



Alessandra Cremasco

Deformação Plástica a frio, Transformações de Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas Ti-Nb-Sn para Uso Biomédico

(96/2012)

CAMPINAS
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Alessandra Cremasco

Deformação Plástica a frio, Transformação de Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas Ti-Nb-Sn para Uso Biomédico

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica na área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO(A) ALUNO(A)

.....*Alessandra Cremasco*.....

....., E ORIENTADA PELO(A)
PROF(A). DR(A).....*Rubens Caram Junior*.....

.....

.....*Alessandra Cremasco*.....
ASSINATURA DO(A) ORIENTADOR(A)

CAMPINAS,
2012

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

C862d Cremasco, Alessandra
Deformação plástica a frio, transformações de fases e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Sn para uso biomédico / Alessandra Cremasco. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Rubens Caram Junior.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Microestrutura. 3. Metais - Propriedades mecânicas. 4. Metais - Tratamento térmico. 5. Materiais biomédicos. I. Caram Junior, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Cold deformation, phases transformations and mechanical strength of Ti-Nb-Sn alloys for biomedical uses

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Microstructure, Mechanical properties of metals, Heat treatment of metals, Biomedical materials

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutora em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Joao Batista Fogagnolo, Rezende Gomes dos Santos, Conrado Ramos Moreira Afonso, Marcelo Falcão de Oliveira

Data da defesa: 20-07-2012

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**

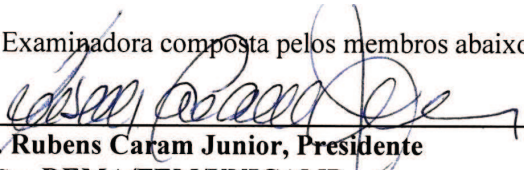
TESE DE DOUTORADO

**Deformação Plástica a frio, Transformações de
Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas
Ti-Nb-Sn para Uso Biomédico**

Autor: Alessandra Cremasco

Orientador: Rubens Caram Junior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente

Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



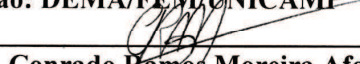
Prof. Dr. João Batista Fogagnolo

Instituição: DEF/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos

Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Instituição: DEMA/UFSCAR



Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Instituição: DEMA/USP

Campinas, 20 de Julho de 2012

Dedicatória:

Dedico este trabalho a minha filha Melissa, que veio iluminar a minha vida e aos meus pais, Jurandir Cremasco e Lucia Garcia Cremasco que sempre me apoiaram em minhas decisões e tornaram possíveis a maioria dos meus sonhos...

Agradecimentos

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

Ao plano espiritual

Ao Prof. Rubens Caram, meu orientador e grande incentivador, com reconhecimento, estima, amizade e gratidão carinhosa e singular.

A minha filha Melissa.

Aos meus pais Lucia e Jurandir, que amorosamente e sutilmente sempre me encorajaram a dar mais um passo.

Aos meus irmãos Paulo e Andreza, aos meus cunhados Elaine e Itamar e meus sobrinhos João Pedro, Ana Clara e Enzo.

Aos companheiros de grupo: Rodrigo Contieri, Nathalia Verissimo, Victor Opini, Paulo Eduardo, Styliani Spyrou, Camilo Salvador, Denis Andrade pela convivência, atenção, respeito e carinho. E aos ex integrantes e agregados: Alexandra Hayama, Wilton Batista, Conrado Ramos, Marcelo Zanotello, Ricardo Risso, Peterson Ferrandini, Sandra Andrea, Manolo Taquire, Juliana Lopes, Protasio Nery, Danielle Martins, Flavia Brogliato, Juliana Yummi, Cristiano Bronzoni, Renato Bortolozo, Renato Cardoso, Thierry Marcondes, Gabriel, Jimmy Unfriend, Edward Lopes, Adilson Rodrigues, Edwin Sallica, Carlos Trivenões e Alex Matos. Em especial ao Eder Lopes, Giorgia Aleixo e Flávia Cardoso (in memoriam), que mais do que simples colegas de grupo foram verdadeiros amigos tanto nas discussões científicas como na vida.

A minha amiga e companheira Grazielle Barauna que sempre ouviu minhas lamentações e apreensões, incentivando-me.

Aos meus amigos Rodolfo Valentim e Patrícia Severino.

Aos alunos de iniciação científica: Guilherme Durante e Mariana Gerardi pela ajuda experimental.

A Profa. Eliana Rezende Duek que permitiu a utilização do seu laboratório para os ensaios biológicos e aos seus alunos Andre Messias e Andrea Espósito que auxiliaram nesta etapa do trabalho.

Ao Adelino Coelho, pela amizade e suporte técnico.

Aos técnicos e funcionários do DEMA: José Luis Lisboa, Claudinete Leal, Rita Jacon, João Polis, Eduardo e Emilcio Cardoso pela paciência e auxílio.

Ao laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização do microscópio de força atômica.

A empresa Dental Morelli pelo serviço de polimento por tamboreamento das amostras para ensaios biológicos.

A Soldainox pela execução da deformação plástica a frio dos lingotes.

A CBMM pela doação do nióbio utilizada na produção das ligas.

A todos os professores da FEM, em especial aos do DEMA pelo conhecimento transmitido e pelo convívio.

A CAPES, FAPESP e CNPq, pelo suporte financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

*“Obstáculo é aquilo que você enxerga
quando tira os olhos do seu objetivo
Henry Ford”*

Resumo

Ligas de titânio com altos teores de elementos β estabilizadores, solubilizadas em altas temperaturas e resfriadas rapidamente exibem limitada resistência mecânica e boa ductilidade, o que é resultado da formação de martensita ortorrômbica ou da manutenção da fase β metaestável. Tal resistência pode ser significativamente aumentada por meio da aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento, que promovem a precipitação de novas fases, combinados com encruamento produzido por deformação plástica a frio. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de ligas do sistema Ti-Nb-Sn com propriedades mecânicas otimizadas visando sua utilização como biomaterial. Inicialmente, ligas de titânio com diferentes elementos de liga foram submetidas a ensaios de citocompatibilidade *in vitro*. Os resultados obtidos sugerem que ligas Ti-Nb-Sn são biocompatíveis. Na sequência, amostras de ligas Ti-Nb-Sn preparadas em forno de fusão a arco foram tratadas termicamente objetivando homogeneização química e microestrutural, solubilizadas em alta temperatura, resfriadas rapidamente e deformadas plasticamente a frio. Tais amostras foram tratadas termicamente para promover a recuperação, a recristalização e o envelhecimento da microestrutura. Os resultados obtidos indicam que a aplicação de deformação plástica e recozimento produz o refinamento da microestrutura. A aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento a 350 °C resultou na decomposição da fase martensita ortorrômbica e na formação das fases β , ω e α . Constatou-se que o comportamento mecânico das amostras envelhecidas reflete a combinação das fases e suas respectivas frações volumétricas. O refino microestrutural e a precipitação da fase α resultaram em expressivo aumento da dureza, módulo de elasticidade e resistência mecânica, bem como na queda da ductilidade. Finalmente, a aplicação de condições de processamento otimizadas resultou em amostras com elevada resistência mecânica e razoável ductilidade. A liga Ti-35Nb-4Sn apresentou reduzido módulo de elasticidade e alta resistência a tração, condição ideal para aplicação biomédica.

Palavras-chaves: ligas de titânio, biocompatibilidade, tratamentos térmicos, caracterização microestrutural, comportamento mecânico.

Abstract

Titanium alloys with high β stabilizing elements content, solution heat treated at high temperatures and rapidly cooled to room temperature, exhibit limited mechanical strength and good ductility as a result of orthorhombic martensite formation or maintenance of the β metastable phase. However, mechanical strength may be significantly improved by applying aging heat treatment, which leads to precipitation of new phases, combined with hardening provided by cold plastic deformation. The aim of this work is the development of alloys in the Ti-Nb-Sn system with optimized mechanical properties to be applied as biomaterial. Initially, titanium alloys with different alloying elements were tested in terms of cytocompatibility. The results suggest that Ti-Nb-Sn alloys are biocompatible. Following, Ti-Nb-Sn samples were prepared in arc furnace, heat treated aiming chemical and microstructural homogeneity, solution heat treated at high temperature, rapidly cooled to room temperature and cold plastically deformed. These samples were heat treated to promote recovery, recrystallization and aging of the microstructure. The results indicate that application of plastic deformation and annealing produces very refined microstructure. Application of aging heat treatments at 350 ° C resulted in decomposition of orthorhombic martensite phase and formation of β , ω and α phases. It was found that mechanical properties of aged samples reflect the combination of such phases and their volume fractions. Microstructural refinement and α phase precipitation resulted in significant increase in hardness, elastic modulus and mechanical strength, as well as a decrease in ductility. Finally, application of optimal processing conditions resulted in samples with high mechanical strength and reasonable ductility. The Ti-35Nb-4Sn alloy showed lower elastic modulus and superior tensile strength. These results consist in ideal conditions for biomedical applications.

Keywords: titanium alloys, biocompatibility, heat treatments, microstructural characterization, mechanical behavior.

Lista de Ilustrações

1.1	Exemplos dispositivos para implante (a) parafusos para fixação de fratura, (b) prótese de joelho, (c) prótese de quadril, (d) stents coronários, (e) válvula cardíaca e (f) implantes odontológicos.	3
2.1	Elementos que atuam como α ou β estabilizadores.	7
2.2	Influência do processamento termomecânico na variedade microestrutural de ligas $\alpha+\beta$.	9
2.3	Diagrama esquemático para ligas de titânio contendo elementos α e β estabilizadores.	10
2.4	Representação da transformação $\beta \rightarrow \omega$ pelo deslocamento dos planos $(111)_\beta$.	15
2.5	Micrografia de (TEM), campo escuro, mostrando nanoprecipitados da fase ω_{iso} com morfologia (a) elipsoidal na liga Ti-16Mo envelhecida a 450 °C por 48 horas e (b) cuboidal na liga Ti-8Fe envelhecida a 400°C por 4 horas.	16
2.6	Imagem de (TEM) das lamelas da fase α (a) nucleada no interior dos grãos e (b) nucleadas a partir dos contornos de grãos.	21
2.7	Nucleação da fase α a partir da interface ω/β : (a) micrografia de (TEM) da liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al envelhecida a 460 °C por 30 min mostrando a coexistência dos precipitados da fase ω com morfologia elipsoidal e a fase α e (b) ilustração esquemática da associação entre os precipitados das fases ω e α .	24
2.8	Bandas de deformação: (a) representação esquemática e (b) micrografia de Cu-30Zn submetido a 12% compressão.	27
2.9	Bandas de cisalhamento (a) representação esquemática e (b) Micrografia de Ti c.p. deformado.	27
2.10	Deformação por maclas em Ti c.p.	28
2.11	Diagrama esquemático dos processos envolvidos no recozimento (a) estado deformado (b) recuperação (c) recristalização parcial (d) recristalização	31

	completa (e) crescimento de grão e (f) crescimento anormal de grão.	
2.12	Curvas de encruamento das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb.	34
2.13	Efeito do tamanho de grão da fase β nas propriedades de tração de ligas β metaestáveis envelhecidas a 500 °C por 8 horas.	35
2.14	Resistência à tração e módulo de elasticidade da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr em função da % de trabalho a frio.	35
2.15	Conceito de ajuste automático do módulo de elasticidade pela transformação da fase ω induzida por deformação.	36
2.16	Relação entre resistência à polarização e biocompatibilidade de metais puros, liga Co-Cr e aço inoxidável 316L e 304L.	40
3.1	Diagrama esquemático do forno a arco.	43
3.2	Diagrama esquemático após deformação plástica a frio (a) secção longitudinal e (b) secção transversal.	47
3.3	Diagrama esquemático do processamento das amostras (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento em água; TF: trabalho a frio).	48
3.4	Diagrama esquemático da rota I de processamento das amostras submetidas ao envelhecimento (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento em água; TF: trabalho a frio).	50
3.5	Diagrama esquemático da rota II de processamento das amostras submetidas ao envelhecimento (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento em água; TF: trabalho a frio).	50
3.6	Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios-X.	51
3.7	Analizador de oxigênio e nitrogênio.	52
3.8	Microscópio eletrônico de varredura.	54
3.9	Difratômetro de raios-X Panalitical X-Pert Pro com câmara de aquecimento Anton Paar.	55
3.10	Equipamento de análise térmica operado com sensor DSC e cadinhos Pt-Rh.	56
3.11	Equipamento empregado nas medições das constantes elásticas através de emissão e recepção de ultrassom.	58
3.12	Corpo de prova de tração.	59

3.13	Maquina de ensaio EMIC utilizado no ensaio de tração.	60
3.14	Fluxograma simplificado do processamento das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn.	60
4.1	Ensaio de citotoxicidade celular no teste MTT conduzidos com célula Vero após 24 horas de cultura de célula.	62
4.2	Resultados de ensaios de adesão celular no teste MTT conduzidos com célula Vero após 24 horas de cultura de célula para as amostras descritas na tabela 4.1.	63
4.3	Micrografia de (MEV) de células fibroblástica aderente no substrato após 24 horas de cultivo celular (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-7,5Ta e (c) Ti-35Nb-4Sn.	64
4.4	Micrografia de (MEV) de células fibroblástica aderente no substrato após 24 horas de cultivo celular (a) Ti-25Nb-8Sn, (b) Ti-25Nb-15Zr e (c) Ti-6Mo.	64
4.5	Micrografia de (MEV) de células fibroblástica aderente no substrato após 24 horas de cultivo celular (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-c.p. e (c) Ti-7,1Cu.	65
4.6	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn no estado bruto de solidificação.	68
4.7	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn homogeneizada a 1.000°C por 12 horas seguido de resfriamento ao forno.	70
4.8	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn solubilizada a 1.000°C por 10 min seguido de resfriamento em água gelada.	72
4.9	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn submetida a deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio), normal à direção de laminação.	74
4.10	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn submetida à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). A seta indica a direção de laminação.	75
4.11	Corpo de prova da liga Ti-25Nb-4Sn submetido ao processo de laminação a frio.	76
4.12	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-	78

	30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn no estado bruto de solidificação.	
4.13	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn homogeneizadas a 1.000 °C por 12 horas e resfriadas em forno.	79
4.14	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn solubilizadas a 1.000 °C por 10 min e resfriadas em água gelada.	81
4.15	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio).	82
4.16	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). A seta indica o sentido de laminação das amostras.	83
4.17	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn no estado bruto de solidificação.	87
4.18	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn homogeneizada a 1.000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.	88
4.19	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn solubilizada a 1.000 °C por 10 min e resfriamento em água gelada.	89
4.20	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn submetida à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio).	90
4.21	Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn submetida à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). A seta indica a direção de laminação.	91
4.22	Termogramas das ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio. Curvas de aquecimento para o 1° e	94

	2° ciclo.	
4.23	Micrografia de (MO) da liga Ti-25Nb deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	95
4.24	Micrografia de (MO) da liga Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	95
4.25	Curvas de DSC de amostras submetidas à deformação plástica a frio (à esquerda) e das amostras resfriadas em água a partir de 750 °C (à direita): (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	98
4.26	Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente a frio. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	99
4.27	Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn recozida a 750 °C. Taxa de aquecimento 10 °C/min	101
4.28	Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas deformada plasticamente a frio mostrando a dissolução de ω nas ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min	102
4.29	Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas recozidas a 750 °C mostrando a dissolução de ω nas ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	103
4.30	Termogramas das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio. Curvas de aquecimento para o 1° e 2° ciclo.	105
4.31	Micrografia de (MO) da liga Ti-30Nb deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	106
4.32	Micrografia de (MO) da liga Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	107

4.33	Micrografia de (MO) da liga Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C	107
4.34	Curvas de DSC de amostras submetidas à deformação plástica a frio (à esquerda) e de amostras resfriadas em água a partir de 750 °C (à direita) das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn.	109
4.35	Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente a frio. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	111
4.36	Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn recozidas a 750 °C. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	113
4.37	Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^{\circ} \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas mostrando a dissolução da fase ω das ligas (a) Ti-30Nb e (b) Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	114
4.38	Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^{\circ} \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas recozidas mostrando a dissolução de ω na liga (a) Ti-30Nb e a precipitação e dissolução da fase ω_{iso} na liga (b) Ti-30Nb-4Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	115
4.39	Termograma das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio. Curvas de aquecimento para o 1° e 2° ciclo.	116
4.40	Micrografia de (MO) da liga Ti-35Nb deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	117
4.41	Micrografia de (MO) da liga Ti-35Nb-2Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	118
4.42	Micrografia de (MO) da liga Ti-35Nb-4Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.	119

	°C.	
4.43	Curvas de DSC de amostras submetidas à deformação plástica a frio (à esquerda) e de amostras resfriadas em água a partir de 750 °C (à direita) (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn.	121
4.44	Padrões de difração em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente a frio. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	123
4.45	Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^{\circ} \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas deformada plasticamente a frio mostrando a precipitação de ω (a) Ti-35Nb e (b) Ti-35Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	124
4.46	Padrões de difração em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C. Taxa de aquecimento 10 °C/min.	126
4.47	Padrão de difração de raios-X da liga Ti-35Nb recozida a 750 °C e submetida ao aquecimento contínuo na temperatura de 155 °C. Detalhe da possível separação de fases.	127
4.48	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	132
4.49	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	133
4.50	Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 30 min, (b) 2 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	134
4.51	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	136
4.52	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn deformadas	137

	plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	
4.53	Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 2 horas e (c) 96 horas.	138
4.54	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	140
4.55	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	141
4.56	Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb recozida a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 30 min, (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	142
4.57	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	143
4.58	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	144
4.59	Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 10 min, (b) 1 hora, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	145
4.60	Perfis de dureza Vickers e de módulo de elasticidade das amostras deformadas plasticamente (rota I) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn.	149
4.61	Perfis de dureza Vickers e de módulo de elasticidade das amostras recozidas a 750 °C (rota II) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn.	151

4.62	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	153
4.63	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas	154
4.64	Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 30 min, (b) 12 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	155
4.65	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	157
4.66	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	158
4.67	Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente e envelhecida (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min e (b) 96 horas.	159
4.68	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	160
4.69	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	161
4.70	Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 48 horas, (c) e (d) 96 horas.	162
4.71	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	164
4.72	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb recozidas a 750 °C e	165

	envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	
4.73	Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb recozida a 750 °C e envelhecida (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 1 hora, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	166
4.74	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	168
4.75	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	169
4.76	Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-2Sn recozida a 750 °C e envelhecida (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 1 hora, (c) 4 horas, (d) 12 horas (MEV), (e) 48 horas e (f) 96 horas (MEV).	170
4.77	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	171
4.78	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	172
4.79	Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-4Sn recozida a 750 °C e envelhecida (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 1 hora, (b) 6 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	173
4.80	Perfis de dureza Vickers e do módulo de elasticidade das amostras deformadas plasticamente (rota I) em função do período de envelhecimento: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn.	175
4.81	Perfis de dureza e do módulo de elasticidade das amostras recozidas a 750 °C (rota II) em função do período de envelhecimento: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn.	178

4.82	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	181
4.83	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	182
4.84	Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 48 horas e (c) 96 horas.	183
4.85	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	185
4.86	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	186
4.87	Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 30 min, (b) 2 hora, (c) 24 horas e (d) 96 horas.	187
4.88	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	188
4.89	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	189
4.90	Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 1 hora, (b) 6 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	190
4.91	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	192

4.92	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	193
4.93	Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 1 hora, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	194
4.94	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	195
4.95	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	196
4.96	Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 4 horas e (d) 12 horas.	197
4.97	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.	198
4.98	Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.	199
4.99	Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 1 hora, (b) 6 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.	201
4.100	Perfis de dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente (rota I) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn.	205
4.101	Perfis de dureza e do módulo de elasticidade das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C (rota II) em função do período de envelhecimento	207

	das ligas: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn.	
4.102	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografias da superfície de fratura de regiões indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	215
4.103	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	215
4.104	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	216
4.105	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	216
4.106	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	217
4.107	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	217
4.108	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	218
4.109	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn deformada	218

	plasticamente com 46% de trabalho a frio (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	
4.110	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	221
4.111	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	221
4.112	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb recozida a 750 °C por 1 h: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	222
4.113	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	222
4.114	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	223
4.115	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> .	223
4.116	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura	224

predominantemente por *dimples*.

- 4.117 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*. 224

Lista de Tabelas

2.1	Composição das ligas de Ti c.p.	8
2.2	Concentração mínima necessária de elementos de liga para formação da martensita ortorrômbica α'' em ligas de titânio binárias com metais do grupo d, (% em átomo).	13
2.3	Influência da presença de elementos formadores de solução sólida nas propriedades mecânicas de ligas de titânio	18
3.1	Dados sobre os metais utilizados na preparação das ligas	42
3.2	Composições nominais das ligas produzidas na etapa I (% em massa).	42
3.3	Composições nominais das ligas produzidas na etapa II (% em massa).	47
4.1	Composição química nominal e medida e rugosidade das amostras analisadas.	61
4.2	Composição química das ligas.	67
4.3	Relação das fases identificadas nas etapas de processamento das ligas Ti-25Nb-xSn, Ti-30Nb-xSn e Ti-35Nb-xSn (x=0; 2; 4%).	92
4.4	Temperatura de recozimento, tamanho de grãos e tipo de microestrutura obtida após deformação plástica a frio e posterior recozimento das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn.	97
4.5	Temperatura de recozimento, tamanho de grãos e tipo de microestrutura obtidos após deformação plástica a frio e posterior recozimento das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb42Sn.	108
4.6	Temperatura de recozimento, tamanho de grãos e tipo de microestrutura obtidos após deformação plástica a frio e posterior recozimento das ligas Ti-35Nb, Ti-35Nb-2Sn e Ti-35Nb-4Sn.	120
4.7	Temperaturas das transformações de fases obtidas pelas técnicas de difração de raios-X em altas temperaturas e por calorimetria exploratória diferencial (indicada pelo símbolo *) das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn deformadas até 46% de trabalho a frio.	129

4.8	Temperaturas das transformações de fases obtidas pelas técnicas de difração de raios-X em altas temperaturas e por calorimetria exploratória diferencial (indicada pelo símbolo *) das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn recozidas a 750 °C por 1 hora.	130
4.9	Dureza Vickers de amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas.	150
4.10	Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade de amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas	150
4.11	Dureza Vickers de amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas.	152
4.12	Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade de amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas.	152
4.13	Dureza Vickers das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas.	176
4.14	Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas.	176
4.15	Dureza Vickers das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas.	179
4.16	Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min e 96 horas.	179
4.17	Dureza Vickers das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas.	206

4.18	Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas.	206
4.19	Dureza Vickers das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min e 96 horas.	208
4.20	Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas.	208
4.21	Dureza Vickers e Módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento e fases formadas em ligas Ti-Nb-Sn deformadas plasticamente a frio até 46% de redução e envelhecidas a 350 °C.	209
4.22	Dureza Vickers e Módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento e fases formadas das ligas Ti-Nb-Sn recozidas a 750 °C por 1 hora com resfriamento em água e envelhecidas a 350 °C.	210
4.23	Composição química das ligas destinadas a usinagem de corpos de prova para ensaios de tração de amostras deformadas plasticamente.	212
4.24	Composição química das ligas destinadas a usinagem de corpos de prova para ensaios de tração de amostras recozidas.	212
4.25	Propriedades mecânicas básicas obtidas para as ligas deformadas plasticamente com 46% de trabalho a frio.	213
4.26	Propriedades mecânicas básicas obtidas para as ligas recozidas a 750 °C por 1 hora.	219

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

Ti c.p. – Titânio comercialmente puro	
HC – Estrutura cristalina hexagonal compacta	
CCC – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
d – Distância interplanar	[nm]
M_I - Linha de início da transformação martensítica	
G – Módulo de elasticidade transversal	[GPa]
D – Média do comprimento das diagonais	[μm]
E - Módulo de elasticidade	[GPa]
Z – Número atômico	
F – Carga	[Kgf]
V_l – Velocidade do som de ondas longitudinais	
V_s - Velocidade do som de ondas transversais	
Δt – Intervalo de tempo entre pulso e eco	
d – Espessura da amostra	[mm]

.....

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	
ω_{ate} - Fase metaestável formada no resfriamento rápido	
ω_{iso} - Fase metaestável formada no envelhecimento a baixa temperatura ou resfriamento lento	
α' - Estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto	
α'' - Estrutura martensítica de arranjo ortorrômico	
θ - Ângulo de incidência dos raios-X	[graus]
λ - Comprimento de onda de difração de raios-X	[Å]
ρ - Densidade	[g/cm ³]
ν - Coeficiente de Poisson	

.....

Abreviações

DSC - Calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*)
ELI - Teor extra-baixo de elementos intersticiais (*extra low interstitials*)
MO - Microscopia óptica
TEM - Microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
HV - Dureza Vickers (*Hardness Vickers*)
cdp - Corpo de prova
TNZT - Sistema Ti-Nb-Zr-Ta
DRX - Difração de raios-X
PFZ - Zona livre de precipitação (*precipitation free zone*)
3DAP – 3D Atom probe
TNTZO – Sistema Ti-Nb-Ta-Zr-O
TMZF – Sistema Ti-Mo-Zr-Fe
TGF- β - Fator de crescimento transformante β
TF – Trabalho a frio
FRX – Fluorescência de raios-X
ICDD - *International Center for Diffraction Data*
SFB – Soro bovino fetal
RF – Resfriamento ao forno
TA – Têmpera em água
EDTA – Ácido etilenodiamino tetra- acético
5553 – Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr

.....

Siglas

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas
ASTM – American Standard Testing Materials
USP – Universidade de São Paulo
CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

.....

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	
1.1	Considerações Gerais	1
1.2	Objetivos	4
2	REVISÃO DA LITERATURA	
2.1	Titânio e Metalurgia física	6
2.2	Fases em ligas de titânio	11
2.3	Mecanismos de aumento de resistência mecânica	17
2.3.1	Endurecimento por solução sólida e efeito de elementos de liga na estabilidade de fases	17
2.3.2	Endurecimento por precipitação e por dispersão de segunda fase	19
2.3.3	Encruamento ou trabalho a frio	26
2.4.4	Recuperação e recristalização	29
2.4	Propriedades mecânicas de ligas de titânio	32
2.5	Ligas de titânio como biomaterial	38
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
3.1	Etapa I – Estudo da citocompatibilidade de ligas de titânio	41
3.1.1	Preparação das ligas	41
3.1.2	Cultura de células	44
3.1.3	Ensaio de MTT	44
3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	46
3.2	Etapa II - Obtenção, processamento, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn	46
3.2.1	Preparação das ligas	46
3.2.2	Determinação da temperatura de recristalização	48
3.2.3	Avaliação da estabilidade de fases	49
3.2.4	Estudo da cinética de envelhecimento	49
3.2.5	Técnicas de caracterização química e microestrutural	51
3.2.6	Técnicas de caracterização mecânica	57

4 RESULTADOS e DISCUSSÃO	
4.1 Citocompatibilidade de ligas de titânio	61
4.2 Processos de obtenção e caracterização de ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn	66
4.2.1 Sistema Ti-25Nb-xSn	67
4.2.2 Sistema Ti-30Nb-xSn	76
4.2.3 Sistema Ti-35Nb-xSn	84
4.3 Estudo da diminuição do tamanho de grão por recristalização e determinação da temperatura de envelhecimento	93
4.3.1 Sistema Ti-25Nb-xSn	93
4.3.2 Sistema Ti-30Nb-xSn	104
4.3.3 Sistema Ti-35Nb-xSn	115
4.4 Envelhecimentos de ligas Ti-Nb-Sn e a correlação entre microestrutura, módulo de elasticidade e dureza Vickers.	128
4.4.1 Sistema Ti-25Nb-xSn	131
4.4.1.1 Ligas Ti-25Nb-xSn deformadas plasticamente (rota I)	131
4.4.1.2 Ligas recozidas (rota II)	139
4.4.1.3 Correlação entre microestrutura e módulo de elasticidade e dureza	146
4.4.2 Sistema Ti-30Nb-xSn	148
4.4.2.1 Ligas Ti-30Nb-xSn deformadas plasticamente (rota I)	148
4.4.2.2 Ligas Ti-30Nb-xSn Recozidas (rota II)	163
4.4.2.3 Correlação entre microestrutura e módulo de elasticidade e dureza Vickers	174
4.4.3 Sistema Ti-35Nb-xSn	180
4.4.3.1 Ligas Ti-35Nb-xSn deformadas plasticamente (rota I)	180
4.4.3.2 Ligas Ti-35Nb-xSn recozidas (rota II)	191
4.4.3.3 Correlação entre microestrutura e módulo de elasticidade e dureza Vickers	201
4.5 Avaliação das propriedades de tração das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn	211
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	
5.1 Conclusões	225

5.2 Sugestões para próximos trabalhos	228
Referências	229

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A utilização de ligas de titânio como material estrutural, quando comparadas às ligas de alumínio ou aos aços inoxidáveis, tem aumentado significativamente nos últimos anos. Esse aumento se deve principalmente às características dessas ligas, que incluem elevada resistência mecânica, baixa densidade e excelente resistência à corrosão. Atualmente, essas ligas são empregadas em uma ampla gama de setores, tais como nas indústrias aeroespacial, química, petrolífera, automotiva, de equipamentos esportivos e particularmente na indústria de biomateriais.

Em relação aos biomateriais, trata-se de um setor em franco desenvolvimento. Estima-se que o mercado mundial associado aos biomateriais envolva aproximadamente 35 bilhões de dólares anuais, com taxa de crescimento próximo a 11% ao ano. No Brasil, o aumento na demanda de biomateriais, principalmente aqueles com aplicação em ortopedia, tem diversas razões, em especial o aumento da expectativa de vida, reflexo da melhoria da qualidade de vida e dos avanços da medicina. De acordo com os dados do IBGE, a população idosa no Brasil no período de 2000 a 2020 passará de 13,9 milhões para 28,3 milhões de habitantes, elevando-se em 2050 para 64 milhões de pessoas com idade superior a 60 anos. Vale ressaltar que essa parcela da população é a mais afetada por problemas relacionados às articulações ósseas, que em diversos casos acarretam na necessidade de cirurgias de implantes de dispositivos ortopédicos. Enfermidades relacionadas às articulações ósseas constituem grave problema ortopédico e nesse caso, a recuperação das funções de ossos e articulações é obtida pelo reparo de partes danificadas usando implantes de dispositivos ortopédicos. Assim, há atualmente necessidade de desenvolvimento e/ou otimização de materiais aplicados na confecção de dispositivos para implantes ortopédicos.

Nesse contexto, uma classe de biomaterial metálico muito utilizada na reconstrução e reparo de articulações ósseas refere-se às ligas de titânio. O uso do titânio em implantes ortopédicos teve início nos anos 50, quando esse metal tornou-se comercialmente disponível. No início, as aplicações envolviam o titânio comercialmente puro (Ti c.p.). Naquela época, os avanços da metalurgia impulsionados pela indústria aeroespacial resultaram no desenvolvimento da clássica liga Ti-6Al-4V. Em função da disponibilidade, alta resistência mecânica e ótima trabalhabilidade, essa liga tornou-se muito utilizada como biomaterial ortopédico. Atualmente, a liga Ti-6Al-4V compartilha o mercado de biomateriais metálicos para implantes com as ligas do sistema Co-Cr-Mo e com o aço inoxidável 316L. Em que pese o elevado desempenho de dispositivos para implantes fabricados com a liga Ti-6Al-4V, resultados reportados na literatura indicam que íons de V podem ser tóxicos em longo prazo e o Al pode estar relacionado a desordens neurológicas (LONG e RACK, 1998). Além disso, tal liga exibe módulo de elasticidade relativamente elevado (110 GPa) quando comparado ao osso (10-30 GPa). Tal diferença de rigidez pode ocasionar reabsorção óssea e eventualmente, a soltura da prótese. Tais fatos têm contribuído e estimulado o desenvolvimento de novas ligas de titânio, concebidas a partir de elementos não tóxicos, não alergênicos e que exibam baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica e boa trabalhabilidade (LI et al., 2005; NIINOMI, 2002).

Na última década, uma ampla variedade de ligas de titânio do tipo β , baseadas nos elementos biocompatíveis Nb, Ta, Zr, Mo e Sn e com baixo módulo de elasticidade estão sendo pesquisadas nos principais centros de pesquisa em metalurgia no Brasil e no exterior (TANG, AHMED e RACK, 2000) (WANG, ZHENG e ZHAO, 2009), (NIINOMI, 2002), (LI et al., 2005), (MORANT et al., 2003), (AHMED e RACK, 1996), (ZHENG et al., 2006), (MIN et al., 2008), (OLIVEIRA e GUASTALDI, 2009), (ALMEIDA, GRANDINI, CARAM, 2009), (SILVA, SCHNEIDER, MOURA NETO, 2004) (CREMASCO et al., 2011), (LOPES et al., 2011), (ALEIXO et al., 2011). Dentro desse quadro, ligas do sistema Ti-Nb-Sn são altamente promissoras. Nessas ligas, o Nb atua como estabilizador da fase β de baixo módulo de elasticidade, enquanto o Sn é utilizado na supressão da precipitação de fases indesejadas. Enquanto o Nb é qualificado como um elemento altamente biocompatível, a biocompatibilidade do Sn não é unanimidade. Apesar dos argumentos associados à toxicologia do Sn estarem relacionados principalmente à toxicidade de seus compostos orgânicos, alguns pesquisadores o

apontam como citotóxico (OKAZAKI et al., 1996). A utilização comercial das ligas tipo β no mercado de biomateriais é ainda reduzida, o que se deve o elevado custo de produção e à insuficiência de dados na literatura que a certifiquem.

Existem inúmeros dispositivos médicos produzidos a partir do titânio, conforme apresenta a figura 1.1 e a maioria desses destina-se à recuperação de tecidos duros, tais como placas ósseas, parafusos e implantes de articulação. São também produzidos a partir do titânio implantes do tipo *stents*, válvulas cardíacas e também, implantes aplicados na área odontológica.



Figura 1.1. Exemplos de dispositivos para implante (a) parafusos para fixação de fratura, (b) prótese de joelho, (c) prótese de quadril, (d) *stents* coronários, (e) válvula cardíaca e (f) implantes odontológicos.

Grande parte dos biomateriais metálicos produzidos em titânio e suas ligas e utilizados no Brasil são importadas, o que redundará no encarecimento do produto final, bem como um ônus significativo para a balança de pagamentos. No Brasil, os gastos com ortopedia pelo SUS alcançaram R\$ 60.000.000,00 em 2004. Deste valor, R\$ 30.000.000,00 foram destinados à compra de próteses utilizadas em 10 mil procedimentos de artroplastia total do quadril e R\$ 7.000.000,00 em cirurgias de revisão. Esses números refletem a necessidade de ampliar o desenvolvimento no país de biomateriais para implante, principalmente aqueles empregados em ortopedia, o que permitiria produzir dispositivos mais eficientes e com custo reduzido em relação ao atual. Atualmente, o custo de uma prótese nacional de aço inoxidável é de aproximadamente US\$ 600,00, enquanto que aquela produzida a partir da liga Ti-6Al-4V importada apresenta preço médio de US\$ 4.500,00 (SOARES, 2005).

O emprego de ligas de titânio pela indústria nacional se estende à fabricação de inúmeros produtos e em sua totalidade, a matéria prima empregada nesses produtos é sempre de origem importada. O Brasil possui grandes depósitos inexplorados de óxidos de titânio, cerca de 6% das reservas mundiais, que poderão em um futuro próximo levar o país à condição de produtor e exportador. Por outro lado, muitas ligas de titânio tipo β atualmente em desenvolvimento empregam o Nb como elemento de liga. Ocorre que o Brasil é o maior produtor mundial desse elemento (98% da produção mundial de Nb é realizada no Brasil) e esse fato certamente constituiria vantagem ao se produzir ligas de titânio em território nacional. Em relação ao Sn, constata-se que o Brasil apresenta a 4ª maior reserva desse elemento. Baseando-se nesses fatos, acredita-se que o desenvolvimento de ligas de titânio no Brasil, visando a indústria de biomateriais, tem grande chance de ser viável.

1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de ligas de titânio tipo β destinadas à substituição de tecidos duros como implantes ortopédicos. Para alcançar tal objetivo utilizou-se a seguinte estratégia:

- (a) Preparação de ligas de titânio por meio de fusão em forno a arco e processamento termomecânico que permita a obtenção de amostras quimicamente homogêneas;
- (b) Avaliação da citocompatibilidade *in vitro* das ligas de titânio tipo β ;
- (c) Avaliação do efeito de teores de Nb e Sn na estabilidade de fases de ligas do sistema Ti-Nb-Sn;
- (d) Avaliação da precipitação de fases e recristalização da microestrutura de amostras de ligas do sistema Ti-Nb-Sn deformadas a frio e tratadas termicamente;
- (e) Avaliação de correlações entre composição, processamento, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb-Sn.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metalurgia Física do Titânio

O titânio puro apresenta transformação alotrópica a 882 °C, onde ocorre a modificação da fase α de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) em estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) denominada fase β . Essa temperatura de transformação pode ser influenciada pela adição de elementos de liga, que podem ser classificados como α estabilizadores ou β estabilizadores, dependendo de seu efeito na temperatura β *transus*.

Enquanto que elementos α estabilizadores (Al, B, Ge, Ga, O, N e C) aumentam a temperatura β *transus*, elementos β estabilizadores, sejam β isomorfos (V, Mo, Nb e Ta) ou β eutetóide (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) diminuem essa temperatura. Alguns elementos (Zr, Hf e Sn), apesar de serem considerados neutros por não terem nenhum efeito na temperatura β *transus*, apresentam completa solubilidade nas fases α e β e podem comportar-se como α ou β estabilizadores dependendo de outros elementos presentes. A literatura reporta que os elementos Al, O e Sn modificam a estabilidade da fase β e por isso, nesse caso, podem atuar como β estabilizadores (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006). A figura 2.1 ilustra os elementos capazes de estabilizar cada uma das fases do titânio.

As ligas de titânio podem ser classificadas em α , $\alpha+\beta$ e β , com algumas subdivisões em *near α* e *near β* ou β metaestável, conforme a composição química e a microestrutura à temperatura ambiente. Ligas α apresentam em sua composição apenas α estabilizadores e, portanto, suas microestruturas consistem inteiramente de fase α . Essa classe de ligas é representada principalmente pelo titânio comercialmente puro (Ti c.p.) nos seus diversos graus, diferenciados pelos teores de oxigênio, nitrogênio e ferro. A tabela 2.1 apresenta as composições químicas dos principais graus comerciais de titânio c.p., segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM).

Elementos Estabilizadores de α e β

PERÍODOS	I A										II A		III A										IV A		V A		VI A		VII A		VIII A																																																	
1	1 H										2 He																																																																					
2	3 Li										4 Be		5 B										6 C		7 N		8 O		9 F		10 Ne																																																	
3	11 Na										12 Mg		13 Al										14 Si		15 P		16 S		17 Cl		18 Ar																																																	
4	19 K										20 Ca		21 Sc										22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe		27 Co		28 Ni		29 Cu		30 Zn		31 Ga		32 Ge		33 As		34 Se		35 Br		36 Kr																													
5	37 Rb										38 Sr		39 Y										40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 Tc		44 Ru		45 Rh		46 Pd		47 Ag		48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb		52 Te		53 I		54 Xe																													
6	55 Cs										56 Ba		57 La										58 Ce		59 Pr		60 Nd		61 Pm		62 Sm		63 Eu		64 Gd		65 Tb		66 Dy		67 Ho		68 Er		69 Tm		70 Yb		71 Lu		72 Hf		73 Ta		74 W		75 Re		76 Os		77 Ir		78 Pt		79 Au		80 Hg		81 Tl		82 Pb		83 Bi		84 Po		85 At		86 Rn	
7	87 Fr										88 Ra		89 Ac										90 Th		91 Pa		92 U		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt																			

β estabilizador usado como elemento de liga

α estabilizador usado como elemento de liga

β estabilizador

α estabilizador

Figura 2.1 Elementos que atuam como α ou β estabilizadores (LEYENS e PETERS, 2003)

Ligas *near α* abrangem as ligas que apresentam entre 5 a 10 % de fase β retida à temperatura ambiente. Em razão da elevada resistência à fluência dessas ligas, elas são indicadas para aplicações em altas temperaturas. Além disso, as ligas α e *near α* apresentam elevada resistência à corrosão (LEYENS e PETERS, 2003), não são tratáveis termicamente (FLOWER, 1990) e são ideais para aplicações criogênicas devido à ausência da transição de comportamento dúctil-frágil (ASM, 1990). As composições mais importantes dessas classes de ligas de titânio são as composições que correspondem aos graus 7 e 12, com composição química Ti-0,2Pd e Ti-0,3Mo-0,8Ni, respectivamente (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003). Há também ligas com adições de até 6% de Al e teores reduzidos de Si (abaixo de 0,1%) de alta resistência mecânica (LEYENS e PETERS, 2003).

O grupo de ligas classificado como $\alpha+\beta$ apresenta quantidade de elemento β estabilizador suficiente para reter entre 10-30% de fase β , obtendo-se microestruturas com coexistência das fases α e β . Essas ligas apresentam ótima trabalhabilidade a quente, alta resistência mecânica e grande disponibilidade. A representante mais importante dessa classe de ligas é a tradicional liga Ti-6Al-4V. Em termos microestruturais, as condições de processamento termomecânico definem

as diferentes microestruturas que podem ser formadas em ligas $\alpha+\beta$: lamelar (Widmanstätten), equiaxial e bimodal (LEYENS e PETERS, 2003).

Tabela 2.1 Composição das ligas de Ti c.p. (ASTM F67-2006)

Elemento	Composição, % (em massa)			
	Grau 1 UNS R50250	Grau 2 UNS R50400	Grau 3 UNS R50550	Grau 4 UNS R50700
Nitrogênio, máx.	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono, máx.	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio, máx.	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro, máx.	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio, máx.	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Em princípio, ligas $\alpha+\beta$ processadas acima da temperatura β *transus* resultam em estrutura lamelar. Abaixo dessa temperatura de transformação, a microestrutura consiste de uma mistura das fases α e β com morfologia equiaxial e dependendo da composição química da liga, temperatura de tratamento térmico e taxa de resfriamento, as frações volumétricas das fases se alteram, assim como a espessura de suas lamelas (GEETHA et al., 2009). A figura 2.2 apresenta algumas variações microestruturais obtidas em função das condições de tratamento termomecânico.

Ao se aumentar o teor de elementos β estabilizadores até quantidade suficiente para proporcionar a estabilização da fase β em seu estado metaestável no resfriamento rápido, obtêm-se as ligas β metaestáveis (GEETHA et al., 2009). Essas ligas apresentam reduzido módulo de elasticidade, fácil processabilidade a quente ou a frio, podem ser recristalizadas em temperaturas inferiores a 800 °C e são passíveis de serem endurecidas por precipitação (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007; NIINOMI, 2003; PRIMA et al., 2000; LONG e RACK, 1998; FLOWER, 1990). No caso das ligas β , a fase β é retida independente da taxa de resfriamento aplicada. Entretanto, essas ligas não despertam muito interesse do ponto de vista comercial (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003). Vale salientar que a literatura relata inúmeros estudos realizados com ligas denominadas “ligas β ” quando na realidade essas ligas por estarem inseridas na região de equilíbrio de fases ($\alpha+\beta$) são classificadas como β metaestável.

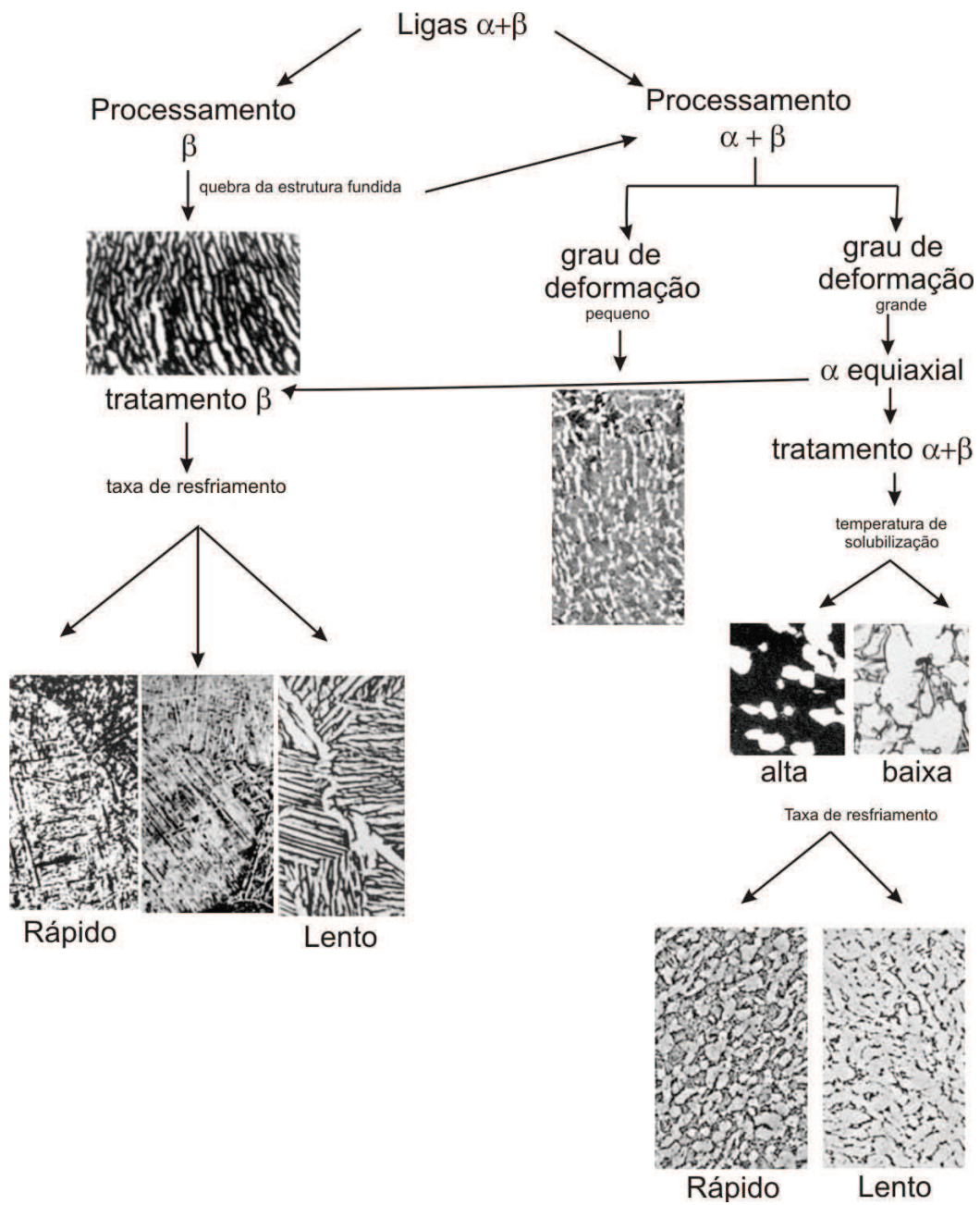


Figura 2.2 Influência do processamento termomecânico na variedade microestrutural de ligas $\alpha + \beta$ (GEETHA et al., 2009).

Um diagrama esquemático contendo elementos α e β estabilizadores e os correspondentes intervalos composicionais associados à classificação de ligas de titânio pode ser visualizado na figura 2.3.

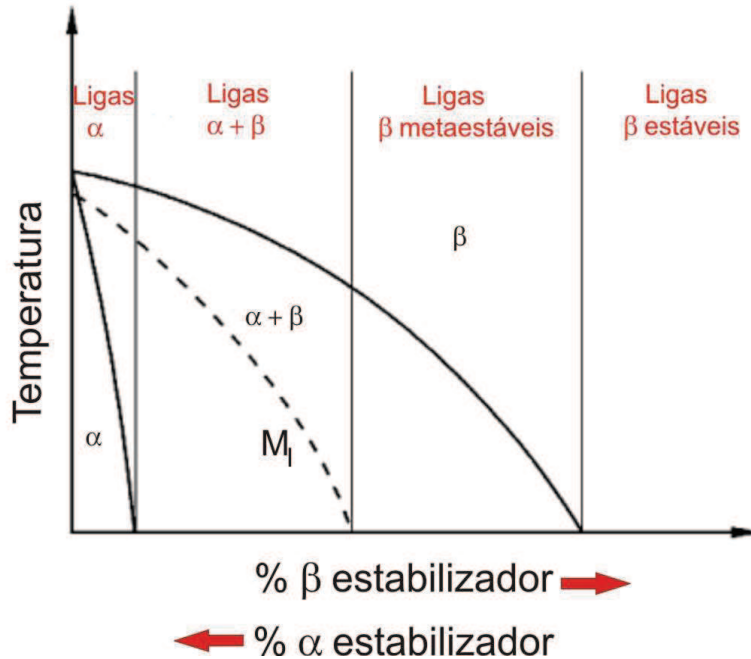


Figura 2.3 Diagrama esquemático para ligas de titânio contendo elementos α e β estabilizadores. (Adaptado de FLOWER, 1990; LÜTJERING e WILLIAMS, 2003)

A linha designada como M_I corresponde ao início da transformação martensítica. Essa temperatura está relacionada com a composição química da liga e diminui com o aumento da quantidade de elementos β estabilizadores (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA 2006). Uma tendência observada por Dobromyslov e Elkin (2001) refere-se à posição que os elementos químicos ocupam na tabela periódica e o efeito dos mesmos na temperatura M_I em ligas binárias de titânio. Nesse estudo, os autores notaram que à medida que aumenta o número do grupo ou família (sequência vertical do agrupamento dos elementos na tabela periódica), a temperatura de transformação martensítica diminui.

2.2 Fases em ligas de titânio

A engenharia de microestruturas do titânio e suas ligas a partir de tratamentos térmicos baseiam-se na transformação $\beta \rightarrow \alpha$, que ocorre durante o resfriamento e é influenciada por diversos fatores, como temperatura, tempo, pressão, taxa de resfriamento e teor de elemento de liga. Nessa transformação podem ser formadas diferentes fases que são classificadas em estáveis e metaestáveis.

Fases estáveis

No equilíbrio, o titânio apresenta duas fases estáveis designadas por fase α e fase β . À temperatura ambiente, o titânio puro apresenta a fase α de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ e parâmetros de rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm (ASM, 1990). Em ligas β metaestáveis, a fase α pode ser formada pelo envelhecimento prolongado a temperaturas intermediárias ou no resfriamento lento a partir de elevadas temperaturas (OZAKI et al., 2004). A morfologia da fase α , equiaxial ou acicular, é dependente do processamento termomecânico adotado.

Em temperaturas acima de 882 °C, o titânio apresenta a fase β de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), com grupo espacial $Im\bar{3}m$ e parâmetro de rede $a = 0,330$ nm (ASM, 1990). Por se tratar de uma fase de elevada temperatura, a retenção da fase β à temperatura ambiente só é possível pela adição de elementos betagênicos. Devido a isso, os parâmetros de rede da fase β podem aumentar ou diminuir com a quantidade de elemento de liga adicionado. Por exemplo, em ligas Ti-Nb os parâmetros de rede da fase β aumentam com a concentração de soluto enquanto que em outras ligas binárias de titânio há a redução do parâmetro de rede da fase β à medida que se aumenta o teor do elemento de liga (DOBROMYSLOV e ELKIN, 2001; KIM et al., 2006; HAO et al., 2006).

Fases metaestáveis

As fases fora do equilíbrio denominadas metaestáveis podem ser formadas martensiticamente pelo movimento cooperativo de átomos por ação do cisalhamento, colapso de planos atômicos ou por separação de fases. Em ligas de titânio existem quatro fases metaestáveis, que referem-se às fases α' , α'' , β metaestável e ω (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004). No entanto, a fase metaestável ω também pode ser formado através de mecanismo de nucleação e crescimento em processo ativado termicamente.

A martensita hexagonal α' com grupo espacial $P6_3/mmc$ e parâmetros de rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm (PING et al., 2006) é uma estrutura supersaturada da fase α que pode existir sob duas morfologias, massiva ou acicular, de acordo com as variantes de Burgers $(110)_\beta \parallel (0002)_{\alpha'}$ e $[1\bar{1}1]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha'}$ (LÜTJERING E WILLIAMS, 2003). São caracterizadas por apresentarem alta densidade de discordâncias, falhas de empilhamento e maclas resultantes do cisalhamento de planos atômicos que ocorre durante a transformação a partir da fase β (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007) ou resultado da deformação induzida após a formação dessa martensita (ZHAO, NIINOMI e NAKAI, 2011). Em ligas Ti-6Al-4V, a martensita α' é observada após têmpera a altas taxas de resfriamento, superior a 410 °C/s (AHMED e RACK, 1996).

A transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ envolve o movimento cooperativo de átomos pelo cisalhamento na direção $[111]_\beta$ do plano $(112)_\beta$ para o plano $(110)_{\alpha'}$, acompanhado do reposicionamento dos átomos presentes nos planos atômicos de $(110)_\beta$ para $(0001)_{\alpha'}$ (AHMED e RACK, 1996). Com o aumento da quantidade de soluto, a estrutura hexagonal se distorce e com a perda da simetria torna-se ortorrômbica. Nessa estrutura ortorrômbica, o eixo c corresponde ao eixo c da célula hexagonal enquanto que a e b equivalem aos eixos ortogonais da célula hexagonal (BROWN et al., 1964). Seu mecanismo de formação é similar à formação da martensita de estrutura hexagonal mencionada anteriormente, porém neste caso, o reposicionamento dos átomos ocorre também em planos alternados $(110)_\beta$ (AHMED e RACK, 1996). No que se refere à morfologia, a martensita ortorrômbica α'' possui aspecto acicular, com placas ou agulhas de espessura variadas (AHMED e RACK, 1996) segundo o teor de elemento de liga (DOBROMYSLOV e ELKIN, 2001).

A martensita ortorrômbica α'' apresenta grupo espacial Cmc₂m (AHMED e RACK, 1996) e parâmetros de rede $a = 0,313$ nm, $b = 0,482$ nm e $c = 0,463$ nm (PING et al., 2006). Com o aumento dos teores de elemento de liga os parâmetros de rede da fase α'' são afetados e tem-se a diminuição da relação $b/\sqrt{3}$ e de c e o aumento gradativo de a . Esse comportamento é válido para todos os sistemas binários de titânio (DOBROMYSLOV E ELKIN, 2006), inclusive em ligas do sistema Ti-Nb (AHMED E RACK, 1996; KIM et. al., 2006) onde também fora constatada a presença de maclas no interior das placas martensíticas de estrutura ortorrômbica similar às observadas por Matsumoto, Watanabe e Hanada. (2007) e Wang, Zheng e Zhao (2008) na martensita de estrutura hexagonal.

De acordo com Dobromyslov e Elkin (2006), a formação da fase martensítica α'' em ligas binárias depende da posição que o elemento de liga ocupa na tabela periódica. Traçando uma linha do Cr a Pt como indicada na tabela 2.2, a concentração mínima necessária para a formação da martensita diminui com o aumento do grupo e aumenta com o número do período. O limite composicional para a formação da martensita depende do tipo de elemento de liga. A tendência observada para a formação da fase martensítica descrita por Dobromyslov e Elkin (2002) pode estar relacionada com a semelhança de raio-atômico entre os elementos e/ou a formação de solução sólida constituindo sistemas β isomorfos.

