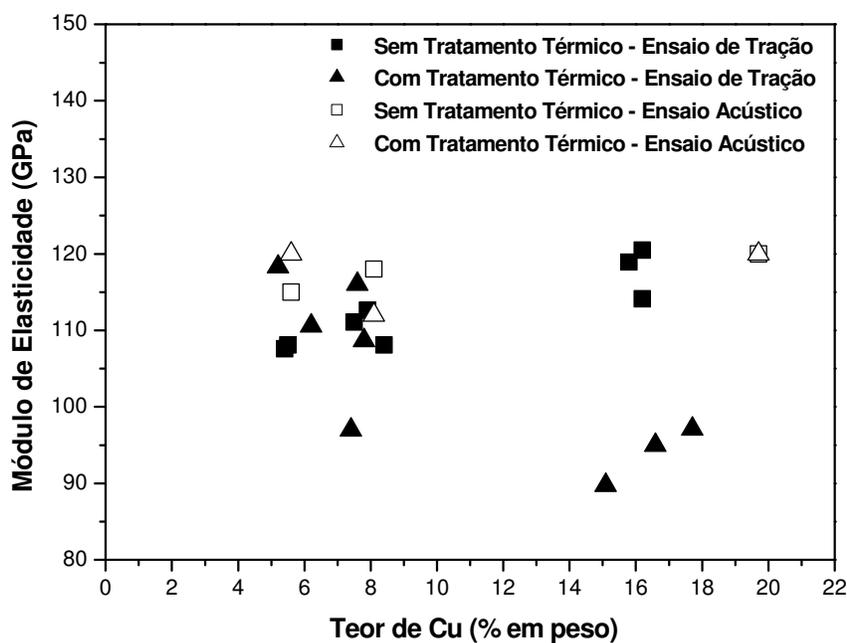


Figura 4.23. Módulo de elasticidade obtido através de ensaio de tração versus teor de cobre em amostras sem e com tratamento térmico.

Em um ensaio de dureza, a aplicação de uma carga contra a superfície do material resulta na impressão, definida como indentação. Nesse caso, a deformação causada é de natureza elástica, portanto reversível, e plástica, irreversível. Com a retirada do indentedor, a impressão se modifica e diminui suas dimensões devido à deformação elástica. Para materiais de baixo módulo de elasticidade, a deformação elástica é maior e força restauradora menor. A figura 4.24 mostra a relação da dureza Vickers e módulo de elasticidade para as amostras sem e com tratamento

térmico. Os valores apresentados referem-se a ensaios de tração, pois o conjunto de resultados obtidos dos ensaios acústicos não era, em volume, suficiente para permitir esse tipo de análise.

O que se observa nessa ilustração é que o aumento do módulo de elasticidade, em ambos os casos, resulta no aumento da dureza. Enquanto as amostras não tratadas mostram um aumento claro da dureza com o aumento do módulo, as amostras tratadas revelam que o aumento do módulo conduziu a, apenas, um leve aumento da dureza.

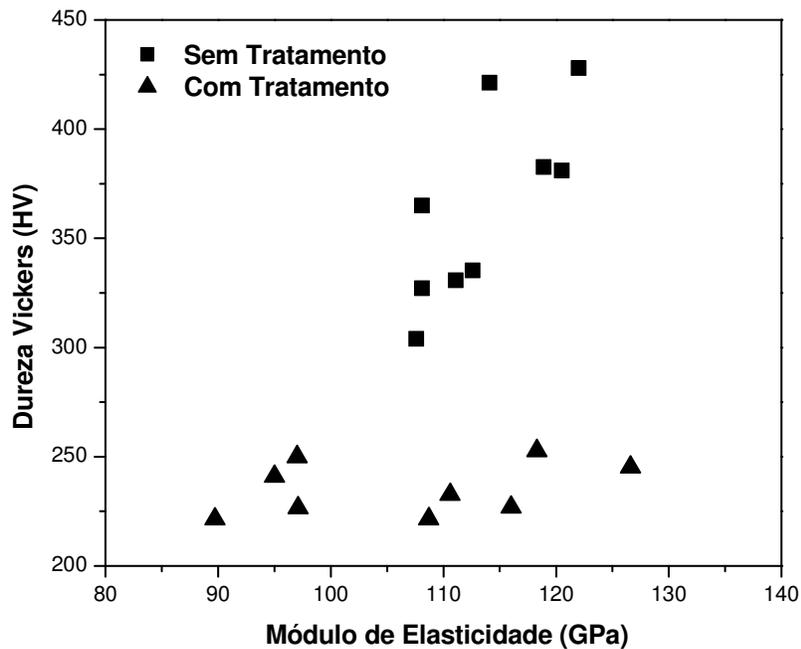


Figura 4.24. Relação entre dureza Vickers e módulo de elasticidade em amostras sem e com tratamento térmico, com diferentes conteúdos de cobre.

Em um ensaio de tração, a solicitação mecânica uniaxial do corpo de prova leva a sua separação em duas ou mais partes. Após tal ensaio, é possível obter um importante conjunto de informações analisando a superfície de separação, definida como superfície de fratura. O tipo de fratura de um material, dependendo de suas características pode ser classificado de duas formas: dúctil ou frágil. A fratura dúctil é aquela onde o processo envolve absorção da energia imposta ao corpo de prova através de sua deformação plástica. Por outro lado, na fratura frágil, pouca ou nenhuma deformação plástica é observada.

Em relação aos mecanismos de fratura, a análise dos mesmos envolve detalhes macroscópicos ou microscópicos. Os detalhes macroscópicos são investigados através de microscopia óptica ou mesmo a olho nu. Um exemplo é quando o corpo de prova frágil ao se romper, a região mais externa da superfície de fratura, conhecida como zonas de cisalhamento, apresenta ângulos de 45° em relação ao eixo de tração [Cetlin, 1996]. Nos casos onde a superfície de fratura é plana e normal ao eixo de tração, define-se sua natureza como sendo frágil. Por outro lado, a fratura dúctil tem como principal característica a formação de superfícies do tipo taça-cone. Em tal situação, uma das superfícies apresenta-se como côncava e a outra, como cone.

No presente trabalho, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura na análise dos micro-mecanismos de fratura. Na análise via fractografias, em fraturas dúcteis são observadas cavidades esféricas denominadas por “dimples”. Essas cavidades são geradas pela nucleação, crescimento e coalescimento de “microvazios” no processo de deformação plástica e representam o sinal mais evidente de uma fratura dúctil. Em contrapartida, os mecanismos de fratura por clivagem ou intergranular são observados quando a natureza do processo é frágil. No caso de clivagem, a propagação de trincas ocorre pela quebra maciça de ligações atômicas junto a planos cristalográficos bem definidos e nesse caso, define-se a fratura como transgranular. Na situação em que a propagação de trincas se dá ao longo de contornos de grão, a fratura é denominada de intergranular.

As fractografias apresentadas nas figuras 4.25 a 4.28 exibem detalhes da superfície de fratura das amostras contendo 7,1% de cobre. Conforme já apresentado anteriormente, tais amostras apresentaram os maiores valores de resistência mecânica e ductilidade e dessa maneira foram escolhidas para serem submetidas à análise de superfície de fratura.

A figura 4.25 apresenta o aspecto macroscópico lateral da fratura das amostras examinadas, respectivamente sem e com tratamento térmico. A figura 4.26 apresenta imagens de amostra da mesma composição e respectivas condições, mostrando suas superfícies de fratura. O detalhe mais saliente nessas superfícies é a ocorrência de porosidades, possivelmente decorrentes do processo de solidificação. No caso das amostras não tratadas, figura 4.26.a, tais porosidades estão concentradas predominantemente no centro da amostra, junto ao seu eixo principal. À medida

que o ponto observado se distancia do centro, a quantidade de poros diminui. Essa distribuição de porosidades está de acordo com a seqüência de solidificação do corpo de prova. O primeiro líquido a sofrer a solidificação refere-se à periferia da peça. À medida que a solidificação evolui, a parte interna sofre solidificação. Conseqüentemente, a última região a solidificar-se é a central. Dessa forma, a parte central apresentará maior volume de porosidades, pois nessa região, a contração do metal devido à solidificação causa poros que não são apropriadamente preenchidos por metal líquido.