Tabela 2.2 Concentração mínima necessária de elementos de liga para formação da martensita ortorrômbica α'' em ligas de titânio binárias com metais do grupo d, (% em átomo) (Adaptado de Dobromyslov e Elkin, 2006)

IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB
Ti	V α'' 9	Cr -	Mn -	Fe -	Co -	Ni -	Cu -
Zr	Nb α'' 11	Mo α'' 4-6	Tc α'' ?	Ru α'' 2	Rh -	Pd -	Ag ?
Hf	Ta α'' 15	W α'' 5	Re α'' 3	Os α'' 2	Ir α'' 2	Pt -	Au ?

A presença concomitante das fases α' e α'' é alvo de profundo questionamento pela comunidade científica. Alguns trabalhos afirmam que isso não é possível e na composição em que ocorre a transição somente é verificada uma diferença na morfologia e distribuição da fase martensítica (DOBROMYSLOV e ELKIN, 2006). Entretanto, outros autores como Lee, Ju e Chern-Lin (2002) e Geetha et. al (2004) verificaram a presença mista das fases α' e α'' na liga Ti-15Nb (% em massa) e nas ligas Ti-20Nb-13Zr e Ti-20Nb-20Zr, respectivamente.

A fase metaestável e nanométrica ω é uma fase de transição que ocorre durante a transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ e/ou $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas β metaestáveis, que pode ser formada durante a deformação plástica e/ou resfriamento rápido, ω atômica (ω_{ate}), ou no envelhecimento a baixas temperaturas e/ou resfriamento lento, ω isotérmica (ω_{iso}). De acordo com a concentração de elementos β estabilizadores, a fase ω pode exibir duas estruturas distintas, hexagonal com grupo espacial P6/mmm e parâmetros de rede $a = 0,462$ nm e $c = 0,281$ nm (ASM, 1990) ou no caso de transformação incompleta, com estrutura trigonal de grupo espacial P3m1 (BANERJEE E MUKHOPADHYAY, 2004).

A transformação de $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ ocorre quando a temperatura é inferior à temperatura crítica necessária para a transformação $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ favorecendo a formação de precipitados nanométricos (2-11 nm) uniformemente dispersos com composição similar à fase β da qual é formada (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003; NAG, BANERJEE e FRASER, 2009; MYTHILI et al., 2005; LAHEURTE, EBERHARDT e PHILIPPE, 2005). A presença de tal fase é verificada em ligas de Ti contendo alto teor de elementos β estabilizadores (AHMED e RACK, 1996), principalmente quando a formação da fase martensítica α'' é suprimida durante a têmpera (HAO et. al, 2006; SILCOCK, 1958), embora Flower (1990) afirme que a fase ω_{ate} contribui com a transformação martensítica por diminuir a mobilidade de discordâncias e aumentar a tensão interna do material. Se a quantidade de elementos β estabilizadores na liga é alta o suficiente para suprimir a formação da fase ω_{ate} , mas não o bastante para alterar o modo de deformação de maclação para escorregamento de planos, pode ser formada martensita induzida por deformação, o que confere a determinadas ligas as propriedades de memória de forma e superelasticidade (LAHEURTE, EBERHARDT e PHILIPPE, 2005; KIM et. al, 2006). Além da fase martensítica, a fase ω também pode ser formada pela transformação induzida por tensão mecânica. Zhao, Niinomi e Nakai

(2011) constataram após severa deformação a frio a presença da fase ω em ligas Ti-30Zr-7Mo. Para essa composição, dado o alto teor de β estabilizador a fase ω_{ate} havia sido suprimida no resfriamento rápido.

Durante o resfriamento lento ou a partir de tratamentos térmicos de envelhecimento a temperaturas entre 200-400 °C, a ocorrência de maior distorção da rede CCC promove a formação dos precipitados ω_{iso} (20-50 nm). A formação da fase ω_{iso} ocorre por difusão atômica acompanhada da rejeição de soluto pelo precipitado e enriquecimento da fase β em elementos de liga e conseqüentemente, tem-se a diminuição nos parâmetros de rede da fase β (MIN et al., 2008). Em ligas que apresentam previamente a fase ω_{ate} , tal fase cresce durante o tratamento térmico, passa por processo de rejeição de soluto e transforma-se em fase ω_{iso} com simetria semelhante à fase ω_{ate} . (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003; NAG, BANERJEE e FRASER, 2009).

De acordo com De Fontaine, Paton e Williams (1971), baseando-se nas relações de orientação entre as fases β e ω , a fase ω é formada pelo colapso de dois dos três planos $\{111\}$ da fase β , formando um plano em posição intermediária e restando-se o terceiro plano (111) como uma camada única. A figura 2.4 mostra o mecanismo de formação da fase ω proposto por De Fontaine.

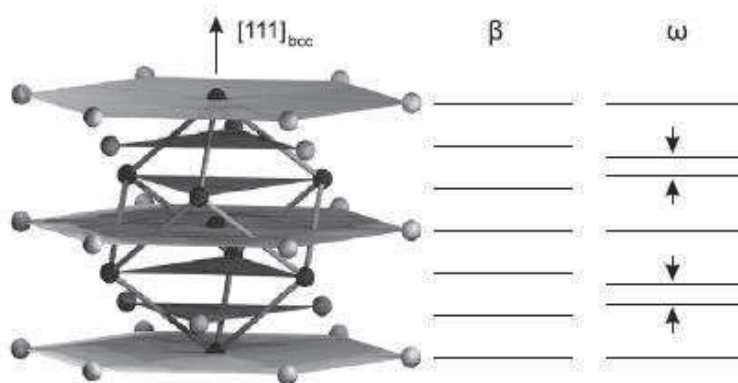


Figura 2.4. Representação da transformação $\beta \rightarrow \omega$ pelo deslocamento dos planos $(111)_{\beta}$ (Adaptado de RAMSTEINER et al., 2008).

A morfologia dos precipitados de fase ω pode ser elipsoidal ou cuboidal dependendo da coerência existente entre as fases ω e β . Sistemas com baixa coerência como Ti-Nb e Ti-Mo apresentam morfologia elipsoidal (figura 2.5a) com eixo paralelo a uma das quatro direções $\langle 111 \rangle$ da rede CCC, enquanto que em sistemas com alta coerência como Ti-Fe, Ti-V e Ti-Cr, os precipitados tornam-se cuboidais (figura 2.5b) com a superfície plana paralela aos planos $\{100\}$ da rede CCC (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003; BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2004).

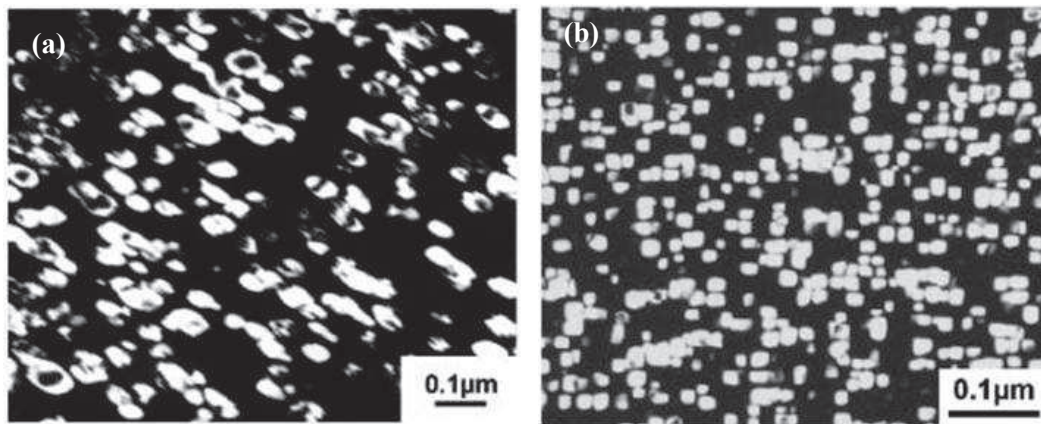


Figura 2.5 Micrografia de (TEM), campo escuro, mostrando nanoprecipitados da fase ω_{iso} com morfologia (a) elipsoidal na liga Ti-16Mo envelhecida a 450 °C por 48 horas e (b) cuboidal na liga Ti-8Fe envelhecida a 400 °C por 4 horas (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

Alguns sistemas de ligas de titânio com alto teor de β estabilizadores apresentam regiões com ausência de miscibilidade, dentro da qual a fase β se decompõe termodinamicamente em duas fases CCC, uma fase β rica em Ti e outra fase denominada β' rica em soluto ($\beta \rightarrow \beta + \beta'$) com morfologia esférica, cuboidal ou em placas, dependendo do elemento de liga presente. Sistemas que apresentam essa separação de fases incluem Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-W e Ti-V (BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2004). Outros sistemas de maior complexidade como ternários e quaternários, por exemplo, ligas Ti-V-Cu (NG et al., 2011) e Ti-Nb-Ta-Zr (AFONSO et al., 2010) também exibem tal transformação de fase.

2.3 Mecanismos de aumento da resistência mecânica

Existem vários mecanismos para aumentar a resistência mecânica de um material metálico: endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e por dispersão de segunda fase, aumento da quantidade de discordâncias por meio de trabalho a frio e redução do tamanho de grão.

2.3.1 Endurecimento por solução sólida e efeito de elementos de liga na estabilidade de fases

Um dos efeitos importantes da formação de soluções sólidas é o endurecimento que as mesmas promovem em consequência do aumento da restrição à movimentação de discordâncias. Essa é uma das razões pelas quais o Ti c.p. com adições de elementos intersticiais (carbono, nitrogênio e oxigênio) e as ligas de titânio com átomos introduzidos na rede cristalina em posições substitucionais são mais resistentes do que o titânio puro, como pode ser verificado pela tabela 2.3. O endurecimento por solução sólida desempenha importante papel na formação ou supressão de fases estáveis e metaestáveis e sua eficácia depende da diferença do tamanho dos átomos de solvente e do soluto e da quantidade do elemento adicionado. Os elementos de liga adicionados ao titânio além de influenciarem a temperatura de transformação alotrópica denominada β *transus*, provoca forte influência na estabilidade de fases, pela facilidade que exercem em formar ou suprimir uma dada fase. Alguns elementos de liga, tais como Sn, Zr, O e Al, ao serem adicionados a determinadas ligas binárias podem suprimir ou retardar a formação da fase ω_{ate} (OZAKI et al., 2004; NARAYANAN, 1971; GEETHA et al., 2009; MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007). O efeito supressor ocorre devido ao bloqueio que esses elementos exercem nos defeitos lineares retardando o colapso dos planos $\{111\}_{\beta}$ na fase β (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

Tabela 2.3 Influência da presença de elementos formadores de solução sólida nas propriedades mecânicas de ligas de titânio (Adaptada de LEYENS e PETERS, 2003; GEETHA et al., 2009; LONG e RACK, 1998; NIINOMI, 2003)

Liga	Dureza (HV)	E (GPa)	σ_e (MPa)	σ_t (MPa)	ΔL %
Ti c.p. (99,98%)	100	100-145	140	235	50
Ti c.p. grau 1 (0,2% Fe; 0,18% O)	120	-	170-310	>240	24
Ti c.p.grau 4 (0,5% Fe; 0,4% O)	260	100-120	480-655	>550	15
Ti-6Al-4V	300-400	110-140	800-1100	900-1200	13-16
Ti-6Al-7Nb	-	110	810-1010	870-1016	7-16
Ti-13Nb-13Zr	-	64-83	435-905	705-1035	11-29
Ti-35Nb-7Ta-5Zr	-	55	530-900	596-1030	-

Segundo Hao et al. (2006), a liga Ti-24Nb-4Zr com adições de 3,5 ou 7,5% Sn (% em massa) suprime a formação da fase ω_{ate} . Entretanto, quando adicionado 11,5% Sn à referida liga, o mesmo efeito supressor não é observado e para essa composição a fase ω_{ate} é favorecida. Ao diminuir o teor de Nb para 20 ou 22% (% em massa), o efeito supressor da fase ω_{ate} é verificado nas ligas com 7,5 % e 11% Sn. Esse comportamento não linear dificulta estabelecer uma relação direta que associe os teores desses elementos, Nb e Sn, à presença ou ausência da fase ω_{ate} . Além disso, o efeito desses elementos na transformação $\beta \rightarrow \omega$ é bastante complexo e ainda pouco explorado.

O oxigênio provoca efeito similar na formação da fase ω_{ate} dada a ocupação nos interstícios da rede cristalina da fase β . Tal ocupação causa resistência aos deslocamentos atômicos que levam à formação da fase ω_{ate} (GEETHA et al., 2009). Entretanto, o oxigênio é conhecido por causar o endurecimento da fase α e estimular a formação dessa fase durante o envelhecimento (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

Quando a formação da fase ω é suprimida pela presença de elementos em ligas dos sistemas Ti-V e Ti-Mo, a decomposição da fase β ocorre por meio de separação de fases (NARAYANAN, 1971). Acredita-se que esse comportamento também seja válido para o sistema Ti-Nb. Recentemente, Cui e Guo (2009) observaram por meio de microscopia eletrônica de transmissão a presença de uma fase ultra fina, produto da decomposição da fase β em ligas Ti-Nb-Zr-Fe. Como tal fase apresentava reflexões que não coincidiam com as fases α ou ω , os autores acreditaram ser uma fase de transição entre essas duas fases, possivelmente β e β' , o que corrobora com os estudos de Narayanan (1971).

A estabilidade da fase martensita α'' também é influenciada pela presença dos elementos Sn e Zr em ligas Ti-Nb. Quando adicionados em quantidades apropriadas, a fase martensítica α'' é suprimida (WANG et al., 2008; HAO et al., 2006) dado o efeito β -estabilizador que exercem, que tende a diminuir a temperatura M_I (YU et al., 2009) aumentando a estabilidade da fase β . No entanto, esses mesmos elementos podem comportar-se como α estabilizadores em ligas na condição envelhecida, dado o aumento da fração de fase α precipitada (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006). Dessa forma, o endurecimento ocasionado por solução sólida é difícil de ser analisado, principalmente em ligas β em decorrência da dificuldade de dissociá-lo do efeito da formação das fases ω , α e β' de elevada resistência mecânica (LÜTJERING e PETERS, 2003).

2.3.2 Endurecimento por precipitação e por dispersão de segunda fase

O endurecimento por precipitação ou envelhecimento consiste em favorecer uma sequência de transformações de fases ativadas termicamente, que resultarão na dispersão uniforme de precipitados coerentes de tamanho reduzido em uma matriz macia e dúctil. Os precipitados, que apresentam relação de orientação com a matriz, são responsáveis pelo aumento da resistência mecânica da liga em virtude da restrição que eles impõem ao movimento de discordâncias (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

As ligas de titânio tipo β , assim classificadas segundo a adição de elementos β estabilizadores em quantidades suficientes para reter a fase β em seu estado metaestável à temperatura ambiente (MYTHILI et al., 2005) são passíveis de serem endurecidas por precipitação através da nucleação e crescimento das fases α , β' e ω (PRIMA et al., 2000). Com isso, muitos estudos têm focado o envelhecimento isotérmico na tentativa de obter adequado balanço de resistência mecânica e ductilidade (IKEDA et al., 1998; ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004; LAHEURTE, EBERHARDT e PHILIPPE, 2005; KIM et al., 2006; NAG et al., 2005; GEETHA et al., 2004).

Considerando-se que em um processo de envelhecimento a temperatura e o tempo são fatores de relevada importância, tais parâmetros influenciam o tamanho, composição química e fração volumétrica das fases precipitadas. Baixas temperaturas de trabalho propiciam microestruturas mais refinadas que são consideradas ideais para o aumento da resistência mecânica (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004; CALLISTER, 2002).

Algumas ligas envelhecidas sob determinadas condições de temperatura e tempo podem apresentar na região próxima de contornos de grãos uma zona livre de precipitados (PZF). Essas regiões são responsáveis por escorregamentos não uniformes de discordâncias e devido a alta deformação localizada, facilitam as etapas de nucleação e propagação de trincas e por isso devem ser evitadas. O exato motivo para formação dos PFZ ainda não está totalmente claro. Alguns autores afirmam que pode estar relacionado ao teor de oxigênio, elemento considerado sítio de nucleação da fase α . Os átomos de oxigênio localizados ao redor dos contornos de grãos são absorvidos pelos contornos causando a redução da precipitação da fase α nessas regiões (QAZI et al., 2005; FERRANDINI et al., 2007). Outros autores sugerem que tal fenômeno se deve à diminuição da concentração de vacâncias próximas aos contornos de grãos, que diminuem a taxa de difusão dos átomos de elementos de liga e inibem a precipitação da fase α (CUI e GUO, 2009).

O efeito da temperatura na morfologia e distribuição da fase α pode ser verificado em vários estudos na literatura. ZHOU et al. (2010) no estudo de ligas Ti-7,5Mo-4,8Nb-3,8Ta-3,6Zr-4Cr-2Al notaram que após envelhecimento a 480 °C por 8 horas, ocorre a formação da fase α com morfologia de lamelas distribuídas homogeneamente na matriz da fase β , enquanto que no

envelhecimento a 560 °C, as lamelas da fase α foram nucleadas a partir dos contornos de grãos em direção ao interior conforme ilustra a figura 2.6.

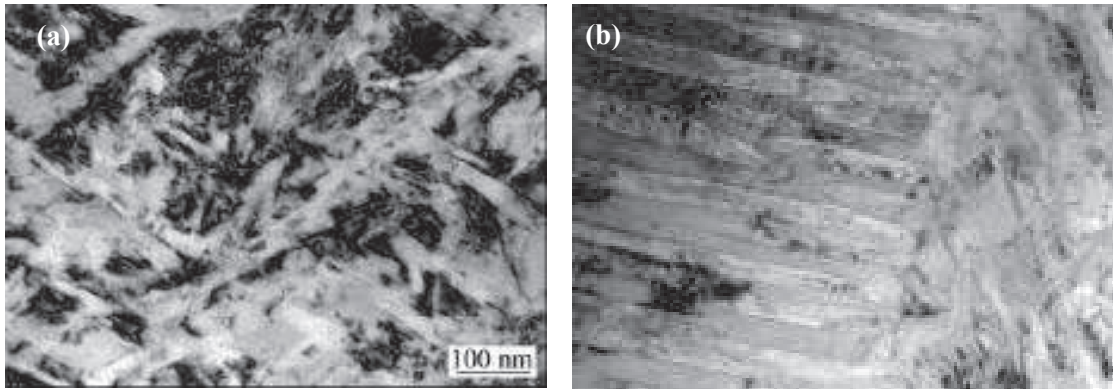


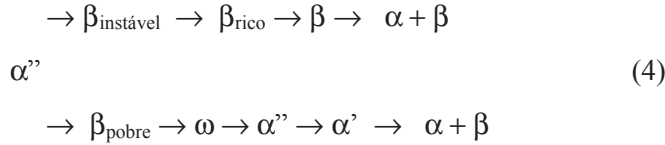
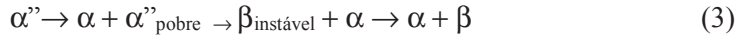
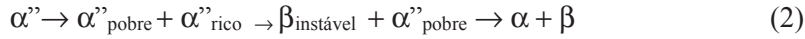
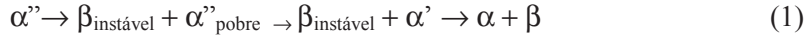
Figura 2.6 Imagem de (TEM) das lamelas da fase α (a) nucleada no interior dos grãos e (b) nucleadas a partir dos contornos de grãos (ZHOU et al., 2010)

No envelhecimento de ligas β após a etapa preliminar de solubilização, acima da temperatura *solvus* (β *transus*) seguido de resfriamento rápido, a amostra é aquecida em temperaturas no campo $\alpha+\beta$ e a precipitação da fase α pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, acompanhada por processo de difusão atômica onde ocorre o enriquecimento de β estabilizadores na fase β e empobrecimento na fase α (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004).

Nessa condição de metaestabilidade, parte-se de estrutura inicialmente martensítica que atua como precursor da fase α e que irá se decompor em diferentes combinações de fases, listadas a seguir, dependendo da composição química da liga e da temperatura de envelhecimento (GUO et al., 2010).

O modo de decomposição da fase martensita α'' durante o envelhecimento pode ser precedido de um estágio inicial de decomposição espinodal com regiões de α'' rica e pobre em soluto, como indicado pela transformação 2. Essa decomposição espinodal pode ocorrer em ligas Ti-Nb ricas em soluto e essa separação de fases pode ser confirmada por meio de microscopia eletrônica de transmissão, onde são visualizadas duas componentes das reflexões referentes à fase martensítica (BROWN et al., 1964). Além disso, pode ocorrer ainda a transformação 3, como no

envelhecimento da liga com composição Ti-7Mo que apresenta como estágio inicial de decomposição a transformação $\alpha'' \rightarrow \alpha + \alpha''_{\text{pobre}}$ (BAGARIATSKII, 1959 apud ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004).



Recentemente, estudos conduzidos por Ng et al. (2011) utilizando microscopia eletrônica de transmissão e sonda atômica 3D (3DAP) em ligas Ti-V-Cu mostraram a existência de diferenças composicionais devido à decomposição espinodal, que precede a formação da fase ω , conforme a transformação 4. Os resultados revelaram a rejeição dos elementos V e Cu na interface ω/β durante o crescimento da fase ω e a subsequente rejeição dos elementos para regiões adjacentes enriquecidas em Cu, onde irá ocorrer a precipitação de Ti_2Cu e para a matriz onde a predominância do elemento V é constatada.

Outro parâmetro a ser considerado na realização do tratamento de envelhecimento é a composição química da liga a ser envelhecida. O teor de elementos de liga adicionado ao titânio é fundamental na determinação da temperatura crítica de envelhecimento necessária para obtenção da microestrutura de equilíbrio. Em ligas com reduzido teor de elemento de liga a microestrutura de equilíbrio é alcançada pelo emprego de temperaturas de envelhecimento mais elevadas (ZHOU, NIINOMI E AKAHORI, 2004; LI et al., 2005).

Em ligas β com alto teor de β estabilizador, a fase α'' é suprimida no resfriamento rápido e a ausência da fase martensítica torna a precipitação da fase de equilíbrio difícil e lenta (LI et al., 2005). Nesse caso, outros precursores como as fases ω ou β' atuam como sítios de nucleação

heterogênea da fase α e colaboram para a dispersão de precipitados finos e uniforme em matriz da fase β . Para tanto tem sido proposto o envelhecimento em duplo estágio, onde em uma temperatura baixa, forma-se o máximo de partículas de fase ω e a seguir eleva-se a temperatura para que ocorra a substituição progressiva da fase ω por nanopartículas de fase α (GLORIAN et al., 2008; PRIMA et al., 2000; ZHOU et al., 2010).

Em ligas β metaestáveis, a presença de altos teores de O pode suprimir a precipitação da fase ω e nesse caso, a precipitação da fase α ocorre de forma mais intensa após o envelhecimento isotérmico. Além disso, a formação de regiões ricas em oxigênio próximas aos contornos de grãos da fase β também são consideradas agentes nucleadores da fase α (GEETHA et al., 2009). A faixa de temperatura onde ocorre a precipitação da fase ω não é bem definida, mas certamente depende da composição da liga. O que pode ser afirmado é que a fase ω precipita-se em temperaturas baixas ou intermediárias e que a quantidade de núcleos é fortemente dependente da temperatura empregada, como em qualquer processo que ocorre por nucleação e crescimento. Entretanto, Silcock (1958) discorda de tal afirmação após observar que a precipitação da fase ω em ligas Ti-V envelhecidas às temperaturas de 250 °C e 350 °C não se altera dentro desse intervalo de temperatura. De acordo com Gloriant et al. (2008), a fase ω precipita-se entre 260-280 °C. Porém, nos estudos conduzidos por Prima et al. (2000), tal precipitação ocorre entre 200-350 °C e de acordo com Zhou, Niinomi e Akahori (2004), a precipitação dessa fase ocorre abaixo de 400 °C. Nessa faixa de temperatura, a difusão atômica dos elementos β estabilizadores para a matriz de fase β é mais difícil e por isso, o surgimento da fase α é limitado (WANG et al., 2009; LAHEURTE, EBERHARDT e PHILLIPE, 2005).

Algumas teorias foram propostas para explicar o mecanismo de nucleação da fase α em função da fase ω . Em sistema que apresentam baixa coerência, a fase ω_{iso} é formada com morfologia elipsoidal ou esférica e portanto, tais sistemas apresentam sítios de nucleação a partir das arestas ou discordância nas interfaces β/ω (figura 2.7) Por outro lado, em sistemas de alta coerência, a fase ω_{iso} exibe morfologia cuboidal e a fase α forma-se em regiões enriquecidas com α estabilizadores a partir da interface β/ω . Nesse caso, a nucleação da fase α é resultado das interações entre os campos de tensões e da difusão de soluto e portanto, a fase ω não atua como sítio de nucleação da fase α (PRIMA et al., 2000; AZIMZADEH e RACK, 1998; NAG et al.,

2009). Resultados de outros estudos descartam a influência da coerência entre matriz e precipitado e sugerem que a transformação da fase ω em fase α ocorre no núcleo dos precipitados da fase ω (NAG et al., 2009; PRIMA et al., 2000).

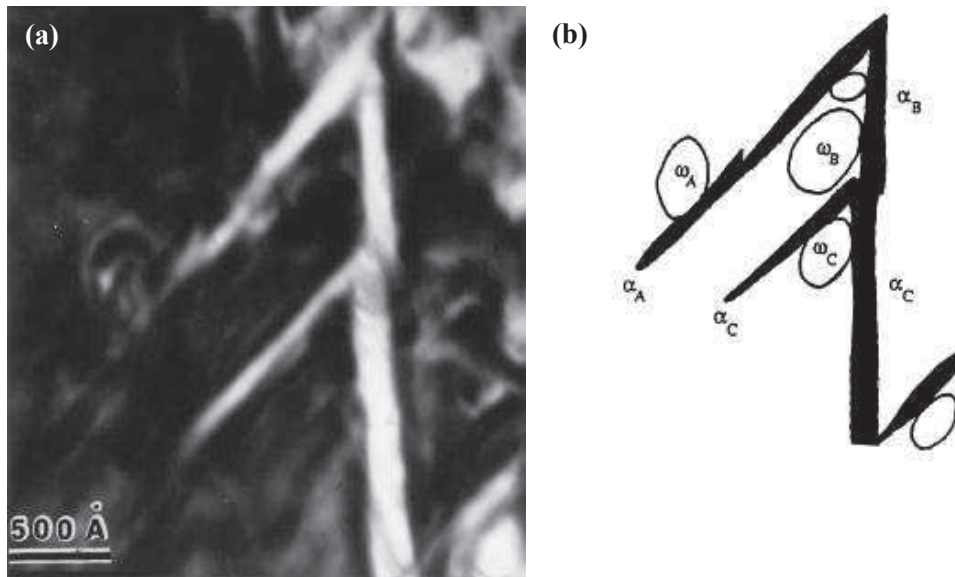


Figura 2.7 Nucleação da fase α a partir da interface ω/β : (a) micrografia de (TEM) da liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al envelhecida a 460 °C por 30 min mostrando a coexistência dos precipitados da fase ω com morfologia elipsoidal e a fase α e (b) ilustração esquemática da associação entre os precipitados das fases ω e α (AZIMZADEH e RACK, 1998).

Embora Silcock (1958) afirme que as partículas da fase ω são mantidas até que se tenha a precipitação da fase α , há ainda outra hipótese sugerida que contradiz tais resultados. Em alguns casos, a precipitação da fase α pode ocorrer em regiões distantes da interface β/ω , o que pode estar relacionado à dissolução da fase ω e nucleação e crescimento da fase α de morfologia acicular (AZIMZADEH e RACK, 1998; CUI e GUO., 2009).

Independente do modelo pelo qual a fase α é nucleada, a precipitação de fases ocorre ao longo dos contornos de grãos, nas discordâncias ou em defeitos intragranulares (ZHOU et al., 2010; GLORIENT et al., 2008). Desconsiderando as fases pré-existent, o efeito dos tratamentos termomecânicos tem sido explorado na avaliação da cinética de precipitação de fases e os

resultados obtidos em estudos das liga β Ti-15Mo-5Zr-3Al confirmam que existe alteração na fração volumétrica da fase α e a possibilidade da existência de período de incubação de acordo com o processamento adotado (IKEDA et al., 1998).

Wang et al. (2009) analisaram a resposta ao envelhecimento de ligas Ti-35Nb-2Ta-3Zr laminadas a frio (60% TF), condição essa que promove elevada quantidade de discordância. De acordo com Silcock (1958), essa condição antecipa a formação da fase α e retarda a precipitação da fase ω . Entretanto, Wang et al. (2009) concluíram que os defeitos causados pela deformação plástica (discordâncias e maclas) aceleram a transformação de $\beta \rightarrow \omega$, o que também foi observado na liga Ti-20V-4,7Sn, envelhecida a 300 °C por 90 min (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007). A reação de separação de fases $\beta \rightarrow \beta'$ observada em ligas β metaestáveis com alto teor de soluto é considerada uma reação de transição que antecede a precipitação das fases α e ω_{iso} (NARAYANAN et al., 1971).

Ferrandini et al. (2007) constataram pronunciado aumento de dureza após 4 horas de envelhecimento a 400 °C de amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, embora resultados de difração de raios-X tenham revelado somente picos referente à fase β . Segundo tais autores, tal aumento de dureza foi atribuído à presença de finos precipitados das fases α e ω_{iso} . Estudando a mesma liga de titânio, Afonso et al. (2010) utilizando difração de raios-X de alta resolução com radiação sincrotron e microscopia eletrônica de transmissão verificaram a existência de interface coerente entre as fases β e β' e ausência de precipitação das fases α e ω e concluíram que o fenômeno de separação de fases fora o responsável pelo aumento de dureza observado anteriormente por Ferrandini et al. (2007) e que o aumento do período de tempo de envelhecimento acarretaria na precipitação das fases ω e α , estimulada pela fase β' , conforme sugerido por Ferrandini et al. (2007).

Estudos realizados por Narayanan et al. (1971) utilizando microscopia eletrônica de transmissão em amostras Ti-Cr envelhecidas sugerem que a fase α seja formada pela transformação direta dos precipitados de β' (pobre em soluto) ou que a nucleação da fase α ocorre na interface que separa as partículas de β' e a matriz, seguida pelo crescimento das partículas da fase α que consomem as partículas de β' .

2.4.3 Encruamento ou trabalho a frio

Outro mecanismo de endurecimento de materiais metálicos consiste na deformação plástica a frio ou encruamento. Os materiais metálicos ao serem deformados permanentemente, os grãos mudam de forma e orientação ao mesmo tempo em que a quantidade de contornos por unidade de volume e número de discordâncias aumenta. Surge no interior dos grãos uma estrutura interna desordenada, células de deformação e a energia é armazenada pelo material. Dessa energia, grande parte é perdida na forma de calor e uma pequena parcela, entre 2-10%, permanece na forma de defeitos que constituirá a força motriz para os processos de recuperação e recristalização em posterior recozimento (PADILHA e SICILIANO JR, 2005).

Os defeitos gerados durante a deformação plástica, por exemplo, falhas de empilhamento e discordâncias, dependem da estrutura cristalina do metal, da temperatura, da quantidade e da velocidade de deformação, da pureza do metal e da energia de falhas de empilhamento. A distribuição desses defeitos, representados pelas heterogeneidades de deformação, é de extrema relevância, pois as mesmas atuam como locais preferenciais para a nucleação de novos grãos. Dentre os defeitos mais importantes destacam-se as bandas de deformação, bandas de cisalhamento e maclação.

As bandas de deformação refletem as deformações heterogêneas do reticulado cristalino e são encontradas principalmente em materiais com granulação grosseira que se subdivide em várias regiões com diferentes orientações por estas sofreram rotações desiguais em razão dos sistemas de escorregamento operante. A figura 2.8 (a e b) apresenta diagrama esquemático e micrografia da liga de Cu-30Zn (% em massa) apresentando bandas de deformação (HUMPHREYS e HATHERLY, 2004).

Xing, Guo e Sun (2007), em estudo realizado com a liga TNTZO deformada por forjamento rotativo a frio até 90% de redução, observaram que a estrutura deformada apresentava bandas de deformação acompanhada por acúmulo de deformação, porém sem o aparecimento de discordâncias, apesar do intenso percentual de trabalho à frio. As ligas TNTZO desenvolvida por Saito et al. (2003) e patenteada pela Toyota Central R&D Labs como GUM METAL apresentam composição química otimizada através do ajuste dos parâmetros eletrônicos dos elementos e

devido ao peculiar mecanismo de deformação com ausência da formação de discordâncias possuem propriedades multifuncionais que inclui reduzido módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica (KURAMOTO et al, 2006).

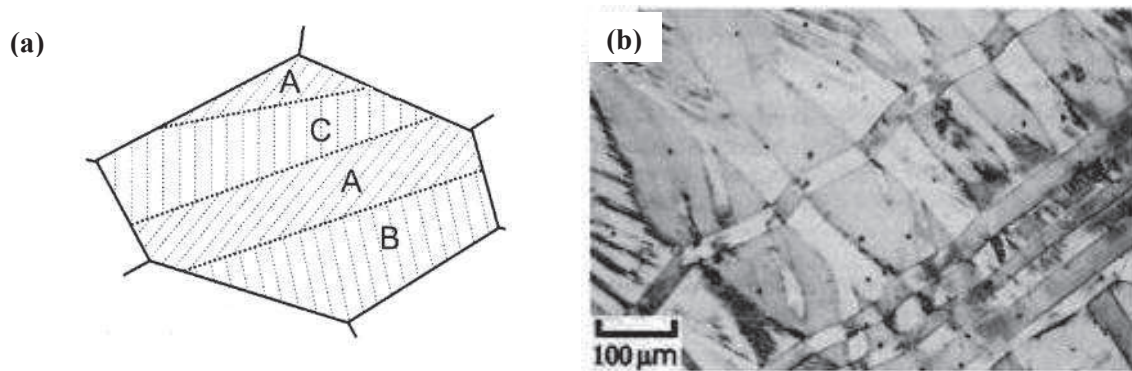


Figura 2.8 Bandas de deformação: (a) representação esquemática e (b) micrografia de Cu-30Zn submetido a 12% compressão (HUMPHREYS e HATHERLY, 2004).

As bandas de cisalhamento resultam da instabilidade plástica do material e correspondem a regiões de intenso cisalhamento as quais ocorrem independente da estrutura do grão e cristalografia e, portanto, não se limitam a um único grão, atravessando vários deles. Em materiais laminados, ocorrem a um ângulo de 35° em relação à direção laminação. A visualização da representação esquemática das bandas de cisalhamento pode ser vista na figura 2.9(a) (HUMPHREYS e HATHERLY, 2004, PADILHA e SICILIANO JR, 2005).

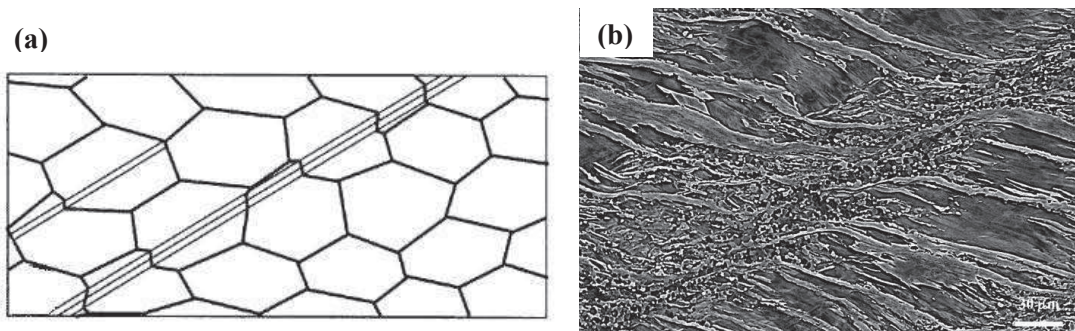


Figura 2.9 Bandas de cisalhamento (a) representação esquemática (HUMPHREYS e HATHERLY, 2004) e (b) Micrografia de Ti c.p. deformado (HAYAMA e SANDIM, 2006).

Hayama e Sandim (2006) verificaram a presença de bandas de cisalhamento em Ti-c.p. após deformação a frio com 50% de redução, visualizada na figura 2.9(b). Essas bandas servem como sítios de nucleação para o surgimento dos primeiros grãos recristalizados. Entretanto, Wang et al. (2008) notaram a presença de bandas de cisalhamento ao longo de determinadas direções de amostras da liga Ti-Nb-Ta-Zr após 99% de redução e associaram as mesmas ao refinamento do grão devido à supressão da transformação martensítica.

Em situações onde a deformação plástica por deslizamento de planos se torna difícil, por exemplo, em metais com estrutura cristalina hexagonal compacta ou em metais com estrutura cúbica de corpo centrado com baixa energia de falhas de empilhamento, a deformação plástica pode ocorrer por maclação mecânica (PADILHA e SICILIANO JR, 2005), conforme ilustra a figura 2.10.

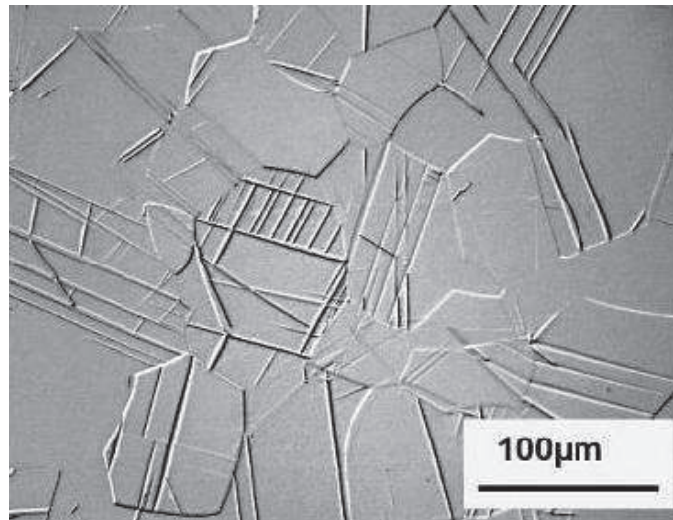


Figura 2.10 Deformação por maclas em Ti c.p. (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003)

Nesse modo de deformação, a formação das maclas ocorre por meio de movimentos atômicos coordenados seguidos pela dissociação das discordâncias para formar arranjos planares de falhas de empilhamento nos planos de escorregamento (HUMPHREYS e HATHERLY, 2004). Trata-se de um tipo de heterogeneidade bastante comum no Ti c.p e em ligas α e β contendo reduzido teor de β estabilizadores (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

Matsumoto, Watanabe e Hanada (2007) verificaram que a adição de 4%Sn em ligas Ti-8V (% em massa) aumenta a ductilidade da liga por ativar um maior número de sistemas de escorregamento suprimindo a deformação por maclas. Singh, Bhattacharjee e Gogia (1999) observaram a presença de maclas de deformação na liga Ti-10V-4,5Fe-1,5Al e notaram o crescente aumento dessas maclas com o aumento do percentual de trabalho a frio.

2.4.4 Recuperação e recristalização

Resistência mecânica, ductilidade, tenacidade à fratura, resistência à fadiga, fadiga-corrosão e resistência à corrosão são algumas propriedades que são fortemente influenciadas pelo refinamento de grão da fase β em ligas de titânio. Um método para refino microestrutural consiste na deformação plástica seguida de tratamento térmico de recozimento para promover o processo de recuperação e recristalização por meio do rearranjo ou aniquilação dos defeitos, dependendo da temperatura empregada. Segundo Kaibyshev (2001), o refino de grão é governado pelo tamanho de sub-grãos formados durante a deformação como resultado das interações entre as discordâncias de diferentes sistemas de escorregamento. No mesmo estudo, Kaibyshev, por meio de recristalização dinâmica e transformação de fase em ligas do sistema Ti-Al-Mo-Zr-Si, obteve a diminuição do tamanho de grão da fase β de 270 μm para aproximadamente 0,1 μm .

Recentemente, Sun et al. (2011) propuseram processo rápido de recristalização, 600 °C por 6 min, para diminuir a escala microestrutural pela limitação do crescimento excessivo de grãos da fase β , obtendo-se tamanho de grão de aproximadamente 1 μm e precipitação das fases α e ω distribuídas uniformemente em ligas Ti-26Nb e Ti-20Nb-6Zr (% em átomo) com 90% TF.

A etapa de recuperação precede a recristalização e nesta são restauradas parcialmente algumas propriedades em razão das mudanças provocadas na estrutura interna do material. Parte das discordâncias são aniquiladas e rearranjadas para delinear os sub-contornos de grãos ou contornos de baixo ângulo. Porém, os contornos de grãos deformados, de alto ângulo, não são afetados. O efeito da recuperação pode ser medido indiretamente pela alteração de propriedades físicas ou mecânicas.

O aumento da temperatura de recozimento promove o início da recrystalização, processo esse que pode ser tratado como uma transformação de fases irreversível por meio de um mecanismo de nucleação e crescimento após um período de incubação (SCHOFIELD e BACON, 1961). É caracterizada pela formação de regiões livres de defeitos delimitadas por contornos de alto ângulo que consome as regiões deformadas (PADILHA e SICIALIANO JR, 2005). O Ti c.p. com 70% TF apresenta temperatura de recuperação por volta de 500 °C e recrystalização entre 700 - 800 °C (HAYAMA e SANDIM, 2006).

Em materiais que apresentam microestrutura constituída por múltiplas fases, os fenômenos de encruamento, recuperação e recrystalização obedecem às cinéticas de cada fase, assim como a ocorrência de precipitação ou dissolução de fases dependerá da temperatura e taxa de aquecimento no recozimento. Assim, para um tratamento térmico realizado em temperaturas acima da temperatura de início de precipitação, o emprego de baixa taxa de aquecimento favorece a precipitação de fases e com isso retarda a recrystalização. Se o recozimento é realizado a altas taxas de aquecimento, a recrystalização pode ser completada antes que ocorra qualquer reação de precipitação (HUMPHREYS e HATHERLY, 2004; PADILHA e SICIALIANO JR, 2005).

Os estudos sobre transformações de fases e cinética de recrystalização em liga Ti-6Al-4V ELI (*extra low interstitials*) realizados por Popov et al. (2010) revelam que a fase martensítica α' retida no resfriamento rápido tende a recrystalizar-se a temperatura inferior devido a sua maior imperfeição da rede cristalina quando comparada à fase estável α . No mesmo trabalho, os autores notaram a existência de competição entre decomposição martensítica e precipitação de partículas que causam o endurecimento da liga e os processos de recuperação e recrystalização, responsáveis pelo amaciamento do material, conforme a temperatura empregada. Em ligas que apresentam a fase β , os processos de recuperação e recrystalização ocorrem em temperatura inferior na fase β quando comparados à fase α (FLOWER, 1990).

Ao finalizar o processo de recrystalização, os grãos recrystalizados tendem a crescer para adquirirem estado de maior estabilidade, que é alcançado mediante a redução da energia contida nos contornos de grãos. O crescimento normal de grãos pode ser interrompido pelo crescimento exagerado de determinados grãos que englobam os demais caracterizando a etapa de recrystalização secundária.

A visualização esquemática dos processos envolvidos no recozimento de um material deformado, recuperação, recristalização e recristalização secundária podem ser constatados nas figuras 2.11 (a-f).

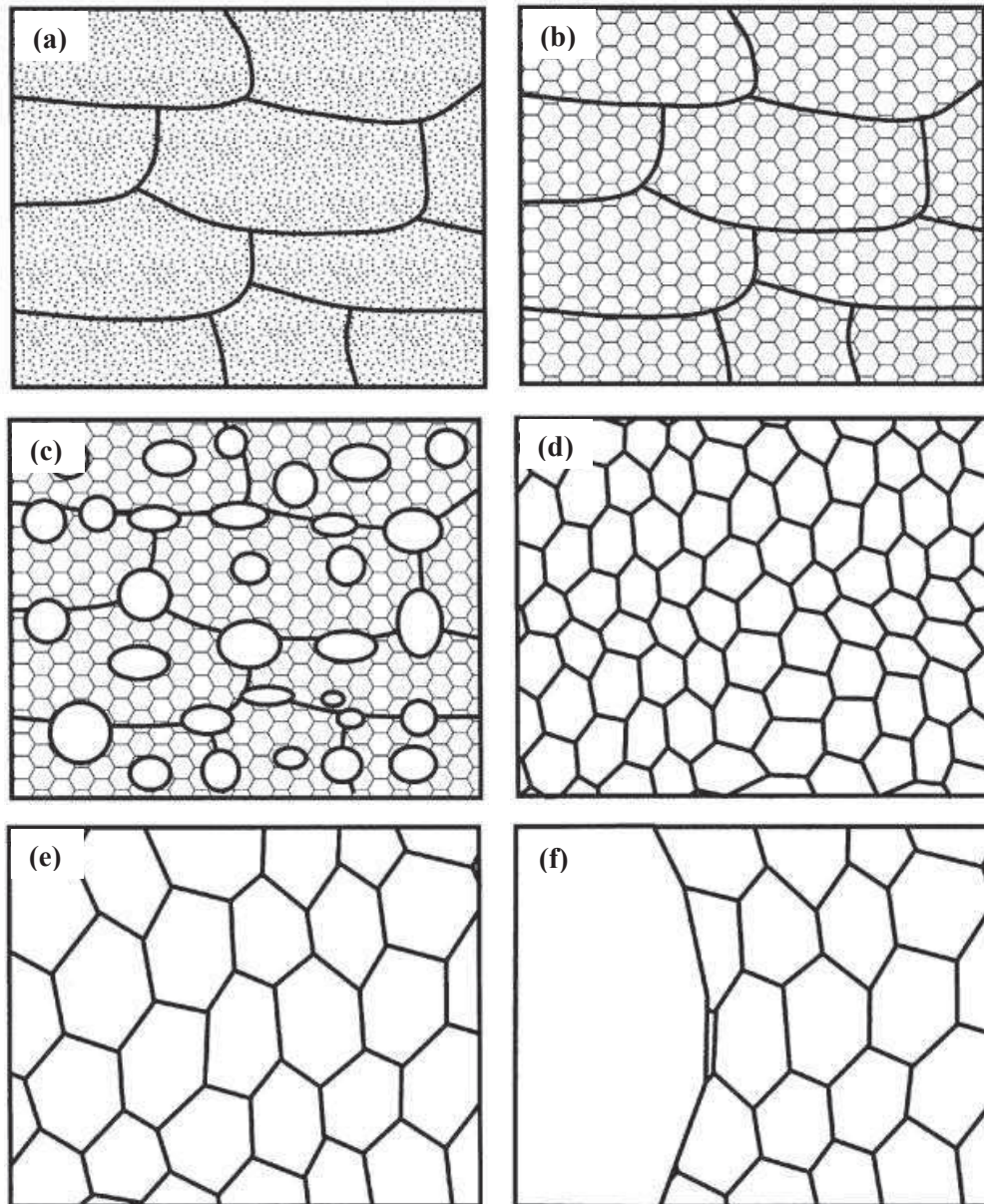


Figura 2.11 Diagrama esquemático dos processos envolvidos no recozimento (a) estado deformado (b) recuperação (c) recristalização parcial (d) recristalização completa (e) crescimento de grão e (f) crescimento anormal de grão (HUMPHREYS E HATHERLY, 2004).

2.4 Propriedades mecânicas de ligas de titânio

O módulo de elasticidade de um material esta relacionado a sua estrutura cristalina e à distância entre os átomos de sua rede. Em materiais polifásicos, o módulo resulta dos módulos e das frações volumétricas das fases presentes. Dessa forma, a manipulação desse parâmetro pode ser obtida pela adição de elementos de liga que estabilizam determinada fase e pela imposição de tratamentos térmicos e termomecânicos que também resultam na estabilização de diferentes fases (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006; ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004). O módulo de elasticidade não é sensível ao tamanho de grão ou à morfologia das fases (GUO et al., 2010). Entretanto, quando se considera a resistência mecânica em termos de dureza ou de resistência à tração, o tamanho de grão e a morfologia das fases constituintes são fatores essenciais e afetam diretamente tais propriedades (GUO et al., 2010). Em ligas contendo quantidade elevada de elementos de liga, as forças de interação entre os átomos são acentuadas e por isso na maioria dos casos tendem a ter resistência mecânica e módulo de elasticidade elevados (ZHOU et al, 2010).

A ordem relativa de rigidez e resistência mecânica das fases estáveis (α e β) e metaestáveis (α' , α'' , ω e β') nessas ligas ainda não foi estabelecida com clareza. Dentre as diversas fases, o maior módulo de elasticidade refere-se ao da fase ω , seguidos pelos das fases α e martensita α' , que exibem propriedades elásticas similares, martensita α'' e por fim, o da fase β (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006; GUO et al., 2010; LEE, JU e CHERN-LIN, 2002). Em estudo recente, Zhao, Niinomi e Nakai (2011) sugerem que a martensita α' induzida por deformação plástica na liga Ti-30Zr-xMo exibe módulo de elasticidade inferior ao da fase β . Por outro lado, Hao et al. (2006) afirmam que martensita α'' seja a principal fase responsável por reduzir a dureza e a resistência à tração das ligas de titânio. Apesar do módulo de elasticidade da fase ω ser superior ao das demais fases, sua fração volumétrica, mesmo reduzida, tem efeito marcante nas propriedades elásticas de ligas de titânio (HAO et al., 2006).

Alguns elementos de liga adicionados ao titânio, como o Nb, reduzem o módulo de elasticidade, da mesma forma que a adição de Al, Sn ou O em quantidade reduzida causam efeitos similares em ligas β metaestáveis (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA 2006).

A adição de Sn tende a aumentar o volume da célula unitária com a conseqüente redução do módulo de elasticidade (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007). Entretanto, há indícios que a diminuição do módulo de elasticidade seja ocasionada pelo fato desses elementos suprimirem a formação da fase ω_{ate} , que é uma fase de elevado módulo de elasticidade e responsável por causar fragilização em ligas de titânio (KIM et al., 2006).

A fragilização inerente da fase ω resulta da restrição imposta ao escorregamento de planos durante a deformação plástica. Segundo Silcock (1958), ela é dependente da rigidez, espessura e caminho livre médio entre os precipitados e pode não ser tão acentuada dependendo da dimensão dos precipitados da fase ω . Em ligas Ti-Nb, o módulo de elasticidade varia com o teor de Nb, atingindo o menor módulo de elasticidade em função da quantidade de elemento de liga em que a fase ω_{ate} é suprimida na têmpera (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006; OZAKI et al., 2004). A adição de Sn a ligas Ti-M (M= V, Mo, Nb, Cr) diminui ainda mais o módulo de elasticidade. Por exemplo, a adição de 2,5% mol Sn à liga Ti-35Nb (% em massa) reduz o módulo de 61,5 para 50,7 GPa, mas ao se aumentar o teor de Sn para 3,0 % mol, o módulo volta a aumentar para 57,4 GPa (OZAKI et al., 2004). Comportamento similar ocorre pela adição de Zr em ligas Ti-Nb (YU et al., 2009).

Baseando-se no mapa de estabilidade de fases da teoria de orbital molecular proposto por Morinaga et al. (1993), é possível afirmar que ligas β Ti-Nb-Sn com composição otimizada, podem exibir módulo de elasticidade próximo a 40 GPa (OZAKI et al., 2004). Ainda no sistema Ti-Nb, a adição de até 3% de Zr, que apresenta comportamento similar ao Sn, causa redução da ductilidade e aumento da resistência à tração devido ao endurecimento por solução sólida. A análise da superfície de fratura indicou em tal estudo, a ocorrência de fratura dúctil por meio de micromecanismo de *dimples* e alongamento acima de 10%. Ao aumentar o teor de Zr, verificou-se redução da resistência à tração e ocorrência de fratura frágil e transgranular (YU et al., 2009).

A capacidade do trabalho a frio em aumentar a resistência à tração e diminuir a plasticidade em ligas de titânio é verificada na literatura para diversas ligas β metaestáveis, incluindo as de composição Ti-35Nb-2Ta-3Zr (WANG et al., 2008), Ti-V-Sn (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007), Ti-12Cr, Ti-Nb-Ta-Zr (NAKAI et al., 2011), Ti-30Zr-xMo (x= 5,6,7) (ZHAO, NIINOMI e NAKAI, 2011). A figura 2.12 apresenta curvas de encruamento das ligas Ti-30Nb e

Ti-35Nb que refletem o aumento de dureza em função do trabalho a frio aplicado em termos de redução de espessura.

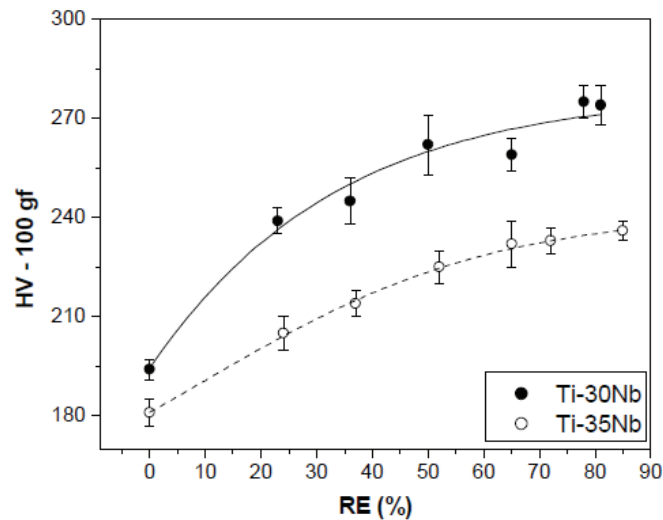


Figura 2.12 Curvas de encruamento das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb (LOPES, 2010)

Nota-se que o tamanho de grão não afeta diretamente o limite de resistência mecânica do material, mas sua redução tem pronunciado efeito na ductilidade, como pode ser notado na figura 2.13 (LEYENS e PETERS, 2003). A supressão da nucleação de vazios que promovem o aumento da ductilidade pode ser alcançada pela redução da unidade microestrutural, como por exemplo, tamanho de grão da fase β (FLOWER, 1990).

Para que um material metálico seja aplicado como bioimplante é necessário que o mesmo apresente reduzido módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

Niinomi (2003), em estudo relacionado ao processamento da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, teve êxito em obter interessante combinação de alta resistência mecânica associada a baixo módulo de elasticidade. Tal combinação foi obtida após a deformação plástica a frio de amostras dessa liga, conforme apresenta-se na figura 2.14.

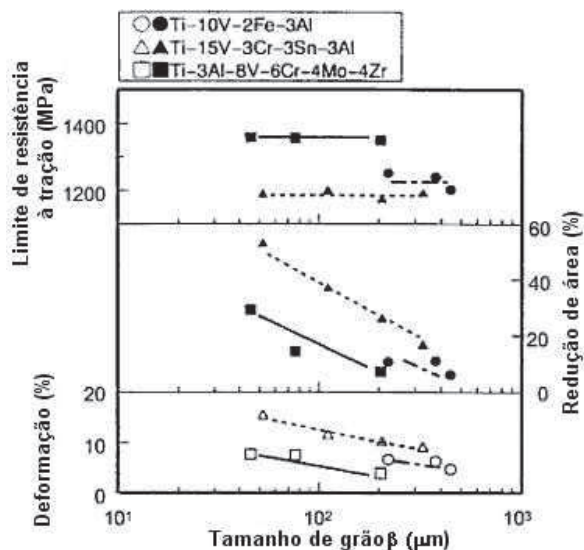


Figura 2.13 Efeito do tamanho de grão da fase β nas propriedades de tração de ligas β metaestáveis envelhecidas a 500 °C por 8 horas (LEYENS e PETERS, 2003).