No caso das amostras tratadas, ocorreu um fenômeno intrigante. Ao contrário de se ter micro-porosidades, foram observados poucos poros e de dimensões elevadas, como apresenta a figura 4.26.b. Possivelmente, o tratamento térmico realizado em altas temperaturas, bem como a transformação de fase do tipo eutetóide levou a coalescência das microporosidades, resultando em vazios de tamanho mais elevado. Esse processo de coalescência poderia ter sido causado pela refusão de ramos dendríticos com alto teor de cobre, como indica a figura 4.27, onde se tem tais ramos antes e depois do tratamento térmico. Na figura 4.27.b, a morfologia dos ramos dendríticos aparentemente sofreu processo de degeneração. Entretanto, essa hipótese de refusão é pouco provável, pois ela apenas ocorreria se a temperatura de tratamento fosse superior.

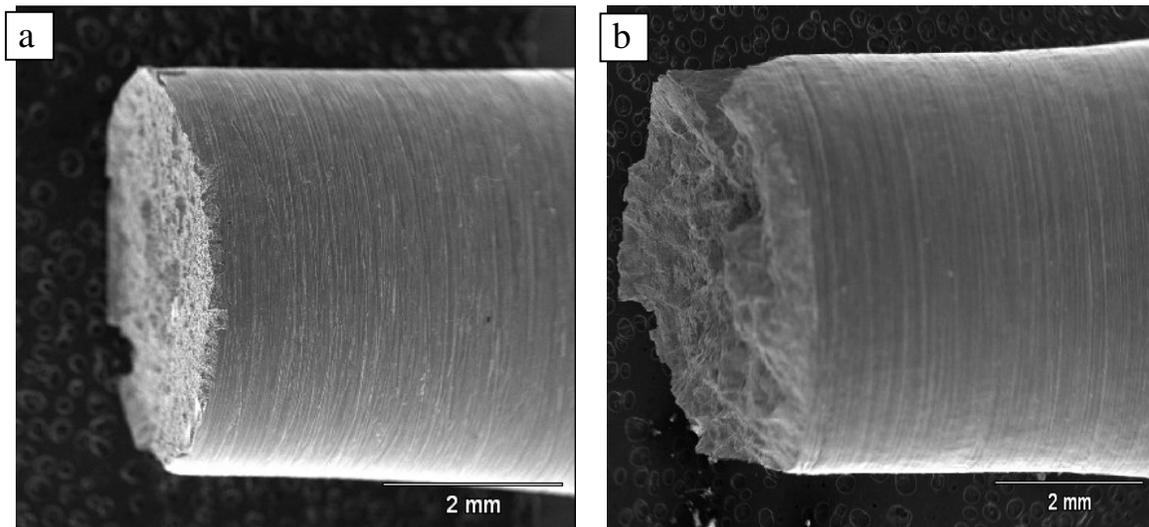


Figura 4.25. Superfícies de fratura obtida através de microscopia eletrônica de varredura de amostra da liga Ti-7,1Cu submetida a ensaio de tração: (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.

A presença acentuada de porosidades leva a concluir que a superfície irregular mostrada na figura 4.25.b é consequência de fratura gerada por trincas que foram nucleadas em diferentes pontos do corpo de prova, como consequência dessa formação de porosidades e sua posterior coalescência.

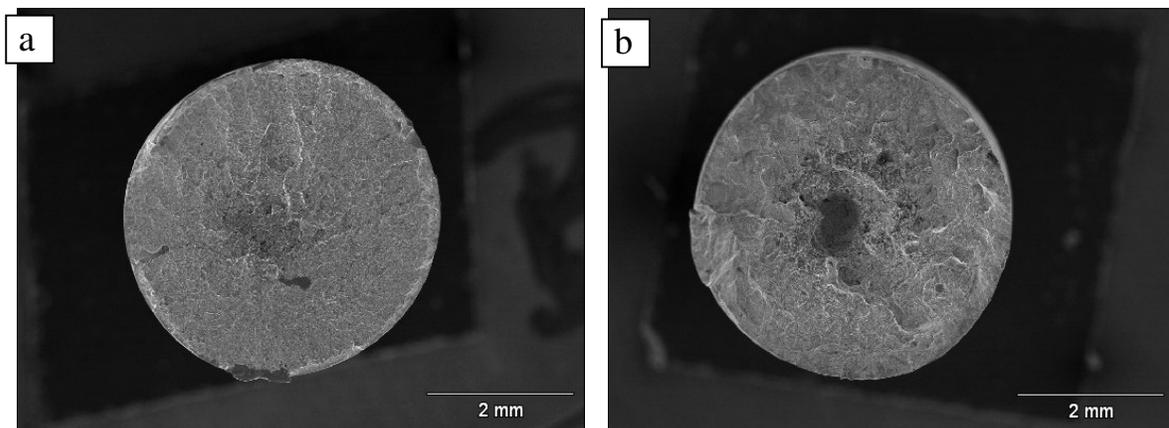


Figura 4.26. Superfícies de fratura obtida através de microscopia eletrônica de varredura de amostra da liga Ti-7,1Cu submetida a ensaio de tração: (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.

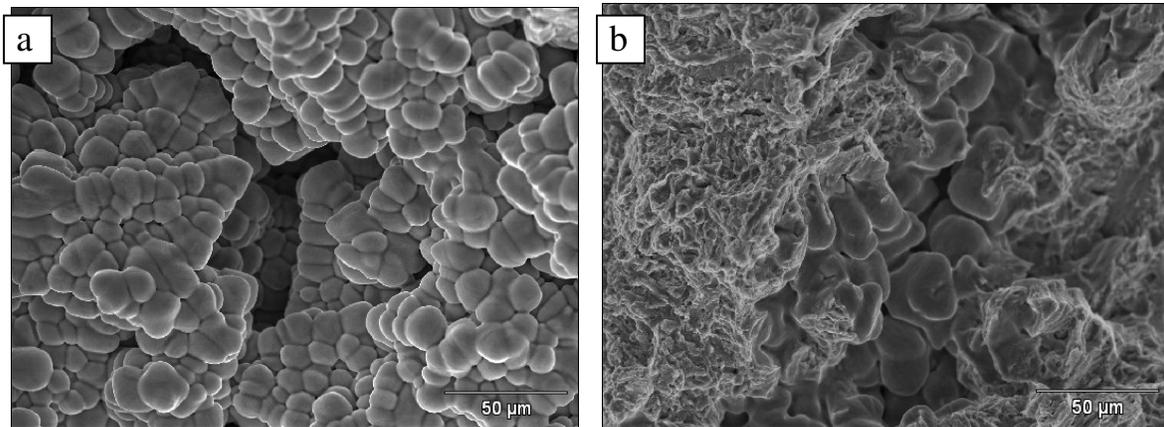


Figura 4.27. Superfícies de fratura (região central) obtida através de microscopia eletrônica de varredura de amostra da liga Ti-7,1Cu submetida a ensaio de tração: (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico, mostrando detalhes da microestrutura dendrítica.

A figura 4.28 mostra superfícies de fratura da região periférica com a presença de “dimples” formados durante a deformação plástica das amostras. “Dimples” constituem um micro-mecanismo de fratura muito comum em ligas de titânio. Nas figura 4.27.a são identificadas pequenas superfícies planas supostamente causadas pela fase frágil Ti_2Cu . Após o tratamento térmico, a superfície de fratura apresenta maior quantidade destas superfícies planas, o que está de acordo com análise microestrutural que mostra que após o tratamento a quantidade em volume da fase intermetálica Ti_2Cu aumenta.