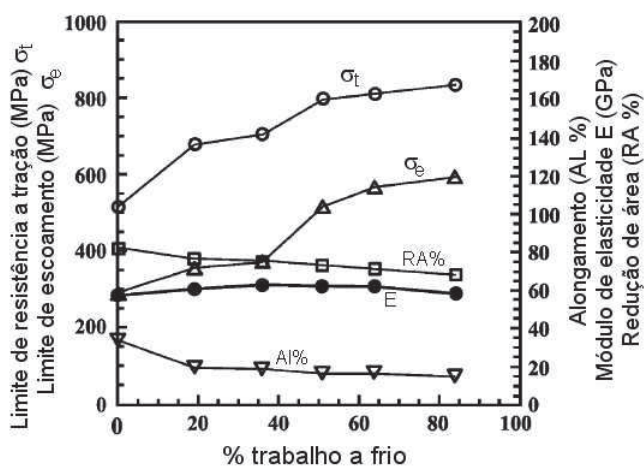


Figura 2.14 Resistência à tração e módulo de elasticidade da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr em função da % de trabalho a frio (NIINOMI, 2003).

Em determinadas aplicações, a formação de fase ω induzida por deformação é favorável, como foi constatado no estudo realizado por Nakai et al. (2011) que trata do desenvolvimento de ligas de titânio para dispositivos de fixação de coluna vertebral. Tais dispositivos requerem baixa

recuperação elástica para facilitar o manuseio durante a cirurgia e a deformação imposta propicia a formação de bandas alinhadas no interior dos grãos da fase β , sugerindo a ocorrência de maclação combinada com a fase ω induzida por deformação (figura 2.15).

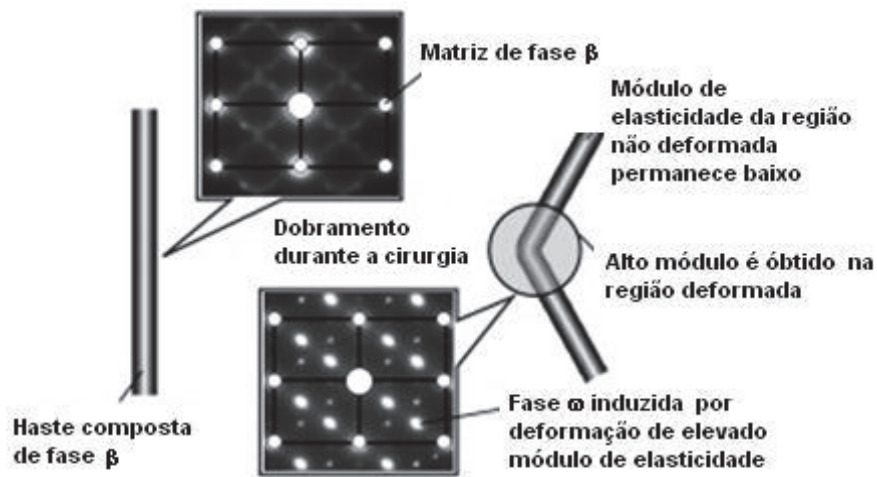


Figura 2.15 Conceito de ajuste automático do módulo de elasticidade pela transformação da fase ω induzida por deformação (Adaptado de NAKAI et al., 2011).

Um tratamento térmico de envelhecimento pode resultar em amostras com baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica, combinação ideal para aplicações biomédicas (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004). A variação do módulo de elasticidade e da resistência mecânica está relacionada à quantidade das fases α e ω_{iso} , que exibem elevada resistência mecânica e são formadas durante o envelhecimento. Ambas as fases citadas são passíveis de causar a fragilização do material conforme as observações realizadas por Laheurte, Eberhardt e Philippe (2005), que constataram baixíssima ductilidade para a liga β comercial Beta III (Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn) ao empregar temperaturas de envelhecimento apropriadas para a precipitação da fase ω , 350 °C por 30 min, ou a precipitação da fase α , 550 °C por 30 min. Entretanto, a máxima resistência é alcançada quando há a combinação de precipitados das fases α e ω .

(AZIMZADEH e RACK, 1998) com razoável ductilidade obtida por meio da restrição ao crescimento dos grãos da fase β imposto pela precipitação da fase α (ZHOU et al., 2010).

É fato conhecido que o envelhecimento aumenta a resistência mecânica de ligas de titânio (FERRANDINI et al., 2007; YANG e ZHANG, 2005; MANTANI e TAJIMA, 2006; CUI e GUO, 2009). Entretanto, Banerjee et al. (2004) verificaram a redução da dureza e do módulo de elasticidade em ligas TNZT envelhecidas a 600 °C por 4 horas. Após processo de solubilização em altas temperaturas, essa liga exibe uma estrutura ordenada B2 em uma matriz de fase β que confere alta dureza e alto módulo de elasticidade. Durante o subsequente tratamento térmico de envelhecimento, a transformação da estrutura B2 em fase β é possível e causa o enriquecimento da matriz em elementos β estabilizadores (Nb e Ta) responsáveis pela diminuição da dureza.

Em outro estudo realizado pelo mesmo grupo de pesquisa e relacionado a ligas Ti-Mo-Zr-Fe e Ti-Mo, após o envelhecimento a 600 °C por 4 horas obteve-se comportamento similar. Após o tratamento térmico de envelhecimento, enquanto que a liga TMZF apresentou aumento de dureza devido à precipitação da fase α , a liga Ti-Mo teve sua dureza reduzida e seu módulo de elasticidade aumentado. Na liga Ti-Mo, análise por meio de microscopia eletrônica de transmissão revelou que ocorreu a dissolução parcial da fase ω , previamente existente na condição homogeneizada e responsável por causar endurecimento da liga, causando diminuição da dureza. O aumento do módulo de elasticidade foi atribuído à precipitação de elevada fração volumétrica da fase α (NAG et al., 2005).

Assim, o aumento da temperatura ou do tempo de envelhecimento causa redução gradual da dureza e do limite de escoamento, resultado do crescimento de grãos, da precipitação de fases e da alteração na fração volumétrica das fases precipitadas (GUO et al., 2010). Se a fase ω é favorecida, por exemplo no envelhecimento a baixas temperaturas, a resistência e dureza podem diminuir pela ausência da fase α ou aumentar se a distribuição da fase ω for homogênea e os precipitados exibirem pequena dimensão, enquanto que o módulo de elasticidade aumentará devido a presença acentuada de fase ω (LI et al., 2005). Ao se elevar a temperatura ou o tempo, ambas as propriedades são passíveis de serem reduzidas pelo crescimento dos precipitados e mudanças na fração volumétrica dos mesmos (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004).

2.5 Ligas de titânio como biomaterial

Para que um material seja empregado como biomaterial além das propriedades mecânicas favoráveis, baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica, um biomaterial deve ser resistente à corrosão e biocompatível. A definição oficial do termo biocompatibilidade proposta por Williams (1981 apud BRUNETTE et al., 2001) diz que “biocompatibilidade é a habilidade de um material desempenhar sua função com apropriada resposta tecidual em uma aplicação específica”. Diversos estudos têm ressaltado a elevada biocompatibilidade do titânio e suas ligas (LEE, JU e CHERN-LIN, 2002; SCALES, 1991; WIRTH et al., 2005; JINNO et al., 1998; RYHÄNEN et al., 1998, LEE et al., 2008). Em se tratando de biomateriais para substituição de tecidos duros, o conceito de osteointegração merece total atenção. Segundo a definição de Branemark, osteointegração descreve a condição e processo para obtenção de um carregamento estável do implante em contato direto com o osso (BRUNETTE et al., 2001) e refere-se à formação óssea ao redor do implante sem a formação de tecido fibroso.

Após a inserção do implante, vários são os fatores que determinam a possibilidade de ocorrência do processo de osteointegração, tais como fatores biológicos, físicos e químicos. Inicialmente, a cirurgia de implante provoca um trauma local no tecido e uma resposta inflamatória aguda no osso e nos tecidos adjacentes, permitindo o acesso de proteínas e infiltrados celulares, caracterizando o primeiro estágio da cicatrização. No decorrer do processo de cicatrização, fatores de crescimento, TGF- β e outras proteínas morfogênicas ósseas e estimulantes de proliferação, diferenciação e maturação de precursores osteoblásticos, além de mecanismos de sinalização hormonal que estimulam a migração e maturação dos precursores osteoclásticos, reabsorvem o osso morto trabecular e partículas celulares. A inflamação aguda pode ser interrompida e forma-se ao redor do implante uma camada óssea trabecular. Alternativamente, a inflamação pode persistir e desenvolve-se uma fase crônica com eventual fibrose. Após semanas ou meses, o calo ósseo trabecular ao redor do implante se osteointegra remodelando-se para formar uma estrutura mais consolidada que transmita carga eficientemente. O osso ao redor de um implante permanece sob constante remodelação no decorrer do tempo de

vida do paciente, devido à desigualdade entre as propriedades físicas do implante e do osso, sobretudo quando há diferenças no módulo de elasticidade (GOODMAN et al., 2008).

Apesar da maioria dos implantes metálicos em odontologia e ortopedia serem utilizados em ossos, em um estágio pré-clínico, a biocompatibilidade dos implantes pode ser avaliada em tecidos subcutâneos (LEE et al., 2008). Tão logo o material é inserido no corpo humano, ocorre a interação do material do implante com os fluidos corpóreos ou plasma sanguíneo, de onde poderá ocorrer fluxo de íons e corrosão o que acarretará em inflamações sistêmicas ou agudas, hipersensibilidade e alergias (LEYENS e PETERS, 2003).

Outra possibilidade inclui a realização de ensaios citotóxicos que simulam infecção nos tecidos ou órgãos causados por uma determinada substância, nesse caso os íons metálicos provenientes do implante metálico, o que permite que haja na seqüência a extrapolação dos dados dos ensaios quantitativos para uma situação análoga *in vivo*. Porém, tais ensaios citotóxicos apresentam a vantagem de serem relativamente baratos e mais rápidos em comparação aos ensaios animais.

A realização de ensaios que determinam o crescimento e a viabilidade celular são indicadores padrão da integridade celular e juntamente com a estimativa da citotoxicidade por experimentos metabólicos, podem contribuir significativamente na avaliação da toxicidade de um biomaterial.

A análise das alterações da morfologia celular ou do formato das células em contato com o material possivelmente tóxico são também utilizados como índice de toxicidade (BARILE, 1994). Da mesma forma, a biocompatibilidade pode também ser medida por meio da resistência à polarização (STEINEMANN, 1996), conforme mostra a figura 2.16.

Atualmente, são desenvolvidas ligas de titânio contendo os elementos betagênicos Nb, Ta, Zr, Mo e Sn. Alguns estudos relatam que Nb e Sn são conhecidos por não apresentarem qualquer efeito tóxico às células (OZAKI et al., 2004) e que o elemento Mo é considerado seguro do ponto de vista biológico (NIINOMI, 2003). Por outro lado, alguns outros estudos apontam que Mo está associado a reações teciduais severas em estudos animais e que Sn e Pd não mostram completa biocompatibilidade (LONG e RACK, 1998). Geralmente, a biocompatibilidade desses elementos está associada à formação de um filme de óxido protetor na superfície que previne o fluxo de íons entre o implante e os tecidos adjacentes (LEYENS e PETERS, 2003). Além da influência da

composição química, os fatores metalúrgicos como a presença de fases nanoestruturadas, fase α formada a partir da fase ω no envelhecimento e redução do tamanho de grãos afetam positivamente a biocompatibilidade por favorecerem melhor a adesão celular, dado o aumento da energia superficial dos contornos de grãos e dos precipitados (GEETHA et al., 2009).

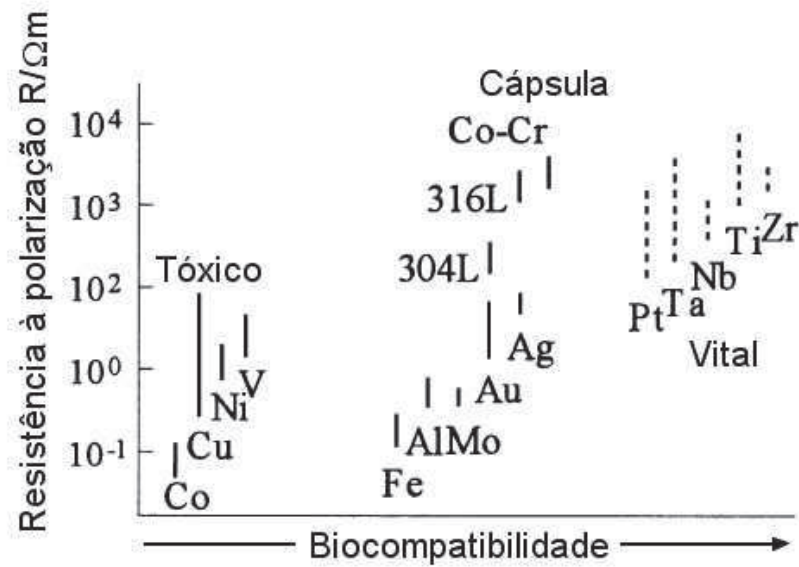


Figura 2.16 Relação entre resistência à polarização e biocompatibilidade de metais puros, liga Co-Cr e aço inoxidável 316L e 304L (NIINOMI, 2002; STEINEMANN, 1996).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O procedimento experimental do presente trabalho apresenta-se subdividido em duas etapas, o estudo da citocompatibilidade de ligas de titânio designada como etapa I, que serviu de base para a determinação do sistema de ligas a ser trabalhado na etapa II, que refere-se à otimização de propriedades mecânicas por meio de tratamentos térmicos e mecânicos.

3.1 Etapa I – Estudo da citocompatibilidade de ligas de titânio

3.1.1 Preparação das ligas

A preparação das ligas a partir de elementos de alta pureza foi realizada após a decapagem ácida para retirada de óxidos com soluções apropriadas, quando necessárias, indicadas na tabela 3.1. Esse procedimento foi seguido pela pesagem em balança semi-analítica (Gehaka, BK400II) conforme composição química apresentada na tabela 3.2, exceto a liga Ti-6Al-4V, adquirida na sua forma comercial da Realum Indústria e Comércio de Metais Puros e Ligas Ltda. Tais composições foram selecionadas com base em prévios estudos realizado pelo grupo de pesquisa de Metalurgia Física e Solidificação Controlada – UNICAMP as quais apresentaram reduzido módulo de elasticidade, ideal para aplicação como biomaterial ortopédico.

Os lingotes foram obtidos por meio de fusão em forno a arco voltaico de eletrodo de tungstênio não consumível, com cadinho de cobre refrigerado a água e sob atmosfera de argônio (grau 5.0 analítico - White Martins). O forno a arco, com diagrama esquemático apresentado na figura 3.1, dispõe de rolamentos que permitem que o plasma gerado seja dirigido em toda extensão do cadinho. Tal facilidade, associada ao fato de os lingotes serem constantemente

girados no cadinho durante o processo de fusão, permitiram a completa fusão e mistura dos constituintes da amostra.

Tabela 3.1 Dados sobre os metais utilizados na preparação das ligas.

Metal	Pureza (%)	Procedência	Decapagem química
Nióbio	99,9%	CBMM	50 ml H ₂ SO ₄ , 20 ml HNO ₃ , 20 ml HF, 10 ml H ₂ O
Tântalo	99,9%	Alfa Aesar	50 ml H ₂ SO ₄ , 20 ml HNO ₃ , 20 ml HF
Molibdênio	99,7%	Alfa Aesar	40 ml HF, 10 ml HNO ₃ , HCl
Cobre	99,9%	Termomecânica São Paulo SA	-
Zircônio	99,9%	Aldrich Chemical company, Inc	-
Estanho	99,9%	Alfa Aesar	-
Titânio	99,84%	Titânio - Brasil	90 ml HNO ₃ , 30 ml HF

Tabela 3.2 Composições nominais das ligas produzidas na etapa I (% em massa).

Composição química (% massa)		
Ti-35Nb	Ti-25Nb-8Sn	Ti-7,1Cu
Ti-35Nb-7,5Ta	Ti-25Nb-15Zr	Ti-6Al-4V
Ti-35Nb-4Sn	Ti-6Mo	Ti-CP

As ligas preparadas foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e tratadas termicamente a 1.000 °C por 12 horas em forno resistivo (EDG, COM 3P) para a eliminação de heterogeneidades resultantes do processo de solidificação do lingote.

Na sequência, as amostras passaram por processo de deformação plástica por forjamento rotativo em forja SWAGER (FENN, 3F-4), à temperatura de 1.000 °C e resfriamento ao ar, até atingir barras cilíndricas com 8 mm diâmetro. Tais barras foram usinadas até 5 mm.

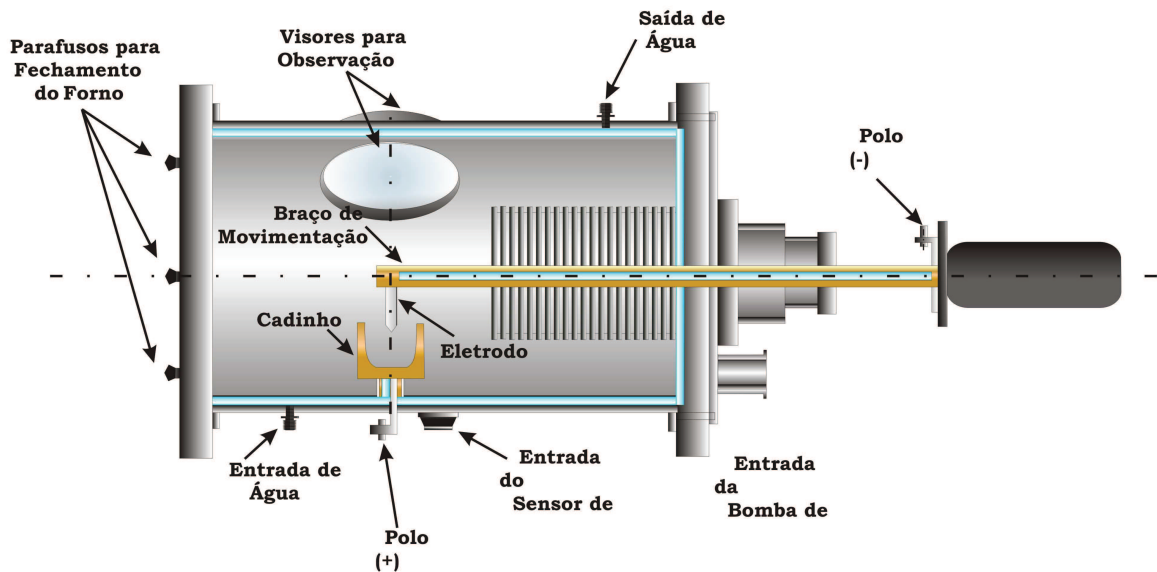


Figura 3.1 Diagrama esquemático do forno a arco.

As amostras foram seccionadas à baixa rotação utilizando-se disco diamantado em cortadeira Isomet (Buehler, 4000) resultando em discos com espessura de 500 μm . As amostras foram preparadas metalograficamente com lixas grana 400 e 1200, seguidas de limpeza em ultrassom (Brasonic, 220) e polimento por tamboreamento a 45 rpm, por período de 12 horas em partículas abrasivas de 8 mm e imerso em solução aquosa à base de tensoativos B-5 (Roger Química Ltda) e PL-4 (Roger Química Ltda).

A rugosidade das amostras foi avaliada mediante microscopia de força atômica (AFM) (Thermomicroscopes Autoprobe) no modo “tapping” em área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

3.1.2 Cultura de células

A técnica de cultura de células foi realizada utilizando-se células Vero, linhagem de células fibroblásticas provenientes do rim de Macaco Verde africano (*Cercopithecus aethiops*), fornecidas pelo Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, Brasil, constituindo linhagem recomendada para estudos de citotoxicidade e para interações célula-substrato com biomateriais (ISO 10993-5, 1992). As células Vero foram mantidas em meio de cultura 199 (EARLE) (Cultilab, Campinas, SP), com 10% de soro fetal bovino (SFB) (Cultilab, Campinas, SP), em estufa a 37 °C de CO₂ (5%). Foram realizadas trocas do meio de cultura sempre que houve acidificação. Para manutenção da linhagem celular em cultura, processo de descolamento e dissociação das células de seu substrato de adesão foi realizado por meio de tratamento enzimático, utilizando-se tripsina/EDTA, fornecendo assim, espaço maior para que estas células continuassem proliferando. A viabilidade celular foi avaliada após 48 horas de incubação pelo método de exclusão pelo Azul de Tripán, que consiste em adicionar aos meios de cultura, solução diluída de azul de tripan 0,1% e solução salina 0,9% (1:1). Essa solução se caracteriza por penetrar nas células mortas, possibilitando a contagem das células viáveis em câmara de Neubauer.

3.1.3 Ensaio de MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5 difenil brometo tetrazolium)

No ensaio de MTT, o sal 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5 difenil brometo tetrazolium é absorvido pelas células e reduzido por meio de reação mitocondrial, resultando no produto formazan, insolúvel em água. Por não ter permeabilidade à membrana celular, tal produto acumula-se no interior das células e com adição de solvente DMSO ou isopropanol, é solubilizado e liberado para permitir sua quantificação colorimetricamente. Dessa forma, a habilidade das células reduzirem o MTT fornece indicação da integridade e atividade mitocondrial, que é interpretado como medida da viabilidade celular (BARILE, 1994).

As ligas de titânio foram colocadas no fundo de placas de cultura com 96 poços (TPP – Techno Plastic Products, Suíça). A própria placa de poliestireno foi utilizada como controle e seus respectivos resultados foram tratados como 100% de viabilidade celular. Os poços receberam 100 µL de meio 199 (EARLE) sem SFB e foram pré-incubados em estufa de CO₂ por 24 horas, conforme as normas da ISO 10993-5 (1992). Após a pré-incubação, o meio foi retirado e os poços receberam 200 µL de 1×10^5 células/ml em meio 199 (EARLE) com 10% de SFB. As placas foram incubadas durante 24 horas em estufa de CO₂ a 37 °C. Após a incubação, o meio foi retirado e os poços lavados rapidamente com o mesmo meio de incubação. Após a lavagem, adicionou-se a cada poço, 200 µL de solução 0,5 mg/ml de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5 difenil brometo tetrazolium MTT em meio 199 (EARLE), seguindo-se período de incubação de 4 horas a 37 °C no escuro. Após esse período de tempo, o MTT foi substituído por solução de 200 µl de DMSO e 25 µl de tampão Glicina/Sorensen. Em seguida, 100 µl das soluções contidas nos poços foram transferidos para uma nova placa e a absorbância determinada em leitor de microplacas BioTek, Elx 800, USA com emprego de comprimento de onda de 570 nm.

Para os ensaios de adesão celular, as amostras das ligas de titânio foram colocadas no fundo de placas de cultura com 96 poços (TPP – Techno Plastic Products, Suíça). Em adição, a própria placa de poliestireno foi utilizada como controle e seus respectivos resultados foram tratados como 100% de adesão celular. Todos os poços receberam 100 µl de meio 199 sem SFB e foram incubados durante 24 horas a 37 °C em atmosfera saturada de vapor d'água e 5% de CO₂. Após a incubação, o meio foi retirado e inoculado 200 µl de suspensão celular (1×10^5 células/ml) em meio 199 com 10% de SFB por poço, incubando-se por mais 2 horas nas mesmas condições. Após cultivo, o meio foi retirado e os poços lavados novamente com o mesmo meio, adicionando-se 200 µl de uma solução 0,5 mg/ml de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5 difenil brometo tetrazolium MTT em meio 199 (EARLE) incubando-se nas mesmas condições de cultivo durante 24 horas. Após este tempo, a solução de cada poço foi substituída por 200 µl de DMSO e 25 µl de tampão Glicina/Sorensen. Em seguida, porções de 100 µl das soluções contidas nos poços foram transferidas para uma nova placa. A absorbância das porções foi medida em um leitor de microplacas BioTek, Elx 800, EUA, utilizando-se filtro no comprimento de onda de 570 nm.

Foram realizadas análises estatísticas ANOVA e Tukey para todos os experimentos envolvendo o MTT.

3.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da estrutura morfológica celular foi realizada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (JEOL, JSM 5800 LV). As células Vero foram cultivadas sob as ligas de titânio e observadas após 24 horas de cultivo. A preparação das amostras envolveu sua fixação em solução contendo 2,5% paraformaldeído, 2,5% glutaraldeído, 0,06% ácido pícrico e 1% ácido tânico dissolvidos em tampão cacodilato 0,1M, pH 7,4 por período de 1 hora, seguido de pós-fixação com tetróxido de ósmio 1% e desidratação em etanol com concentrações crescentes. As amostras foram secas em ponto crítico (Balzers, CTD 030), recobertas por ouro (Balzers, SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura.

3.2 Etapa II – Obtenção, processamento, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn

3.2.1 Preparação das ligas

A preparação das ligas para etapa II seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente, com a fusão das ligas em forno a arco voltaico utilizando-se elementos químicos de alta pureza, devidamente decapados e pesados conforme a composição nominal listada na tabela 3.3, obtendo-se lingotes de 100 g.

Os lingotes com aproximadamente 17 mm de diâmetro foram encapsulados em tubo de quartzo sob atmosfera inerte e tratados termicamente a 1.000 °C por 12 horas em forno resistivo (EDG, COM 3P) para a homogeneização microestrutural. Na sequência, as amostras passaram por etapa prévia de deformação plástica realizada a quente, em temperatura de trabalho de 1.000 °C, por forjamento rotativo (FENN, 3F-4) para que as amostras apresentassem formato regular e com isso permitissem a subsequente etapa de conformação.

Tabela 3.3 Composições nominais das ligas produzidas na etapa II (% em massa).

Composição química (% massa)		
Ti-25Nb	Ti-30Nb	Ti-35Nb
Ti-25Nb-2Sn	Ti-30Nb-2Sn	Ti-35Nb-2Sn
Ti-25Nb-4Sn	Ti-30Nb-4Sn	Ti-35Nb-4Sn

As barras cilíndricas foram usinadas para retirada de óxidos superficiais e foram novamente tratadas termicamente a 1.000 °C por 10 min com seu resfriamento realizado em água gelada contendo etileno-glicol. Após limpeza por abrasão utilizando-se escovas de aço para a retirada de óxidos superficiais, tais amostras foram conformadas pelo processo de laminação a frio com perfil cilíndrico, em múltiplos passes, obtendo-se cilindros com 11 mm de diâmetro correspondente a 46% de trabalho a frio (TF).

As amostras foram seccionadas no sentido transversal em baixa rotação utilizando-se disco diamantado e cortadeira Isomet (Buehler, 4000), resultando em espessura de 2,5 mm. A análise microestrutural das amostras deformadas foi realizada na secção longitudinal e transversal em relação à direção de laminação. O aspecto da estrutura dos grãos após deformação plástica a frio nestas secções pode ser visualizado na representação esquemática da figura 3.2.

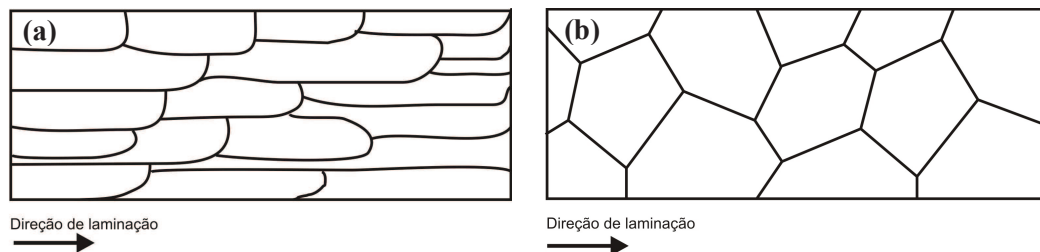


Figura 3.2 Diagrama esquemático após deformação plástica a frio (a) secção longitudinal e (b) secção transversal.

As superfícies longitudinais e transversais das amostras deformadas foram preparadas metalograficamente com lixas grana 400 e 1200. Em seguida, as mesmas foram limpas em ultrassom (Brasonic, 220) e submetidas ao polimento mecânico utilizando-se como abrasivo

partículas de diamante de 9 e 6 μm lubrificado com álcool etílico absoluto. O polimento final foi realizado utilizando-se solução abrasiva com tamanho de partícula de 0,04 μm , contendo 260 ml sílica coloidal, 40 ml peróxido de hidrogênio, 4 ml ácido nítrico e 1,5 ml ácido fluorídrico.

3.2.2 Determinação da temperatura de recristalização

Para a escolha da temperatura de recozimento adequada das amostras deformadas plasticamente com 46% de TF foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e testes de tratamentos térmicos nas temperaturas obtidas na análise térmica, visando obter estrutura totalmente recristalizada com grãos refinados. Também foi utilizada microscopia óptica, bem como a avaliação do comportamento mecânico por meio de ensaio de dureza Vickers. O diagrama da figura 3.3 demonstra a rota de processamento utilizada nesta etapa do trabalho.

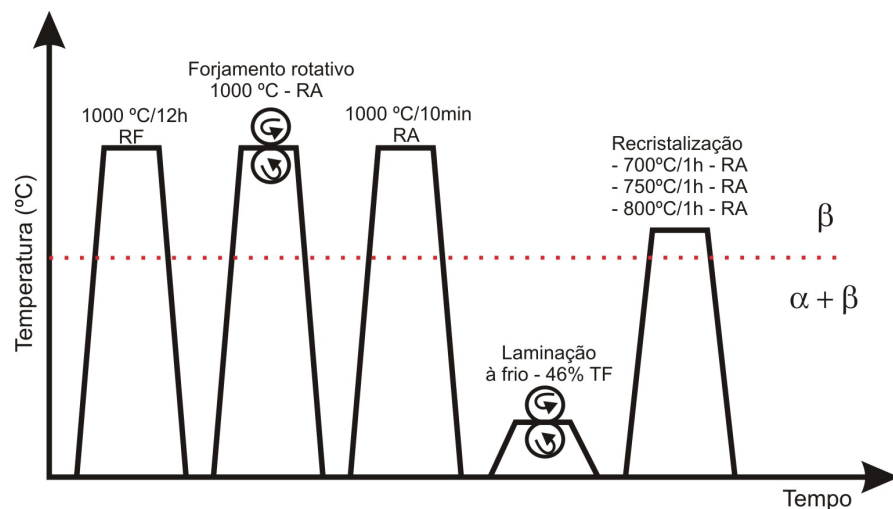


Figura 3.3 Diagrama esquemático do processamento das amostras (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento em água; TF: trabalho a frio).

O exame das alterações da energia armazenada durante o trabalho a frio por meio de calorimetria exploratória diferencial é o método mais direto para o estudo da recuperação e

recristalização visto que essa energia está relacionada ao número e distribuição de discordâncias no material, além das variações nas propriedades mecânicas decorrentes das alterações microestruturais que ocorrem a partir da etapa de recuperação (PADILHA e SICILIANO JR, 2005).

O tamanho de grão foi medido utilizando-se o método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E-112 (1996).

3.2.3 Avaliação da estabilidade de fases

A estabilidade de fases foi avaliada com o objetivo de determinar a temperatura de envelhecimento. Ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados nas amostras deformadas e nas amostras recozidas para investigar transformações no estado sólido, dentre elas, a decomposição da fase martensita. Para complementar a análise das transformações de fases, foi realizado ensaio de difração de raios-X em alta temperatura com taxa de aquecimento constante.

3.2.4 Estudo da cinética de envelhecimento

Baseando-se nos resultados apresentados na seção 3.2.2 e relacionados à determinação da temperatura de recristalização e seu efeito no tamanho de grão, algumas amostras permaneceram no seu estado deformado (Rota I) e outras foram recozidas a 750 °C por 1 hora e resfriadas em água (Rota II). Os diagramas das figuras 3.4 e 3.5 estabelecem as rotas de processamento utilizadas.

Fundamentando-se nos resultados obtidos do procedimento descrito na seção 3.2.3, as amostras submetidas à rota I e à rota II foram encapsuladas em tubo pirex sob atmosfera de argônio e realizado tratamento térmico de envelhecimento em forno resistivo (TransTemp Co.,

EUA) a 350 °C por períodos de tempo de 5, 10, 15 e 30 min, 1, 2, 4, 6, 12, 24, 48 e 96 horas, seguido por resfriamento em água. O tempo de estabilização para que as amostras atingissem a temperatura desejada era de 6 min, acrescido do tempo de envelhecimento.

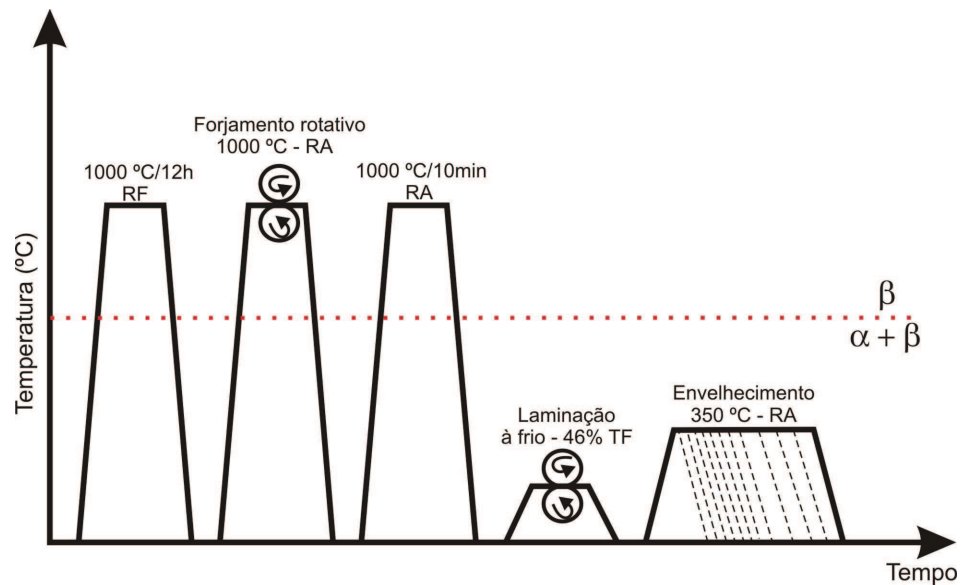


Figura 3.4 Diagrama esquemático da rota I de processamento das amostras submetidas ao envelhecimento (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento em água; TF: trabalho a frio).

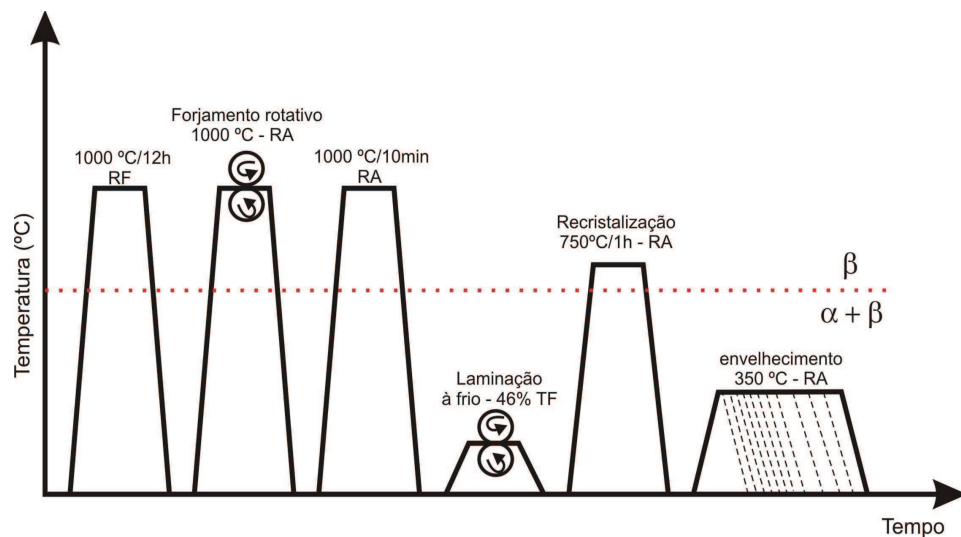


Figura 3.5 Diagrama esquemático da rota II de processamento das amostras submetidas ao envelhecimento (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento em água; TF: trabalho a frio).

3.2.5 Técnicas de caracterização química e microestrutural

Análise da composição química

A fluorescência de raios-X refere-se a um método não destrutivo de análise qualitativa da composição química utilizada para detectar com precisão elementos com Z acima do Al. Essa técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, em que a irradiação de um átomo por fótons de elevada energia promovem a ejeção de elétrons internos. O preenchimento dessa vacância resulta na liberação de radiação característica do átomo. Essa radiação característica ou radiação fluorescente (FRX) tem sua intensidade e comprimento de onda (ou energia) determinada por meio de um espectrômetro.

As amostras preparadas e homogeneizadas em alta temperatura tiveram suas composições químicas confirmadas por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X, em equipamento (Rigaku, RIX 3100), mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6 Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios-X.

A determinação dos elementos intersticiais oxigênio e nitrogênio foi realizada em analisador de gás Leco Corporation - TC400 (Figura 3.7). A medida de intersticiais envolve a fusão do material de análise, seguida da liberação e detecção dos gases contidos na amostra. Antes de cada medida é realizada limpeza com fluxo de hélio (5.0 grau analítico - White Martins) do cadinho de grafite para retirada de impurezas.



Figura 3.7 Analisador de oxigênio e nitrogênio.

A detecção dos elementos O e N é realizada por duas células de leitura, por infravermelho e por condutividade térmica. A célula de infravermelho detecta o oxigênio (O_2), na forma de dióxido de carbono (CO_2), formado após a passagem do monóxido de carbono (CO), produzido pela combinação do oxigênio da amostra com carbono do cadinho. A célula de condutividade térmica é empregada na detecção de qualquer gás diferente do gás de arraste (hélio) e a presença de filtros de hidróxido de sódio e de perclorato de magnésio no equipamento levam à retenção do CO_2 e da umidade e assim, somente o nitrogênio é detectado pela célula.

As amostras para análise apresentavam massa de aproximadamente 0,1 g, previamente decapadas em solução com 40 ml de HNO_3 e 10 ml de HF e limpas com acetona em ultrassom. Um mínimo de três amostras foi analisado para cada composição.

Microscopia óptica

Em metalurgia, a técnica de microscopia óptica permite examinar e caracterizar materiais sólidos metalurgicamente polidos com aumentos entre 10 X a 2000 X, dependendo do equipamento, utilizando-se luz visível refletida, polarizada ou com contraste de interferência diferencial para a análise microestrutural.

As amostras em todas as etapas deste trabalho foram embutidas em resina de cura a frio e preparadas metalograficamente conforme procedimento descrito na seção 3.2.1, atacadas com reagente químico Kroll (95 ml H_2O destilada, 3 ml HNO_3 e 2 ml HF) e caracterizadas mediante microscopia óptica (Olympus, BX60M) e programa de análise de imagem (Imagem Pro-Plus, 5.0).

Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura Zeiss – EVO/MA15 (Figura 3.8) foi utilizado para obtenção de imagens de elétrons retroespalhados em algumas amostras envelhecidas e das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. Tal equipamento é equipado com canhão de elétrons de LaB_6 e foi operado com tensão de trabalho de 20 kV



Figura 3.8 Microscópio eletrônico de varredura.

Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica analítica que permite obter informações sobre a estrutura cristalina do material, o que é realizado pela comparação de picos de difração com picos de padrões de referência. O princípio de funcionamento dessa técnica está ligado à difração que feixes de raios-X podem sofrer quando os mesmos incidem em um arranjo repetitivo de átomos. Os picos de difração provocados pela estrutura cristalina estão associados à lei de Bragg, ou seja, ao comprimento de onda (λ) do feixe incidente, ao ângulo de difração (2θ) e à distância entre planos atômicos de uma mesma família de planos da rede cristalina (d).

Os ensaios de difração de raios-X foram executados em equipamento Panalitycal X-Pert Pro PW3040/60 equipado com detector PIXcel, usando radiação Cu - K_α e filtro de Ni. Tais ensaios foram elaborados com tensão elétrica de 40 kV, corrente de 30 mA, fendas divergentes de 1 e $\frac{1}{2}^\circ$

e varredura com variação angular de 2θ de 30° a 90° . Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões de difração do ICDD (International Center for Diffraction Data).

Para as medidas realizadas em alta temperatura foi utilizado o mesmo equipamento, equipado com sistema de aquecimento HTK 16 MSW, Anton Paar (figura 3.9).

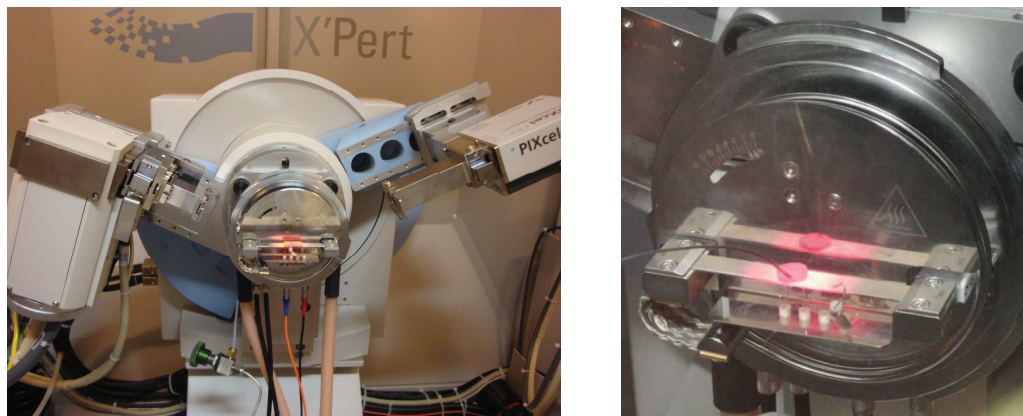


Figura 3.9 Difratômetro de raios-X Panalitycal X-Pert Pro com câmara de aquecimento Anton Paar.

As amostras cilíndricas foram seccionadas com 1,5 mm de espessura e lixadas em lixas de carboneto de silício com granulometria #1200. Para assegurar a correta medição da temperatura durante o ensaio, antes do posicionamento da amostra na placa de platina da câmara de aquecimento, a superfície superior da mesma foi previamente perfurada com broca de 1,5 mm até uma profundidade de 0,75 mm e nessa cavidade, encaixado um termopar tipo K, que foi conectado a um medidor de temperaturas. Ressalta-se que a câmara de aquecimento utilizada é equipada com dois termopares, um conectado a placa de aquecimento e empregado no controle de temperatura e outro termopar utilizado na medida direta da temperatura na superfície da amostra. As varreduras de difração em alta temperatura foram realizadas da temperatura ambiente até 900°C com passos de 50°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ no intervalo angular de 2θ de 30° a 44° e de 2θ de 73° a 81° .

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização da estabilidade térmica de materiais pode ser realizada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Por meio dessa técnica analítica é possível detectar qualquer evolução de calor ligada a mudanças químicas ou físicas, como por exemplo, transformação de fases e decomposição de fases. Nessa técnica, a absorção ou a liberação de energia são registradas em função da temperatura.

O equipamento empregado neste estudo, Netzsch STA 409 C com termopar tipo S (PtRh10-Pt) (Figura 3.10), foi operado com atmosfera de He e taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e 50°C/min para as amostras destinadas ao estudo da estabilidade de fases e da temperatura de recristalização, respectivamente. As amostras com peso aproximado de 100 mg foram depositadas em cadinho de platina e recobertas com folha de tântalo para evitar a possível oxidação da amostra e com isso gerar dúvidas na interpretação dos termogramas.



Figura 3.10 Equipamento de análise térmica operado com sensor DSC e cadinhos Pt-Rh.

3.2.6 Técnicas de caracterização mecânica

Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers consiste em forçar um indentador de diamante, com geometria piramidal de base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas, sobre a superfície da amostra analisada utilizando-se cargas de 1-1.000 gf. Em seguida, mede-se as diagonais da impressão por meio de um microscópio óptico acoplado ao microdurômetro. O valor de dureza é determinado pela equação 3.1, que relaciona carga (F) com a média das diagonais (D).

O comportamento mecânico básico de todas as amostras foi avaliado mediante ensaio de microdureza Vickers devido a sua rapidez e facilidade, conforme os procedimentos de preparação e análise descritos na norma ASTM E-384 (2011). Foi utilizado equipamento Buehler modelo Micromet 2100 com carga de 200 gf aplicada por período de tempo de 15 segundos e média de 10 indentações por amostra.

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Ensaio de ultrassom

O módulo de elasticidade das amostras foi determinado por meio da técnica de ultrassom descrito na norma ASTM E-494 (2005), utilizando-se equipamento do tipo emissor-receptor Panametrics-NDT, modelo 5072 PR (Figura 3.11) e transdutores de 5 MHz para ondas longitudinais e transversais. Agentes de acoplamento Sonotech Shear Gel e Ultragel II foram utilizados durante as medidas para melhorar o contato transdutor-amostra.

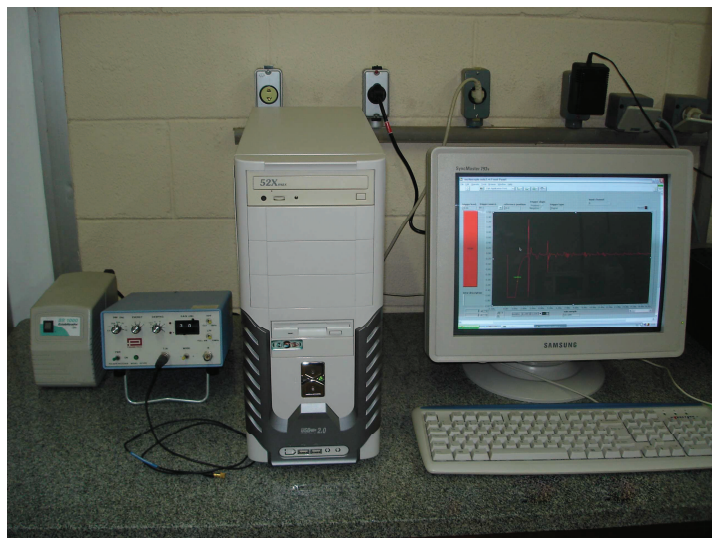


Figura 3.11 Equipamento empregado nas medições das constantes elásticas através de emissão e recepção de ultrassom

O módulo de elasticidade das ligas foi obtido em amostras com acabamento superficial obtido com polimento usando pasta de diamante de 6 μm . O valor obtido corresponde à média de três medidas.

Nessa técnica, para a determinação das constantes elásticas é necessário determinar as velocidades do som de ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_s) na amostra. Isso é obtido por meio do emprego de transdutores baseados em cristais piezoelétricos. Por meio do transdutor, aplica-se um pulso de ultrassom, que viaja pelo material até o encontro de uma descontinuidade, o que faz com que tal sinal retorne ao transdutor. Com o uso de um osciloscópio é possível determinar o intervalo de tempo entre o pulso e seu eco (Δt) e consequentemente, determina-se a velocidade do som ($V = 2d/\Delta t$), onde d é a espessura da amostra. Usando a densidade do meio (ρ) e as velocidades (V_l) e (V_s) é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade do material (E) por meio das equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

A densidade é obtida baseando-se no princípio de Arquimedes, em balança semi-analítica (Gehaka, BK400II).

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2} \quad \text{Equação (3.2)}$$

$$E = 2\rho V_s^2(1 + \nu) \quad \text{Equação (3.3)}$$

Ensaio de tração

A avaliação das propriedades de tração foi realizada apenas para um número restrito de amostras nas condições em que se obteve a melhor combinação de módulo de elasticidade e dureza Vickers.

A determinação do limite de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento foi elaborado com base no resultado de três ensaios realizados para cada condição analisada, conforme orienta a norma ASTM E-8M (2004). Os corpos de prova para os ensaios de tração foram usinados com diâmetro útil de 5 mm, conforme ilustra a figura 3.12 e ensaiados com taxa de deformação constante de 0,02 mm/s em equipamento EMIC DL2000 (figura 3.13) com capacidade de 3.000 kgf. O mecanismo de fratura dos corpos de prova de tração foi analisado em microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO /MA15.

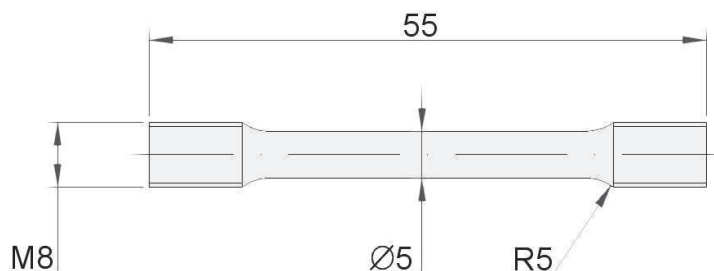


Figura 3.12 Corpo de prova de tração.

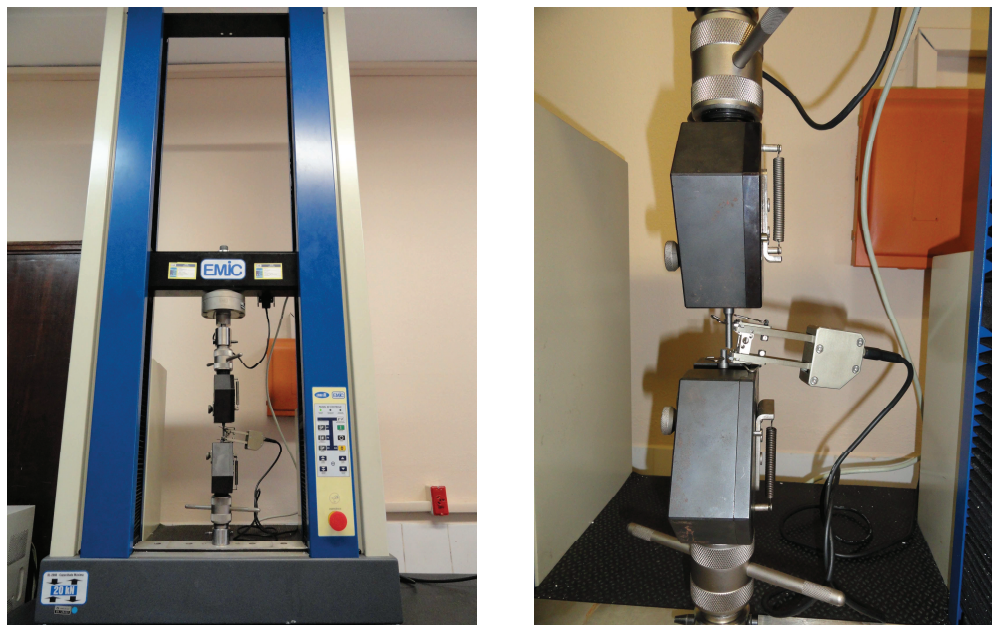


Figura 3.13 Máquina de ensaio EMIC utilizada no ensaio de tração.

A figura 3.14 apresenta um fluxograma simplificado do processamento das amostras Ti-Nb e Ti-Nb-Sn.

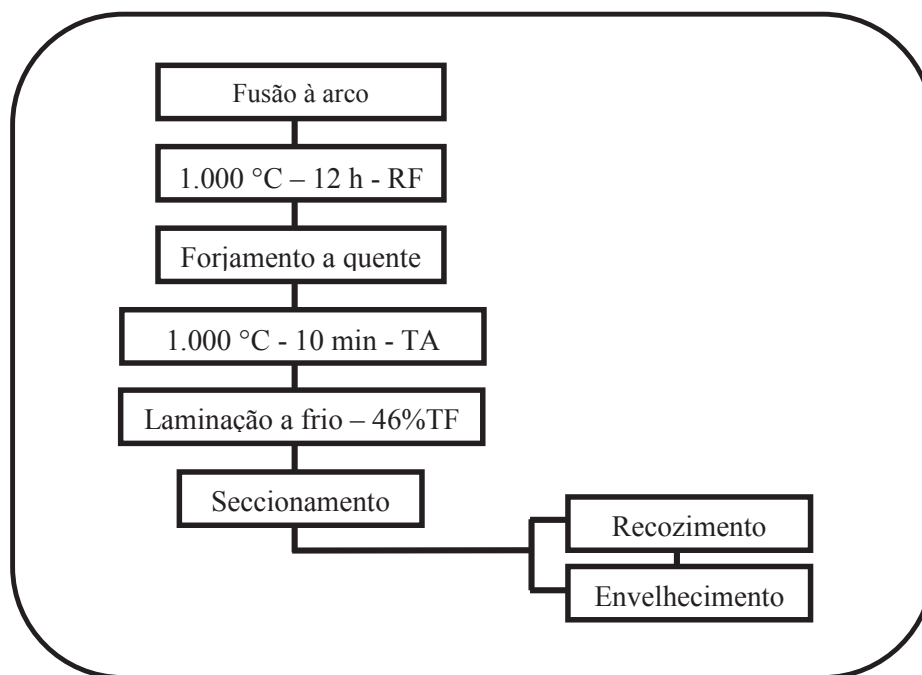


Figura 3.14 Fluxograma simplificado do processamento das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Citocompatibilidade de ligas de Titânio

A citocompatibilidade *in vitro* de algumas ligas de titânio foi analisada mediante ensaios de citotoxicidade direta (MTT) e de adesão celular. A composição química das ligas foi selecionada considerando os estudos realizados anteriormente (ANDRADE, 2006), (MARTINS, 2007), (CARDOSO, 2007), (SOUZA, 2008), (CREMASCO, 2008) e (ALEIXO, 2009). As amostras foram preparadas em forno a arco voltaico e tiveram suas composições químicas e rugosidades analisadas e apresentadas na tabela 4.1. Os resultados de cultura de célula serviram de base para o desenvolvimento deste trabalho, sobretudo na escolha do sistema de ligas a ser estudado.

Tabela 4.1 Composição química nominal e medida e rugosidade das amostras analisadas.

Liga	Composição química por FRX	Ra (nm)
Ti-35Nb	Ti-34,3Nb	20,27
Ti-35Nb-7,5Ta	Ti-34,5Nb-7,9Ta	20,74
Ti-35Nb-4Sn	Ti-33,6Nb-4,3Sn	27,10
Ti-25Nb-8Sn	Ti-24,2Nb-8,4Sn	21,35
Ti-25Nb-15Zr	Ti-24,1Nb-14,2Zr	29,09
Ti-6Mo	Ti-5,8Mo	25,66
Ti-7,1Cu	Ti-7,4Cu	20,15
Ti-6Al-4V	Ti-6,5Al-4,6V	20,33
Ti-c.p.	Ti-0,16Fe-0,2O	21,40

Os ensaios *in vitro* permitem a avaliação quantitativa da interação das células com os materiais. Os resultados obtidos a partir dos ensaios por MTT são observados nas figuras 4.1 e 4.2 e indicam a citotoxicidade das ligas descritas anteriormente e a capacidade de proliferação celular destas sobre os substratos.