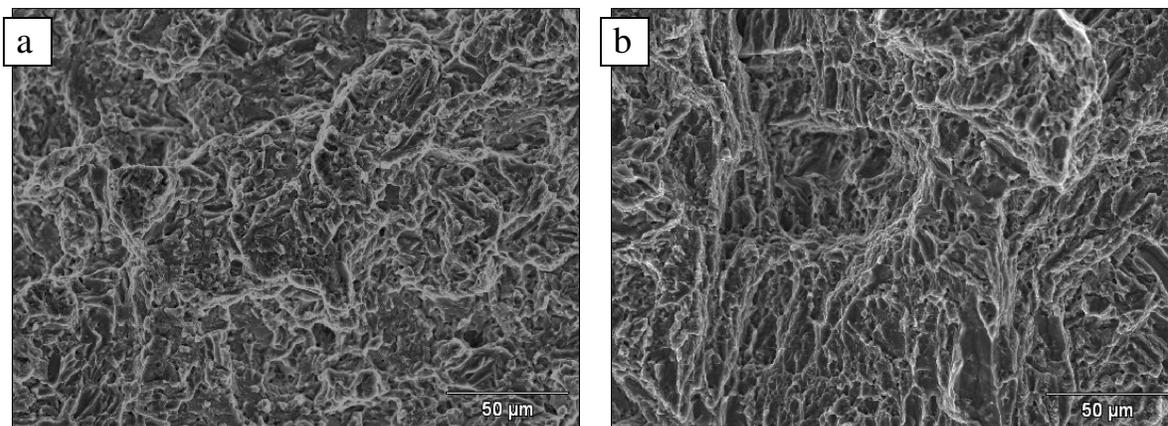


Figura 4.27. Superfícies de fratura (região periférica) obtida através de microscopia eletrônica de varredura de amostra da liga Ti-7,1Cu submetida a ensaio de tração: (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.

Por outro lado, não foram observados detalhes claros decorrentes de clivagem. Em estudo realizado por Kikuchi [Kikuchi, 2003] sobre ligas de Ti-Cu com 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0% em peso de cobre, foi possível observar que as superfícies de fratura dos corpos de prova de ensaio de tração apresentam “dimples” e grãos clivados. De maneira semelhante, Aoki [Aoki, 2004] também observou tal ocorrência em ligas Ti-6Al-4V-XCu contendo 4 e 10% em peso de cobre.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Cu obtidas por fundição em moldes de cobre. Os resultados obtidos permitem concluir que:

a. A metodologia experimental utilizada na preparação das ligas Ti-Cu utilizando fusão através de arco voltaico revelaram ser bastante eficiente, permitindo obter amostras com homogeneidade química elevada e com composição próxima dos valores planejados;

b. O conjunto experimental empregado na conformação de amostras via fundição por centrifugação teve desempenho satisfatório, permitindo que amostras com duas geometrias diferentes fosse conformadas, sem que houvesse sinais de oxidação superficial. Apesar desse bom desempenho, as amostras obtidas caracterizaram-se por nível elevado de porosidades, principalmente nas regiões mais internas das peças obtidas;

c. Resultados obtidos através de análise térmica diferencial indicam que a temperatura de transformação eutetóide nessas ligas é próxima a 796°C;

d. Resultados da análise microestrutural associada à técnica de difração de raios-X indicam que a fase β não pode ser estabilizada em baixas temperaturas sob resfriamento rápido. Para a liga Ti-5Cu, tal resfriamento rápido resultou em microestrutura essencialmente martensítica. À

medida que o teor de cobre foi elevado e também sob resfriamento rápido, observou-se a tendência da martensita estar combinada com quantidades crescentes do composto Ti_2Cu . Não foram encontrados indícios que permitam afirmar que ocorreu transição de estrutura martensítica α' para α'' .

e. A aplicação de tratamentos térmicos do tipo $900^\circ C/2h$ seguido de resfriamento lento às amostras conformadas em moldes de cobre modificou totalmente as respectivas microestruturas. Para a liga $Ti-5Cu$, obteve-se microestrutura constituída pela fase α primária combinada com a estrutura eutetóide formada pela fase α e pelo composto Ti_2Cu . O aumento do teor de cobre resultou no aumento da fração volumétrica da estrutura eutetóide e conseqüentemente, da quantidade do composto Ti_2Cu ;

f. Os ensaios mecânicos de tração indicam que as amostras sem tratamento térmico exibem nível de fragilidade bastante alto, combinado com limite de resistência também elevado. À medida que tais amostras foram tratadas termicamente, o nível de ductilidade aumentou, enquanto a resistência mecânica diminuiu. A liga com teor de 7,1% em peso de cobre exibiu a melhor combinação de resistência mecânica e ductilidade, atingindo limite de resistência entre 600 e 700 MPa e alongamento próximo a 4%;