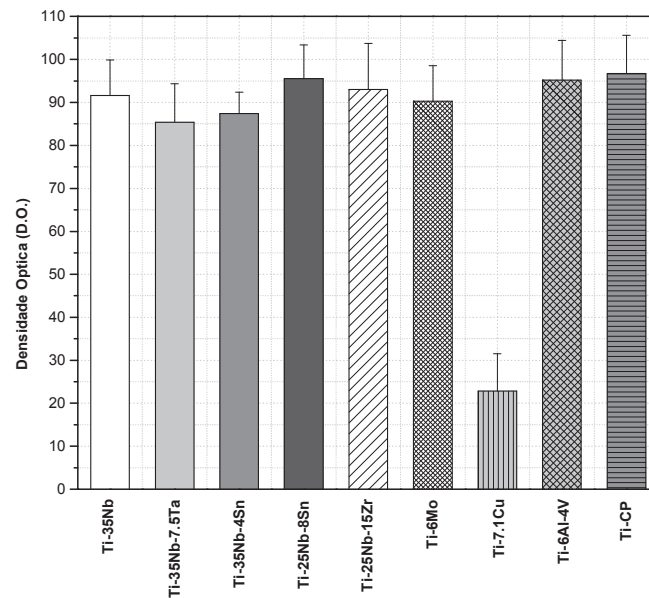


Figura 4.1 Ensaio de citotoxicidade celular no teste MTT conduzidos com célula Vero após 24 horas de cultura de célula.

A citotoxicidade apresentou-se similar para todos os materiais, exceto para a liga Ti-7,1Cu, com baixa densidade óptica no ensaio de citotoxicidade e fraca adesão. Para o sistema Ti-Nb-X (X = Sn, Ta, Zr) a adição de 4% de Sn (% em massa) em ligas Ti-35Nb sugere o aumento da adesão celular. Comportamento oposto ocorre com a diminuição da quantidade de Nb e aumento do teor de Sn ou adição de Zr, verificado nas ligas Ti-25Nb-8Sn e Ti-25Nb-15Zr. Para o sistema Ti-Mo não foi observado qualquer sinal de citotoxicidade. Apesar de controvérsias quanto à citocompatibilidade do Mo (EISENBARTH et al., 2004), Delvat et al. (2008) demonstraram recentemente por meio de ensaios de cultura de célula com base na adesão e densidade celular, a excelente citocompatibilidade de ligas baseadas nos sistemas Ti-Mo e Ti-Mo-Ta.

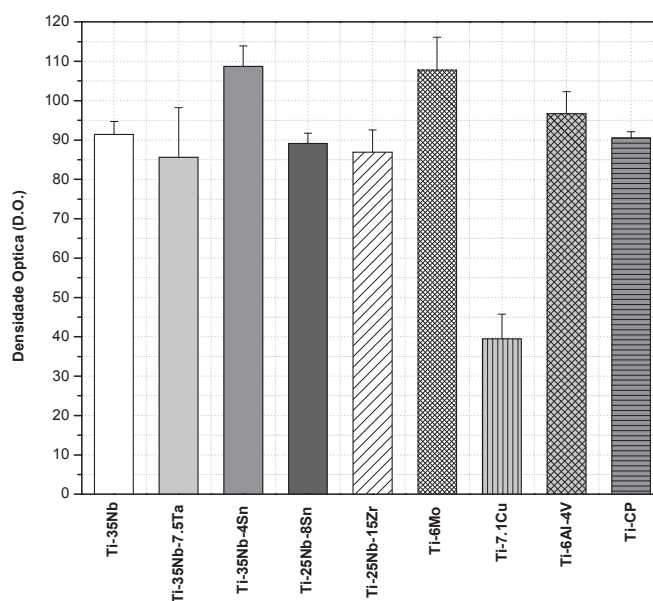


Figura 4.2 Resultados de ensaios de adesão celular no teste MTT conduzidos com célula Vero após 24 horas de cultura de célula para as amostras descritas na tabela 4.1.

Apesar do questionamento em torno da liga Ti-6Al-4V quanto ao efeito citotóxico dos íons V e Al, seu possível efeito tóxico não foi observado no presente estudo. Tendo em vista que a biocompatibilidade de ligas metálicas pode ser determinada pela liberação de cátions devido à corrosão e ao desgaste, Geurtsen, (2002) afirma que a liga Ti-6Al-4V apresenta em solução os cátions Ti^{4+} , Al^{3+} e V^{5+} , os quais não são citotóxicos em estudos *in vitro* a curto prazo. No entanto, em longo prazo, o mesmo cátion V^{5+} apresenta elevada citotoxicidade. Desta forma, os ensaios *in vitro* em curto prazo não são suficientes para determinar o comportamento em longo prazo de materiais implantáveis. Da mesma forma, embora contraditórios, alguns estudos apontam a pronunciada citotoxicidade dos elementos Cu, Ni e Be (GEURTSSEN, 2002), o que também foi verificado no presente estudo para a liga Ti-7,1Cu.

A análise da morfologia celular sobre o substrato é apresentada nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 (a-c) após 24 horas de cultivo celular.

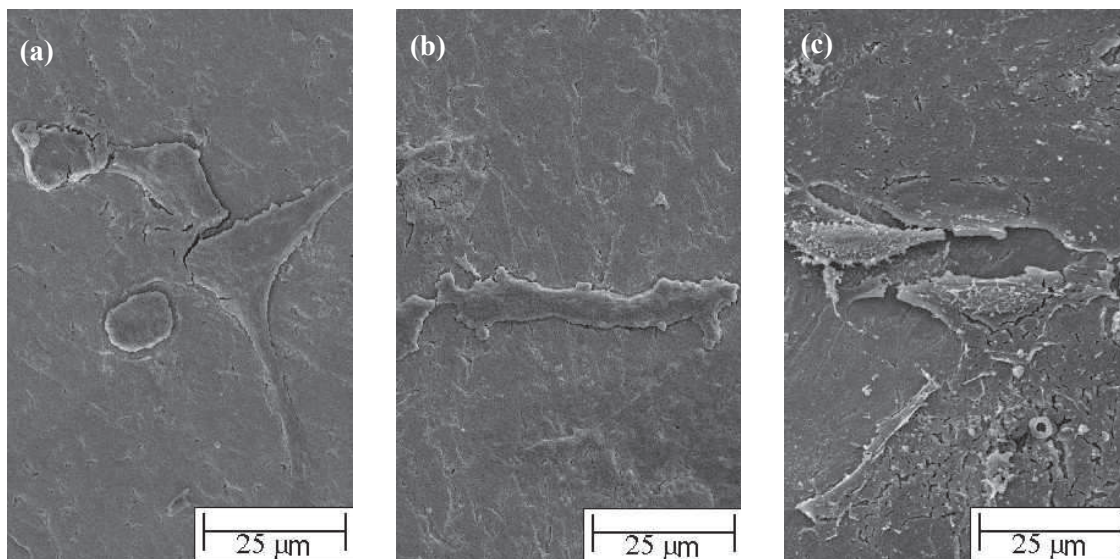


Figura 4.3 Micrografia de (MEV) de células fibroblástica aderente no substrato após 24 horas de cultivo celular (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-7,5Ta e (c) Ti-35Nb-4Sn.

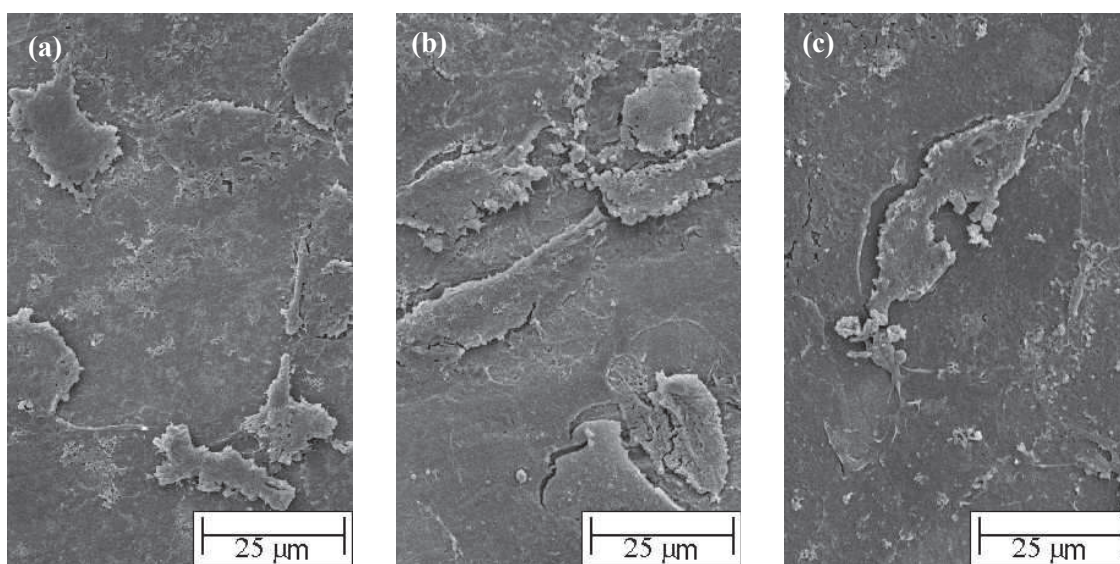


Figura 4.4 Micrografia de (MEV) de varredura de células fibroblástica aderente no substrato após 24 horas de cultivo celular (a) Ti-25Nb-8Sn, (b) Ti-25Nb-15Zr e (c) Ti-6Mo.

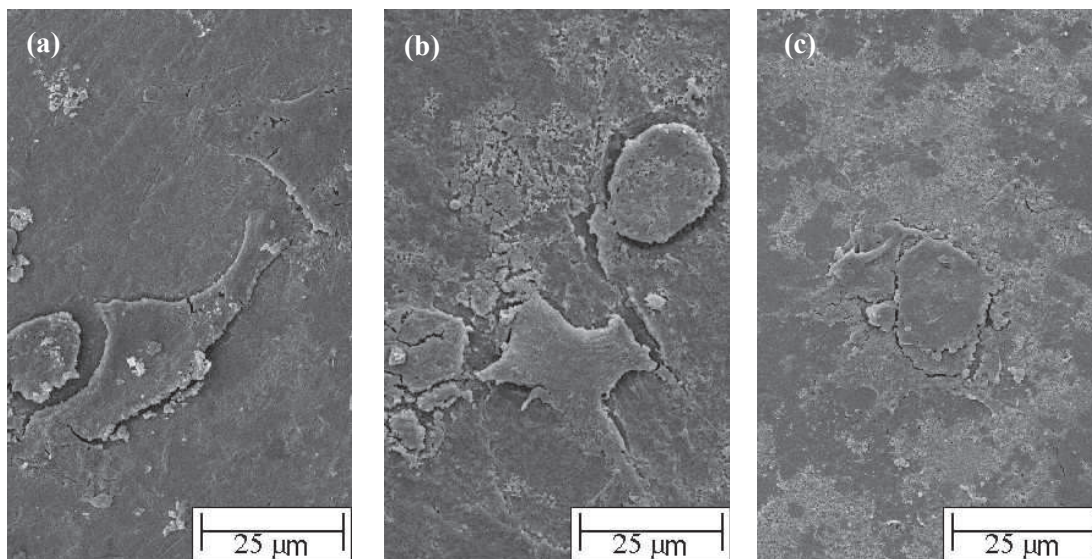


Figura 4.5 Micrografia de (MEV) de células fibroblástica aderente no substrato após 24 horas de cultivo celular (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-c.p. e (c) Ti-7,1Cu.

Os resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura evidenciam que as ligas de titânio e o Ti c.p. permitiram que os fibroblastos se estabelecessem nas superfícies e iniciassem a proliferação celular seguida pela extensão de projeções citoplasmáticas. Em geral, as células apresentaram forma arredondada, muitas vezes achatada ou alongada, com prolongamentos celulares sobre o substrato, com presença de pouco material particulado.

O comportamento celular é influenciado pelas propriedades superficiais, incluindo composição do substrato, rugosidade e textura. Diversos estudos (WIRTH et al., 2005), (DELVAT et al., 2008), (WEVER et al., 1997), (UZUMAKI et al., 2006) têm demonstrado o efeito da adição de diversos elementos em ligas de titânio na adesão e crescimento celular. Os resultados de interação célula-substrato e a morfologia obtida estão condizentes com a literatura. O espraçamento celular observado após 24 horas é um indicativo da não toxicidade e alta citocompatibilidade das ligas de titânio (WIRTH et al., 2005).

Os resultados alcançados no ensaio de citotoxicidade MTT estão de acordo com os dados da literatura que demonstram a ausência de efeitos citotóxicos do titânio em comparação com outros elementos metálicos (BRUNETTE et al., 2001). Estudos anteriores (NIINOMI, 2002), (OKAZAKI et al., 1998), (GEURTSSEN, 2002) e (OZAKI et al., 2004) apontam a elevada

citocompatibilidade dos elementos Nb, Ta, Sn e Zr empregados como elementos de liga. Em se tratando de ligas que apresentam efeito de memória de forma, o desenvolvimento de ligas contendo Nb e Sn, apontados como não-tóxicos e não-alergênicos é uma alternativa à liga Ti-Ni atualmente com uso restrito devido aos problemas alergênicos causados pelo alto teor de Ni.

Em função do comportamento biológico apresentado pelas ligas avaliadas nos ensaios MTT, optou-se por estudar ligas do sistema Ti-Nb-Sn. Metalurgicamente o emprego do elemento de liga Nb, β estabilizador do tipo isomorfo, diminui a temperatura β *transus* e com isso aumenta a estabilidade da fase β . A literatura aponta que a retenção da fase β é um eficiente método de diminuição do módulo de elasticidade em ligas de titânio (ALEIXO et al., 2008). Entretanto, a formação da fase ω , térmica ou atérmica, é quase sempre admitida nessas ligas binárias e devido ao caráter frágil combinado ao elevado módulo de elasticidade dessa fase, a mesma deve ser evitada. Alguns estudos relatam que o uso de Sn em ligas Ti-Nb pode suprimir ou retardar a formação da fase ω , mantendo baixo o módulo de elasticidade (OZAKI et al., 2004).

4.2 Processos de obtenção e caracterização de ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn

Essa seção trata das transformações de fases, microestruturas e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn nos processos de preparação de lingotes por fusão em forno à arco, homogeneização e solubilização no campo β e conformação plástica a frio.

As ligas obtidas pela fusão em forno a arco voltaico tiveram suas composições químicas analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. O teor de elementos intersticiais (N e O) foi examinado em analisador de gases conforme descrito anteriormente. Os lingotes foram fundidos com massa de 100 g. A tabela 4.2 lista os resultados da análise química.

É notado que as composições das ligas ficaram próximas às composições nominais e os teores de nitrogênio e oxigênio estão dentro da concentração máxima permitida de oxigênio e nitrogênio para titânio grau 1, especificada pela norma ASTM F67 (2006), 0,18% e 0,03% (% em massa), respectivamente.

Interessante comportamento foi observado em relação ao teor de N nas ligas Ti-Nb-Sn, que tende a aumentar em função do aumento do teor de Nb e diminuir com a crescente adição de Sn.

Tabela 4.2 Composição química das ligas.

Ligas	Ti	Composição (% em massa)			
		Nb	Sn	O	N
Ti-25Nb	Balanço	25,0	-	0,1141	0,0073
Ti-25Nb-2Sn		25,0	2,4	0,1252	0,0062
Ti-25Nb-4Sn		25,0	4,2	0,1114	0,0055
Ti-30Nb		30,2	-	0,1171	0,0097
Ti-30Nb-2Sn		28,9	2,3	0,1116	0,0056
Ti-30Nb-4Sn		29,3	4,4	0,1219	0,0073
Ti-35Nb		33,9	-	0,1021	0,0127
Ti-35Nb-2Sn		34,8	2,2	0,1114	0,0118
Ti-35Nb-4Sn		34,0	4,1	0,1088	0,0063

Os resultados apresentados a seguir serão analisados em grupos com o teor fixo de Nb e adição variável de Sn.

4.2.1 Sistema Ti-25Nb-xSn

No estado bruto de solidificação, as micrografias e seus respectivos difratogramas de raios-X do sistema Ti-25Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) são mostrados nas figuras 4.6 (a-c). Efeitos de orientação preferencial e segregação de elementos de liga são observados devido ao processamento das ligas e seus efeitos são claramente visualizados nos difratogramas de raios-X e micrografia óptica das ligas Ti-Nb-Sn.

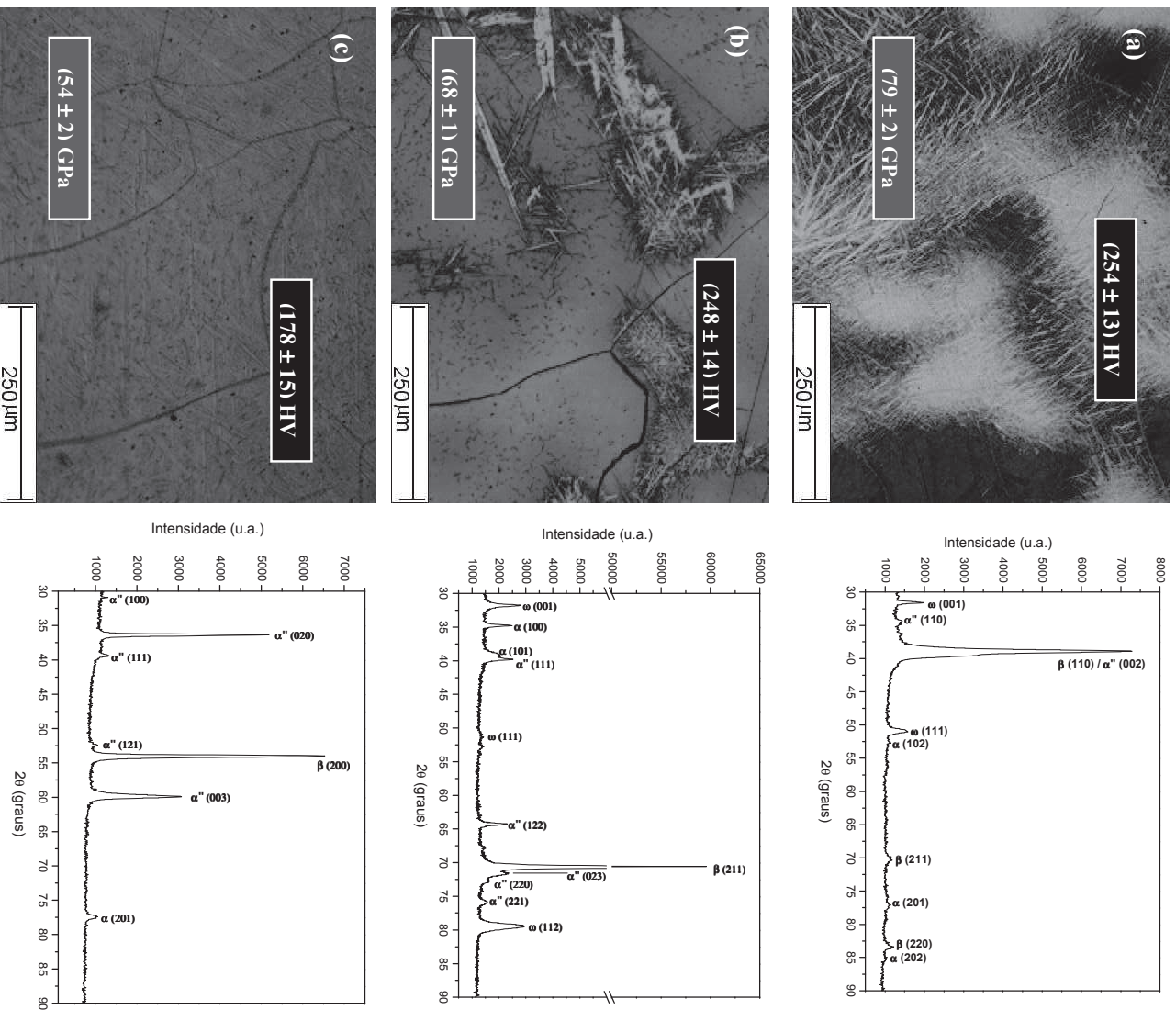


Figura 4.6 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn no estado bruto de solidificação. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

É possível notar a presença de agulhas da fase martensita combinada à matriz de fase β e precipitados da fase α . Entretanto, a gradativa diminuição da fração volumétrica da fase martensítica α'' pode ser constatada com o aumento do teor de Sn. Essa tendência está associada ao aumento da estabilidade da fase β ocasionado pela adição de Sn combinada com Nb, que além de diminuir a temperatura de início de transformação martensítica (M_I), também suprime a formação da fase ω_{ate} conforme pode ser verificado no padrão de difração da liga Ti-25Nb-4Sn (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006; MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007; OZAKI et al., 2004). Segundo Laheurte, Eberhardt e Philippe (2005), a adição de 4% de Sn a liga Ti-16V diminui a fração volumétrica da fase ω_{ate} . Os resultados de dureza e módulo de elasticidade para a condição bruta de solidificação exibiu um perfil de constante diminuição com o aumento do teor de Sn, seus valores estão indicados junto às micrografias. O reduzido módulo de elasticidade e dureza Vickers obtido para a liga Ti-25Nb-4Sn reflete a redução ou ausência da fase ω_{ate} .

Os tratamentos térmicos realizados nas amostras do sistema Ti-25Nb-xSn ($x = 0, 2$ e 4%) causaram nítidas alterações microestruturais com o aumento do teor de Sn, conforme pode ser verificado pelas micrografias e padrões de raios-X a seguir. Após a homogeneização a 1.000 °C por 12 horas e resfriamento ao forno (figuras 4.7 (a-c)), foram observadas as fases α , β e ω_{iso} para as três ligas analisadas desse sistema, Ti-25Nb, Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn, com intensa precipitação da fase α junto aos contornos de grão na amostra contendo 4%Sn (% em massa). Pouca variação foi observada nos valores de módulo de elasticidade. Entretanto, apesar da combinação de fases nas ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) não ter sido alterada com a adição de Sn, a dureza permaneceu com valores muito próximos para as ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn e aumentou na liga contendo 4% de Sn. Esse súbito aumento de dureza na liga Ti-25Nb-4Sn leva a crer que o Sn nessa liga possa atuar como α -estabilizador favorecendo a intensa precipitação da fase α que apresenta elevada dureza. A dureza tem forte relação com a fração volumétrica das partículas da fase α (IKEDA et al., 1998), enquanto que o módulo de elasticidade de uma liga é determinado principalmente pelo módulo, fração volumétrica e morfologia das fases (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004).

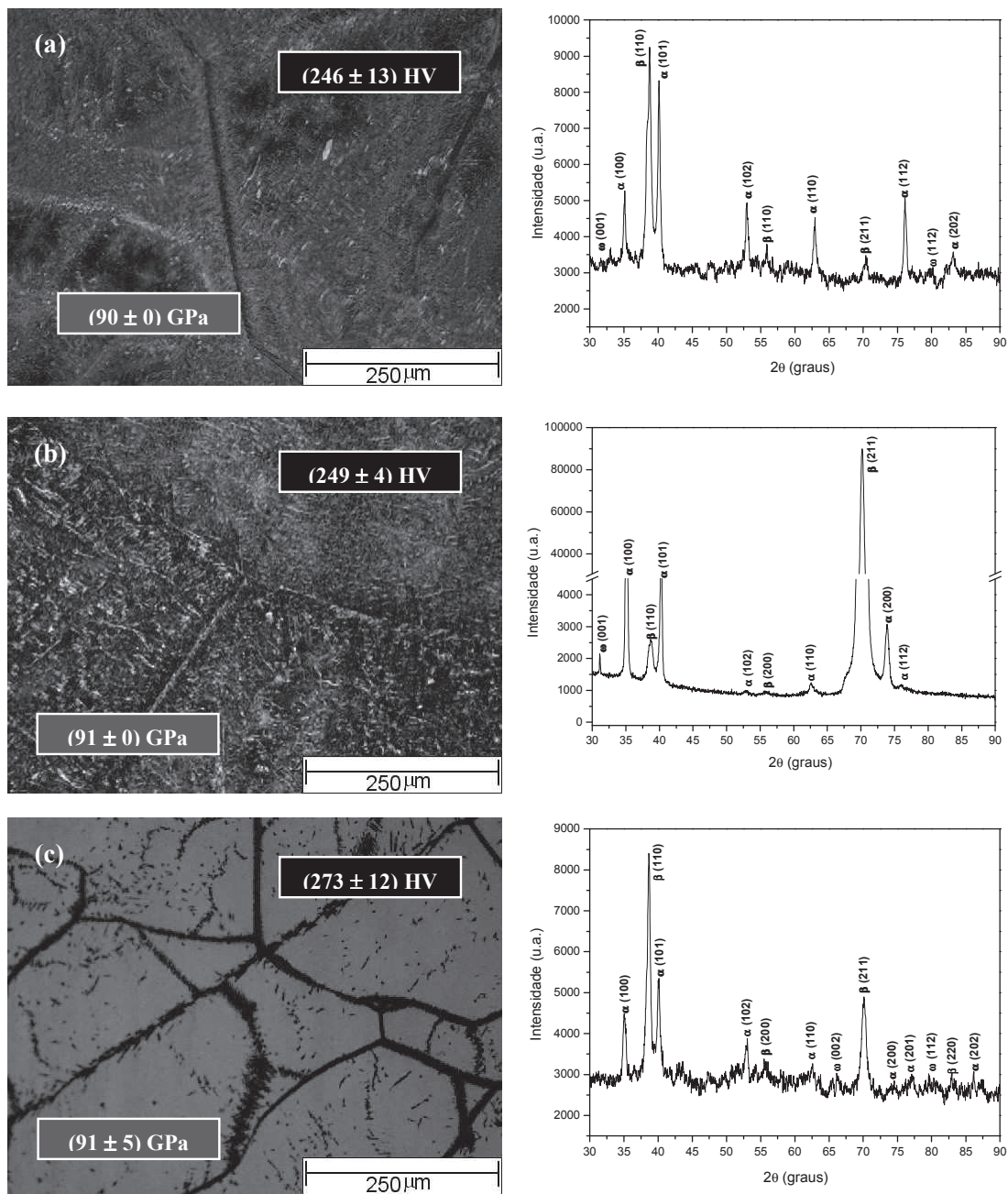


Figura 4.7 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn homogeneizada a 1.000°C por 12 horas seguido de resfriamento ao forno. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

O tratamento de solubilização a 1.000 °C, seguido de resfriamento em água gelada propiciou para a liga Ti-25Nb microestrutura composta da fase martensita α'' e as fases β e ω_{ate} (figura 4.8a). De acordo com a literatura, a precipitação da fase ω_{ate} no sistema binário Ti-Nb pode ocorrer em ligas com teores de Nb entre 23,9% a 65,9% (% em massa) (KIM et al., 2006).

Para a liga Ti-25Nb-2Sn, foram observadas as fases α'' e β (figura 4.8b) e para teores maiores de Sn (4% em massa) são observadas as fases α'' e β além de pequena quantidade de fase α de estrutura hexagonal compacta (figura 4.8c). Entretanto, apesar da presença da fase ω_{ate} nas ligas Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn não ter sido acusada pela técnica de difração de raios-X, sua presença não deve ser descartada. A literatura sugere que algumas ligas Ti-Nb-Sn apresentam transformação martensítica no resfriamento à baixa temperatura ou pela aplicação de tensões mecânicas à temperatura ambiente, fenômeno esse relacionado ao efeito de memória de forma ou superelasticidade (OZAKI et al., 2004). Entretanto, o baixo teor de Nb presente na liga Ti-25Nb-4Sn associado ao possível efeito α estabilizador do Sn para esta liga pode ter sido suficiente para reter a fase α no resfriamento rápido. Por meio da análise microestrutural por microscopia óptica torna-se evidente que a martensita α'' tem seu volume reduzido com o aumento do teor de Sn. Esse fato se deve à diminuição da estabilidade da fase martensítica causada pela adição de determinados elementos como Nb, Sn ou Zr (HAO et al., 2006).

A dureza mostrou pouca variação com o aumento do teor de Sn para as ligas Ti-25Nb-xSn (x=0, 2 e 4%), mas comparada às amostras homogeneizadas há acentuada diminuição da mesma em decorrência das fases presentes e sua distribuição no interior dos grãos. A fase martensita α'' é a principal responsável pela diminuição da dureza de ligas de titânio (HAO et al., 2006) e está presente em todas as ligas Ti-25Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) analisadas. Outro fator que contribui para essa queda de dureza é a ausência da precipitação das fases α e ω_{iso} , o que facilita a posterior realização do trabalho a frio, exceto para a liga Ti-25Nb-4Sn, que apresenta aumento de dureza, resultado da presença da fase α , que possui dureza mais elevada quando comparada à martensítica ortorrômbica α'' e fase β (LEE, JU e CHERN-LIN, 2002). Esse fato inviabiliza a execução de trabalho à frio nesta liga.

O módulo de elasticidade das amostras solubilizadas e resfriadas em água gelada não apresenta grandes diferenças para as ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn. Contudo, para a liga Ti-25Nb-4Sn, verifica-se redução do valor para aproximadamente 70 GPa.

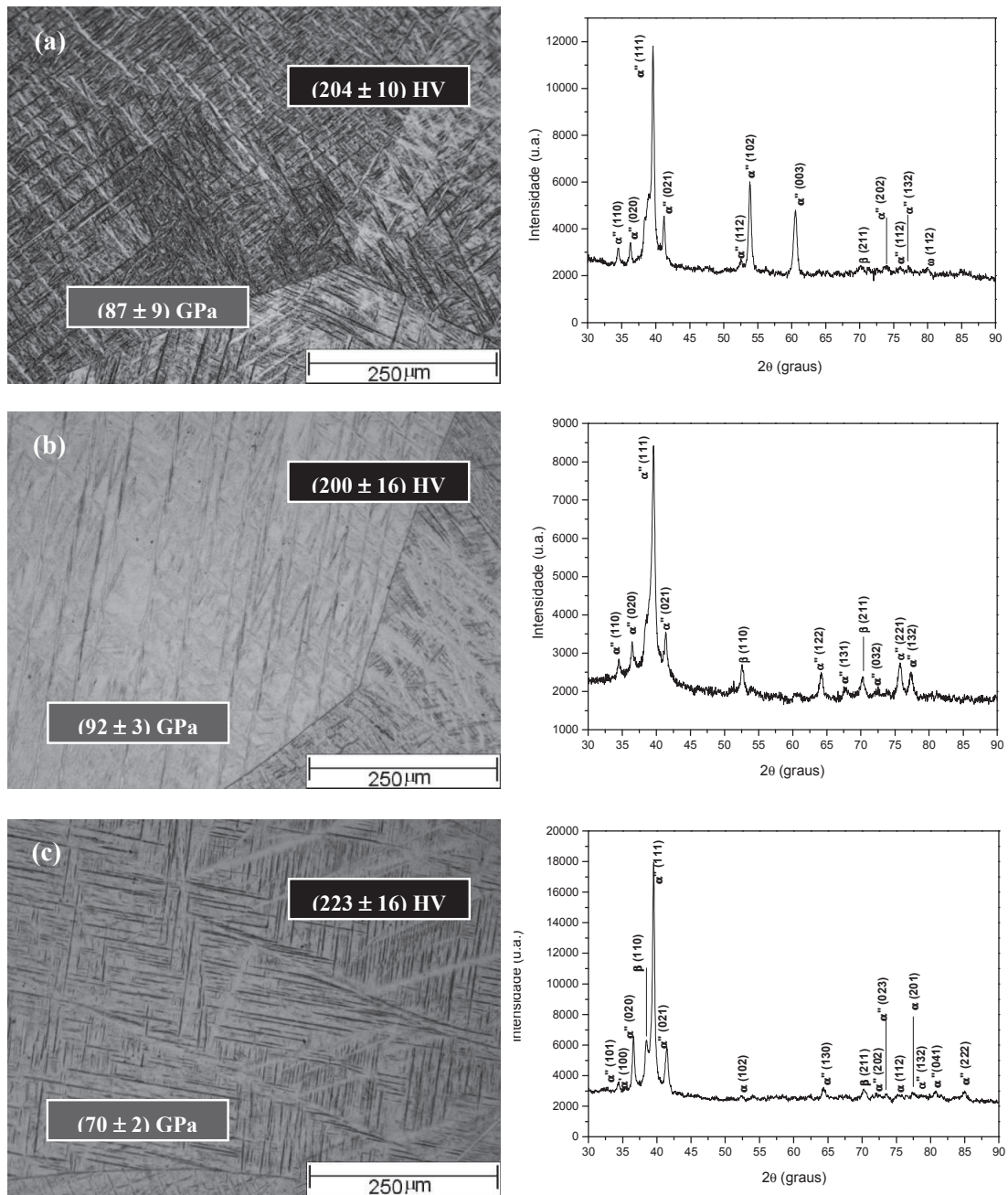


Figura 4.8 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a)Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn solubilizada a 1.000°C por 10 min seguido de resfriamento em água gelada. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

Segundo Ozaki et al. (2004), a redução do módulo de elasticidade em ligas β é alcançada com aumento do teor de elementos de liga, os quais causam a supressão da fase ω_{ate} formada no resfriamento rápido. Apesar do difratograma de raios-X não ter acusado picos da fase ω_{ate} nas ligas Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn, presume-se que o aumento do teor de Sn tenha diminuído a fração volumétrica dessas partículas.

Após a solubilização e têmpera em água, as amostras foram laminadas a frio em múltiplos passes até atingir 46% de trabalho a frio. As figuras 4.9 (a-c) e 4.10 (a-c) mostram as micrografias e difratogramas de raios-X das ligas Ti-25Nb, Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn na posição normal e paralela à direção de laminação.

É possível observar a presença da fase martensita α'' alinhada em relação à direção de laminação nas ligas Ti-25Nb, Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn. O aumento da intensidade das reflexões da fase α'' sugere a ocorrência de transformações martensíticas induzidas por deformação plástica combinada com a intensa texturização. A presença da fase ω associada à martensita α'' somente foi detectada por difração de raios-X nas amostras Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn quando a análise ocorreu paralela à direção de laminação, possivelmente também induzidas pelo trabalho à frio. Heterogeneidades de deformação como bandas de cisalhamento e o início da alteração morfológica dos grãos podem ser vistas nas figuras 4.10 (a-c).

Os valores de dureza Vickers aumentaram em torno de 15% em decorrência do encruamento do material e mantiveram-se constantes para ligas com e sem a adição de Sn. Por outro lado, após a deformação, os módulos de elasticidade dessas amostras diminuíram e mantiveram-se próximos a 70 GPa, independente da composição da liga. A geometria alongada e compactada dos grãos adquirida durante o trabalho a frio inviabilizou a medição do tamanho de grão para essa condição.

A diminuição do módulo de elasticidade também foi observada por Matsumoto, Chiba e Hanada (2008) em ligas Ti-V-Sn após o processo de laminação a frio. Hanada, Matsumoto e Watanabe (2005) também constataram esse fato para os sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn e tal fenômeno foi relacionado com a formação de textura da fase α'' , associada ao refinamento microestrutural. Em ligas Ti-Zr-Mo, a redução das constantes elásticas após conformação plástica é resultado da formação de fase α' induzida por deformação e do desaparecimento da fase ω_{ate} (ZHAO, NIINOMI e NAKAI, 2011).

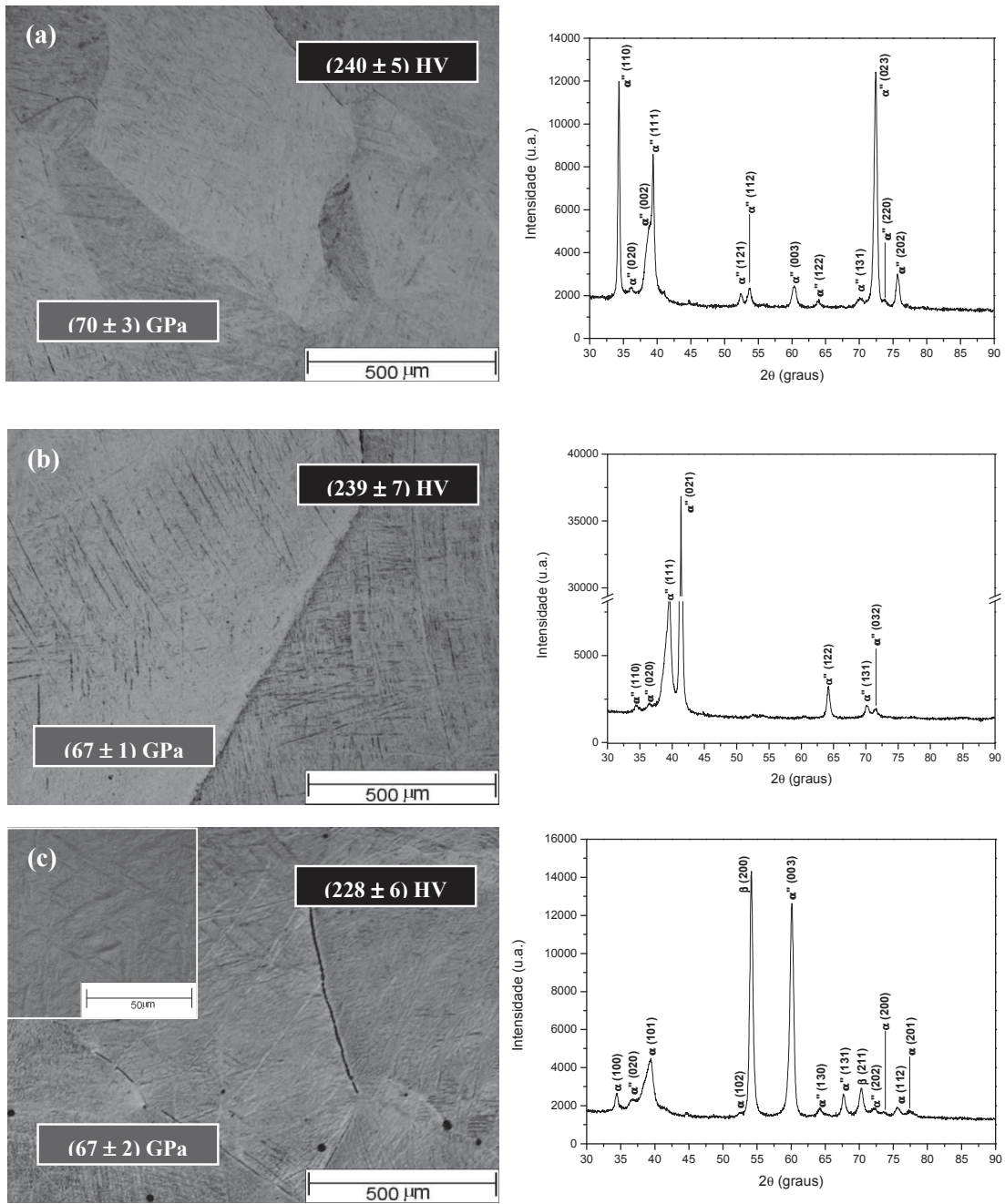


Figura 4.9 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn submetida a deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio), normal à direção de laminação. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

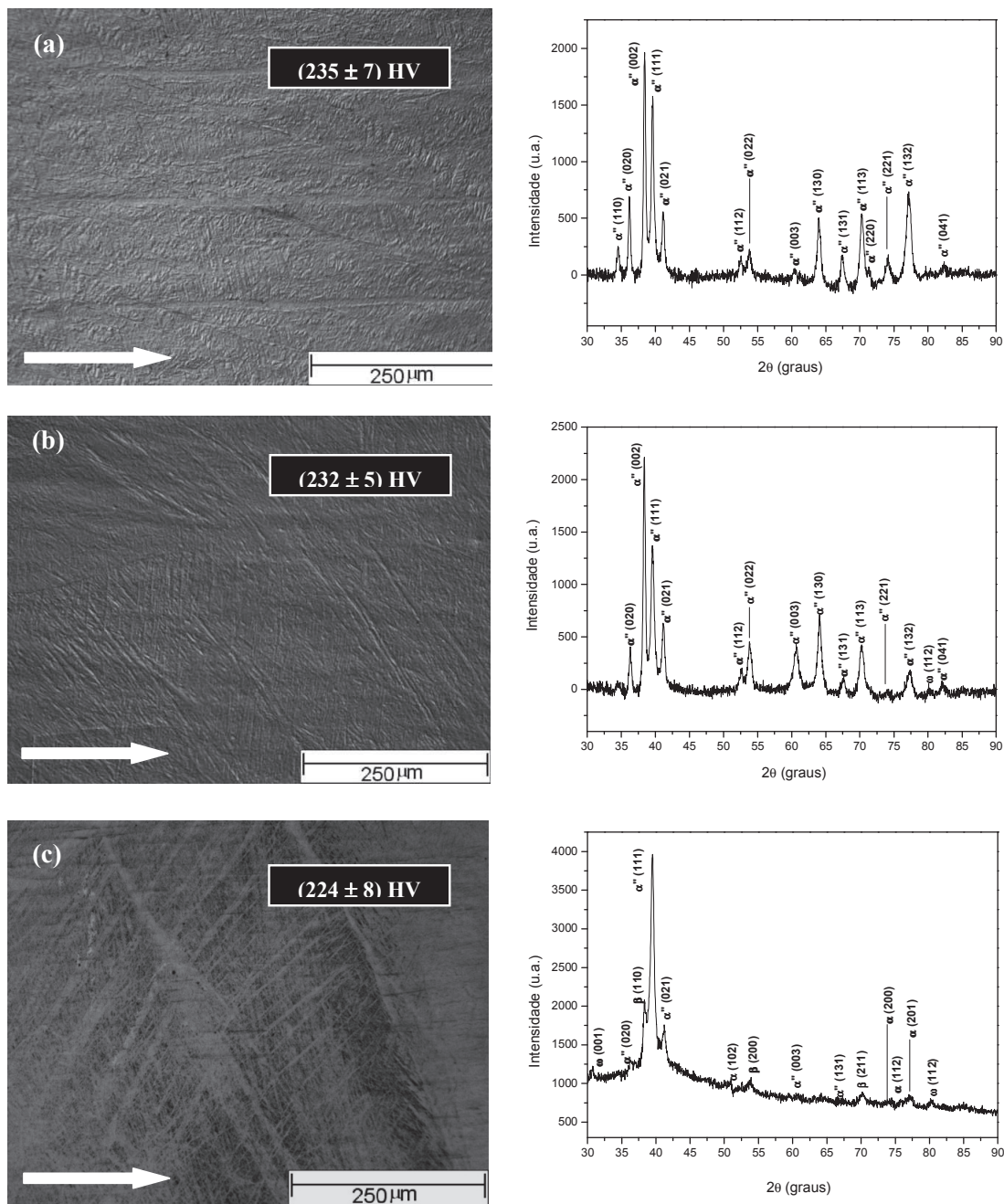


Figura 4.10 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2Sn e (c) Ti-25Nb-4Sn submetida à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). A seta indica a direção de laminação. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers da liga.

A figura 4.11 apresenta imagem do corpo de prova da liga Ti-25Nb-4Sn após o processo de laminação a frio. Nota-se com clareza a presença de trincas por toda extensão do lingote.



Figura 4.11 Corpo de prova da liga Ti-25Nb-4Sn submetido ao processo de laminação a frio.

Uma análise detalhada da microestrutura por micrografia óptica e difração de raios-X revelou as fases β , ω , α e martensita α'' (figuras 4.9c e 4.10c). O processo foi repetido em mais quatro lingotes dessa mesma liga e resultados semelhantes foram obtidos. Considerando o exposto, optou-se em não continuar com essa composição nas demais etapas do trabalho.

4.2.2 Sistema Ti-30Nb-xSn

A análise da microestrutura e os resultados de difração de raios-X do conjunto de ligas Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) na condição bruta de solidificação estão apresentados nas figuras 4.12 (a-c). É possível notar o aumento da precipitação da fase α e supressão da fase ω_{ate} com aumento do teor de Sn, além de resquícios da fase martensita α'' . Para a liga contendo 4% Sn, essa precipitação da fase α ocorre principalmente no interior dos grãos, desenvolvendo uma zona livre de precipitação (PFZ) próxima aos contornos. A combinação de fases obtida reflete nos valores

de dureza e módulo de elasticidade. A elevada dureza da liga Ti-30Nb (349 ± 22 HV) confirma a acentuada presença da fase ω_{iso} e o alto módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-4Sn (118 ± 3 GPa) é reflexo da precipitação intensa de α .

A realização da etapa de homogeneização permitiu eliminar as heterogeneidades microestruturais típicas do processo de fusão. Nas micrografias e padrões de difração de raios-X mostrados nas figuras 4.13 (a-b) verifica-se a presença das fases α , β e ω_{iso} para as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn com a precipitação da fase α preferencialmente nos contornos de grão em amostras da liga com adição de Sn. A liga com composição Ti-30Nb-4Sn exibe microestrutura consistindo de matriz de fase β combinada com precipitados de fase α nos contornos de grão e fração volumétrica reduzida de fase α intragranular (figura 4.13c).

A diminuição de dureza em função do aumento do teor de Sn é produto da redução da fração volumétrica ou supressão da fase ω_{iso} , assim como as variações no módulo de elasticidade estão relacionadas à quantidade relativa das fases α e ω_{iso} que precipitaram durante o resfriamento lento (LAHEURTE, EBERHARDT e PHILIPPE, 2005). Um fato interessante é o aumento do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-2Sn (98 ± 5 GPa) quando comparada à liga Ti-30Nb (86 ± 0 GPa), ambas na condição homogeneizada. Levando-se em consideração que a microestrutura contém as fases α , β e ω e que a adição de Sn suprime ou retarda a formação de ω_{iso} , de elevada rigidez, o alto valor do módulo de elasticidade desta liga apenas pode estar associado à presença acentuada da fase α . Por outro lado, tal fase não teve presença tão pronunciada na liga contendo 4% Sn, que apresentou módulo de elasticidade de 69 ± 1 GPa.

Matsumoto et al. (2006) verificaram comportamento similar para ligas do sistema Ti-12V-xSn (x=2, 4 e 6%) solubilizadas e temperadas em água. Essa condição de resfriamento proporcionou as fases martensíticas α' e α'' em diferentes frações volumétricas dependendo da composição química da liga. Os autores constataram que a liga Ti-12V-2Sn apresenta baixo módulo de elasticidade, aproximadamente 50 GPa. Porém, quando o teor de Sn é aumentado de para 4 ou 6%, o valor do módulo de elasticidade aumenta progressivamente até 70 GPa, por razões não claras.

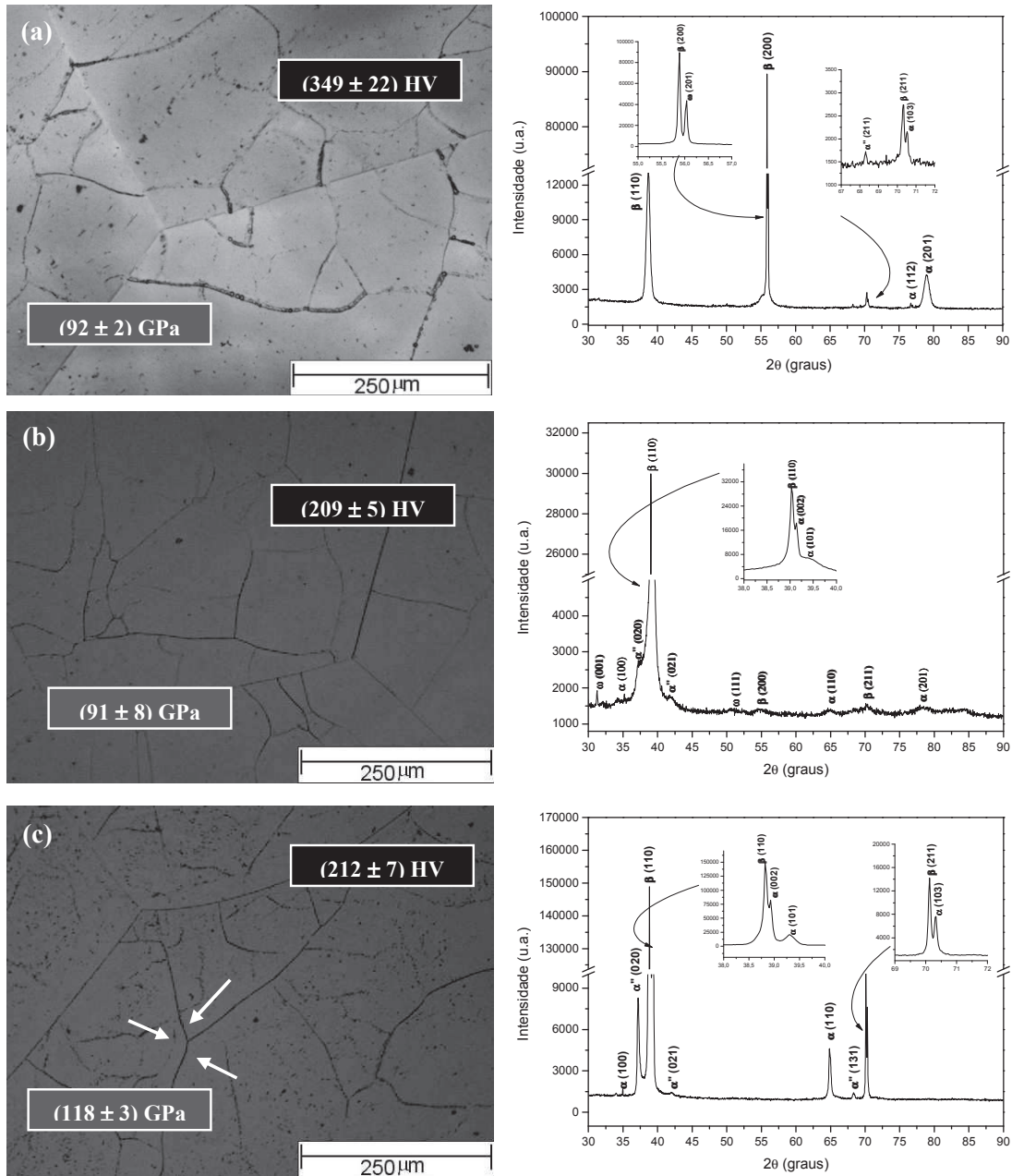


Figura 4.12 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn no estado bruto de solidificação. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

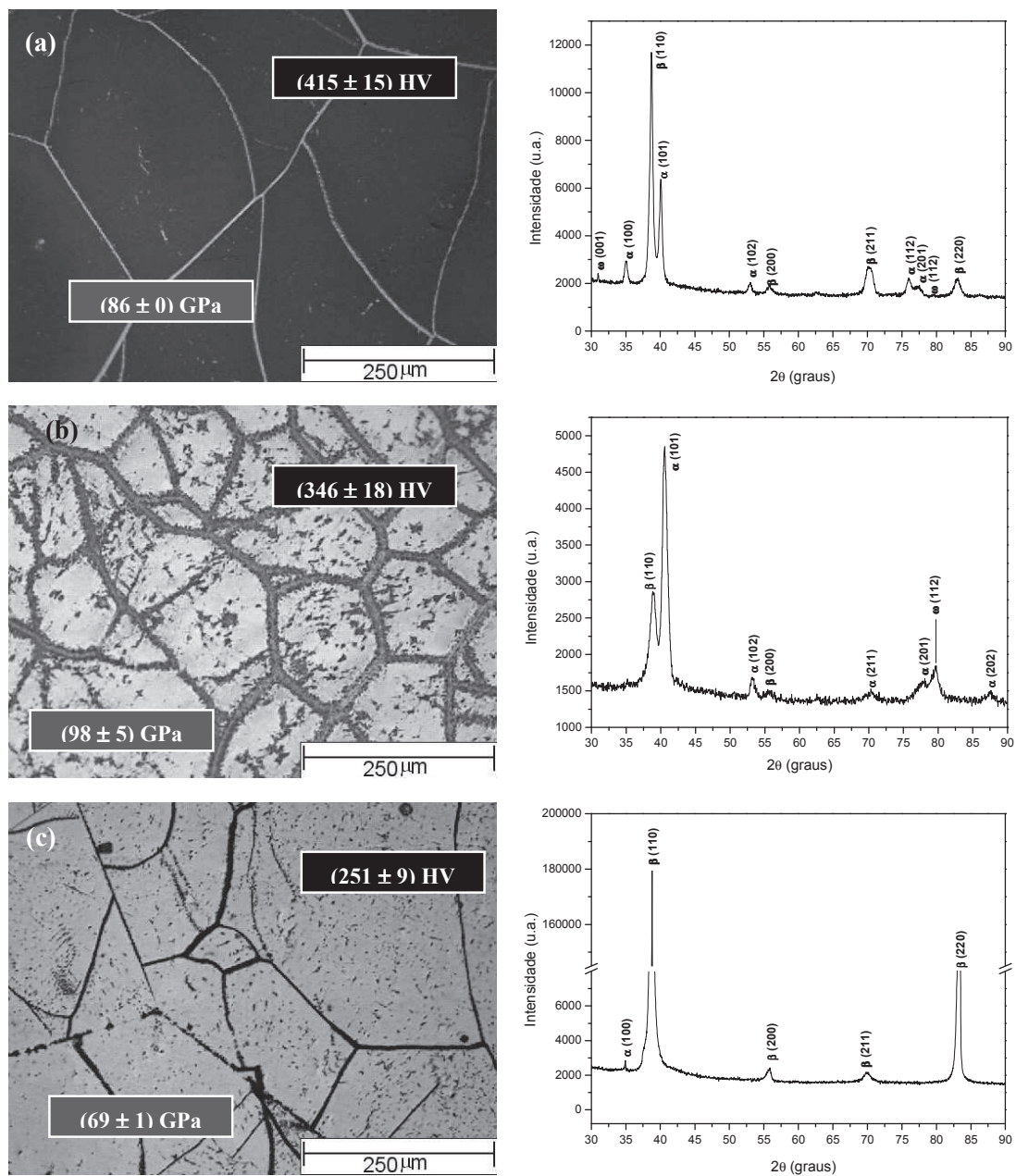


Figura 4.13 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn homogeneizadas a 1.000°C por 12 horas e resfriadas em forno. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

O tratamento de solubilização a 1.000°C, seguido de resfriamento em água gelada propiciou microestrutura composta majoritariamente de agulhas da fase martensita α'' em matriz de fase β nas ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn, conforme pode ser observado nas figuras 4.14 (a-c). Nenhuma evidência de formação da fase ω_{ate} foi observada para esse conjunto de ligas nesta condição de tratamento térmico e resfriamento. Moffat e Larbalestier (1988) contataram que a formação da fase ω_{ate} em ligas β metaestáveis ocorre quando a fase α'' é suprimida no resfriamento rápido. Esse comportamento competitivo entre as fases ω e α'' também foi observado por Li et al. (2005) em ligas Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr. Em relação às ligas homogeneizadas verifica-se a diminuição da dureza e do módulo de elasticidade devido à predominância da fase martensita formada no resfriamento rápido. O aumento da fração volumétrica da fase β na liga Ti-30Nb-4Sn é acompanhado pela redução do módulo de elasticidade. Para essa composição, o módulo de elasticidade foi de 66 ± 3 GPa. Esses resultados sugerem que o elemento de liga Sn aumenta a estabilidade da fase β , que por sua vez diminui o módulo de elasticidade.

As figuras 4.15 (a-c) e 4.16 (a-c) mostram as micrografias e difratogramas de raios-X das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente a frio utilizando amostras extraídas das seções perpendicular e paralela à direção de laminação.

O processo de deformação plástica a frio imposto às amostras Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) solubilizada resultou na mudança da estrutura dos grãos. Estes passaram a ter uma geometria alongada e um direcionamento da fase martensita α'' no sentido da deformação. Além disso, é possível que tenha ocorrido a formação de fases metaestáveis induzidas por deformação.

De acordo com Wang et al. (2008) 20% de trabalho a frio é suficiente para induzir martensita na liga Ti-35Nb-2Ta-3Zr. A formação de fase ω induzida por deformação plástica é verificada em algumas ligas, como por exemplo Ti-30Zr-7Mo (ZHAO, NIINOMI e NAKAI, 2011), Ti-12Cr (NAKAI et al., 2011) e nas ligas estudadas Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-4Sn analisadas anteriormente. Nas ligas Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) esta fase metaestável não foi identificada por difração de raio-X, porém a sua presença não deve ser descartada. Bandas de deformação foram visualizadas nas amostras Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) deformadas e apresentaram aspecto similar às observadas no conjunto de ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) com 46% de trabalho a frio.

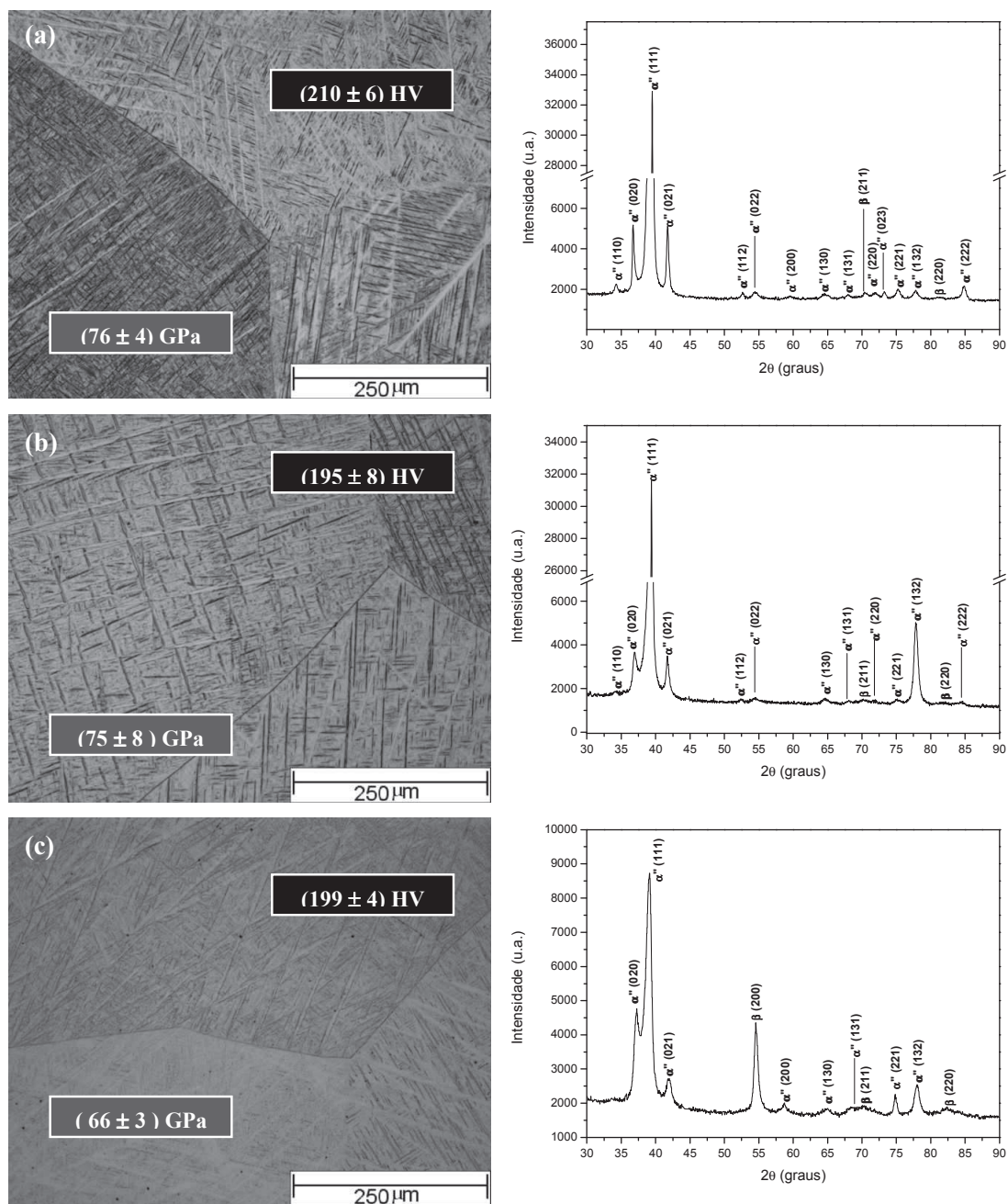


Figura 4.14 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn solubilizadas a 1.000°C por 10 min e resfriadas em água gelada. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

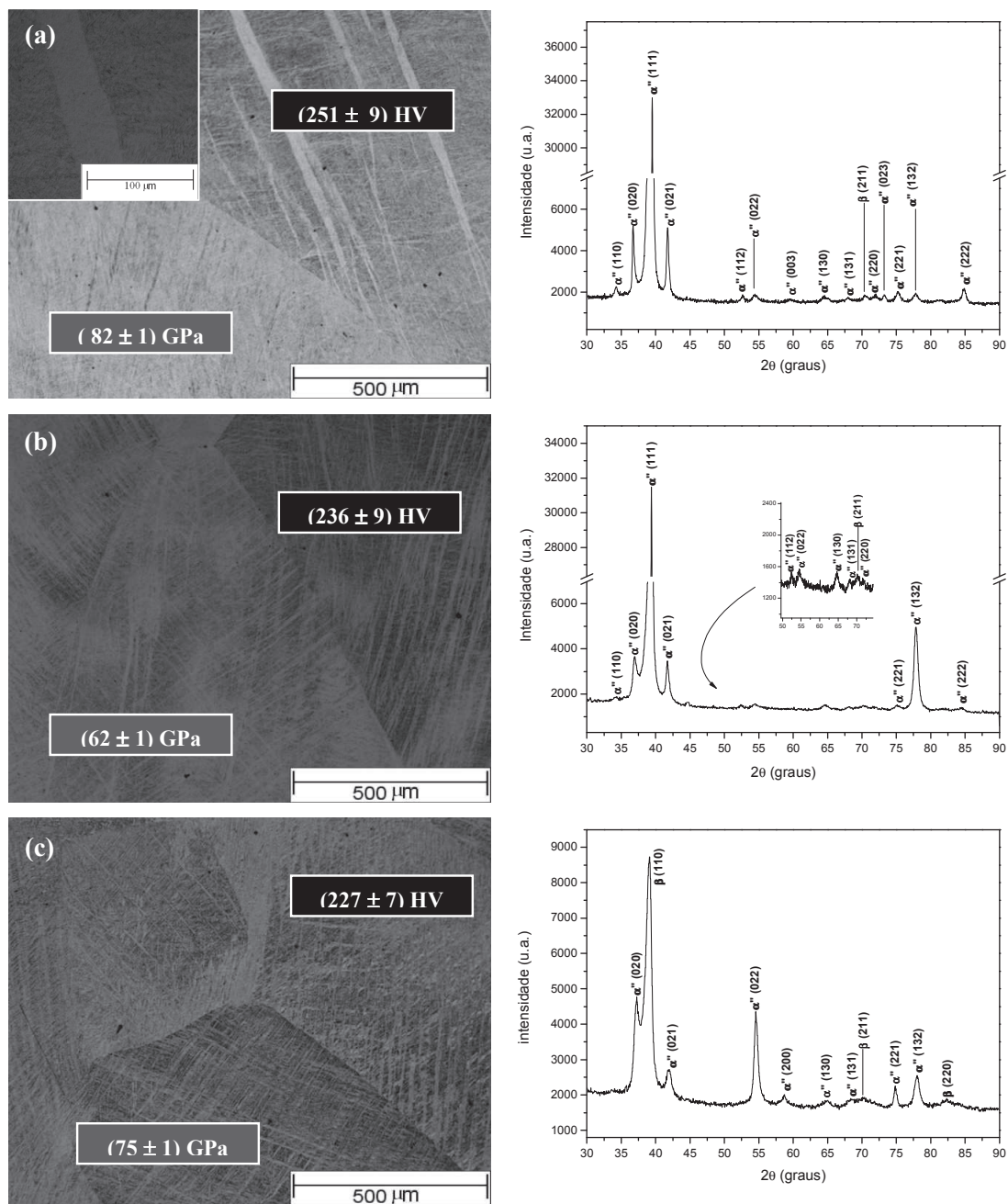


Figura 4.15 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

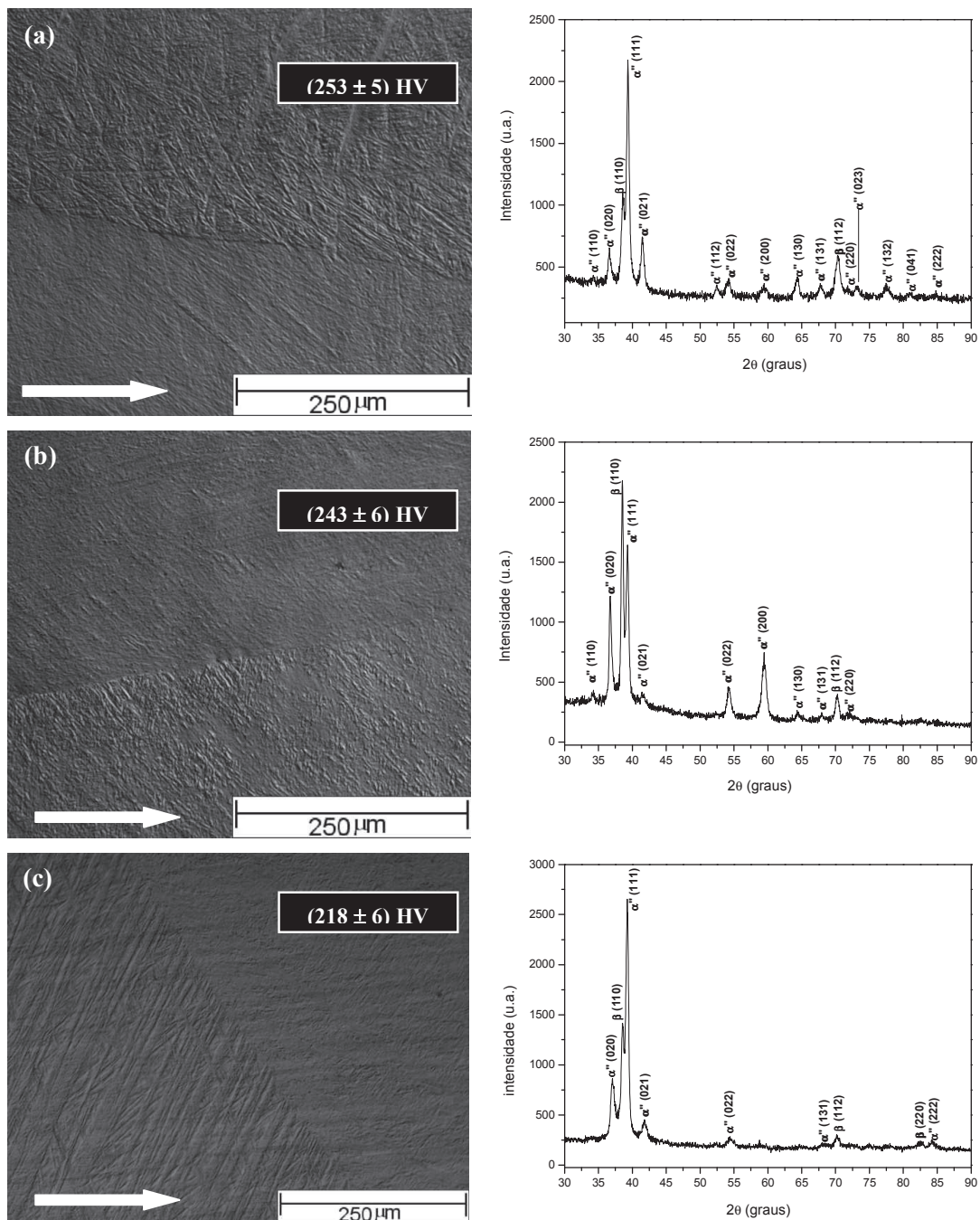


Figura 4.16 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). A seta indica o sentido de laminação das amostras. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers da liga.

As propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade também apresentaram alterações. O aumento de 20% nas medidas de dureza das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn indicam a ocorrência de encruamento e associado a esse fator existe a possibilidade de existência de partículas nanométricas de fase ω produzidas durante a deformação que podem contribuir para o acréscimo observado na dureza.

A literatura afirma que o trabalho a frio pode resultar na redução do módulo de elasticidade de ligas de titânio tipo β pela formação de textura preferencial da fase martensita α'' (HANADA, MATSUMOTO, WATANABE, 2005). O efeito da deformação plástica a frio na diminuição do módulo de elasticidade somente ocorreu em amostras da liga Ti-30Nb-2Sn. Tal liga solubilizada apresentava módulo de elasticidade de 75 ± 8 GPa e com o trabalho a frio esse valor foi reduzido para 62 ± 1 GPa. Para as demais composições, Ti-30Nb e Ti-30Nb-4Sn, nota-se que o módulo de elasticidade aumentou após a realização da deformação plástica.

Wang et al. (2008), por meio de trabalho a frio, conseguiu diminuir o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb-2Ta-3Zr de 63 GPa para aproximadamente 50 GPa. Enquanto que Nakai et al. (2011) obteve o módulo de elasticidade aumentado em ligas Ti-12Cr após redução de 70%. Esses resultados sugerem que a formação da fase α'' por deformação diminui o módulo de elasticidade enquanto que o surgimento da fase ω é a responsável pelo seu aumento e dependendo da morfologia, fração volumétrica e do tamanho dos precipitados, influenciará também as medidas de dureza.

4.2.3 Sistema Ti-35Nb-xSn

As figuras 4.17 (a-c) apresentam as micrografias e difratogramas de raios-X de amostras das ligas contendo 35%Nb e adições variáveis de Sn (0; 2; 4%) no estado bruto de solidificação. Para as ligas com composições Ti-35Nb e Ti-35Nb-2Sn, constatou-se a presença das fases α'' , β e ω_{ate} . A adição de 4% de Sn promove a supressão das fases α'' e ω_{ate} e para essa composição, apenas a fase β é observada. Apesar dos difratogramas de raios-X não terem apontado precipitados de fase α , as imagens de microscopia óptica indicaram sua presença nas ligas Ti-

35Nb e Ti-35Nb-2Sn. As possíveis razões da ausência dos picos inerente a essa fase são a baixa fração volumétrica, o reduzido tamanho dos precipitados ou o efeito de textura preferencial das demais fases que podem acobertar picos de menor intensidade. Os resultados de dureza para o estado bruto de solidificação indicado nas micrografias exibiu constante diminuição, conforme o aumento do teor de Sn. Entretanto, o módulo de elasticidade aumentou na seguinte ordem: Ti-35Nb < Ti-35Nb-2Sn < Ti-35Nb-4Sn, com valores de 74, 88 e 91 GPa, respectivamente.

Após a homogeneização a 1.000 °C por 12 horas e resfriamento ao forno, pode ser constatada a predominância da fase β com precipitação da fase α (figura 4.18 a-c). Contudo, a dimensão dos precipitados diminui para as ligas com teores entre 2 e 4 % de Sn, assim como, zona livre de precipitação da fase α próxima aos contornos de grãos é verificada nas amostras contendo Sn. A análise de DRX revelou a presença da fase ω_{iso} nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2Sn. A análise de dureza confirmou as fases presentes, mostrando tendência de diminuição da dureza com o aumento do teor de estanho, em razão da supressão da fase ω . O módulo de elasticidade não apresentou tendência clara com a adição de Sn, obtendo-se o mínimo módulo de elasticidade de 78 ± 6 GPa para a liga com composição Ti-35Nb-2Sn.

O tratamento de solubilização a 1.000 °C seguido de resfriamento em água gelada propiciou microestrutura composta pelas fases martensita α'' e β em amostras das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2Sn, sem qualquer indício de formação de precipitados da fase ω_{ate} , que como elucidados podem aparecer em ligas de Ti-Nb com teores entre 23,9 a 65,9 % de Nb (KIM et al., 2006).

A análise da liga Ti-35Nb-4Sn revelou que o resfriamento rápido não foi suficiente para formar a fase martensita e em tal composição ocorre a completa estabilização da fase β . A composição crítica para suprimir a transformação martensítica e estabilizar a fase β em ligas Ti-Nb ocorre entre 36-44% de Nb. Essa ampla faixa de composição se deve à influência do teor de intersticiais na liga que modifica a temperatura de início de transformação martensítica (M_I) e o endurecimento por solução sólida.

Matsumoto, Watanabe e Hanada (2005) verificaram por difração de raios-X as fases α'' e β em amostras Ti-35Nb-4Sn solubilizadas. Com o uso da técnica de análise térmica por calorimetria exploratória diferencial constataram que a temperatura de início da transformação martensítica (M_I) dessa liga é próxima de 35 °C. Esses resultados permitem inferir que a temperatura alcançada na têmpera em água gelada foi superior a 35 °C ou que o teor de

intersticiais na liga Ti-35Nb-4Sn no referido trabalho de Matsumoto era superior ao das ligas aqui estudadas. As micrografias e padrões de difração estão apresentados nas figuras 4.19 (a-c).

A dureza das amostras solubilizadas Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) diminuiu em relação à condição homogeneizada dada a ausência de precipitados das fases α e ω_{ate} . Porém, tal dureza não variou dentro desse grupo em função do teor de Sn, obtendo-se dureza média de 185 HV.

Entretanto, o módulo de elasticidade das amostras Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) solubilizadas diminuiu substancialmente, alcançando 55 GPa na liga Ti-35Nb-4Sn, na qual a fase β é predominante. Dessa forma, a diminuição do módulo de elasticidade é acompanhada da diminuição da fase martensita α'' e o aumento da estabilidade da fase β , o que sugere que a fase β tenha o menor módulo de elasticidade comparado ao módulo das outras fases.

A análise microestrutural, a dureza e o módulo de elasticidade após a deformação plástica a frio estão apresentados nas figuras 4.20 (a-c) e 4.21 (a-c). Os padrões de difração revelam a presença das fases β e martensita de estrutura ortorrômbica α'' . Além disso, para a liga Ti-35Nb-2Sn notou-se o aparecimento da fase ω na análise da secção transversal e da fase α'' na liga Ti-35Nb-4Sn, ambas induzidas pela deformação. O alongamento dos grãos e a formação de bandas de deformação e/ou maclas também podem estar presentes nesse conjunto de ligas, assim como o direcionamento preferencial das agulhas martensíticas no interior dos grãos da fase β . Essa coexistência de produtos de deformação existente nas ligas Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) e de difícil distinção foi também observada por Zhao, Niinomi e Nakai (2011) em ligas Ti-30Zr-xMo.

Durante o trabalho a frio é introduzida nas amostras quantidade elevada de discordâncias, que aumentam a dureza do material. Esse fenômeno de encruamento foi verificado para o conjunto de ligas Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%), com aumento de aproximadamente 20% nos valores de dureza quando comparado com valores das amostras solubilizadas. Porém, a deformação plástica a frio não provocou efeito significativo no módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb, mantendo-se próximo a 87 GPa. Por outro lado, para as composições Ti-35Nb-2Sn e Ti-35Nb-4Sn foi possível notar que houve aumento pronunciado nas constantes elásticas. O elevado módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb-2Sn (89 GPa) confirma a presença da fase ω induzida durante a deformação e embora o difratograma não tenha acusado essa fase na liga Ti-35Nb-4Sn é possível que a mesma exista em quantidade reduzida, insuficiente para ser detectada pela técnica convencional de difração de raios-X.

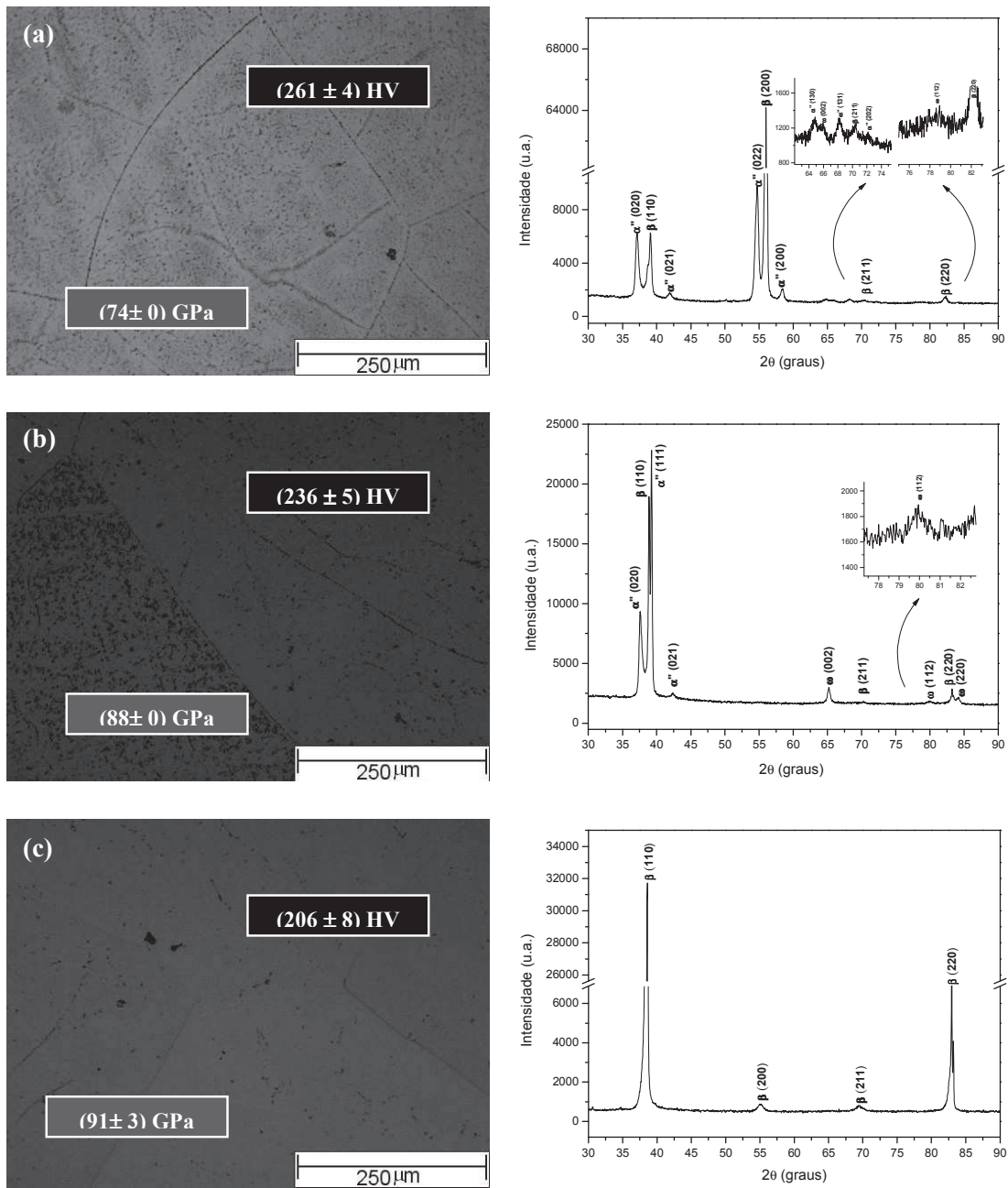


Figura 4.17 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn no estado bruto de solidificação. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

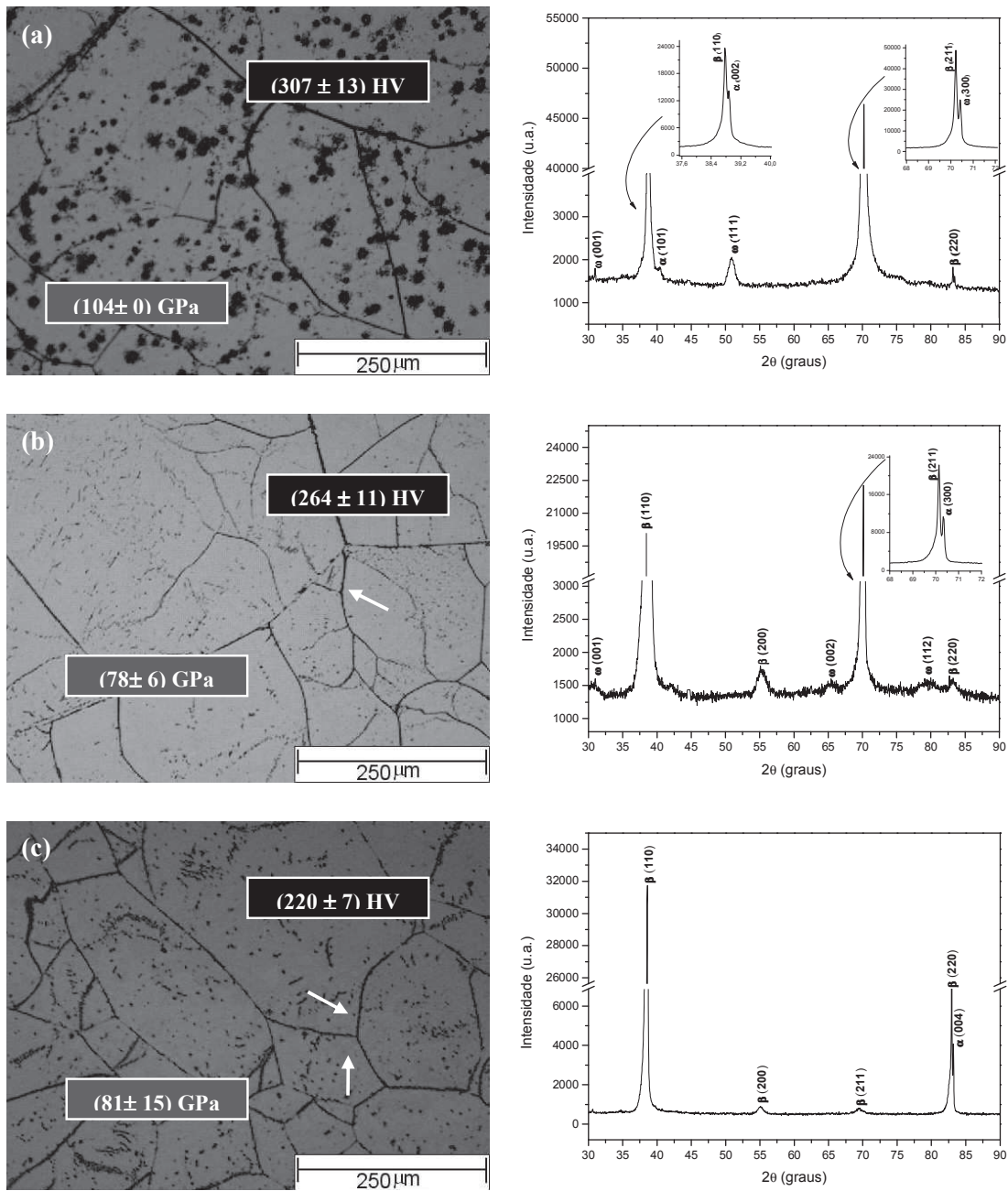


Figura 4.18 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn homogeneizada a 1.000°C por 12 horas e resfriamento ao forno. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

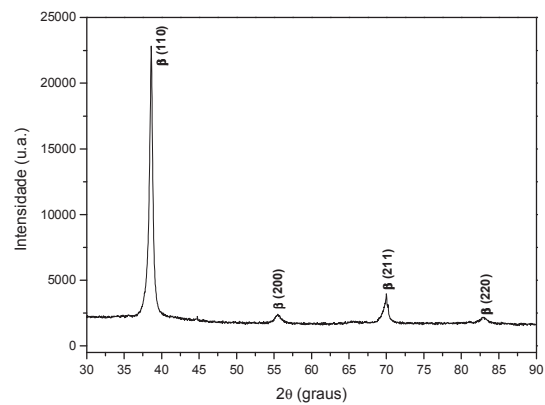
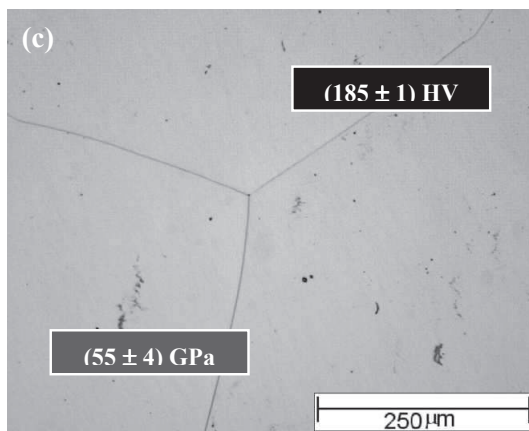
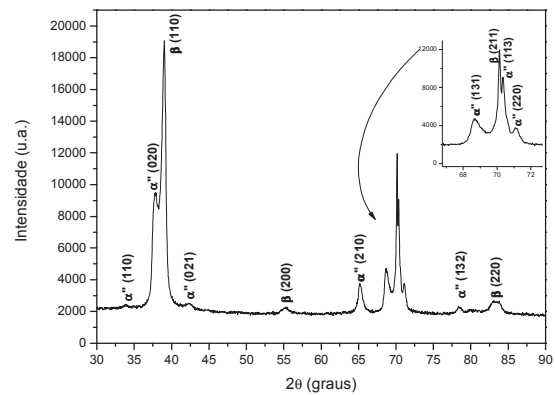
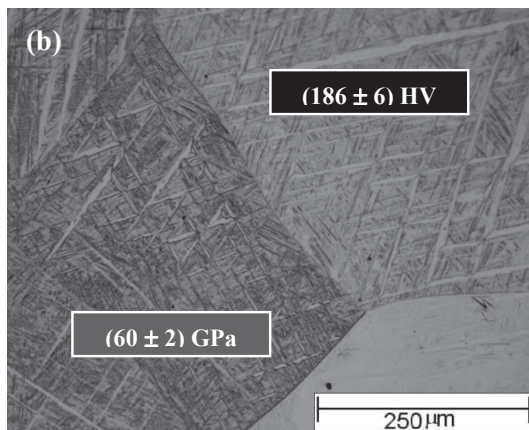
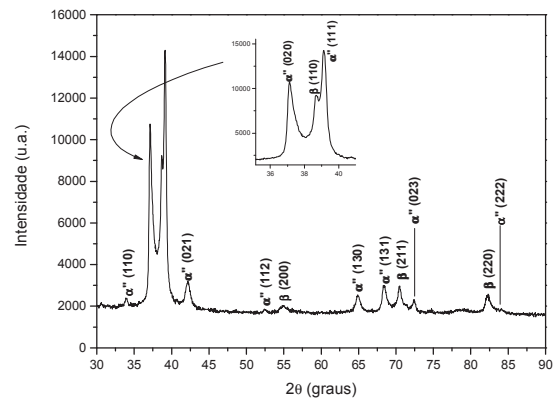
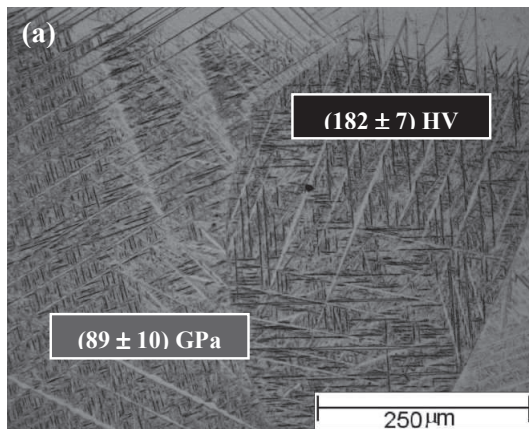


Figura 4.19 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn solubilizada a 1.000°C por 10 min e resfriamento em água gelada. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

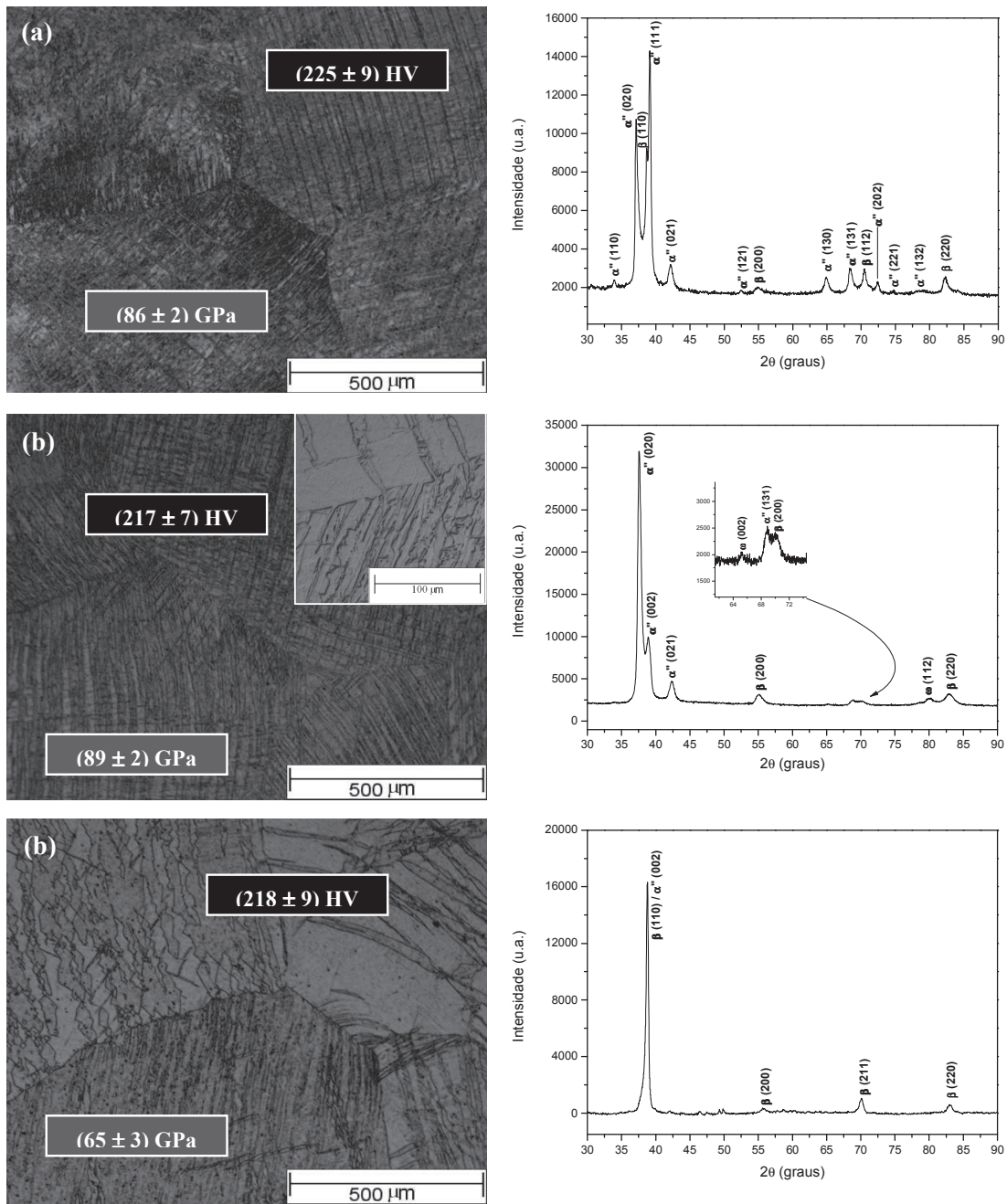


Figura 4.20 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn submetida à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers e módulo de elasticidade da liga.

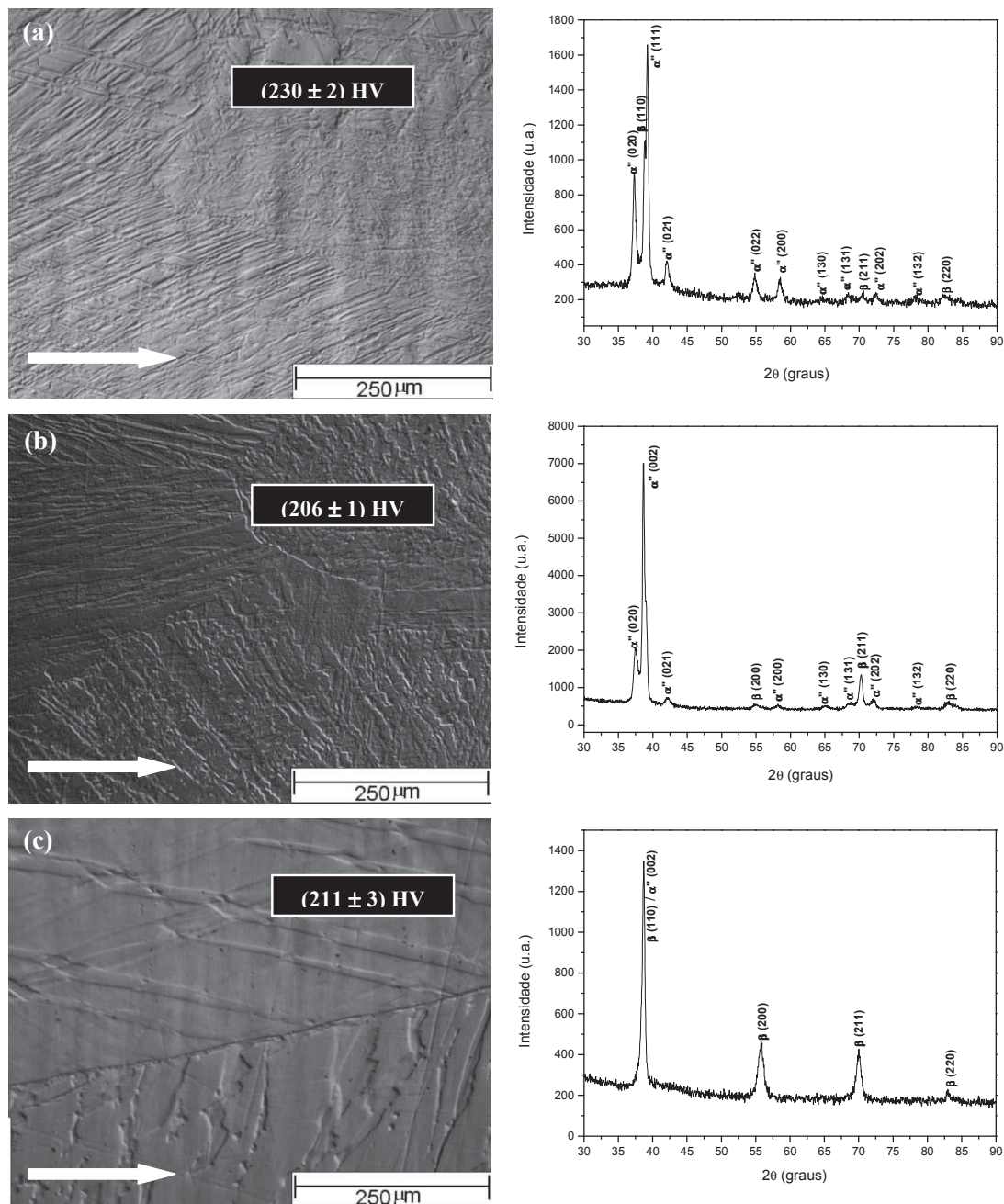


Figura 4.21 Micrografia de (MO) e difratograma de raios-X das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn submetida à deformação plástica por laminação a frio (46% trabalho a frio). A seta indica a direção de laminação. Os valores apresentados nas figuras correspondem a dureza Vickers da liga.

A tabela 4.3 sintetiza as fases identificadas nas diferentes etapas do processamento das amostras. Baseando-se em tais resultados é possível delinear o comportamento das ligas frente ao tratamento térmico adotado. O resfriamento não controlado durante o resfriamento do lingote no interior do forno de fundição em cadinho de cobre refrigerado produz microestrutura bastante heterogênea composta de fases estáveis e metaestáveis. A homogeneização no campo β de temperatura com posterior resfriamento lento resulta em microestrutura controlada por difusão, com coexistência das fases α , β e ω_{iso} . A solubilização seguida de resfriamento rápido é capaz de reter as fases metaestáveis, como a martensita α'' e as fases β e ω_{ate} . O processo de deformação a frio em ligas de titânio induz o aparecimento das fases α'' e ω , com pronunciada textura.

Tabela 4.3 Relação das fases identificadas nas etapas de processamento das ligas Ti-25Nb-xSn, Ti-30Nb-xSn e Ti-35Nb-xSn (x=0; 2; 4%).

Ligas	Bruta de solidificação	Homogeneizada 1.000 °C/12h/RF	Solubilizada 1.000 °C/10 min/TA	Laminada a frio até 46% de redução
Ti-25Nb	$\alpha'', \beta, \alpha, \omega$	α, β, ω	α'', β, ω	α''
Ti-25Nb-2Sn	$\alpha'', \beta, \alpha, \omega$	α, β, ω	α'', β	α'', ω
Ti-25Nb-4Sn	α'', β, α	α, β, ω	$\alpha'', \alpha', \beta, \omega$	$\alpha'', \alpha', \beta, \omega$
Ti-30Nb	$\alpha'', \beta, \alpha, \omega$	α, β, ω	α'', β	α'', β
Ti-30Nb-2Sn	$\alpha'', \beta, \alpha, \omega$	α, β, ω	α'', β	α'', β
Ti-30Nb-4Sn	α'', β, α	α, β	α'', β	α'', β
Ti-35Nb	α'', β, ω	α, β, ω	α'', β	α'', β
Ti-35Nb-2Sn	α'', β, ω	α, β, ω	α'', β	α'', β, ω
Ti-35Nb-4Sn	β	α, β	β	α'', β

RF: resfriamento ao forno, TA: tempera em água

A evolução de fases durante as etapas de processamento termomecânico é fortemente afetada pela composição química da liga. O aumento do teor de Nb ou Sn promove o aumento da estabilidade da fase β , diminuindo a fração volumétrica de martensita α'' e no caso do Sn,

também retarda ou suprime a formação da fase ω . As propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade refletem essa combinação de fases decorrente da taxa de resfriamento e química da liga e são sensíveis à fração volumétrica, dimensão e morfologia das fases formadas.

4.3 Estudo da diminuição do tamanho de grão por recristalização e determinação da temperatura de envelhecimento

4.3.1 Sistema Ti-25Nb-xSn

O uso da técnica de calorimetria exploratória diferencial em estudos da evolução da energia armazenada na deformação plástica em processos de recuperação e recristalização são bastante difundidos (PADILHA E SICILIANO JR, 2005). Assim, a determinação da temperatura inicial e final de transformação e o monitoramento da fração transformada são facilmente determinados por essa técnica (BENCHABANE et al., 2008). A determinação da temperatura de recristalização foi estimada por meio da realização de ensaios de análise térmica no modo DSC (calorimetria exploratória diferencial), com taxa de aquecimento/resfriamento de 50 °C/min sob atmosfera de He, de amostras previamente solubilizadas, resfriadas em água e deformadas plasticamente.

Nos termogramas da figura 4.22, os picos exotérmicos localizados entre 700-800 °C no primeiro ciclo de aquecimento provavelmente correspondem ao fenômeno de recristalização. Em função do baixo percentual de trabalho a frio imposto às amostras, acredita-se que a energia armazenada durante a deformação tenha pequena amplitude. Além disso, é de se esperar que ocorra competição entre os fenômenos de recuperação/recristalização e transformações de estado sólido, como a dissolução e precipitação de fases, bastante comuns em ligas de titânio. O pico endotérmico à temperatura próxima de 650 °C representa a temperatura β *transus*. Em recente estudo a respeito da liga Ti-25Nb conduzido por Prabha et al. (2011) verificou-se por meio de análises térmicas que a transformação $\alpha'' \rightarrow \beta$ ocorre entre 563-712 °C. A adição de 2%Sn à liga Ti-25Nb não causou alterações significativas nas temperaturas de recristalização e na β *transus*.

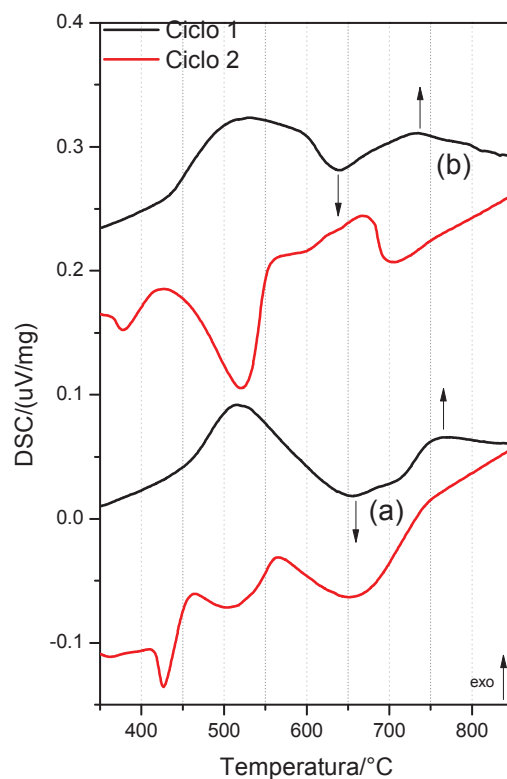


Figura 4.22 Termograma das ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio. Curvas de aquecimento para o 1º e 2º ciclo.

A comprovação da temperatura de recristalização sugerida por meio da análise das curvas de DSC foi elaborada mediante análise da variação microestrutural e de dureza Vickers em função do aumento da temperatura de recozimento. As figuras 4.23 e 4.24 (a-c) indicam a evolução da microestrutura e dureza resultante após 1 hora de tratamento isotérmico às temperaturas de 700 °C, 750 °C e 800 °C para as ligas Ti-25Nb-xSn ($x = 0$ e 2) (% em massa). As durezas iniciais das amostras deformadas foram determinadas como 240 ± 5 e 228 ± 6 HV para amostras das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn, respectivamente.

No tratamento térmico realizado à temperatura de 700 °C de amostras das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn foi possível notar a manutenção dos grãos primários alongados combinados a uma estrutura extremamente refinada em toda extensão da amostra, similar à microestrutura observada

por Schofield e Bacon (1961) para a liga Ti-10Mo, deformada a frio até 80% e recozida a 750 °C por 12 seg. Essa estrutura que os autores definiram como uma rede ordenada de discordâncias corresponde ao primeiro estágio da recuperação (SCHOFIELD e BACON, 1961).

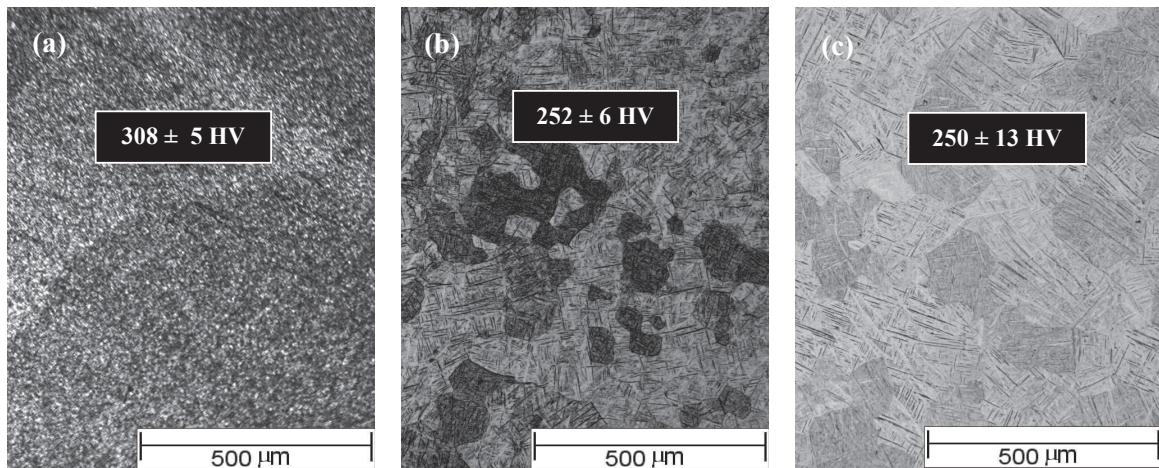


Figura 4.23 Micrografia de (MO) da liga Ti-25Nb deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

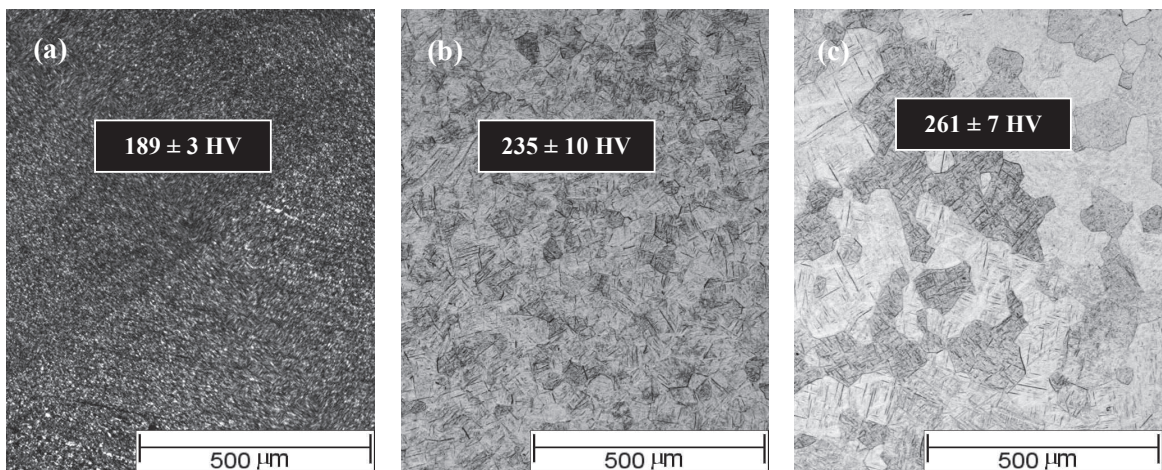


Figura 4.24 Micrografia de (MO) da liga Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

O aumento de dureza da liga Ti-25Nb submetida ao recozimento a 700 °C por 1 hora revelou a possível ocorrência concomitante de precipitação de fases. De acordo com Sun et al. (2011), a formação de precipitados nanométricos de fase α e ω em matriz de fase β com tamanho de grão entre 1 – 2 μm pode ser obtida em amostras Ti-Nb e Ti-Nb-Zr após deformação a frio e recozimento a 600 °C por 6 min. Ao aumentar a temperatura para 750 °C nota-se uma pronunciada queda na dureza indicando a ocorrência da recrystalização e a microestrutura passa a ser constituída por novos grãos com tamanho reduzido. A 800 °C esses novos grãos tendem ao crescimento, porém, com insignificante alteração na dureza.

A redução de dureza da liga Ti-25Nb-2Sn após recozimento à temperatura de 700 °C por 1 hora indicam a predominância do processo de recuperação. A 750 °C e 800 °C verifica-se gradual aumento na dureza, o que sinaliza a precipitação de fases ao mesmo tempo em que os grãos tornam-se recrystalizados e crescem, iniciando um processo competitivo. O crescimento de grão é acompanhado pelo aumento da dureza e superelasticidade da liga (MITWALLY e FARAG, 2009). Popov et al. (2010) constatou comportamento similar para a liga Ti-6Al-4V. Nessa liga $\alpha+\beta$, a precipitação de partículas da fase β contribuiu efetivamente para a alteração do comportamento mecânico da liga e dependendo da temperatura se sobressaia ao processo de poligonização e recrystalização.

Os tratamentos térmicos de recozimento resultaram na diminuição do tamanho de grão. Inicialmente os grãos cristalinos tinham diâmetro médio de 2 mm e a realização da deformação plástica a frio seguida de recozimento isotérmico permitiu a substituição da microestrutura encruada por grãos equiaxiais recrystalizados.

A tabela 4.4 lista a evolução do tamanho de grão e a condição dos grãos em função da temperatura de recozimento. O ultra-refinamento alcançado pelo tratamento térmico a 700 °C não permitiu clara distinção dos contornos, o que inviabilizou a medição do tamanho de grão para essa condição.

Baseando-se nos resultados obtidos do estudo da recrystalização de ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2), optou-se em realizar os recozimentos isotérmicos à temperatura de 750 °C pelo tempo de 1 hora. Tal tratamento propiciou tamanho de grãos de aproximadamente 40 μm .

Outro parâmetro a ser determinado foi a temperatura empregada nos tratamentos térmicos de envelhecimento. Uma temperatura adequada permite obter melhor combinação de fases que

garantirão o aumento da resistência mecânica sem contudo elevar o módulo de elasticidade. A temperatura de envelhecimento influencia o tamanho, a composição química e a fração volumétrica das fases precipitadas e de acordo com a literatura, baixas temperaturas de envelhecimento promovem o refinamento microestrutural (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004). Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de difração de raios-X em alta temperatura foram realizados em amostras deformadas e em amostras recozidas com o intuito de verificar as temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fases em decorrência da decomposição da fase α'' .

Tabela 4.4 Temperatura de recozimento, tamanho de grãos e tipo de microestrutura obtida após deformação a frio e posterior recozimento das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn.

Temperatura °C	Tamanho de grão μm	Condição
700 °C	-	-
750°C	40,6 ± 6,7	TR
800°C	81,6 ± 12,3	TR

TR: totalmente recristalizada

A figura 4.25 (a) apresenta curvas de aquecimento das amostras Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn previamente deformadas plasticamente. É possível observar um largo pico endotérmico próximo a 615 °C que corresponde à transformação ($\alpha \rightarrow \beta$) ou β *transus*. As transformações de fases vinculadas à decomposição da fase α'' não foram detectadas nessas amostras devido a baixa energia envolvida e a competição existente entre as transformações do estado sólido e os processos de recuperação e recristalização.

Para as amostras recozidas (figura 4.25b), picos endotérmicos a 354 °C e a 396 °C foram visualizados na amostra Ti-25Nb e a 364 °C e 405 °C, na amostra Ti-25Nb-2Sn. Esses picos correspondem aos eventos de alívio de tensões da fase α'' seguido de sua decomposição. É possível que as reações de precipitação e dissolução da fase ω_{iso} também ocorram nessa faixa de temperatura. Investigações de Prabha et al. (2011) a respeito de transformações de fases em ligas Ti-25Nb indicam alívio de tensões da fase martensita e precipitação de ω_{iso} a 309 °C. O pico exotérmico localizado a 425 °C na amostra Ti-25Nb e a 432 °C na liga Ti-25Nb-2Sn refere-se à

precipitação da fase α . De acordo com Mantani e Tajima (2006), as medidas de DSC realizadas em ligas Ti-25Nb exibiram pico endotérmico a 422 °C e pico exotérmico a 442 °C. De acordo com tais autores, esses picos correspondem à decomposição da fase α'' e à precipitação das fases ω_{iso} e α . O autores consideraram que a precipitação da fase ω_{iso} ocorreu no intervalo entre o pico endotérmico e o pico exotérmico. Considerando que as transformações de fases são influenciadas pela taxa de aquecimento e pelos teores de intersticiais na liga, diferenças de temperatura entre os resultados experimentais aqui apresentados e a literatura são esperadas. A temperatura β *transus* nessas amostras é verificada a 585 °C e identificada por pico endotérmico.