g. Em relação à dureza Vickers, observou-se em amostras sem tratamento, ela aumenta com o aumento do teor de cobre. Por outro lado, em amostras tratadas, a dureza permanece quase que constante com o aumento da quantidade de cobre. Isso leva a concluir que a dureza do composto intermetálico Ti_2Cu não é mais elevada que a da fase α . Por outro lado, constata-se que a dureza da martensita depende do seu teor de cobre;

h. Em relação ao módulo de elasticidade, observou-se que para as ligas não tratadas, ele independe do teor de cobre. Por outro lado, para as ligas tratadas, observou-se o decréscimo desse parâmetro com o aumento do teor de cobre. Isso leva a concluir que o composto Ti_2Cu exibe menor módulo de elasticidade que a fase α . Foi também possível observar que existe uma correlação entre dureza e módulo de elasticidade. O aumento do módulo leva ao aumento das medidas dureza do material;

i. Finalmente, através das fractografias, observou-se que a fratura dos corpos de prova têm caráter dúctil e é intensamente afetada pela presença de porosidade.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

O desenvolvimento do presente estudo permite sugerir a execução de diversos trabalhos de pesquisas associados às ligas Ti-Cu e dentre eles vale citar:

- a. Avaliação do processo de fundição dessas ligas em moldes cerâmicos, envolvendo a produção de peças complexas;
- b. Avaliação da possibilidade de diminuição do volume de micro-porosidades no fundido através do projeto consistente de moldes cerâmicos;
- c. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos na modificação de micro-porosidades e formulação modelos que permitam prever o coalescimento das mesmas;
- d. Avaliação detalhada da relação ente módulo de elasticidade e dureza Vickers;
- e. Avaliação das propriedades de fadiga dessas ligas.

Referências Bibliográficas

American Society for Testing and Materials – ASTM. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM-E3-01. West Conshohocken, PA. v. 03.pp, 2001.

American Society for Testing and Materials – ASTM. Standard Test Methods for Tenting of Metallic Materials. ASTM-E8-97. pp8, 1997.

American Society for Testing and Materials – ASTM. Standard test methods for Vickers Hardness of metallic materials. ASTM-E3-92, Philadelphia.pp 9. 1992

Ahmed, T., Rack, H.J. Phases transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.206-211, 1998.

Aoki, T., Okafor, I. C. I., Watanabe, I., Hattori, M., Oda, Y., Okabi, T., Mechanical Properties of Ti-6Al-4V-xCu Alloy. *Journal of Oral Rehabilitation*. v. 31, pp.1109-1114, 2004.

Destefani, J. D. Introduction to Titanium and Titanium Alloys. ASM International, Metals Handbook., Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 3 ed. v. 2pp. 586-591. 1990

Baltes, H., Brand, O., Fedder, G. K., Hierld, C., Korvink, J., Tabata, O., *Advanced Micro and Nanosystems*. Reading: Wiley-VCH, 2005, Cap. 13, Microengineering of Metals and Ceramics,

pp. 358-367.

Callister, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. São Paulo: Editora LTC, 2002, 589p.

Cheng, W. W., Chern Lin, J. H., Ju, C. P., Bismuth effect on castability and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy cast in copper mold. *Materials Letters*. v. 57, pp. 2591-2596, 2003.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3.ed. Reading: McGrawHill, 1986, Cap. 9, The hardness test, pp 328-329, 1961.

Dobromyslov, A.V., Elkin, V.A. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. *Scripta Materialia*, v.44, pp.905-910, 2001.

Flower, H.M., Microstructural Development in Relation to Hot Working of Titanium Alloys. *Materials Science and Technology*, v. 6, pp.1082-1092, 1990.

Froes, F.H., Bomberger, H.B. The beta titanium alloys. *Journal of Metals*, v.37, pp.28-37, 1985.

Holden, F. C., Watts. A. A., Ogden. H. R., Jaffee. R. I. Heat Treatment and Mechanical Properties of Ti-Cu alloys. .pp.117-125, 1995.

Ho, W.F., Ju, C.P., Chern Lin, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, v.20, pp.2115-2122, 1999.