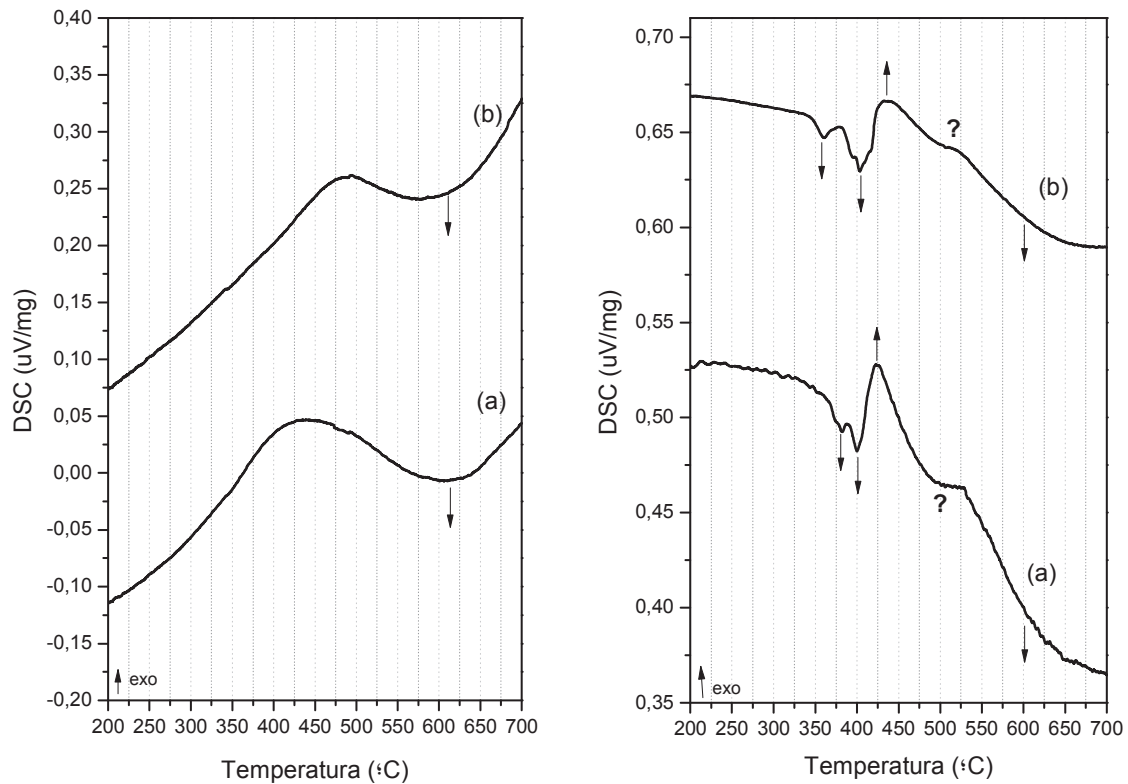


Figura 4.25 Curvas de DSC de amostras submetidas à deformação plástica a frio (à esquerda) e das amostras resfriadas em água a partir de 750 °C (à direita): (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

As temperaturas e sequência de transformação de fases das ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2) deformadas e recozidas determinadas pela técnica de calorimetria exploratória diferencial foram confirmados por difração de raios-X em alta temperatura e os difratogramas podem ser conferidos na figura 4.26 (a-b) e 4.27 (a-b). As varreduras foram coletadas em diferentes temperaturas durante o aquecimento e em ambas as composições, a microestrutura de partida a temperatura ambiente era composta pelas fases α'' nas amostras deformadas plasticamente e α'' e β nas amostras recozidas. Com o aumento de temperatura foi possível notar que os picos referentes aos planos (110) e (111) da martensita ortorrômbica estão deslocados para ângulos menores, enquanto que os picos relativos aos planos (020) e (021) estão deslocados para ângulos maiores, o que implica na alteração dos parâmetros de rede dessa fase. A dependência da temperatura nos parâmetros de rede a e b da fase α'' e a diminuição da relação a/b e c com o aumento de temperatura foram observadas por D'yakonova, Lyasotskii e Rodionov (2007) em ligas Ti-Nb. Segundos os autores, essa distorção na estrutura ortorrômbica precede a transição $\beta \rightarrow \alpha$.

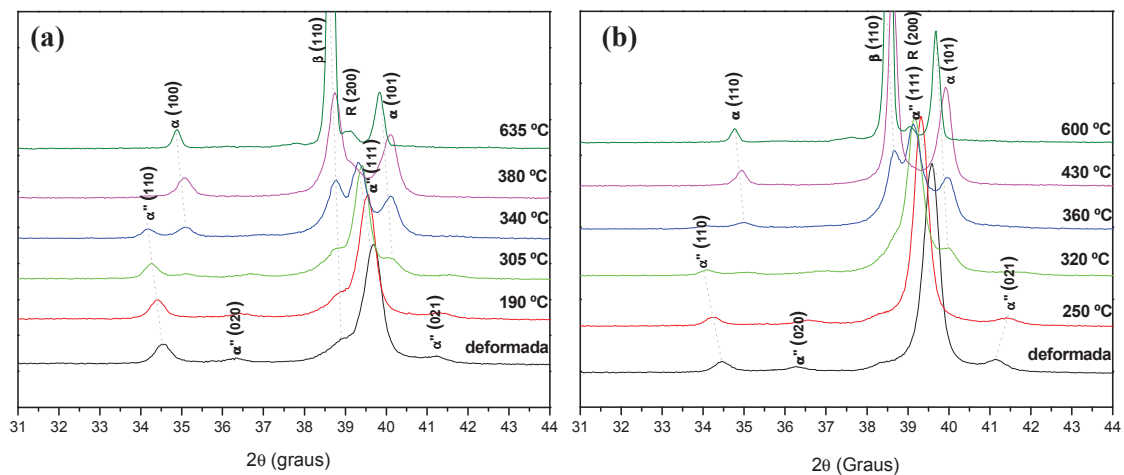


Figura 4.26 Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas deformada plasticamente a frio: (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

A decomposição da fase α'' na liga Ti-25Nb previamente deformada (figura 4.26a) inicia-se em 190 °C, onde os picos relacionados a essa fase diminuem de intensidade e os correspondentes à fase β tornam-se mais intensos. A partir de 305 °C é possível notar a nucleação e crescimento

da fase α que apresenta estrutura hexagonal. De acordo com Ivasishin et al. (2005) os primeiros estágios da decomposição da fase β envolvem a formação de uma fase com simetria ortorrômbica, que posteriormente se transforma em estrutura hexagonal. Entretanto, a verificação deste estágio nas ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2%) não é bastante claro devido à martensita pré existente na condição inicial. A transformação reversa ($\alpha'' \rightarrow \beta$) na liga Ti-25Nb é finalizada em 380 °C, obtendo-se as fases de equilíbrio α e β .

Os resultados de difração de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn previamente deformada (figura 4.26b) indicam temperaturas superiores de transformações em função da adição de Sn. Nesse difratograma, a temperatura de 250 °C marca o início da decomposição da fase martensita que se estende até 430 °C quando ocorre a dissolução total da mesma. Os primeiros indícios de precipitação da fase α são observados a partir de 320 °C.

Em temperaturas mais elevadas era esperada a transformação $\alpha \rightarrow \beta$, que foi detectada por meio de análise térmica junto à temperatura de 615 °C. Entretanto tal transformação não foi observada por meio de difração de raios-X nas mesmas amostras. A difusão de oxigênio em temperaturas acima de 600 °C é facilitada, bem como a ocorrência de oxidação da amostra aumenta o teor de oxigênio da liga elevando a temperatura β *transus* (LEYENS e PETERS, 2003; MALINOV et al., 2002). Dessa forma, acima de 600 °C, além das fases α e β , também foram verificados picos de difração referentes ao TiO_2 .

Os resultados da análise por meio de difração de raios-X em alta temperatura das amostras Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn recozidas estão apresentados nas figuras 4.27 (a-b). As transformações de fases observadas em tais amostras são as mesmas observadas em amostras deformadas plasticamente. Entretanto, um sutil aumento nas temperaturas de transformações pode ser constatado. A decomposição da fase α'' é verificada entre 240-250 °C para ambas as composições. Na análise da liga Ti-25Nb, a partir de 320 °C são observados os primeiros picos de difração referentes à fase α . O aparecimento da fase α na microestrutura da liga Ti-25Nb-2Sn ocorreu a uma temperatura ligeiramente maior, 340 °C, assim como a decomposição total da fase α'' foi observada em 425 °C na liga Ti-25Nb e em 380 °C na liga Ti-25Nb-2Sn.

Apesar das temperaturas de transformação obtidas pelo ensaio *in situ* serem superiores às obtidas pelas técnicas calorimétricas, o comportamento observado para as ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2%) seguiram a mesma tendência, ou seja, a presença do Sn aumenta as temperaturas de

transformações de fases no sistema Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%), enquanto que a presença de discordâncias e defeitos de deformação provocam a sua diminuição.

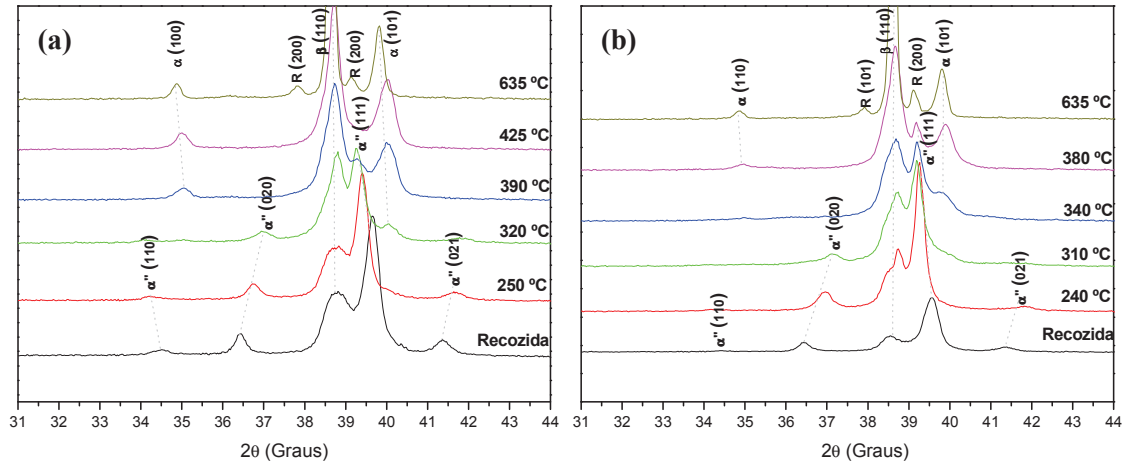


Figura 4.27 Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas recozidas a 750 °C para as ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

A fase ω_{iso} não foi identificada nos difratogramas das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn deformadas ou recozidas em análises realizadas no intervalo angular $31^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$, conforme pode ser observado nas figuras 4.26 (a-b) e 4.27 (a-b). Uma investigação mais detalhada a respeito dessa fase foi obtida mediante varreduras no intervalo angular de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81^\circ$ mostradas nas figuras 4.28 (a-b) e 4.29 (a-b), que envolvem o pico de maior intensidade dessa fase, em $2\theta=79,5^\circ$ que corresponde ao plano $(112)_\omega$.

A análise dos difratogramas de raios-X das ligas Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2) deformadas plasticamente (figura 4.28 a-b) acusou a pré-existência da fase ω_{ate} em ambas as composições. A dissolução de tal fase foi verificada às temperaturas de 309 °C e 300 °C nas ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn, respectivamente.

Em ligas que apresentam a retenção da fase ω_{ate} durante o resfriamento rápido ou naquelas onde essa fase pode ser formada por deformação plástica, a precipitação da fase ω_{iso} ocorre a partir do crescimento da fase ω_{ate} com o aumento da temperatura, rejeitando soluto para matriz de fase β (PRIMA et al., 2000; AZIMZADEH e RACK, 1998; NAG, BANERJEE e FRASER,

2009). Dessa forma, a fase ω_{ate} acelera a cinética de precipitação da fase ω_{iso} diminuindo a temperatura de início de sua formação (ω_i) (LI et al., 2005; TANG, AHMED, RACK, 2000).

Desta forma, a sequência de transformações observada para as ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn deformadas plasticamente consiste nas etapas $\alpha'' + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$.

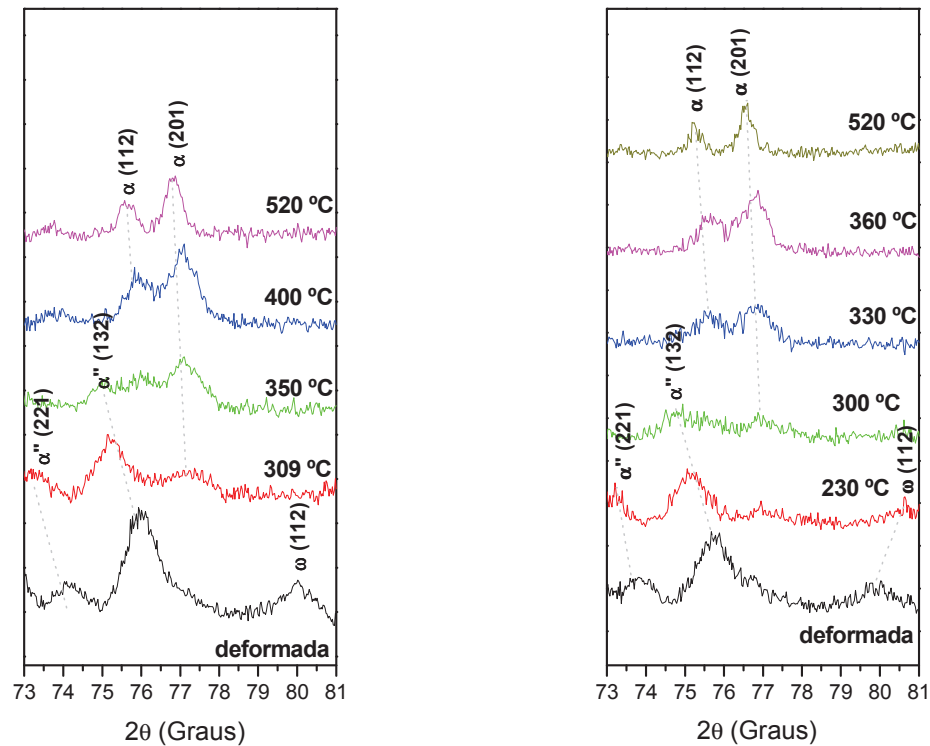


Figura 4.28 Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas deformada plasticamente a frio mostrando a dissolução de ω nas ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

Os difratogramas de raios-X das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn recozidas obtidos no intervalo angular de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81^\circ$ e mostrados na figuras 4.29 (a-b) revelaram que a fase ω_{ate} presente à temperatura ambiente se transforma em ω_{iso} e dissolve-se ao atingir a temperatura de 370 °C na liga Ti-25Nb e a 316 °C, na liga Ti-25Nb-2Sn.

O modo de decomposição martensítica observado para a liga Ti-25Nb recozida compreende as reações $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega + \alpha \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$, enquanto que na liga Ti-25Nb-2Sn recozida, a sequência de transformações observada inclui as etapas $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$.

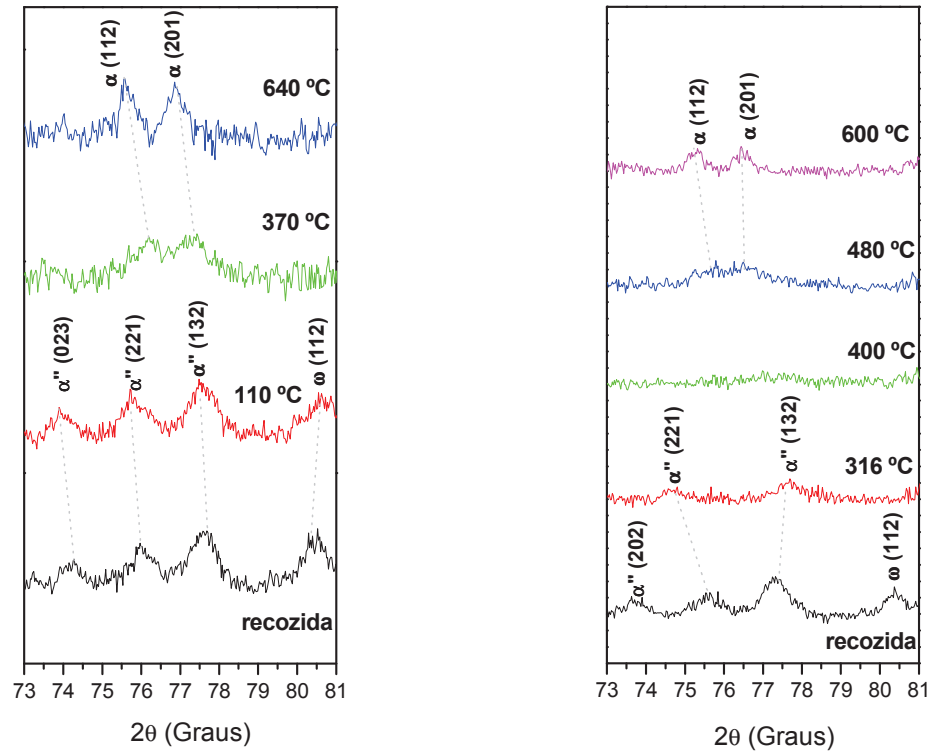


Figura 4.29 Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas recozidas mostrando a dissolução de ω nas ligas (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn. Taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

É interessante notar que a precipitação da fase α nessas ligas deformadas ou recozidas somente ocorreu após a dissolução da fase ω_{iso} , exceto para a liga Ti-25Nb recozida. Alguns autores acreditam que a fase ω pode restringir a nucleação da fase α (LI et al., 2005), outros porém revelam que fase ω constitui um importante sitio de nucleação da fase α , que se forma

durante o envelhecimento em elevada temperatura resultando em fina e homogênea precipitação de α (ZHOU et al., 2010; GLORANT et al., 2008; PRIMA et al., 2000).

Diversos estudos buscam explicar o papel exercido pela fase ω na nucleação da fase α , alguns apontam que a nucleação de α ocorre próxima à interface ω/β em regiões empobrecidas de soluto, outros afirmam que a nucleação ocorre exatamente na interface ω/β (AZIMZADEH e RACK, 1998) ou até mesmo nos núcleos de precipitados da fase ω (NAG et al., 2009).

Segundo Nag et al. (2009) a participação da fase ω na precipitação de α depende da coerência do sistema. Em sistemas com baixa coerência, por exemplo em ligas Ti-Mo, a fase ω não tem nenhuma ligação com a precipitação da fase α . Por outro lado, a ausência de precipitados de fase ω não limita o surgimento da fase α , que neste caso cresce livremente na matriz de fase β apresentando morfologia acicular.

4.3.2 Sistema Ti-30Nb-xSn

Estudo similar foi realizado com as ligas do sistema Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) com a finalidade de determinar a temperatura de recristalização e com isso obter reduzido tamanho de grão. Grãos com fina granulometria provocam o aumento considerável da resistência mecânica do material, além de acelerar a cinética de precipitação de fase, promovendo-a em temperaturas inferiores quando comparado a materiais que apresentam grãos grosseiros (IVASISHIN et al., 2005; IVASISHIN et al., 2008).

Os termogramas indicados na figura 4.30 mostram largo pico exotérmico que pode estar relacionado à recristalização. A temperatura de início do pico exotérmico observado no primeiro ciclo de aquecimento para as ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn foi verificado a $661\text{ }^{\circ}\text{C}$, $683\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $654\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. No segundo ciclo térmico, apenas as ligas com composições de Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn apresentaram pico exotérmico de pequena amplitude em temperatura próxima às citadas. É provável que uma pequena fração de grãos não transformados tenha sido mantida e que sofreram tal transformação durante o segundo ciclo térmico. Os picos endotérmicos localizados a $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $524\text{ }^{\circ}\text{C}$ no primeiro ciclo e a $446\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $423\text{ }^{\circ}\text{C}$ no segundo

ciclo de aquecimento nos termogramas das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn correspondem à temperatura β *transus* de transformação alotrópica.

De acordo com Mantani e Tajima (2006), a temperatura referente à transformação $\alpha \rightarrow \beta$ na liga Ti-30Nb e detectada pela mesma técnica calorimétrica é de aproximadamente a 517 °C. A diferença na temperatura *transus* observada nos dois ciclos de aquecimento deve-se à segregação de elementos de liga nas amostras, que após o primeiro ciclo de aquecimento é eliminada, o que causa a redução da temperatura de transformação alotrópica. Para a liga Ti-30Nb-4Sn não é possível distinguir o pico relacionado à temperatura β *transus* nas curvas de aquecimento. Em função do efeito β estabilizador do Sn é provável que essa temperatura de transformação seja inferior a 524 °C.

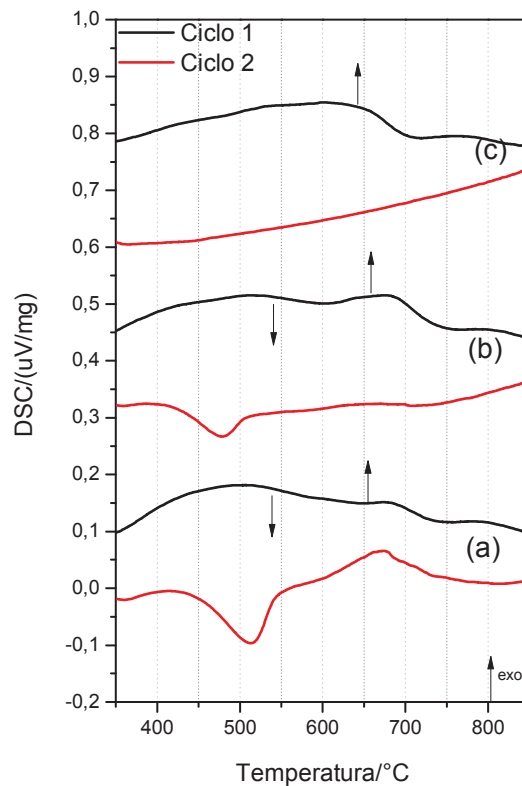


Figura 4.30 Termogramas das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio. Curvas de aquecimento para o 1° e 2° ciclo.

Tratamentos isotérmicos às temperaturas de 700 °C, 750 °C e 800 °C por 1 hora foram aplicados às ligas Ti-30Nb-xSn (x= 0, 2 e 4%) para verificar a ocorrência da recrystalização e a evolução do tamanho de grão e da dureza. A dureza Vickers das amostras Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn na condição inicial, deformada com 46% de redução, era de 250 ± 9 , 236 ± 9 e 227 ± 8 HV, respectivamente. As figuras 4.31-4.33 (a-c) ilustram as micrografias das amostras Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn recozidas e as respectivas medidas de dureza nas temperaturas mencionadas.

As amostras do sistema Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 700 °C resultaram em microestruturas com grãos primários alongados e em algumas poucas regiões das amostras, observou-se o início da recrystalização. Essa nova estrutura dos grãos foi acompanhada de redução de dureza, tipicamente encontrada quando se tem o rearranjo e aniquilação de discordâncias durante as etapas de recuperação e recrystalização.

A realização posterior de tratamento térmico de envelhecimento em ligas apresentando recrystalização incompleta, como a observada nas ligas Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozida a 700 °C, resulta na precipitação não uniforme de fases entre as regiões recuperadas e recrystalizadas da amostra. As regiões recuperadas terão precipitação de fases favorecida por possuir maior quantidade residual de defeitos, os quais constituem sítios de nucleação (IVASISHIN et al., 2005).

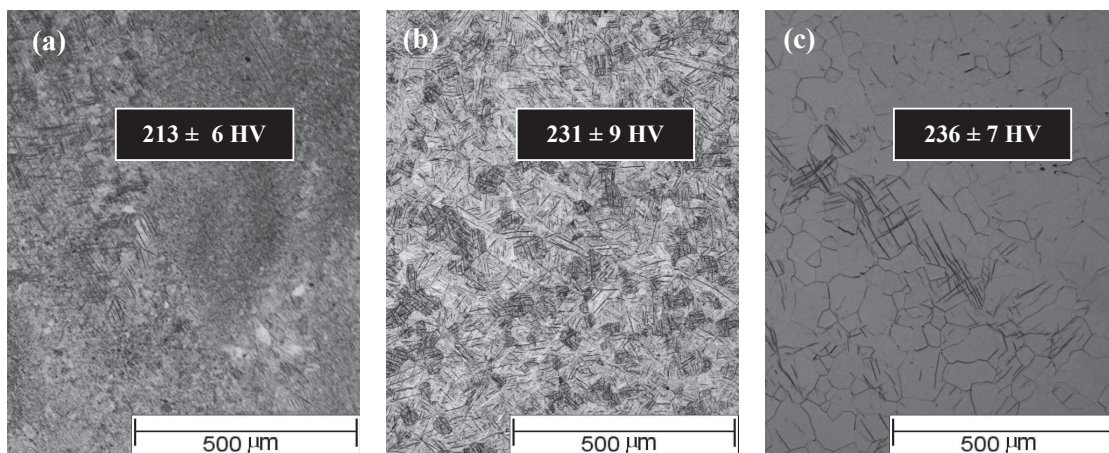


Figura 4.31 Micrografia de (MO) da liga Ti-30Nb deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C (b) 750 °C e (c) 800 °C.

Ao se aumentar a temperatura de recozimento para 750 °C constatou-se predominância de grãos recristalizados nas ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn. Entretanto, a dureza exibiu considerável aumento, possivelmente associado à precipitação da fase α ou ω , de elevada dureza. No tratamento realizado a 800 °C os grãos tendem a crescer e esse crescimento de grãos é acompanhado pelo aumento da dureza, exceto para a liga Ti-30Nb-4Sn, que apresentou ligeira redução nos valores de dureza.

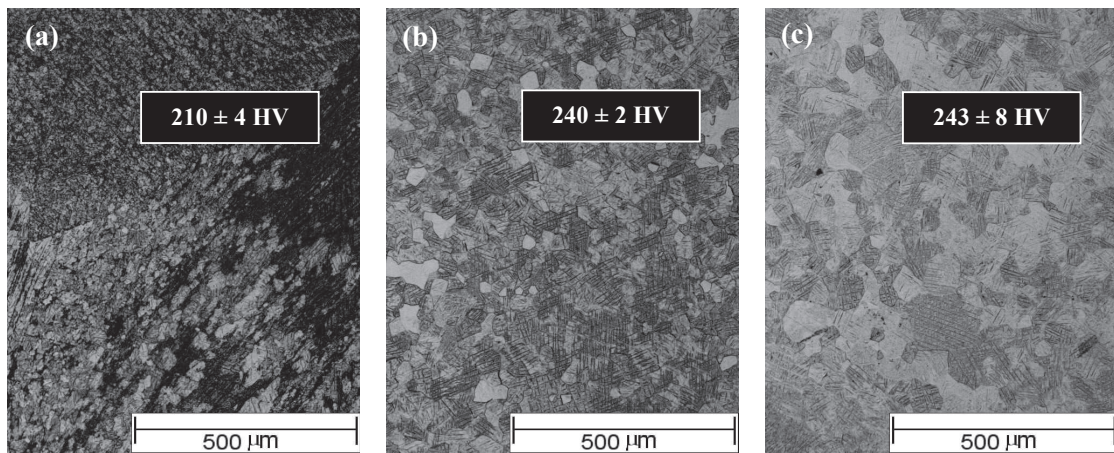


Figura 4.32 Micrografia de (MO) da liga Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento em temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

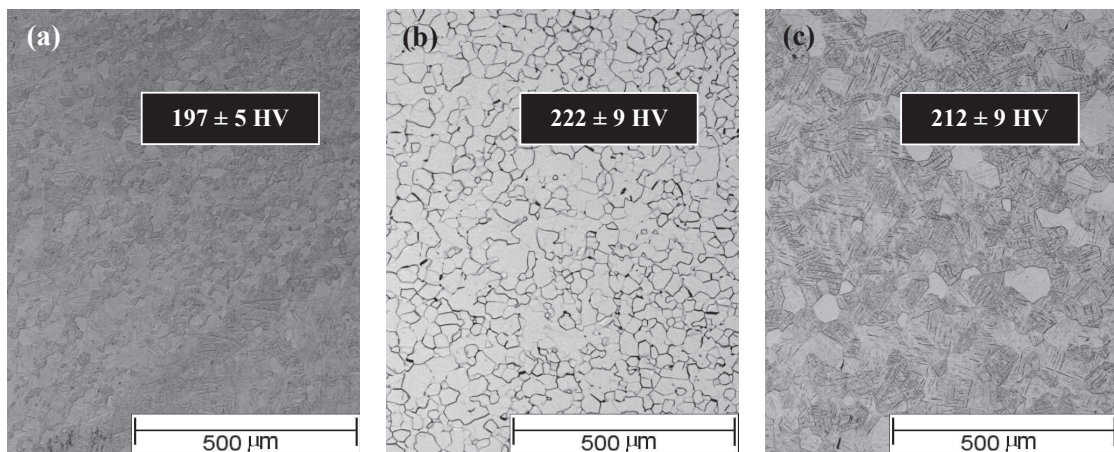


Figura 4.33 Micrografia de (MO) da liga Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento em temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

O refinamento do tamanho de grão promovido pelo trabalho a frio com subsequente recozimento isotérmico pode ser constatado nas análises microestruturais exibidas. A medição dos tamanhos de grãos em função da temperatura de recozimento para as ligas Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) estão apresentados na tabela 4.5. Em virtude da presença de áreas mistas recuperadas e recristalizadas resultantes do tratamento térmico realizado a 700 °C, a medição de tamanho de grão para esta condição não foi realizada.

Tabela 4.5 Temperatura de recozimento, tamanho de grãos e tipo de microestrutura obtidos após deformação plástica a frio e posterior recozimento das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb42Sn.

Temperatura °C	Tamanho de grão μm	Condição
700 °C	-	PR
750°C	38 ± 5	TR
800°C	54 ± 8	TR

PR: parcialmente recristalizada, TR: totalmente recristalizada

Assim como no conjunto de ligas Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%), para o sistema Ti-30Nb-xSn (x = 0, 2 e 4%) também foram realizados os tratamentos térmicos de recozimento a 750 °C por 1 hora, que garante tamanho de grão de aproximadamente 40 μm. Estudos de Ivasishin et al. (2005) conduzidos com ligas β metaestáveis revelaram um eficiente método para produzir grãos com fina granulometria, inferior a 10 μm. O método utilizado pelos autores consistia de etapas seqüenciais de solubilização no campo β de temperatura, deformação plástica a frio e recristalização, similar à proposta deste trabalho.

Outro parâmetro a ser apurado refere-se à temperatura a ser empregada nos envelhecimentos das ligas Ti-30Nb-xSn (x = 0, 2 e 4%). Para investigar as temperaturas em que ocorrem transformações do estado sólido a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada. As figuras 4.34 (a-b) apresentam as curvas de aquecimento das amostras submetidas à deformação plástica a frio e das amostras deformadas e recozidas à temperatura de 750 °C, ambas realizadas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

As amostras deformadas com composições Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn apresentaram largo pico endotérmico com início em 475 °C, que corresponde à transformação alotrópica $\alpha \rightarrow \beta$. A curva de DSC exibe alargamento do pico relativo à temperatura β *transus*. Tal observação possivelmente se deve ao fluxo de calor associado à recuperação e à recristalização do material deformado (KENT et al., 2012). Além disso, a deformação obscurece os picos de transformações de segunda ordem que envolvem menor energia de ativação, como por exemplo, dissolução da martensita e precipitação das fases α e ω , necessitando portanto de outra técnica para sua determinação.

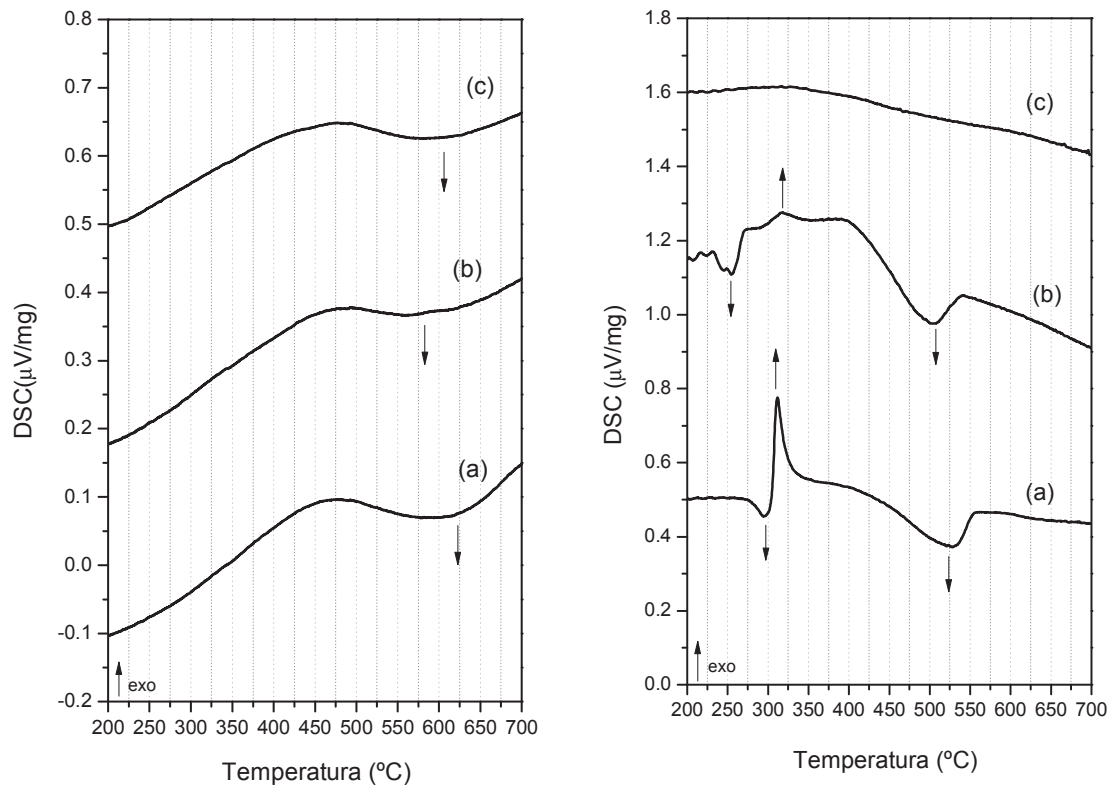


Figura 4.34 Curvas de DSC de amostras submetidas à deformação plástica a frio (à esquerda) e de amostras resfriadas em água a partir de 750 °C (à direita) das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn.

A análise dos termogramas das amostras recozidas permite distinguir os principais eventos que ocorrem nas ligas Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%). Os picos endotérmicos localizados em $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn, respectivamente, correspondem à decomposição da fase α'' . Nessa temperatura é provável que ocorra precipitação da fase ω_{iso} , porém qualquer evento exotérmico que ocorra nesta temperatura é encoberto pelo pico endotérmico (KENT et al., 2012). Na sequência foram verificados os picos exotérmicos a $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ na liga Ti-30Nb e a $312\text{ }^{\circ}\text{C}$ na liga Ti-30Nb-2Sn, relativos ao início da precipitação da fase α . Presume-se que nesta faixa de temperatura também ocorra pico endotérmico associado à dissolução da fase ω (KENT et al., 2012). A temperatura β *transus* verificada para essas composições foi de $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn. Mantani e Tajima (2006), ao empregarem a técnica de DSC no estudo de transformações de fases em ligas Ti-Nb, observaram que a liga contendo 30%Nb (% em massa) apresentava pico endotérmico a $292\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de pico exotérmico a $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outro pico endotérmico a $517\text{ }^{\circ}\text{C}$, os quais estavam relacionados à decomposição da fase martensita, precipitação das fases α ou ω e β *transus*. Esses resultados estão em concordância com os obtidos para a liga Ti-30Nb e a presença do Sn neste sistema tende a diminuir as temperaturas de transformações.

Para a liga contendo 4% Sn não há evidências de picos referentes às transformações de fase. Kent et al. (2012) constaram que ligas contendo alto teor de β estabilizadores necessitam de maior energia de ativação para a precipitação de fases. Outra hipótese que explica a ausência de picos de transformações de fase para esta composição consiste na diferença de raio atômico entre os elementos Sn, Ti e Nb. Acredita-se que o Sn por apresentar raio atômico maior atue como barreira dificultando a mobilidade dos átomos por difusão e com isso aumentando o tempo e energia necessária para a ocorrência de transformação de fases.

As figuras 4.35 (a-c) e 4.36 (a-c) apresentam padrões de difração das amostras Ti-30Nb-xSn ($0, 2$ e 4%) deformada plasticamente e recozida submetidas ao programa de aquecimento contínuo para a confirmação das temperaturas e sequência de transformações de fases. A análise dos difratogramas das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb com adições de 2 e 4% de Sn na condição deformada plasticamente (figuras 4.35a-c) revelaram o deslocamento de picos da fase martensita α'' com o aumento da temperatura, similar ao observado em ligas do sistema Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2%) e também presente nas ligas Ti-30Nb-xSn ($0, 2$ e 4%) recozidas.

O início da decomposição martensítica nas ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn foi verificado a partir de 210 °C e se estende até 370-380 °C. A evolução do processo de decomposição é constatada pela diminuição dos picos da fase martensita e aumento da intensidade do pico pertinente à fase β . Para a liga com composição Ti-30Nb-4Sn, a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ é observada em temperatura inferior, a partir de 140 °C e se completa assim que atinge a temperatura de 200 °C, quando apenas os picos da fase β são observados.

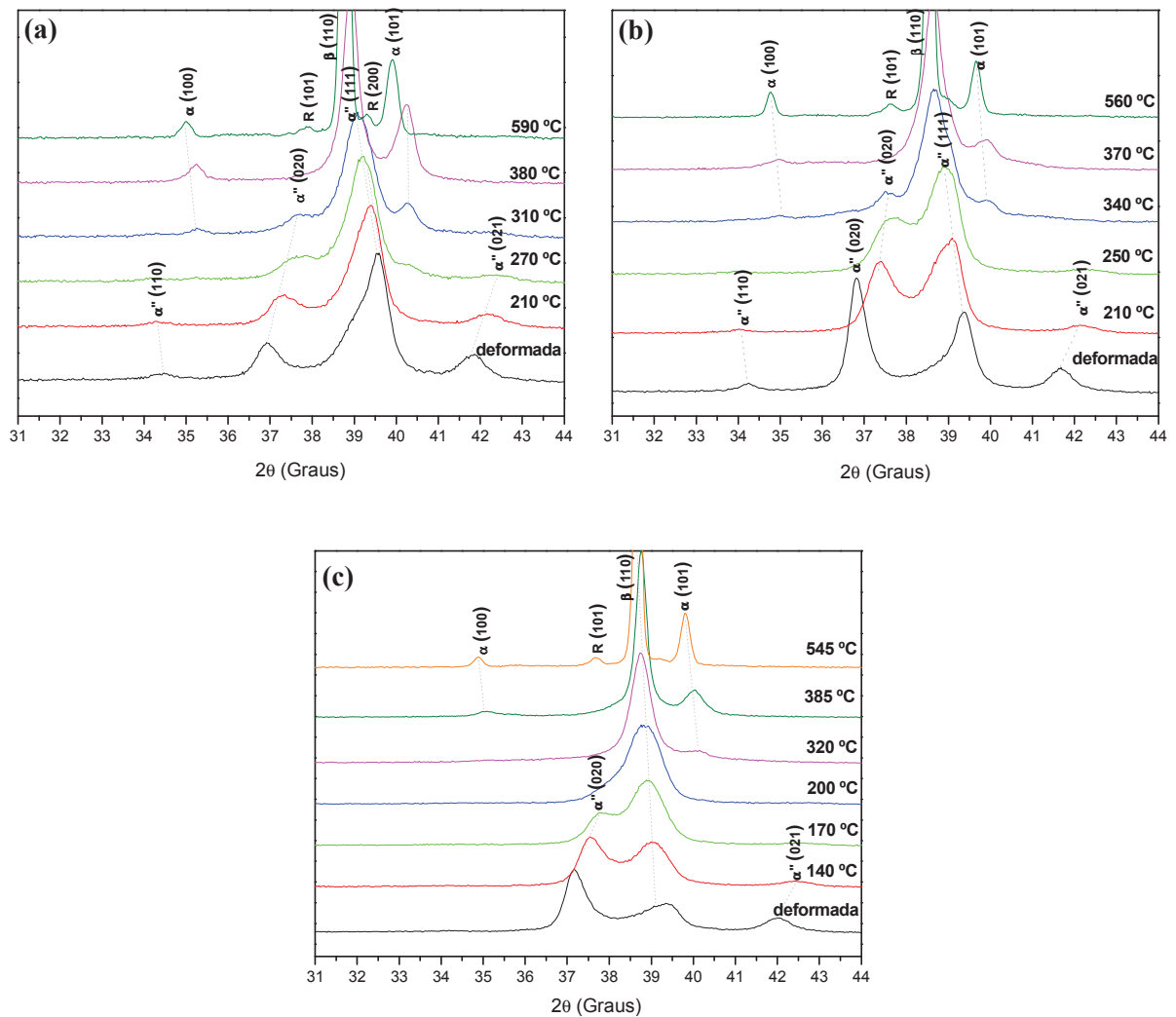


Figura 4.35 Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente a frio. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

Os primeiros indícios da precipitação da fase α são constatados a partir de 310 °C na liga Ti-30Nb e a partir de 340 °C na liga Ti-30Nb-2Sn. Em tais temperaturas ainda é possível verificar reduzida fração volumétrica de α'' . A precipitação da fase α na liga Ti-30Nb-4Sn tem início em 320 °C e com o aumento de temperatura a precipitação da fase α torna-se mais expressiva. A partir de 545 °C, a oxidação é significativa em todas as amostras e picos referentes ao TiO_2 podem ser visualizados em adição aos picos das fases α e β , por esse motivo não foi possível identificar a temperatura β *transus*.

As transformações decorrentes da decomposição da fase martensita nas ligas Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas e indicadas nos difratogramas das figuras 4.36 (a-c) revelaram que o início da transformação $\alpha'' \rightarrow \beta$ nas ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn ocorreu na mesma temperatura observada para as ligas de iguais composições na condição deformada plasticamente, a partir de 210 °C. Entretanto, o término da decomposição da fase α'' e precipitação da fase α são notados quando a temperatura alcança 345 °C na liga Ti-30Nb e a 360 °C na liga Ti-30Nb-2Sn.

Para a liga Ti-30Nb-4Sn, o início da transformação reversa é antecipada e a partir de 110 °C já é possível verificar a diminuição dos picos inerente à fase α'' e tão logo a temperatura atinge 140 °C a reação é concluída, obtendo-se somente picos de difração da fase β . A constatação da fase α na liga contendo 4% de Sn é verificada a partir de 360 °C. Em temperaturas elevadas a oxidação torna-se relevante e picos característicos do TiO_2 são observados combinados às fases α e β .

Assim como nas amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%), não foi constatado qualquer vestígio de precipitação da fase ω nas varreduras realizadas no intervalo angular $31^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$. Assim, foram realizadas medidas empregando-se 2θ de 73° a 81° com a finalidade de detectar as transformações associadas a tal fase. A liga Ti-30Nb-2Sn não apresentou evidência de fase ω de natureza térmica ou atérmica, sob as duas condições de partida, deformada ou recozida. Possivelmente, a fase ω não foi identificada em função das limitações da técnica de difração de raios-X. Tal técnica é eficiente para detecção de fases com frações volumétricas acima de 5% e caso a fração irradiada da amostra durante a medida conter frações volumétricas da fase ω inferiores a 5% o pico de difração referente a essa fase poderá ficar no fundo de escala da medição, impossibilitando sua indexação.

Os difratogramas de raios-X das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-4Sn deformadas estão mostrados nas figuras 4.37 (a-b). A presença da fase ω_{ate} nessas composições permitiu verificar que sua dissolução ocorre por volta de 200 °C.

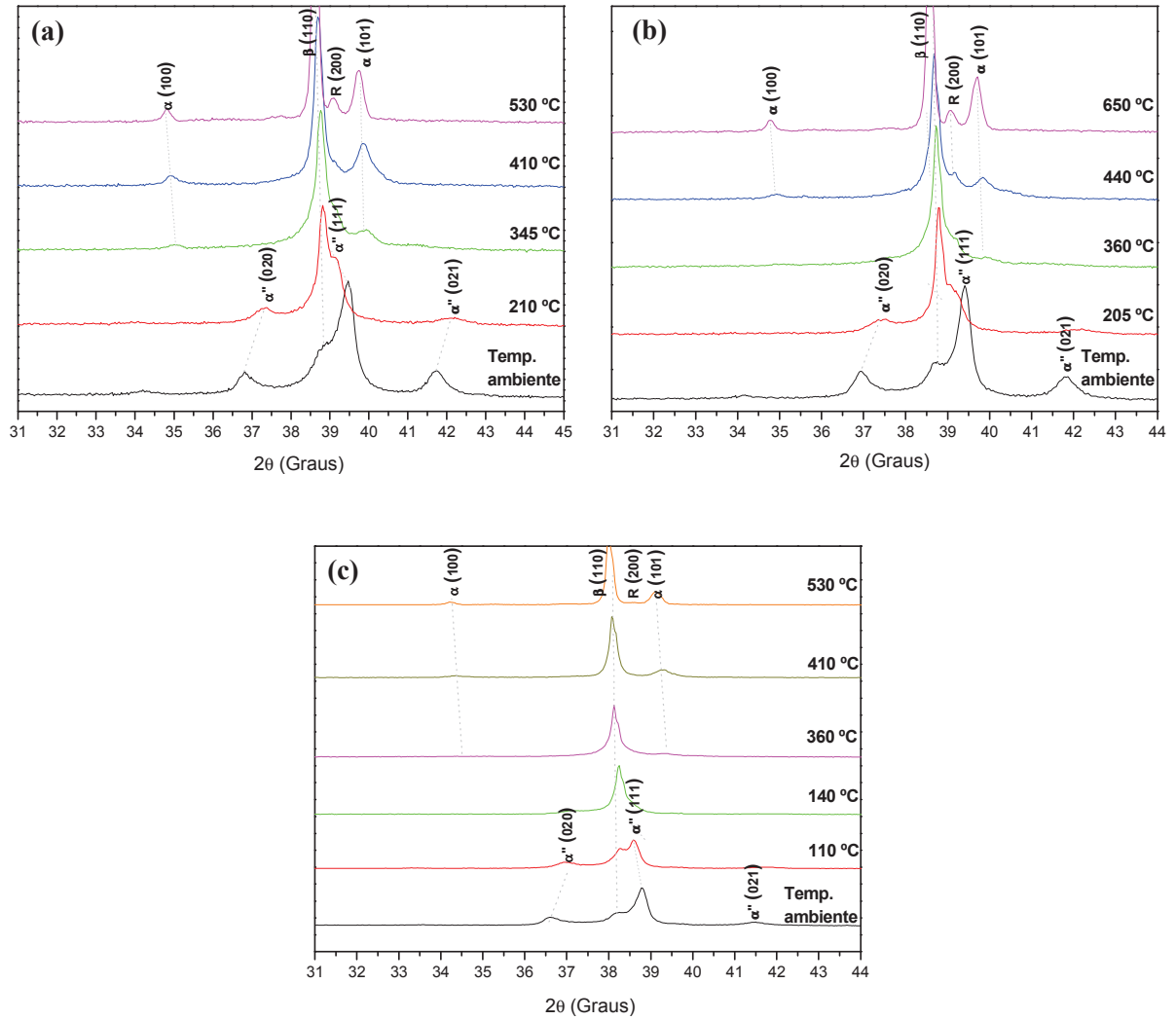


Figura 4.36 Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn recozidas a 750 °C. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

Tais constatações permitem sugerir que a possível sequência de transformações de fase nas ligas Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente foi a seguinte: $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$. A adição de Sn possivelmente reduziu as frações volumétricas de ω e α'' .

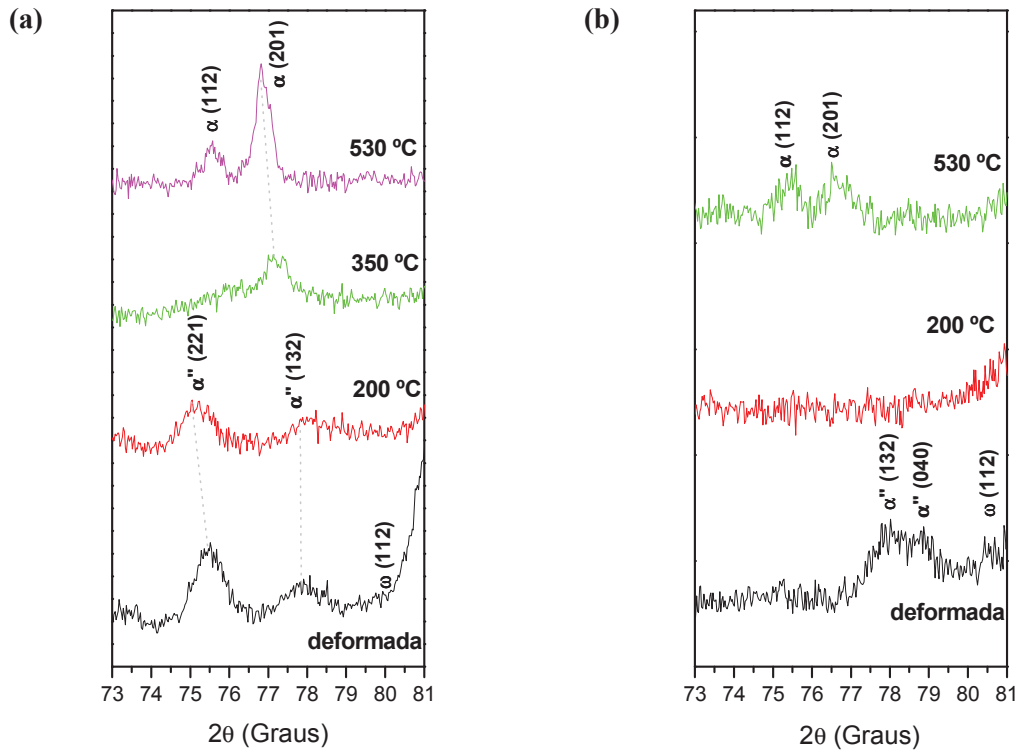


Figura 4.37 Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas mostrando a dissolução da fase ω das ligas (a) Ti-30Nb e (b) Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente. Taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise dos difratogramas de raios-X das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-4Sn recozidas apresentada na figura 4.38 (a-b) revelou dissolução da fase ω preexistente na liga Ti-30Nb por volta de 310°C e no caso da liga contendo Sn, a precipitação dessa fase foi observada em 180°C e a partir de 210°C foi constatada sua dissolução.

Nas amostras recozidas, o modo de decomposição da martensita na liga Ti-30Nb compreende as etapas $\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$, na liga Ti-30Nb-2Sn a sequência de

transformações de fase seguiu a mesma ordem verificada nas amostras deformadas: $\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$, possivelmente a ausência da fase ω nessa composição foi ocasionada pela limitação da técnica de difração de raios-X e para a liga Ti-30Nb-4Sn $\alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$. Constatou-se que a adição de Sn inibe a precipitação de ω_{ate} , mas não de ω_{iso} .

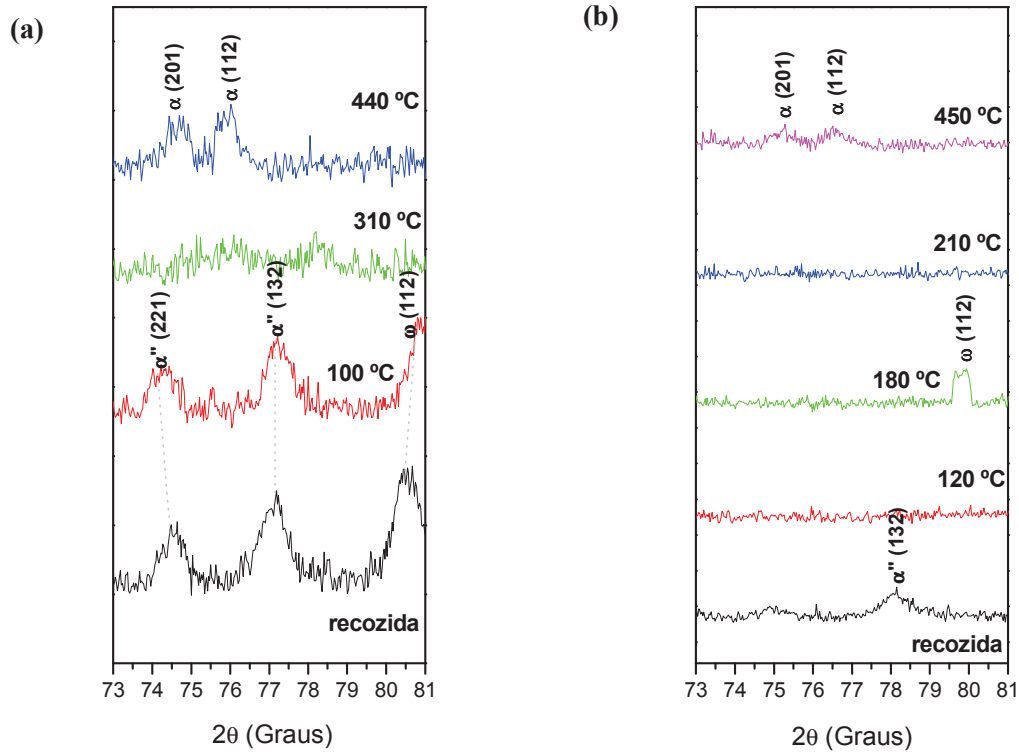


Figura 4.38 Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^\circ \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas recozidas mostrando a dissolução de ω na liga (a) Ti-30Nb e a precipitação e dissolução da fase ω_{iso} na liga (b) Ti-30Nb-4Sn. Taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3.3 Sistema Ti-35Nb-xSn

Como mencionado na seção 4.3.1, a determinação da temperatura de recristalização foi estimada por meio da realização de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras

previamente temperadas em água e deformadas com 46% de trabalho a frio. Os termogramas das ligas Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) apresentados na figura 4.39 revelam a presença de um largo pico exotérmico no primeiro ciclo de aquecimento entre 650-800 °C que pode estar associado ao processo de recristalização.

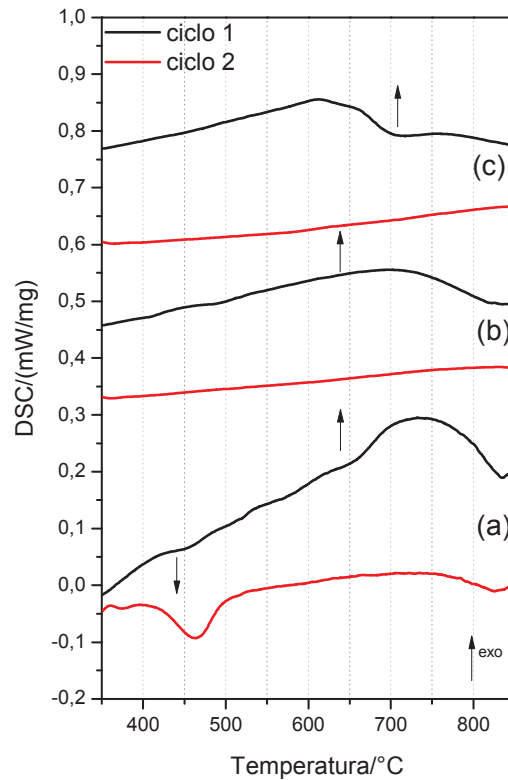


Figura 4.39 Termograma das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn submetidas à deformação plástica por laminação a frio. Curvas de aquecimento para o 1° e 2° ciclo.