Hon, Y-H., Wang, J-Y. and Pan, Y-N., Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys, *Materials Transactions*. v. 44, No. 11, pp. 2384-2390, 2003.

Janaki Ram, G. D., et. Al. Improvement in stress rupture properties of inconel 718 gas tungsten arc welds using currente pulsing. *Journal of Materials Science*. V. 40, pp. 1497-1500, 2005.

Jovanovic, M. T., Tadic, S., Zec., S., Miskovic, Z., Bobic, I., The effect of annealing temperatures and cooling rates on microstructure and mechanical properties of investment cast Ti-6Al-4V alloy. *Materials and Design*. v. 27, pp. 192-199, 2006.

Kikuchi, M., Takada, Y., Kiyosue, S., Yoda, M., Woldu, M., Cai, Z., Okumo, O., Okabe, T., Mechanical Properties and Microstructure of Cast Ti-Cu Alloys. *Dental Materials*. v. 19, pp. 174-181, 2003.

Kikuchi, M., Takahashi, M., Okun ,O., Elastic Moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu Alloys. *Dental Materials*. v. 22, pp.641-646, 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 pp.244-249, 1998.

Lee, C.M., Ju, C.P., Chern Lin, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*. v.29, pp. 314-322, 2002.

Leyens, C., Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, 2003, 513p.

Long, M., Rack, H.J. Titanium alloys in total replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, v.19, pp.1621-1639, 1998.

Lütjering, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.32-45, 1998.

Lütjering, G. and Willians, J.C., “Titanium”, Springer, Berlin, Germany, 2003.

Cetlin, P. R., Silva, P. S. P. Análise de Fratura. Associação Brasileira de Metais. Édile, Brasil,

1969

McDougall, J. L., Stevenson, M. E., Failure of a vehicle braking system air reservoir. *Microsc. Microanal.* v. 10, pp. 778-779, 2004.

Moffat, D.L., Larbalestier, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686, 1988.

Murray, J.,L. Binary Alloys Phase Diagramas, 2ed. v.2, ASM Internetal, Material park,OH, USA, pp.1494. 1990.

Nerlich, A. G., Zink. A. Szeimies. U., Hagedorn G. H. Ancient Egyptian of the big toe. *The Lancet.* v. 365, pp 2176-2179, 2000.

Niinomi, M., Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.243, pp 231-236, 1998.

Niinomi, M., et. Al., Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications. *Materials Science and Engeneering C.* v. 25, pp. 417-425, 2005.

Ohmori, Y., Ogo, T., Nakai, K., Kobayashi, S. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. *Materials Science & Engineering A*, v.312, pp.182-188, 2001.

Prasad, Y. V. R. K., Seshacharyulu, T. Processing maps for hot working of titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.82-88, 1998.

Qazi, J. I., Senkov, O. N., Rahim, J., Froes, F. H. Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.359, pp. 137-149, 2003.

Ratner, B. D., Hoffman, A.S., Schoen, F. J. and Lemons, J. E. Introduction to Materials in Medicine. Biomaterials Science:, 2.ed. Elsevier Academic Press, London, 2004.,pp 851.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy*, 3.ed. Reading: McGrawHill, 1986, Cap. 9, The hardness test, pp 328-329.

Watanabe, K., Miyakawa, O., Takada, Y., Okuno, O., Okabe, T., Casting Behavior of Titanium Alloys in a Centrifugal Casting Machine. *Biomaterials*. v. 24, pp.1737-1743, 2003.

Wu, M., Schädlich-Stubenrauch, J., Augthun, M., Sahm, P. R., Spiekermann, H., Computer aided prediction and control of shrinkage porosity in titanium dental castings. *Dental Materials*. v. 14, pp. 321-328, 1998.

Yang, G., Zhang, T., Phase transformation and mechanical properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 392, pp. 291-294, 2005.

Zhao, Y.Q., Wu, W.L., Chang, H. Research on Microstructure and Mechanical Properties of a new $\alpha+Ti_2Cu$ Alloy after Semi-solid Deformation. *Materials Science and Engineering A*. v.416, pp.181-186, 2006.