O pico endotérmico verificado em 420 °C na liga Ti-35Nb constitui a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ ou β *transus*. Nas demais ligas, a adição de Sn não permitiu a clara visualização dos picos de transformações, mas acredita-se que tal elemento promove a diminuição da temperatura *transus* quando adicionado à liga binária Ti-Nb. O Sn, embora classificado como elemento neutro por não apresentar influência na temperatura β *transus*,

quando adicionado aos sistemas Ti-Nb, Ti-V, Ti-Cr e Ti-Ta apresenta efeito β estabilizador e promove o aumento da estabilidade da fase β (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006). Por outro lado, Semboshi et al. (2008) afirmam que o Sn é um α estabilizador capaz de provocar o aumento da temperatura β *transus* e suprimir a formação de α'' , o que resulta na maior estabilidade da fase β .

Em ligas β , a recristalização ocorre em temperaturas pouco acima de β *transus*. Na liga Ti-35Nb, por exemplo, ocorre acima de 550 °C e a inexistência de fase α a ser dissolvida no tratamento térmico faz com que o processo de recristalização nessa classe de ligas seja mais rápido (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

Para acompanhar o processo de recuperação e recristalização das ligas Ti-35Nb-xSn ($x = 0, 2$ e 4%) e comprovar a temperatura de recristalização obtida por calorimetria foi realizado recozimento isotérmico nas temperaturas de 700, 750 e 800 °C por 1 hora e avaliada a variação microestrutural por microscopia óptica e por medidas de dureza Vickers. Os resultados estão exibidos nas figuras 4.40 -4.42 (a-c).

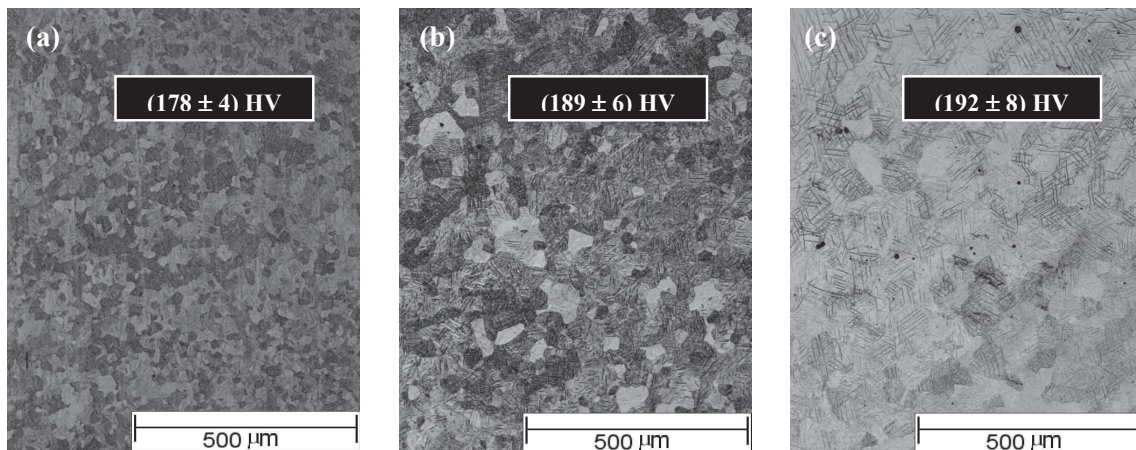


Figura 4.40 Micrografia de (MO) da liga Ti-35Nb deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

É fato conhecido que o tratamento térmico de recozimento promove a recuperação e recristalização de amostras que sofreram processo de deformação a frio por meio da aniquilação

de discordâncias e surgimento de novos grãos livres de deformação. A microestrutura da liga com 35%Nb recozida a 700 °C é mostrada na figura 4.40. Para essa temperatura são vistas regiões recuperadas em adição aos pequenos grãos recrystalizados. Os novos contornos de grãos da fase β são vistos associados a grãos contendo martensita finamente dispersa. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico para 750 °C e 800 °C observa-se microestrutura completamente recrystalizada com grãos maiores.

A estabilidade da fase β pode ser alterada por modificações na composição química da liga ou pela imposição de variações de temperatura (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA 2006). Para o sistema Ti-Nb, a fase β torna-se estável para teor de Nb superior a 35,7% (% em massa) (MITWALLY e FARAG, 2009). No presente trabalho, a liga Ti-35Nb-2Sn quando tratada termicamente a 700 °C resultou em grãos equiaxiais da fase β , conforme ilustra a figura 4.39 (a). O aumento da temperatura de tratamento de 700 °C para 750 °C resulta em grãos da fase β combinados à fase α ou α' de morfologia acicular distribuída de forma heterogênea, figura 4.41 (b). À temperatura de 800 °C, apenas grãos da fase β são observados, figura 4.41 (c).

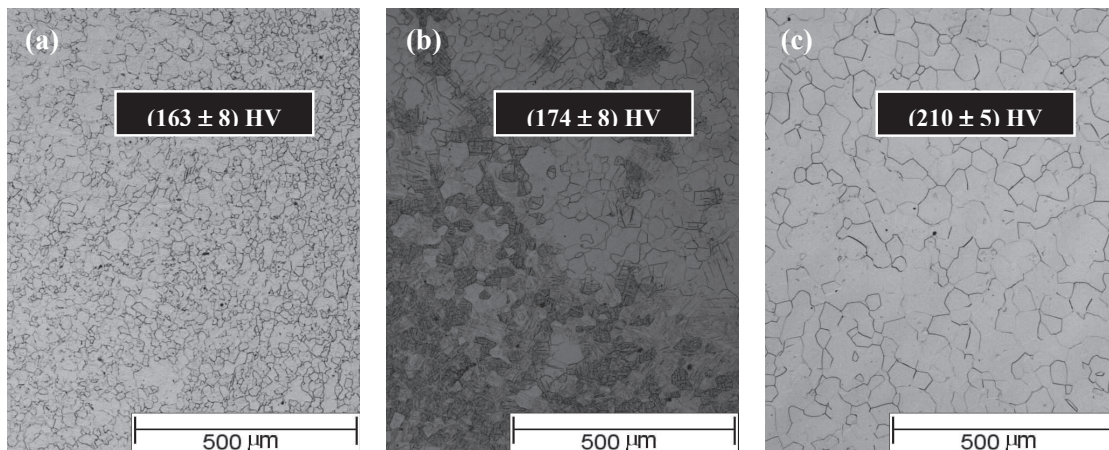


Figura 4.41 Micrografia de (MO) da liga Ti-35Nb-2Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

No caso da adição de 4% Sn, a microestrutura permanece com os grãos alongados após recozimento a 700 °C como indica a figura 4.42 (a), o que sugere a ocorrência de recuperação. A partir de 750 °C, figura 4.42 (b), nota-se o início do fenômeno de recrystalização com presença de

alguns grãos da fase β a partir das bandas de deformação e com o recozimento realizado a 800 °C, figura 4.42 (c), a microestrutura passa a ser composta inteiramente de grãos equiaxiais da fase β .

A recrystalização é acompanhada de significativa diminuição de dureza e resistência mecânica atribuída à diminuição das discordâncias (MITWALLY e FARAG, 2009). Na condição inicial, deformada plasticamente com 46% de redução, a dureza das ligas Ti-35Nb, Ti-35Nb-2Sn e Ti-35Nb-4Sn era de 225 ± 9 , 217 ± 7 e 218 ± 9 HV, respectivamente e após o tratamento isotérmico realizado a 700 °C foi possível notar acentuada queda na dureza dessas ligas, o que confirma a ocorrência dos processos termicamente ativados de recuperação e recrystalização.

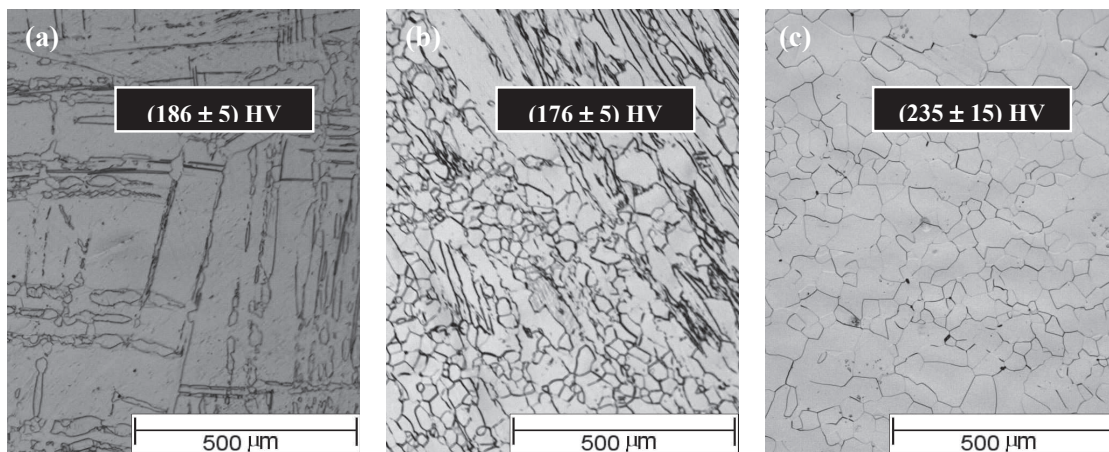


Figura 4.42 Micrografia de (MO) da liga Ti-35Nb-4Sn deformada plasticamente e submetida ao recozimento a temperaturas de (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

A cinética de amaciamento apresenta comportamento que é dependente do tempo e da temperatura de tratamento térmico e dessa forma, a diminuição da dureza está ligada ao aumento da temperatura de recozimento e no conseqüente crescimento do tamanho de grão final (HAYAMA e SANDIM, 2006). No presente trabalho, o recozimento aplicado às amostras Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) em temperaturas acima de β *transus*, seguido de têmpera em água resultou em microestrutura recrystalizada, com tamanho de grão diretamente relacionado ao aumento da temperatura de recozimento. Assim, o aumento de dureza pode estar associado à presença de precipitação de fases nestas temperaturas. Mitwally e Farag (2009) verificaram comportamento similar para liga do sistema NiTi, o que foi atribuído à precipitação de Ti_3Ni_4 .

Os tratamentos térmicos de recozimento aplicados ao grupo de amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) também resultaram na diminuição do tamanho de grão, que inicialmente exibía diâmetros próximos a 1,5 μm . A tabela 4.6 apresenta a evolução do tamanho de grão e a condição dos grãos em função da temperatura de recozimento.

Tabela 4.6 Temperatura de recozimento, tamanho de grãos e tipo de microestrutura obtidos após deformação plástica a frio e posterior recozimento das ligas Ti-35Nb, Ti-35Nb-2Sn e Ti-35Nb-4Sn.

Temperatura °C	Tamanho de grão μm	Condição
700 °C	24 ± 9	TR*
750 °C	48 ± 16	TR*
800 °C	72 ± 11	TR

TR: totalmente recristalizada, * exceto para a liga Ti-35Nb-4Sn.

Os ensaios de DSC e de difração de raios X em alta temperatura aplicados às amostras deformadas e recozidas permitiram estimar a temperatura ideal a ser empregada nos envelhecimentos das ligas Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%). A utilização de baixas temperaturas dificulta a precipitação da fase α , pois a difusão dos átomos de soluto na fase β é lenta (WANG et al., 2009). Por outro lado, se a temperatura de envelhecimento é muito elevada, é possível a formação de precipitados grosseiros e heterogêneo da fase α , os quais não serão tão efetivos para o aumento da resistência mecânica (CUI e GUO, 2009).

As curvas de aquecimento das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4) deformadas plasticamente são mostradas na figura 4.43(direita). A análise da liga Ti-35Nb indica a ocorrência de dois picos endotérmicos em 305,9 °C e 511 °C. Tais picos correspondem à decomposição da fase martensita e β *transus*, respectivamente. Na análise das outras composições, apenas o pico endotérmico associado à transformação $\alpha \rightarrow \beta$ é visualizado. Na análise da liga Ti-35Nb-2Sn esse evento ocorre em 478 °C e na liga Ti-35Nb-4Sn, em 492 °C.

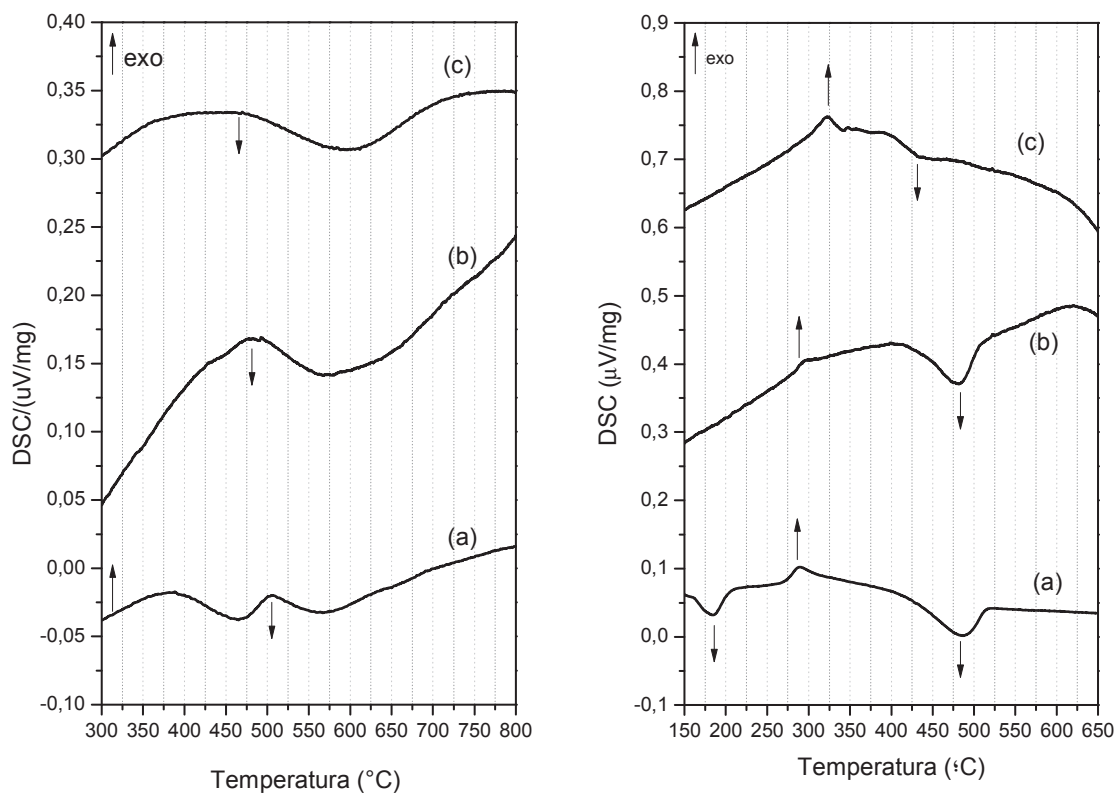


Figura 4.43 Curvas de DSC de amostras submetidas à deformação plástica a frio (à esquerda) e de amostras resfriadas em água a partir de 750 °C (à direita) (a) Ti-35Nb (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn.

Os resultados de DSC das ligas recozidas encontram-se também na figura 4.43 (esquerda). A análise da curva de aquecimento da liga Ti-35Nb permite distinguir um pico endotérmico em 160 °C, seguido de pico exotérmico em 275 °C e de outro pico endotérmico com início em 420 °C, que está relacionado à decomposição de α'' , precipitação das fases α e ω e β *transus*. Na amostra Ti-35Nb-2Sn devido a reduzida fração volumétrica da fase martensita somente são constatados o pico exotérmico em 284 °C e o pico endotérmico a 410 °C. Para a liga Ti-35Nb-4Sn, que a temperatura ambiente apresenta unicamente a fase β metaestável, o ciclo de aquecimento acusou pico exotérmico em 276 °C seguido de pico endotérmico a 401 °C.

De acordo com Semboshi et al. (2008), a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ é observada entre 175-210 °C na liga com composição Ti-35Nb e entre 80-119 °C na liga Ti-35Nb-3Sn. Tais resultados indicam que a temperatura de decomposição martensítica é reduzida pela adição de Sn. Baseando-se na análise dos termogramas apresentados na figura 4.43 pode-se afirmar que o mesmo efeito é observado na temperatura β *transus*.

Na amostra Ti-35Nb deformada plasticamente a frio, a transformação $\alpha'' \rightarrow \beta$ foi observada em uma temperatura superior à observada na liga recozida. Este fato deve-se à presença de martensita induzida por deformação, que segundo Matsumoto, Watanabe e Hanada (2005) possui maior estabilidade. Em tal estudo, esses autores verificaram que transformação reversa ($\alpha'' \rightarrow \beta$) na liga Ti-35Nb-4Sn na condição solubilizada ocorria à temperatura de 62 °C, enquanto que a mesma liga na condição deformada a frio, a temperatura de decomposição martensítica foi identificada como 257 °C.

A análise dos difratogramas de raios-X objetivando identificar transformações de fases durante o aquecimento das ligas Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente estão apresentadas nas figuras 4.44 (a-c).

A análise dos resultados associados à composição Ti-35Nb permite verificar o deslocamento dos picos referentes à fase martensita α'' com o aumento da temperatura, exibindo comportamento similar ao descrito nas ligas Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) e Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) onde picos de alguns planos são deslocados para ângulos de difração maiores, enquanto que outros, para ângulos menores. Esses picos da fase α'' têm suas intensidade reduzidas a partir de 110 °C, o que sugere o início da decomposição da fase martensítica. A dissolução dessa fase torna-se muito intensa em 175 °C e finalmente, é concluída ao se atingir a temperatura de 210 °C.

Os primeiros indícios da precipitação da fase α são observados em 280 °C. Admite-se que o crescimento ocorre em temperaturas superiores e a 400 °C, é possível notar claramente picos bem definidos das fases de equilíbrio α e β . O alargamento do pico próximo a 38,03° entre 210-280 °C sugere que a precipitação da fase α seja precedida de uma estrutura de transição com simetria ortorrômbica similar à martensita α'' , também verificada nos trabalhos de Ivasishin et al. (2005), Aeby-Gautier et al. (2012) e Settefrati et al. (2011). Em elevadas temperaturas, acima de 600 °C, a oxidação da amostra é intensificada e picos referente ao TiO₂ são observados em adição aos do titânio, não possibilitando a constatação da temperatura alotrópica.

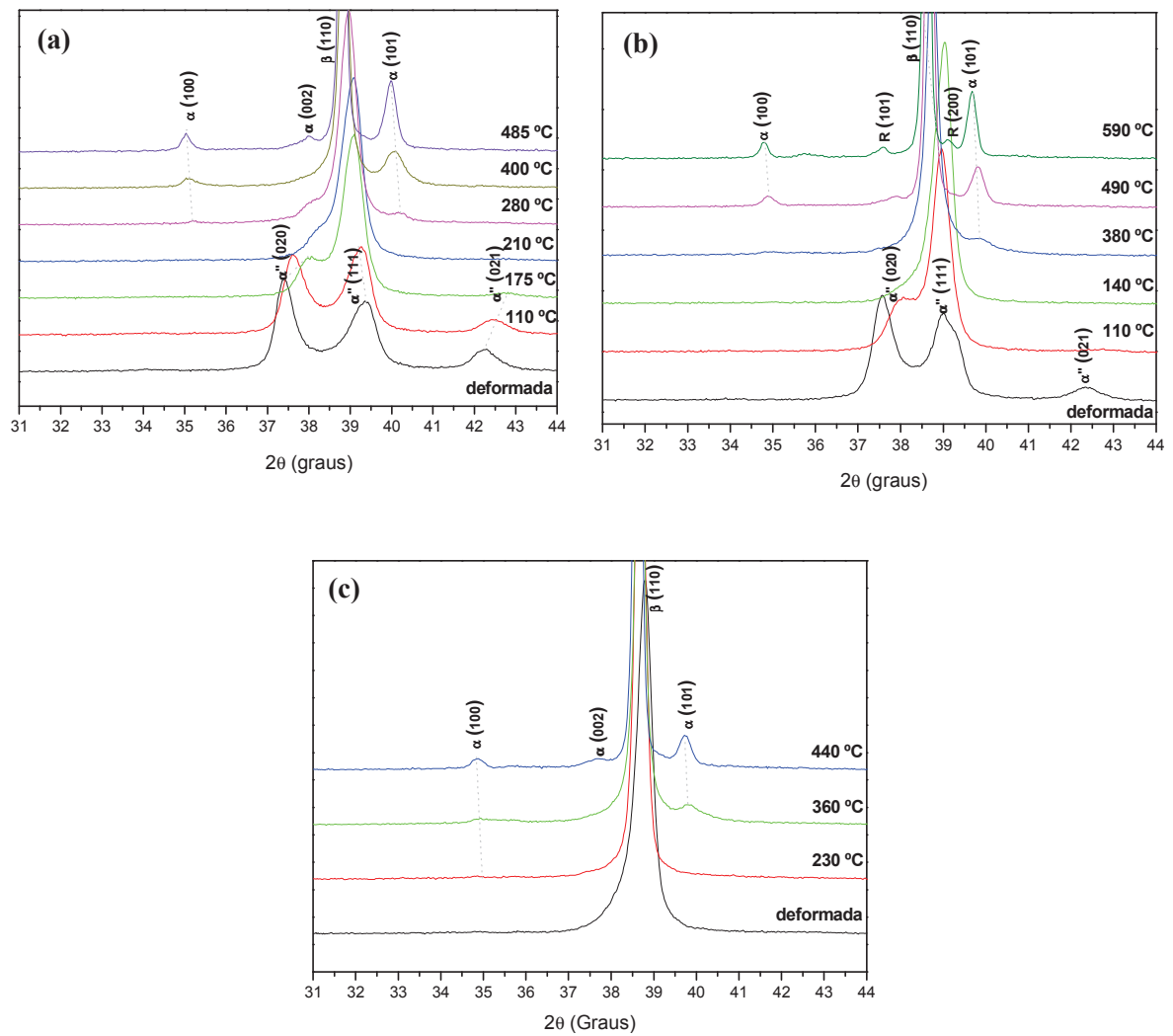


Figura 4.44 Padrões de difração em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente a frio. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

Os difratogramas realizados no intervalo angular compreendidos entre 73-81° sugerem o aparecimento da fase ω na liga Ti-35Nb em temperaturas entre 290-330 °C e a dissolução desta fase em 370 °C, conforme pode ser observado na figura 4.45 (a). A análise de fases durante o aquecimento contínuo leva a crer que a seqüência de transformação para essa composição seja do tipo: $\alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \omega + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$.

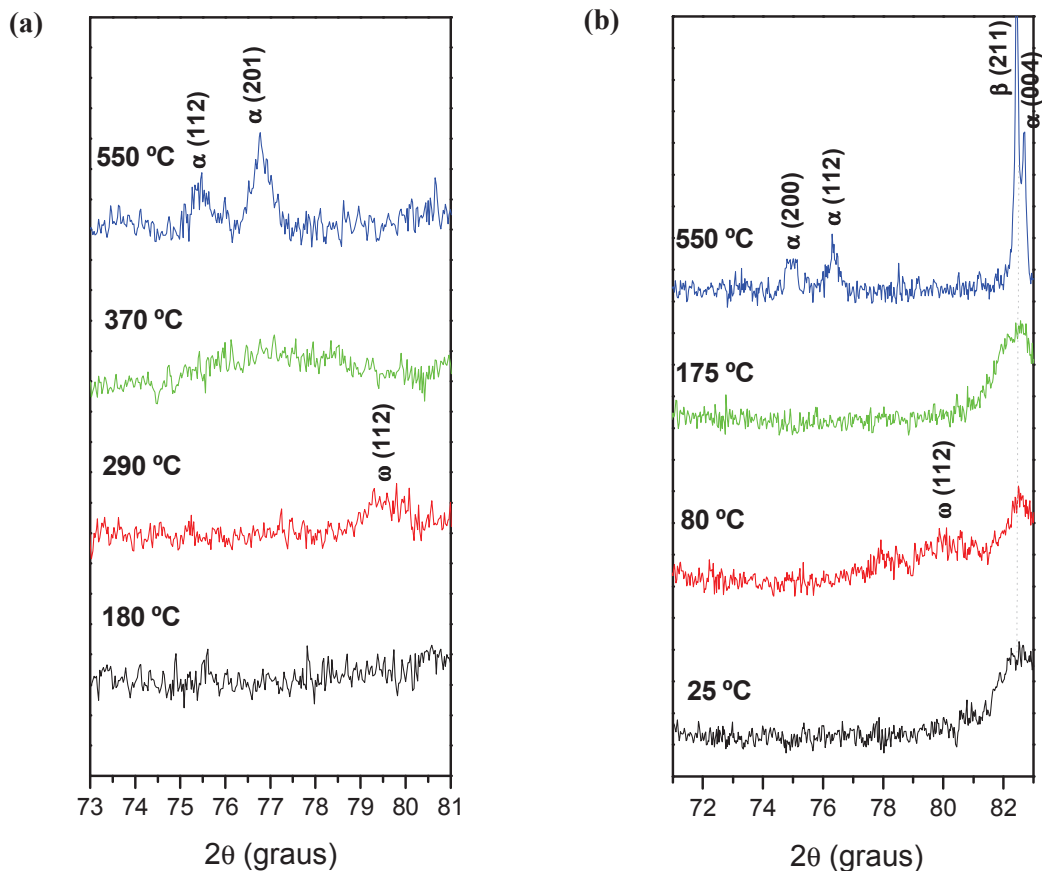


Figura 4.45 Padrões de difração de raios-X na faixa de $73^{\circ} \leq 2\theta \leq 81$ em diferentes temperaturas das ligas deformada a frio mostrando a precipitação de ω (a) Ti-35Nb e (b) Ti-35Nb-2Sn. Taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A adição de 2% Sn à liga Ti-35Nb causa mudanças nas temperaturas e na sequência de transformações de fases. O início da decomposição da fase martensita também é observada a partir de 110°C , porém o desaparecimento completo dessa fase é verificado a uma temperatura inferior, em 145°C . Nessa temperatura, somente picos relativos à fase β são mantidos, o que constitui a primeira etapa de transformação $\alpha'' + \beta \rightarrow \beta$. A precipitação da fase α nessa liga é verificada a partir de 380°C pelo surgimento do pico de maior intensidade referente ao plano $(101)_{\alpha}$ e tende ao crescimento com o aumento de temperatura. A partir de 590°C são notados picos que permitem identificá-los como sendo relativos à oxidação, inviabilizando a

determinação da temperatura *transus* dessa liga. Assim como na liga Ti-35Nb, o difratograma de raios-X realizado no intervalo angular de 2θ entre $70-85^\circ$ apresentado na figura 4.45 (b) indica que a precipitação da fase ω na liga Ti-35Nb-2Sn ocorre por volta de 80°C e dissolve-se quando a temperatura atinge 175°C . Levando em consideração o surgimento da fase ω , a seqüência verificada para a liga com composição Ti-35Nb-2Sn deformada é de $\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \omega + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$.

À temperatura ambiente, a microestrutura da amostra Ti-35Nb-4Sn é constituída essencialmente da fase β , que se mantém até 230°C quando surgem os primeiros sinais da nucleação da fase α . O crescimento da fase α é marcado pelo aumento da intensidade relativa dos picos inerentes a essa fase e em 360°C , a precipitação encontra-se bem desenvolvida com picos bem definidos. A análise de difração de raios-X no intervalo angular que abrange o pico em $79,5^\circ$ referente à fase ω não revelou qualquer indício de sua precipitação e a única etapa de transformação envolve a reação $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. A exatidão dessas transformações é limitada pelas limitações da técnica de difração de raios-X.

A cinética de transformações de fases observada para as amostras Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) recozidas é ilustrada nos difratogramas de raios-X das figuras 4.46 (a-c). Para as amostras Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) recozidas não houve qualquer indício de precipitação da fase ω_{iso} , inclusive nos difratogramas realizados no intervalo angular de $71 \leq 2\theta \leq 83$.

Para as ligas com composições Ti-35Nb e Ti-35Nb-2Sn verificou-se o deslocamento dos picos referentes à fase martensita α'' com o aumento da temperatura, onde picos de alguns planos são deslocados para ângulos de difração maiores, enquanto que outros, para ângulos de difração menores.

Ao se realizar a análise por difração de raios-X da liga Ti-35Nb observou-se que quando a temperatura da amostra atingiu 155°C , ocorreu a divisão do pico $(110)_\beta$ (vista em detalhe na figura 4.47). Continuando o aquecimento, ao se atingir 195°C , tal divisão foi eliminada, convergido para $(110)_\beta$. Esses resultados indicam que para esta composição, a decomposição da fase β possivelmente ocorre por separação de fases. Ivasishin et al. (2005) observaram comportamento similar ao analisar a liga Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr. Tais autores verificaram durante ensaios de difração de raios-X a divisão do pico referente à fase β . Em outro estudo, Yang e

Zhang (2005) constataram a separação de fases em ligas Ti-Zr-Nb-Ta envelhecidas entre 300-650 °C.

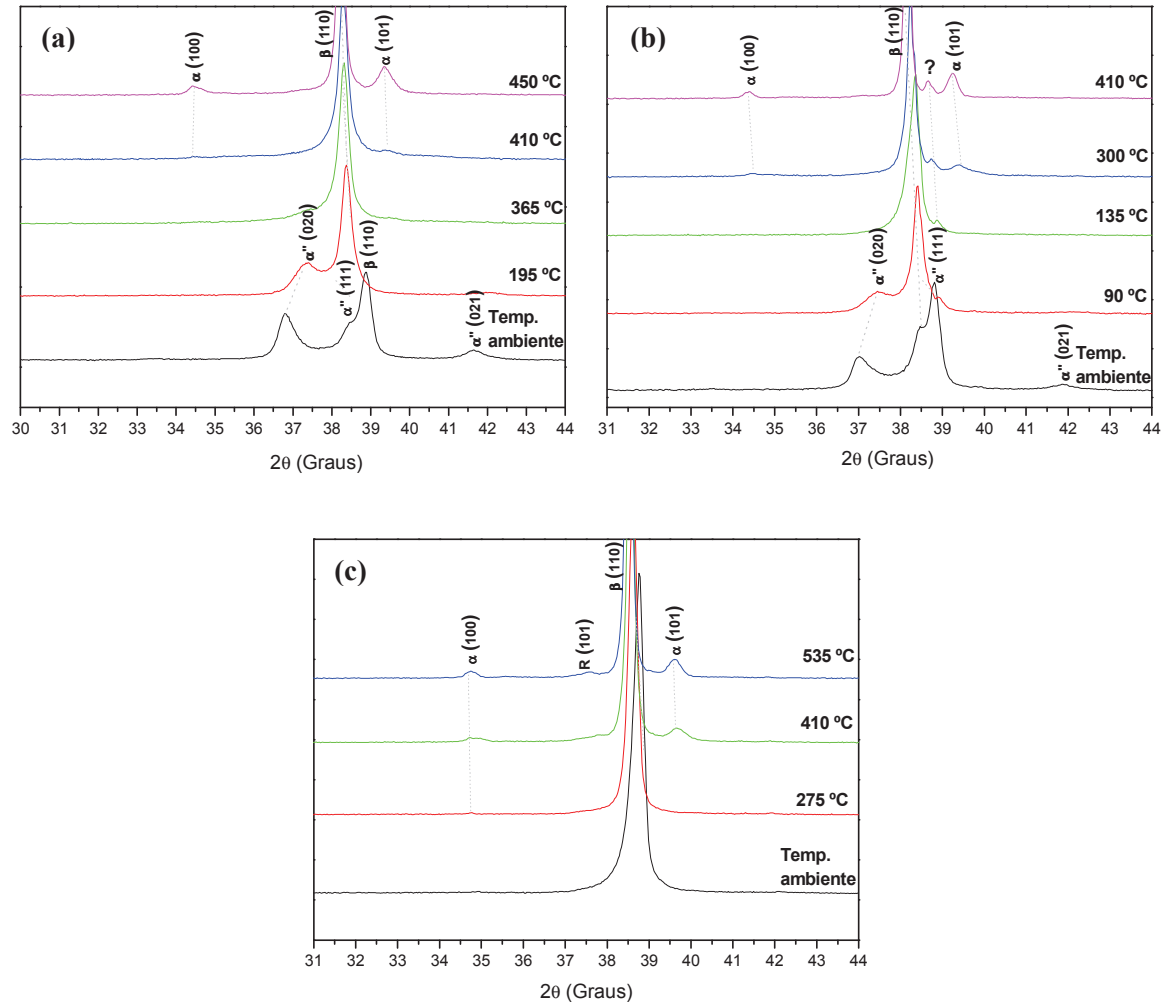


Figura 4.46 Padrões de difração em diferentes temperaturas das ligas (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

O início da decomposição da fase martensita na liga Ti-35Nb recozida é verificada a partir de 155 °C e finalizada ao se atingir a temperatura de 365 °C. Nesta temperatura, somente os picos referentes à fase β são observados e mantidos até que a nucleação e crescimento da fase α seja iniciada, a partir de 410 °C. Para essa composição, a transformação alotrópica $\alpha \rightarrow \beta$ não foi

observada até 735 °C devido à intensa oxidação da amostra. Assim, presume-se que a sequência de transformações de fases para essa liga envolve as reações: $\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \beta' \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$.

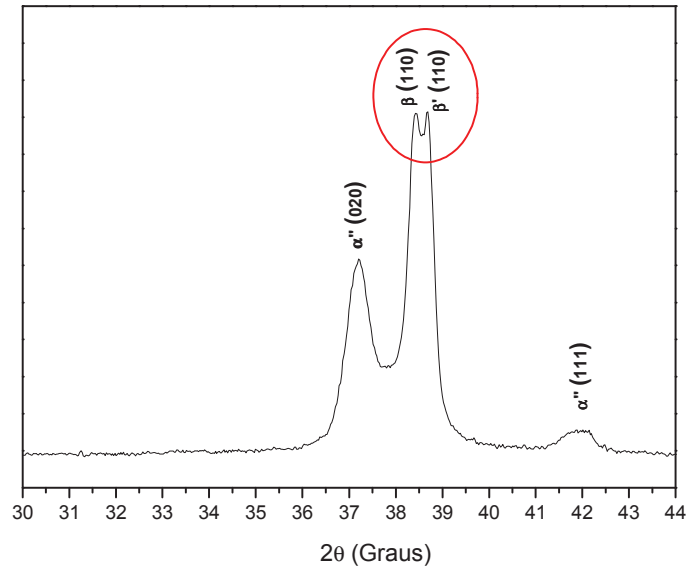


Figura 4.47 Padrão de difração de raios-X da liga Ti-35Nb recozida a 750 °C e submetida ao aquecimento contínuo na temperatura de 155 °C. Detalhe da possível separação de fases.

A diminuição dos picos relativos à fase martensita na liga Ti-35Nb-2Sn recozida é verificada entre 65-110 °C e em 135 °C a decomposição da fase α'' é finalizada. Nesta mesma temperatura é possível observar um pico de difração em $2\theta=38,2^\circ$ que precede a precipitação da fase α observada entre 280-305 °C, possivelmente associado à fase de transição de estrutura ortorrômbica. A sequência de transformações verificada para esta composição baseia-se no seguinte modo de decomposição da martensita: $\alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha'' + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$.

Para a liga Ti-35Nb-4Sn recozida, o alargamento da linha base em 145 °C sugere a formação de uma nova fase. Com o aumento da temperatura durante o ciclo de aquecimento, o pico torna-se mais definido e em 275 °C pode ser indexado como da fase α . Nas temperaturas subsequentes, há o crescimento desta fase e em 410 °C nota-se claramente a precipitação da fase

α combinada à fase β . A decomposição da fase β na referida liga consiste unicamente da transformação da fase β nas fases α e β .

Em resumo, a recristalização das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn estudadas ocorrem entre 650-800 °C, entretanto o recozimento realizado à temperatura de 750 °C permitiu otimizar a microestrutura em termos de tamanho de grão e dureza. Nesta temperatura, ocorre processo competitivo entre o amaciamento obtidos na recuperação e na recristalização e a precipitação de fases de elevada dureza.

As tabelas 4.7 e 4.8 sintetizam as temperaturas de transformações e sequência de eventos que ocorrem nas ligas deformadas plasticamente e recozidas a 750 °C. As etapas de transformações de fases descritas nessas tabelas estão baseadas apenas nos resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios-X em alta temperatura e análise térmica por calorimetria exploratória diferencial, o que significa que a ausência de etapas pode estar associada à limitação dessas técnicas. Em geral, as temperaturas observadas para as amostras deformadas são ligeiramente inferiores comparadas às amostras recozidas e a sequência de precipitação de fases ocorre via diferentes mecanismos dependendo da composição química da liga e história prévia da amostra. Além disso, o aumento do teor de β estabilizadores, Nb e Sn, diminuem essas temperaturas de transformações de fases.

Baseado nos resultados de difração de raios-X em altas temperaturas associada à análise por calorimetria exploratória diferencial, os envelhecimentos isotérmicos a serem descritos foram realizados à temperatura de 350 °C.

4.4 Envelhecimentos de ligas Ti-Nb-Sn e a correlação entre microestrutura, módulo de elasticidade e dureza Vickers.

As transformações de fases durante o aquecimento contínuo foram investigadas por meio de ensaios de DSC e DRX em alta temperatura. Tais ensaios tiveram como meta detalhar a influência do teor de Sn e da deformação plástica a frio na decomposição da fase α' e na precipitação das fases ω_{iso} e α .

Tabela 4.7 Temperaturas das transformações de fases obtidas pelas técnicas de difração de raios-X em altas temperaturas e por calorimetria exploratória diferencial (indicada pelo símbolo *) das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn deformadas plasticamente até 46% de trabalho a frio.

Composição (% em massa)	Temperaturas dos Picos					Sequência de transformações de fases
	$\alpha'' \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \omega$	$\omega \rightarrow \beta + \alpha$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow \beta$	
Ti-25Nb	380 °C	-	309 °C	305 °C	615 °C*	$\alpha'' + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-25Nb-2Sn	430 °C	-	300 °C	320 °C	615 °C*	$\alpha'' + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-30Nb	380 °C	-	200 °C	310 °C	475 °C*	$\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-30Nb-2Sn	380 °C	-	-	340 °C	475 °C*	$\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha + \beta^{**}$
Ti-30Nb-4Sn	200 °C	-	200 °C	320 °C	475 °C*	$\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-35Nb	210 °C 306 °C*	290 °C	370 °C	280 °C	511 °C*	$\alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-35Nb-2Sn	145 °C	80 °C	175 °C	380 °C	478 °C*	$\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-35Nb-4Sn	-	-	-	230 °C	492 °C*	$\beta \rightarrow \alpha + \beta$

** Fase ω não identificada devido à limitação da técnica de difração de raios-X.

Tabela 4.8 Temperaturas das transformações de fases obtidas pelas técnicas de difração de raios-X em altas temperaturas e por calorimetria exploratória diferencial (indicada pelo símbolo *) das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn recozidas a 750 °C por 1 hora.

Composições (% em massa)	Temperaturas dos Picos						Sequência de transformações de fases
	$\alpha'' \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \beta'$	$\beta \rightarrow \omega$	$\omega \rightarrow \beta + \alpha$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow \beta$	
Ti-25Nb	425 °C 396 °C*	-	-	370 °C	320 °C 425 °C*	585 °C*	$\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta + \omega + \alpha \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-25Nb-2Sn	380 °C 405 °C*	-	-	316 °C	340 °C 432 °C*	585 °C*	$\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-30Nb	345 °C 280 °C*	-	-	310 °C	345 °C 305 °C*	527 °C*	$\alpha'' + \beta + \omega \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-30Nb-2Sn	360 °C 260 °C*	-	-	-	360 °C 312 °C*	420 °C*	$\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha + \beta^{**}$
Ti-30Nb-4Sn	140 °C	-	180 °C	210 °C	360 °C	-	$\alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-35Nb	365 °C 160 °C*	155 °C	-	-	410 °C 275 °C*	420 °C*	$\alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \beta' \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-35Nb-2Sn	135 °C	-	-	-	280 °C 284 °C*	410 °C*	$\alpha'' + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$
Ti-35Nb-4Sn	-	-	-	-	275 °C 276 °C*	401 °C*	$\beta \rightarrow \alpha + \beta$

** Fase ω não identificada devido à limitação da técnica de difração de raios-X.

Esses estudos também visaram avaliar o efeito que essas fases provocam no módulo de elasticidade e na dureza Vickers de amostras deformadas com 46% de trabalho a frio (rota I) e em amostras recozidas a 750 °C por 1 hora, temperada em água (rota II) e envelhecidas.

4.4.1 Sistema Ti-25Nb-xSn

4.4.1.1 Ligas Ti-25Nb-xSn deformadas plasticamente (rota I)

A cinética de transformação de fases da liga Ti-25Nb deformada plasticamente (rota I) e envelhecida a 350 °C pode ser acompanhada pelos difratogramas de raios-X apresentados nas figuras 4.48 e 4.49 (a-f) e pelas micrografias realizadas após determinados períodos de tempo de envelhecimentos e mostrados nas figuras 4.50 (a-d).

A partir de 5 min a 350 °C é possível notar a diminuição da fração volumétrica da fase martensítica, caracterizando o início da transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ (figura 4.48b). A precipitação concomitante da fase ω_{iso} é verificada após a permanência por 10 min nessa temperatura (figura 4.48c). De acordo com Semboshi et al. (2008), o surgimento da fase ω_{iso} inibe a transformação $\alpha'' \rightarrow \beta$ iniciando um processo competitivo. A micrografia da figura 4.50 (a) realizada após 30 min de envelhecimento mostra grãos deformados apresentando fase β e agulhas de martensita α'' . Os precipitados de fase ω_{iso} , com dimensões da ordem de nanômetros não são observados devido às limitações da microscopia óptica.

A análise por difração de raios-X revelou picos característicos da fase α após 2 horas de envelhecimento (figura 4.48f). Estudos sugerem que a fase α no primeiro estágio de envelhecimento em baixa temperatura exibe precipitados com morfologia elipsoidal dispersos no interior dos grãos da fase β (KALISH e RACK, 1972). No entanto, o elevado refinamento dos precipitados produzidos durante o envelhecimento combinados à martensita acicular resulta em microestrutura de difícil análise por técnicas convencionais de microscopia, conforme pode ser observado na figura 4.50b.

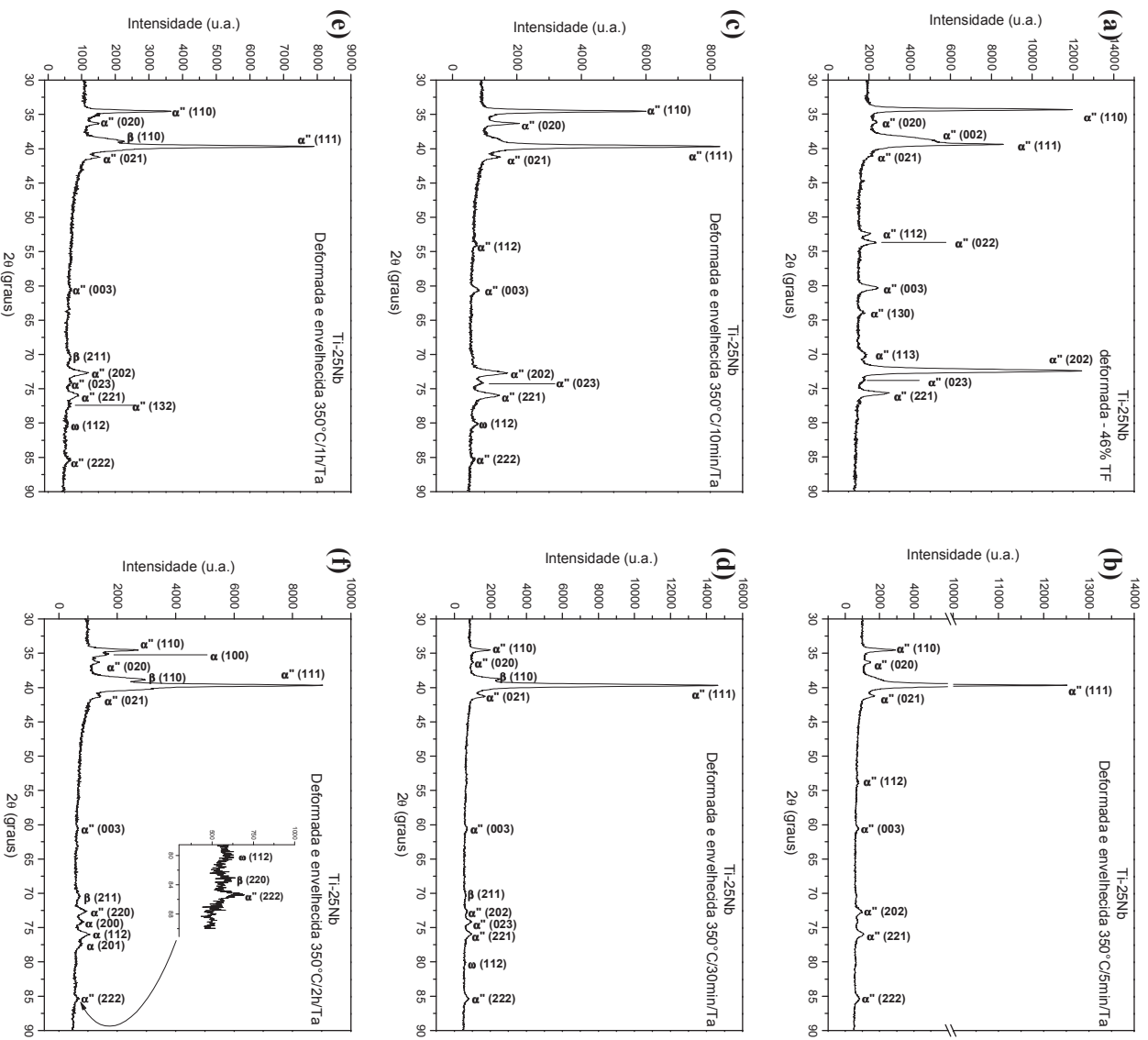


Figura 4.48 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

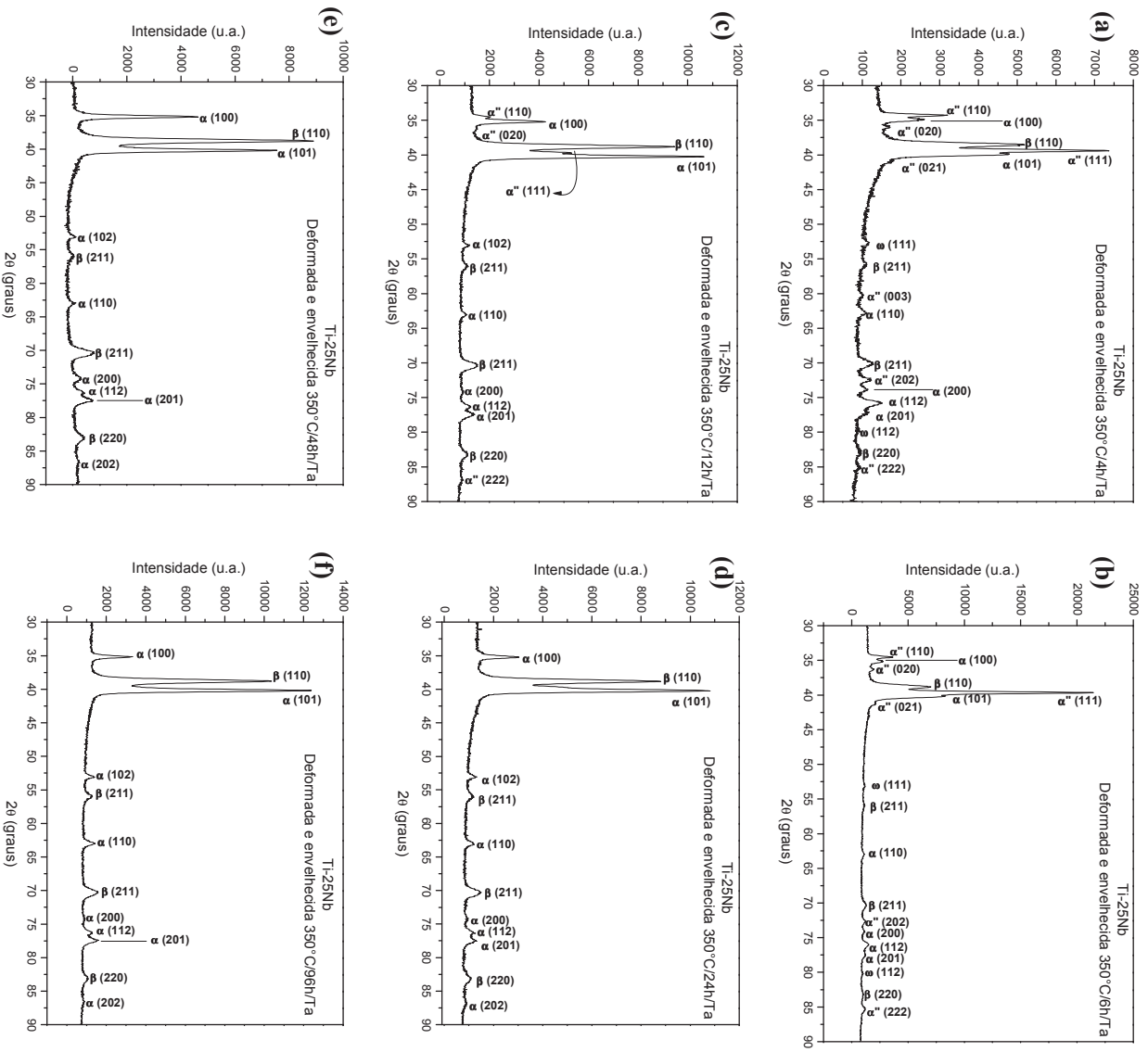


Figura 4.49 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

A dissolução da fase ω_{iso} foi verificada ao final de 12 horas de envelhecimento (figura 4.49c) e com 24 horas, observou-se a completa decomposição da fase martensita (figura 4.49d). A partir desse tempo de envelhecimento, os difratogramas de raios-X mostraram apenas picos relativos às fases α e β . As micrografias extraídas após 48 horas e 96 horas a 350 °C sugerem que as agulhas finas dispersas na matriz de fase β correspondem aos precipitados lamelares da fase α (figuras 4.50c e 4.50d).

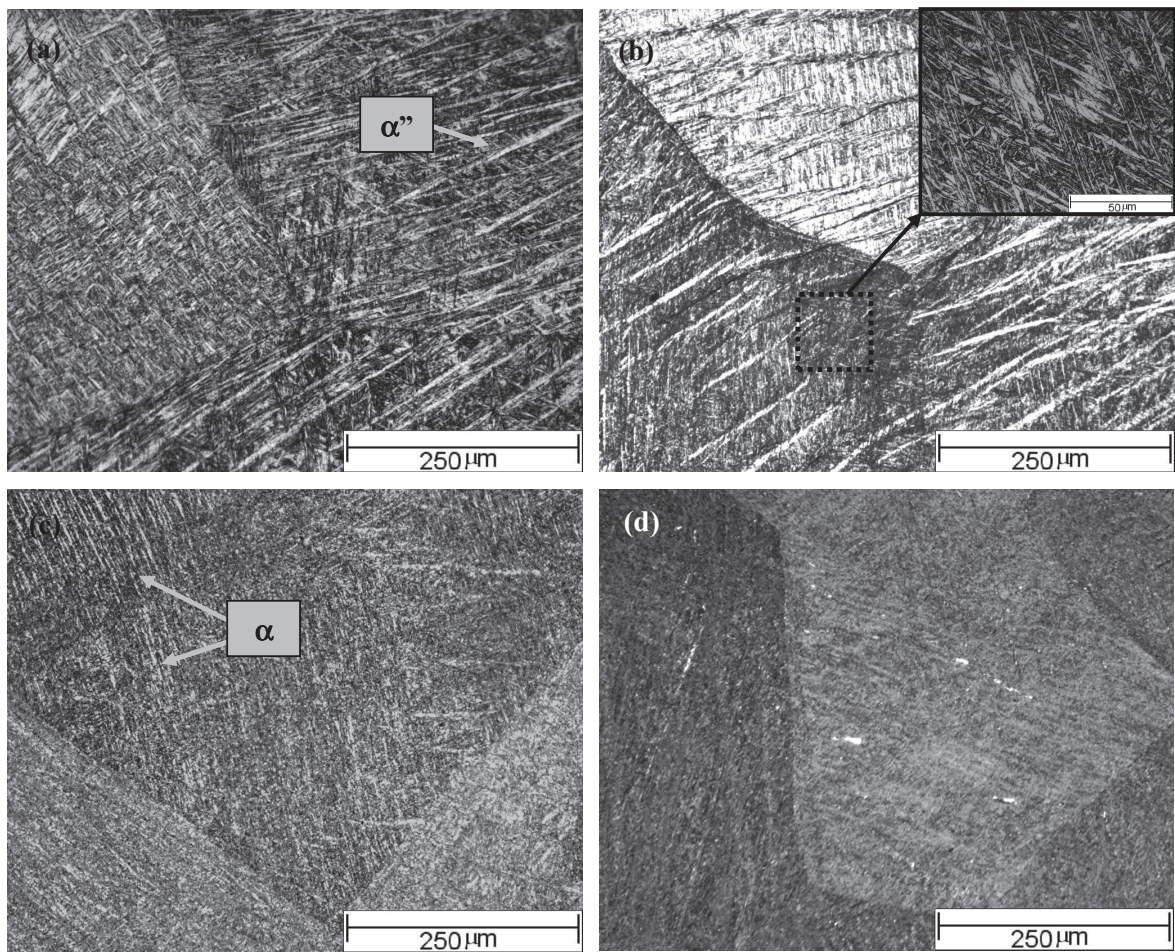


Figura 4.50 Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempos de: (a) 30 min, (b) 2 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

De acordo com a literatura, a fase α precipitada em ligas de titânio deformadas a frio é nucleada nos contornos de maclas e em discordâncias e crescem com tamanho e espaçamento bastante reduzido. No entanto, há também a possibilidade de precipitação da fase α nuclear a partir dos contornos de grão que neste caso crescem com morfologia de Widmanstätten (KALISH e RACK, 1972).

Os padrões de difração de raios-X das ligas Ti-25Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) estão mostrados nas figuras 4.51 e 4.52 (a-f).

Após 5 min a 350 °C é verificada a precipitação da fase ω_{iso} (figura 4.51b) e após 15 min em tal temperatura, os primeiros indícios da transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ (figura 4.51c). Segundo Li et al. (2005), a formação da fase ω_{iso} em ligas contendo teor semelhante de Nb ocorre após 48 horas de envelhecimento em temperatura abaixo de 400 °C. No entanto, no envelhecimento isotérmico de ligas deformadas a frio essa transformação de $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ é acelerada (WANG et al. 2009). A partir de 2 horas de envelhecimento inicia-se o processo de nucleação e crescimento da fase α (figura 4.51f), resultando em coexistência das fases α'' , α , β e ω_{iso} . A dissolução da fase metaestável ω_{iso} é efetivada após 96 horas a 350 °C. Nessa condição de envelhecimento alguns resquícios da fase martensita permanecem combinados às fases estáveis α e β , como pode ser constatado no difratograma de raios-X da figura 4.52g.

As figuras 4.53 (a-c) mostram as micrografias das ligas Ti-25Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas. Grãos alongados apresentando agulhas da fase α'' são verificados após 5 min a 350 °C (figura 4.53a). Após longos períodos de tempo de envelhecimento, 2 horas e 96 horas, a distinção entre as fases α'' e α torna-se complexa, pois ambas encontram-se dispersas no interior dos grãos da fase β (figuras 4.53b e 4.53c). A fase ω_{iso} é ainda observada após 48 horas de tratamento térmico e possivelmente tem relação com a obtenção de distribuição homogênea dos finos precipitados de fase α .

As ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por até 96 horas não apresentaram sinais de recrystalização. Considerando que a temperatura empregada foi abaixo da temperatura de recrystalização determinada anteriormente e que o tempo de envelhecimento total foi relativamente extenso, porém insuficiente para a formação de novos núcleos de recrystalização, é provável que no decorrer do tratamento térmico tenha ocorrido a

recuperação do material constituindo comportamento competitivo entre as transformações de estado sólido e os mecanismos de amaciamento.

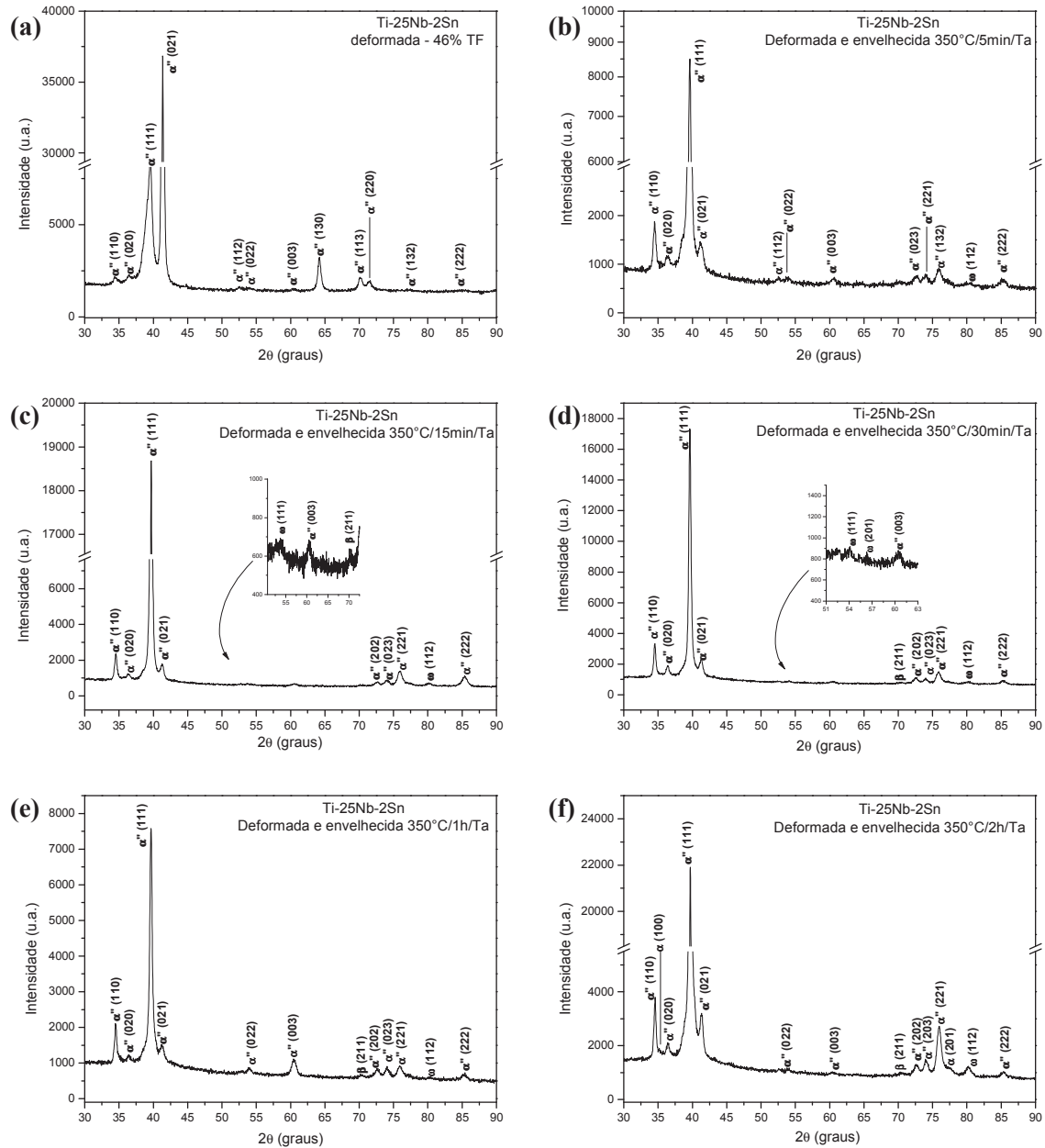


Figura 4.51 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

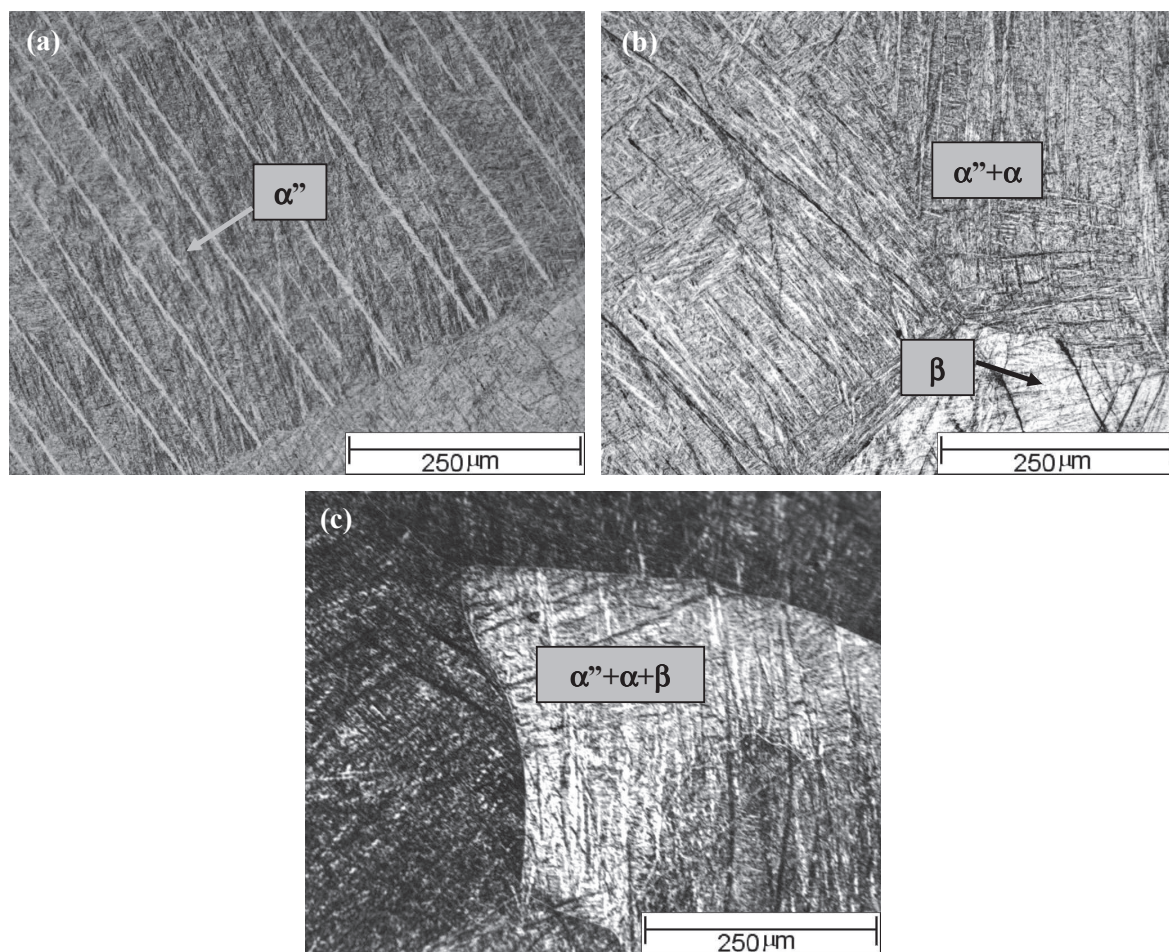


Figura 4.53 Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 2 horas e (c) 96 horas.

Em ligas Ti-25Nb deformadas plasticamente, a adição de Sn retarda as transformações $\alpha'' \rightarrow \beta$ e $\omega \rightarrow \beta$. Dessa forma, a nucleação e crescimento da fase α possivelmente ocorre na interface β/ω consumindo a fase ω_{iso} ou no interior das partículas de ω_{iso} até seu total desaparecimento (PRIMA et al., 2000; NAG et al., 2009).

4.4.1.2 Ligas recozidas (rota II)

A evolução microestrutural produzida pelo envelhecimento a 350 °C das amostras Ti-25Nb recozidas (rota II) estão apresentadas nos difratogramas das figuras 4.54 e 4.55 (a-f) e micrografias das figuras 4.56 (a-d).

Na condição inicial, a microestrutura é formada essencialmente pelas fases α'' , β e ω_{ate} , as quais são sustentadas por até 24 horas de envelhecimento. Porém, a fase ω_{ate} formada no resfriamento rápido é transformada durante tratamento isotérmico em fase ω_{iso} . Sabe-se que a transição de ω_{ate} para ω_{iso} ocorre pelo agrupamento de partículas de ω_{ate} na direção $\langle 111 \rangle$ que crescem adquirindo morfologia elipsoidal ou cuboidal dependendo do ordenamento atômico do sistema de ligas (BALCERZAK e SASS, 1972; LI et al., 2005; AZIMZADEH e RACK, 1998).

O início da decomposição da fase martensita e a concomitante precipitação da fase α são verificados nos difratogramas obtidos após 48 horas de tratamento isotérmico (figura 4.55e). A fase martensita α'' observada em ligas β metaestáveis apresenta baixa estabilidade e pode se transformar nas fases α ou nas fases $\alpha+\beta$ durante envelhecimento (GEETHA et al., 2004). Acredita-se que a nucleação e crescimento dos precipitados da fase α tenham ocorrido no intervalo entre os períodos de tempo de 24 a 48 horas de envelhecimento.

Após 96 horas, é possível notar a completa decomposição da fase martensita e a dissolução da fase ω_{iso} , obtendo-se as fases de equilíbrio α e β . De acordo com Silcock (1958), a diminuição da fração volumétrica da fase ω_{iso} durante o envelhecimento conduzido em baixas temperaturas é verificado após a formação da fase α estável.

A análise das microestruturas das ligas Ti-25Nb recozidas e envelhecidas a 350 °C por 30 min e 24 horas apresentadas nas figuras 4.56 (a-b) revelaram agulhas da fase martensita em matriz de fase β . Após 48 horas de tratamento térmico, apesar da coexistência das fases α'' e α conforme indicado no padrão de difração de raios-X, a caracterização de cada uma dessas fases pela técnica de microscopia empregada mostrou-se impraticável por que ambas apresentam morfologia acicular similar, como mostra a micrografia da figura 4.56c. Após 96 horas, a micrografia apontou pronunciada fração volumétrica de lamelas intragranulares de fase α combinada à fase β . Diferentemente das ligas deformadas plasticamente, as lamelas da fase α na

liga recristalizada aparentemente ser ligeiramente maiores e nucleiam-se a partir dos contornos de grãos com diferentes orientações cristalográficas.

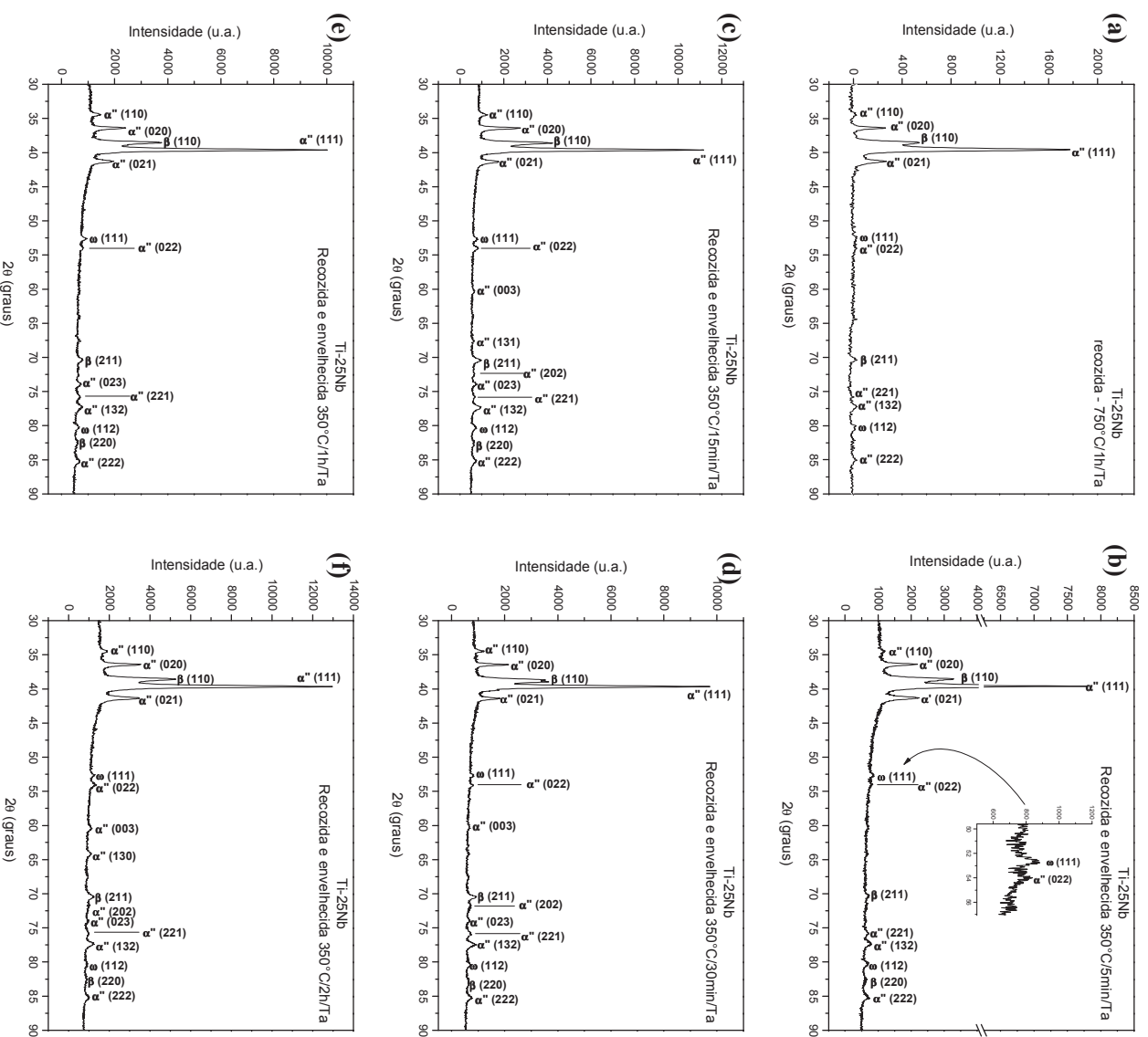


Figura 4.54 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

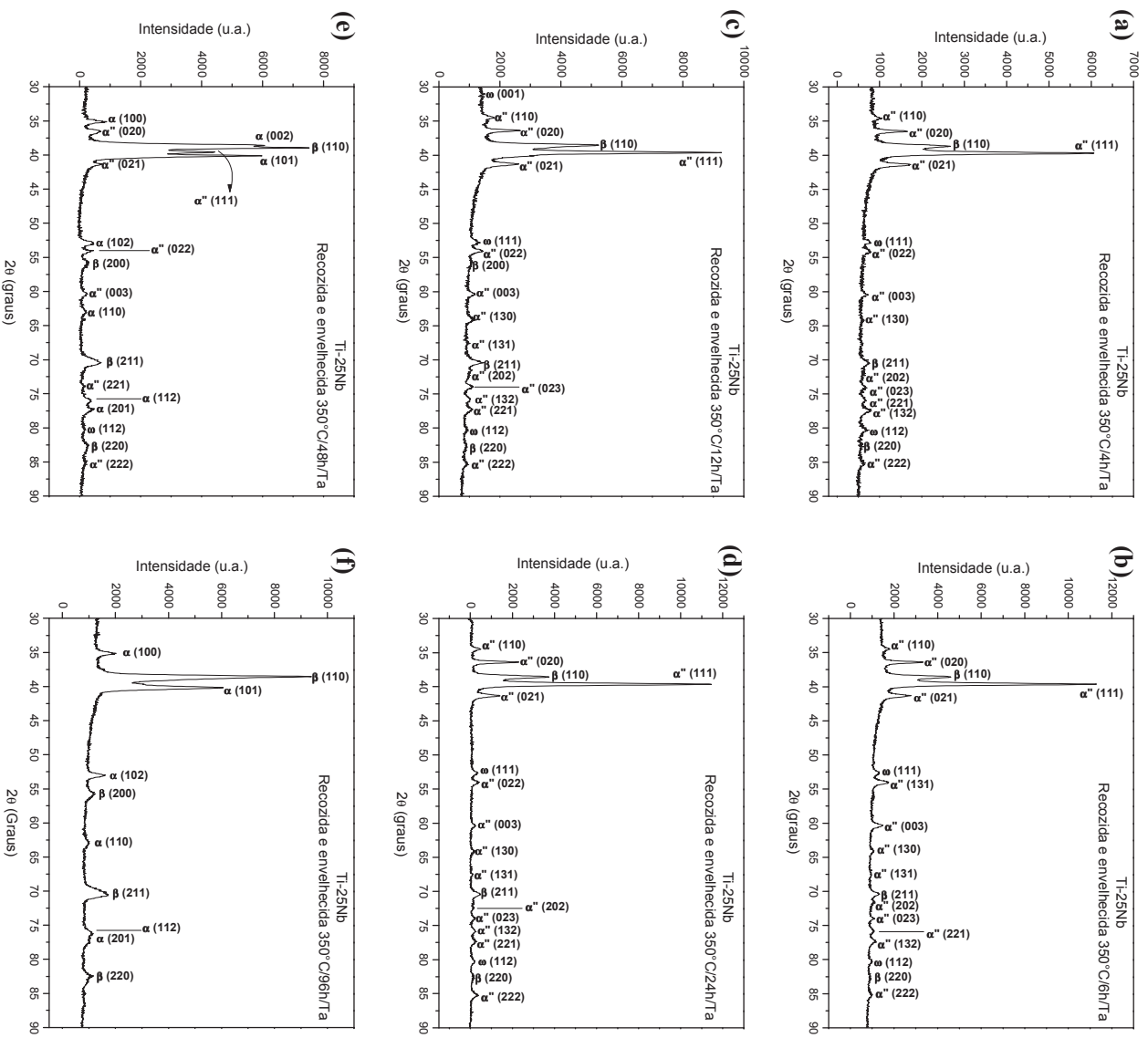


Figura 4.55 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

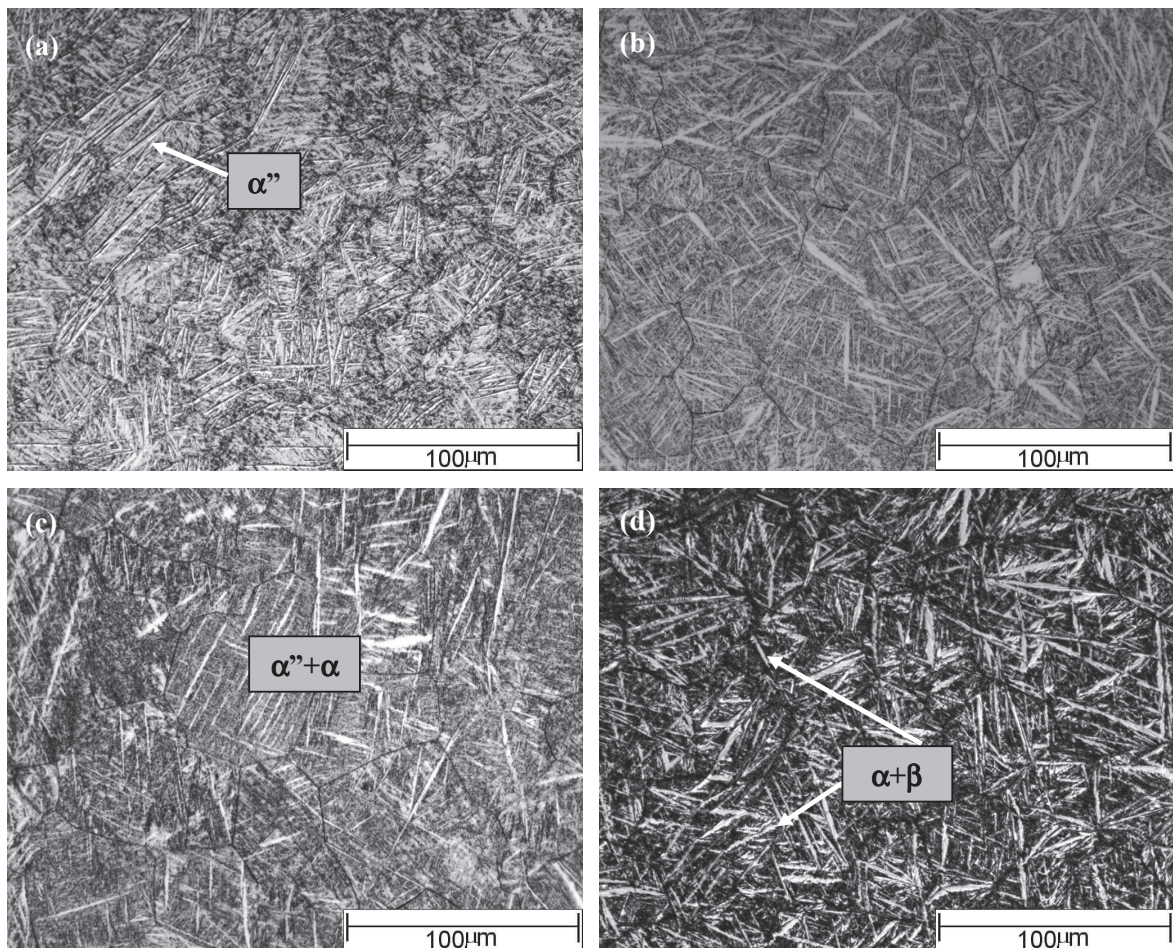


Figura 4.56 Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb recozida a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 30 min, (b) 24 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

As amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas e submetidas ao envelhecimento a 350 °C não acusaram a formação ou dissolução de novas fases por até 48 horas de tratamento. De acordo com a análise dos difratogramas de raios-X das figuras 4.57 (a-f) e 4.58 (a-e), as fases α'' , β e ω previamente existentes na condição recozida foram mantidas, sugerindo que tal temperatura e tempo não foram suficientes para alterar a combinação de fases. No entanto, é evidente que tenha ocorrido a transição da fase ω_{ate} para ω_{iso} e o consequente crescimento desta fase no decorrer do envelhecimento.

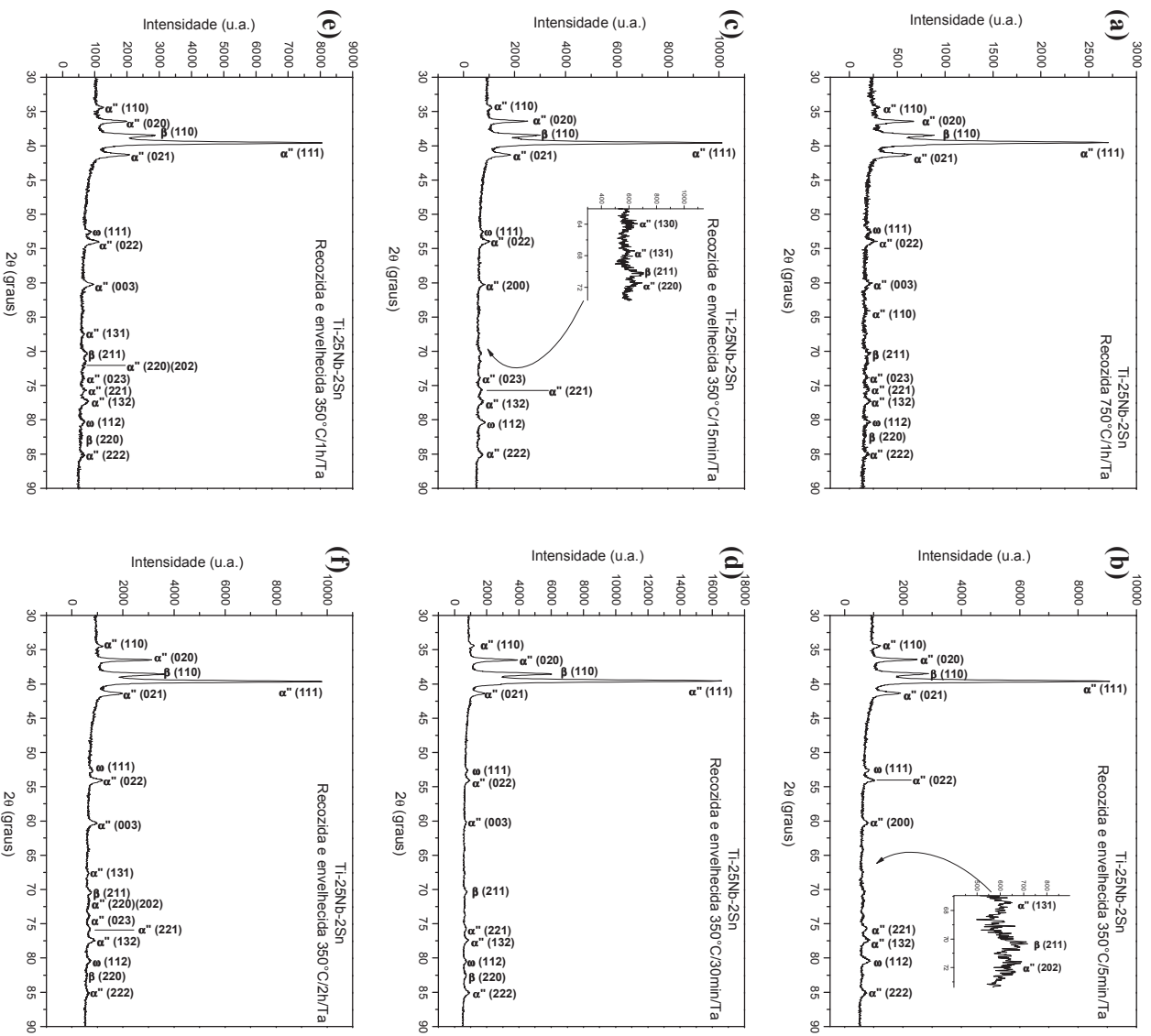


Figura 4.57 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

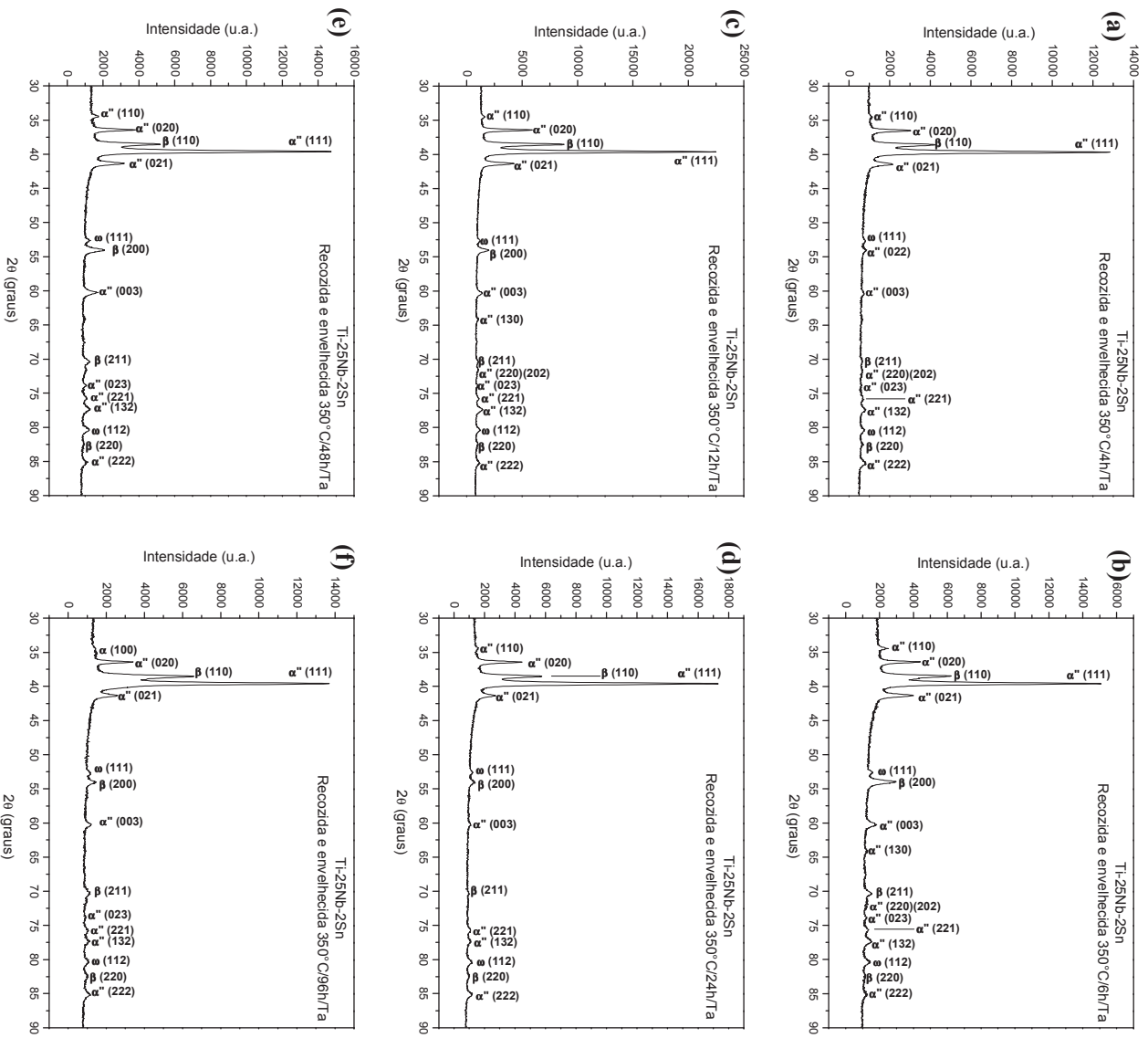


Figura 4.58 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

A evolução para a fase ω_{iso} se processa por mecanismo que envolve difusão e por isso, demanda temperatura e tempo para que haja sua formação (TANG, AHMED e RACK, 2000). Após 96 horas de envelhecimento há algum indício da precipitação da fase α , ainda bastante sutil. As figuras 4.59 (a-d) mostram as micrografias das ligas Ti-25Nb-2Sn recozidas e envelhecida a 350 °C por 10 min, 1 hora, 48 horas e 96 horas.

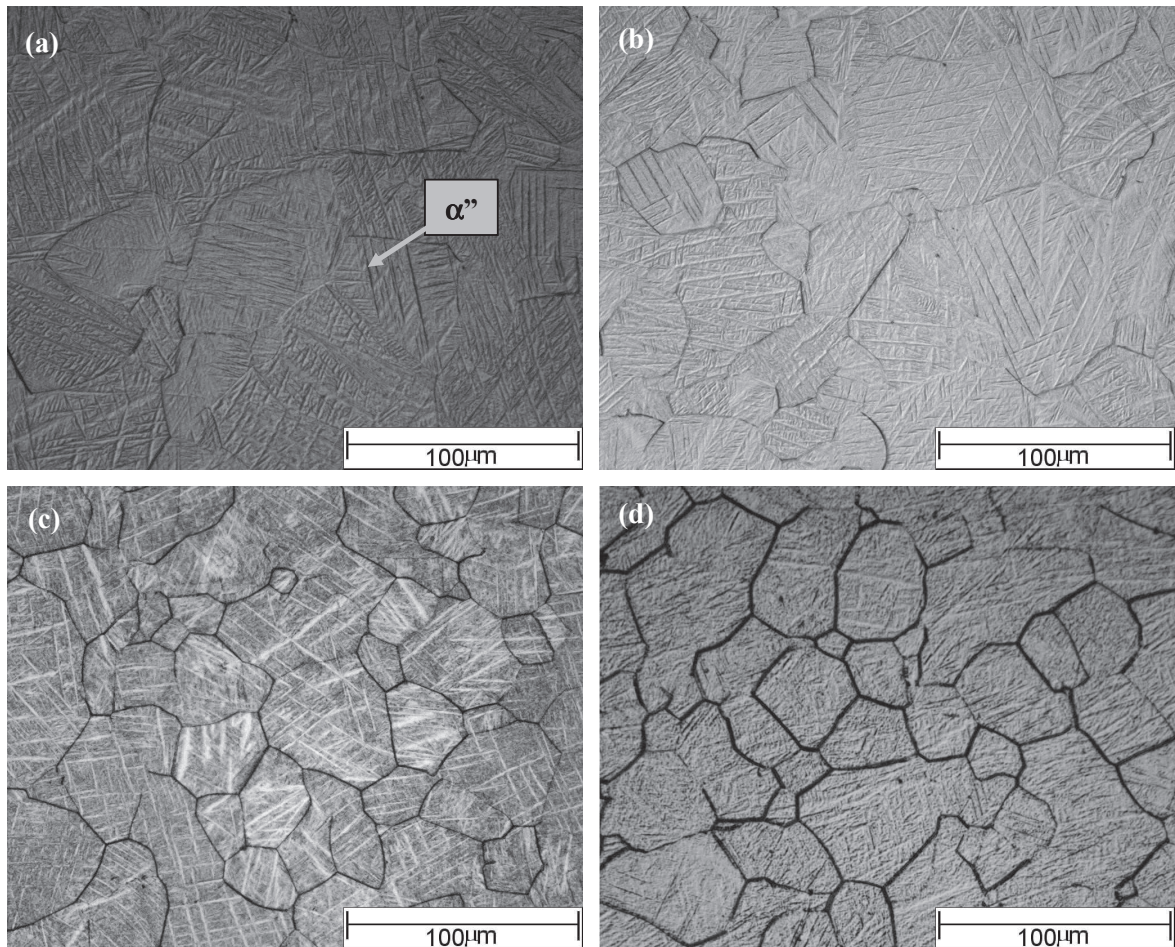


Figura 4.59 Micrografia de (MO) das amostras Ti-25Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 10 min, (b) 1 hora, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

Embora os difratogramas de raios-X sugiram a precipitação da fase α após 96 horas de envelhecimento, o pequeno tamanho desses precipitados combinados com a fase martensita na

microestrutura, com ambas as fases apresentando morfologias similares, torna pouco possível a identificação dessas fases por microscopia óptica. Ozaki et al. (2004) relatam que a fase α com estrutura cristalina hexagonal em ligas Ti-Nb-Sn surge após prolongado envelhecimento realizado em temperaturas intermediárias.

A adição de Sn à liga Ti-25Nb recozida aumenta a estabilidade da fase β e diminui a cinética da transformação $\beta \rightarrow \alpha$. Comportamento similar é verificado em ligas ternárias com adições de Zr, como é o caso das ligas Ti-23,8Nb-21,6Ta-4,6Zr (TANG, AHMED e RACK, 2000) e Ti-35Nb-7Zr-5Ta (FERRANDINI et al., 2007), dada a natureza similar destes dois elementos classificados como neutros devido ao efeito nulo que causam na temperatura *transus*.

A lenta cinética de evolução de fases verificada para as amostras Ti-25Nb recozidas resulta da ausência de defeitos de deformação como discordâncias que aceleram as transformações de fases (WANG et al., 2009), inclusive para a formação da fase α (SILCOCK, 1958).

4.4.1.3 Correlação entre microestrutura, módulo de elasticidade e dureza

As figuras 4.60 e 4.61 (a-b) apresentam a correlação entre microestrutura e módulo de elasticidade e dureza Vickers de ligas do sistema Ti-25Nb-xSn (x= 0 e 2%) submetidas às rotas I e II de processamento.

Os valores de módulo de elasticidade e dureza Vickers da liga Ti-25Nb deformada plasticamente e envelhecida (rota I) permaneceram constante por até 30 min de envelhecimento, sugerindo que a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ causa efeito insignificante em tais características. De 1 hora a 4 horas de envelhecimento, que corresponde ao intervalo de nucleação e crescimento da fase ω_{iso} , nota-se o aumento de dureza e módulo de elasticidade. Após 6 horas, a diminuição dessas características pode estar relacionada ao início da dissolução da fase ω_{iso} . Entre 12 horas e 48 horas de envelhecimento, verifica-se o gradual aumento de dureza Vickers e do módulo de elasticidade em consequência da precipitação da fase α . A fase α é responsável por causar aumento da resistência mecânica, bem como do módulo de elasticidade e da dureza (LI et al., 2008). No período de tempo de tratamento subsequente, 96 horas, esta fase cresce e provoca a

redução dos valores de módulo de elasticidade e dureza. O aumento de tempo ou temperatura de envelhecimento resulta em gradual diminuição da dureza ocasionada pelo crescimento dos precipitados e alterações nas frações volumétricas das fases presentes, caracterizando o super-envelhecimento (ZHOU, NIINOMI e AKAHORI, 2004).

As amostras deformadas plasticamente e envelhecidas das ligas Ti-25Nb-2Sn (figura 4.60b) acusaram após 5 min de envelhecimento, o aumento nos valores de dureza Vickers e módulo de elasticidade, o que está associado à formação da fase ω_{iso} . Tais valores permaneceram estáveis até 2 horas de envelhecimento. Nos períodos de tempo subsequentes, de 4 a 48 horas de tratamento, é verificado pronunciado aumento de dureza em virtude do surgimento da fase α . Neste caso, o módulo de elasticidade e a dureza Vickers estão fortemente relacionados à fração volumétrica das fases α e ω_{iso} presentes na amostra, regido pela lei das misturas. A ligeira diminuição da dureza após 96 horas de tratamento térmico ocorre devido à dissolução da fase ω_{iso} . As tabelas 4.9 e 4.10 sintetizam os resultados de dureza Vickers e do módulo de elasticidade das ligas Ti-25Nb-xSn (x= 0 e 2%) deformadas plasticamente.

A dureza e o módulo de elasticidade da liga Ti-25Nb recozida (figura 4.61a) aumentaram com o envelhecimento a 350 °C por 5 min e diminuíram para os tempos de envelhecimento compreendidos entre 10 a 30 min. Segundo os difratogramas de raios-X apresentados nas figuras 4.54, não há evidências que expliquem tal variação nas propriedades, entretanto esse comportamento pode estar relacionado ao início da decomposição da fase β .

O aumento significativo na dureza e no módulo de elasticidade observado entre 1 hora a 2 horas de envelhecimento possivelmente está associado ao crescimento da fase ω_{iso} . Após os períodos de tempo subsequentes, a diminuição dessas características indicam o início da dissolução da fase ω_{iso} . A máxima dureza é verificada após 48 horas de envelhecimento, circunstância em que verifica-se a coexistência das fases α , β , α'' e ω_{iso} . Contudo, o maior valor de módulo de elasticidade dessa liga é constatado logo após 24 horas, o que sugere a existência da fase α em fração reduzida e de pequena dimensão, insuficiente para ser detectada por difração de raios-X e provocar efeito nas medidas de dureza. Após 96 horas, a queda dos valores de dureza e do módulo de elasticidade é decorrente da total dissolução da fase ω_{iso} .

Para a liga Ti-25Nb-2Sn recozida (figura 4.61b), o envelhecimento provocou aumento sutil nos valores de dureza. Considerando que as fases α'' , β e ω_{iso} são mantidas até 48 horas de

envelhecimento, o comportamento observado na dureza pode estar relacionado ao crescimento controlado dos precipitados da fase ω_{iso} . Em algumas ligas dos sistemas Ti-Mo-Zr-Fe ou Ti-V-Zr, a adição de Zr possibilita manter estável a fração volumétrica da fase ω_{iso} durante o envelhecimento (NAG et al., 2005). É possível que o Sn na liga contendo 25% de Nb apresente comportamento semelhante. Após 96 horas a presença da fase α explica o aumento repentino do módulo de elasticidade, ainda que pouco efeito seja notado na dureza. As tabelas 4.11 e 4.12 sumarizam os resultados de dureza e módulo de elasticidade das amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) submetidas a rota II de processamento.

As diferentes fases precipitadas ou dissolvidas durante o envelhecimento isotérmico das ligas Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn influenciaram diretamente a dureza e módulo de elasticidade. Nas amostras deformadas em determinados tempos de envelhecimento é possível verificar pequena variação nas propriedades mecânicas, tal comportamento indica a suposta ocorrência da compensação entre recuperação e precipitação de fases ou ainda, o estabelecimento do equilíbrio no aumento da fração volumétrica e crescimento dos precipitados, incluindo também nesta última hipótese as amostras recozidas. Além disso, as amostras recozidas apresentaram as transformações de fases tardiamente comparadas às amostras deformadas e consequentemente resultou em menores valores de dureza e módulo de elasticidade. A dificuldade em obter a fase β metaestável resultou em microestrutura muito instável, com comportamento mecânico também instável.

4.4.2 Sistema Ti-30Nb-xSn

4.4.2.1 Ligas Ti-30Nb-xSn deformadas plasticamente (rota I)

Um estudo similar ao realizado anteriormente foi realizado com as ligas do sistema Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) com a finalidade de verificar a precipitação de fases no envelhecimento. As figuras 4.62 e 4.63 (a-f) apresentam os difratogramas de raios-X das ligas Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas.

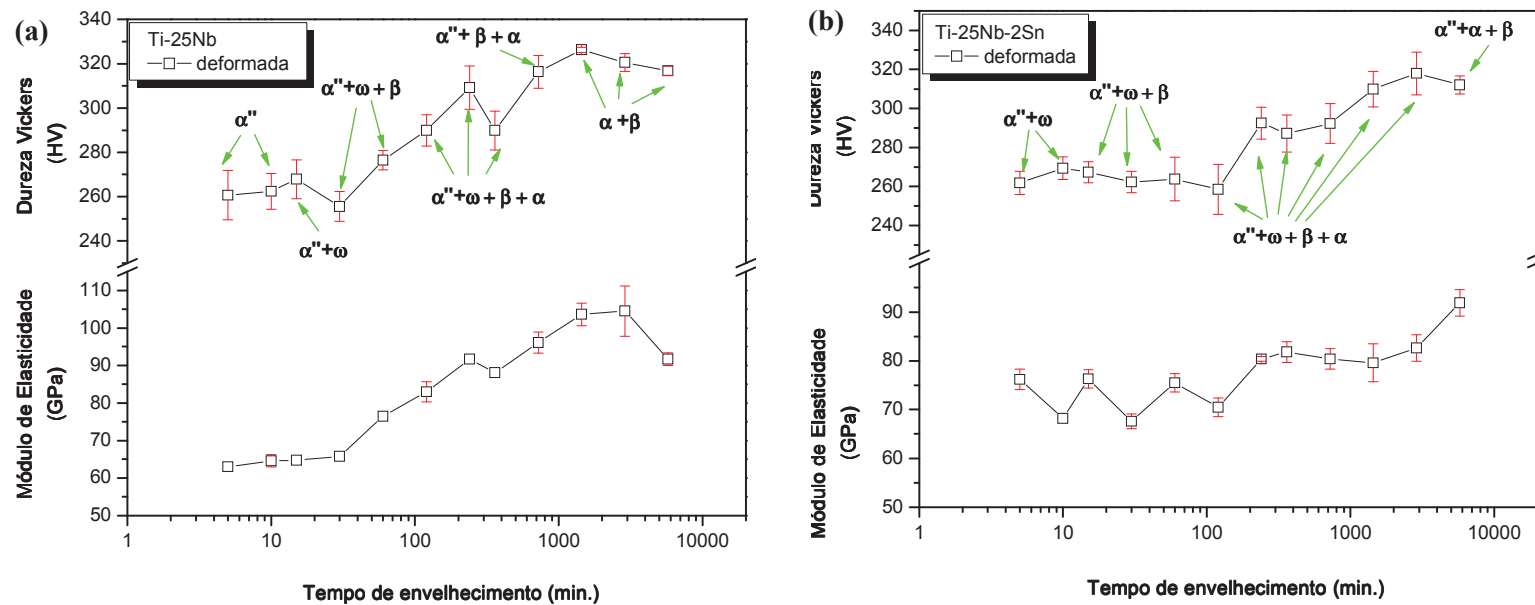


Figura 4.60 Perfis de dureza Vickers e de módulo de elasticidade das amostras deformadas plasticamente (rota I) em função do período de tempo de envelhecimento das ligas: (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn.

Tabela 4.9 Dureza Vickers de amostras Ti-25Nb-xSn (x = 0 e 2%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	DUREZA VICKERS (HV)												
	46% TF	Envelhecimento 350 °C											
		5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-25Nb	240 ± 5	261 ± 11	262 ± 8	268 ± 8	256 ± 7	276 ± 4	290 ± 7	309 ± 10	290 ± 9	316 ± 7	326 ± 1	321 ± 4	317 ± 2
Ti-25Nb-2Sn	239 ± 5	262 ± 6	269 ± 6	267 ± 5	262 ± 5	264 ± 11	258 ± 13	292 ± 8	287 ± 9	292 ± 10	310 ± 9	318 ± 11	312 ± 5

Tabela 4.10 Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade de amostras Ti-25Nb-xSn (x = 0 e 2%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	Propriedades	Deformada 46% TF	Envelhecimento 350 °C											
			5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-25Nb	Densidade (g/cm ³)	4,869	5,069	5,067	5,057	5,039	5,107	5,055	5,112	5,104	5,144	5,068	5,064	5,128
	Coeficiente de Poisson	0,38	0,41	0,40	0,41	0,40	0,40	0,39	0,36	0,37	0,39	0,37	0,38	0,37
	E (GPa)	70±3	63±1	64±2	64±1	65±1	76±1	83±3	92±1	88±1	96±3	104±4	104±7	92± 2
Ti-25Nb-2Sn	Densidade (g/cm ³)	5,069	5,108	5,202	5,135	5,142	5,132	5,169	5,143	5,092	5,201	5,144	5,206	5,133
	Coeficiente de Poisson	0,40	0,40	0,40	0,41	0,41	0,39	0,39	0,38	0,40	0,38	0,39	0,38	0,37
	E (GPa)	67±1	76±2	68±1	76±2	68±1	75±2	70±2	80±1	82±2	80±2	80±4	83±3	92 ±3

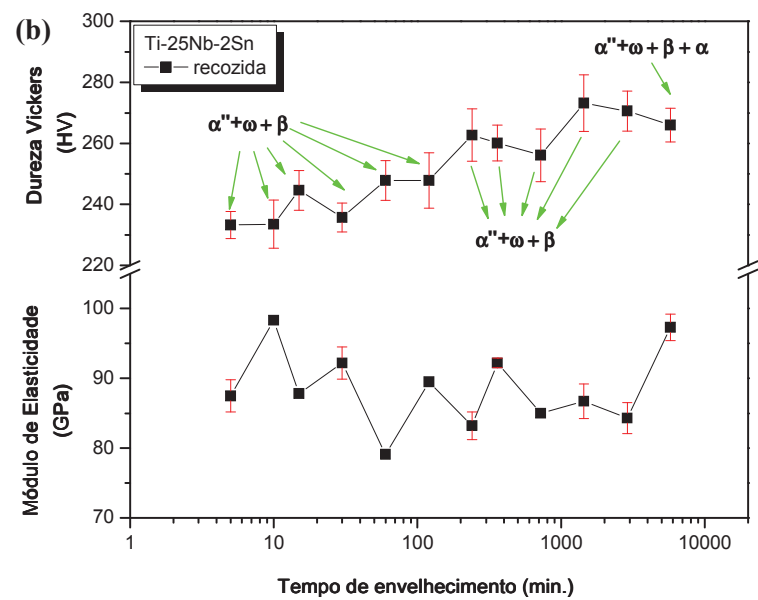
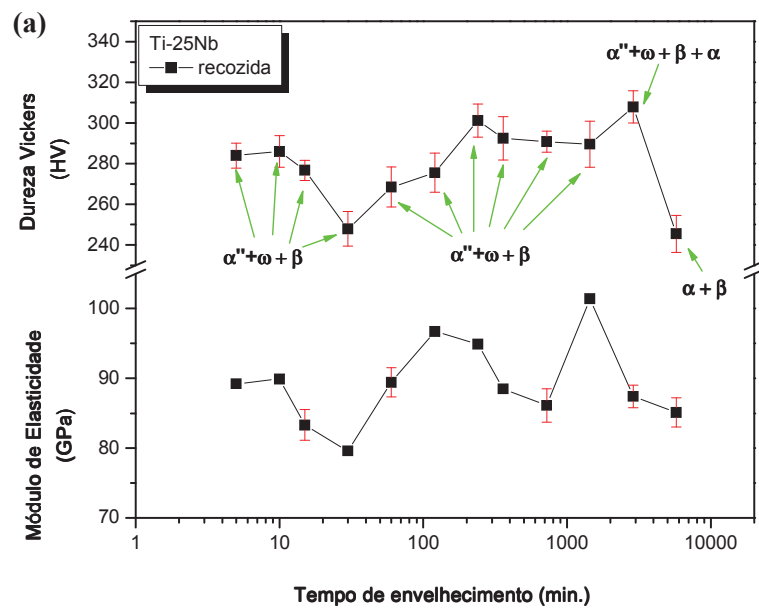


Figura 4.61 Perfis de dureza Vickers e de módulo de elasticidade das amostras recozidas (rota II) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-25Nb e (b) Ti-25Nb-2Sn.

Tabela 4.11 Dureza Vickers de amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	DUREZA VICKERS (HV)												
	Recozida 750°C/1h	Envelhecimento 350 °C											
		5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-25Nb	252 ± 6	284 ± 6	286 ± 8	277 ± 5	248 ± 8	268 ± 10	275 ± 10	301 ± 8	292 ± 11	291 ± 5	290 ± 11	308 ± 8	245 ± 9
Ti-25Nb-2Sn	235 ± 10	233 ± 4	233 ± 8	245 ± 6	236 ± 5	248 ± 6	248 ± 9	263 ± 9	260 ± 6	256 ± 9	273 ± 9	271 ± 6	266 ± 5

Tabela 4.12 Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade de amostras Ti-25Nb-xSn (x=0 e 2%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	Propriedades	Deformada 46% TF	Envelhecimento 350 °C											
			5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-25Nb	Densidade (g/cm ³)	5,039	5,070	5,064	5,028	4,831	5,059	5,153	4,992	5,004	5,075	5,135	5,098	5,157
	Coeficiente de Poisson	0,37	0,38	0,36	0,37	0,38	0,38	0,37	0,39	0,37	0,38	0,41	0,38	0,37
	E (GPa)	82 ± 2	89±6	90±1	83±2	80±5	89±2	97±6	95±1	88±1	86±2	101±1	87±1	85±2
Ti-25Nb-2Sn	Densidade (g/cm ³)	5,099	5,127	5,105	5,111	5,158	5,069	5,253	5,120	5,136	5,161	5,241	5,109	5,175
	Coeficiente de Poisson	0,39	0,38	0,37	0,38	0,37	0,38	0,38	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37
	E (GPa)	76 ± 4	87±2	98±5	88±4	92±2	79±1	89±6	83±2	92±1	85±1	87±2	84±2	97±2

O aumento das reflexões da fase β é observado a partir de 5 min de envelhecimento indicando o início da transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ (figura 4.62b).

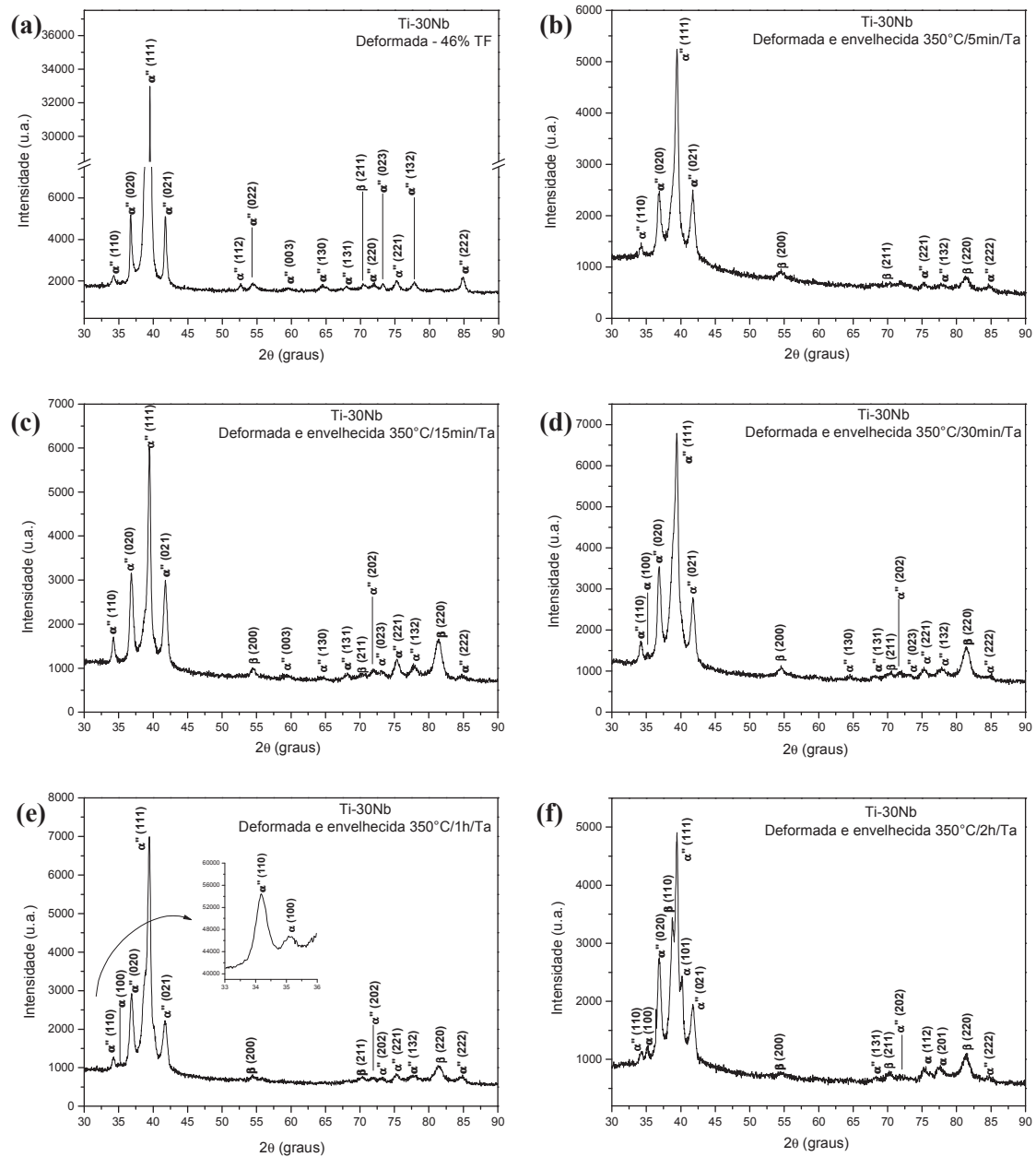


Figura 4.62 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

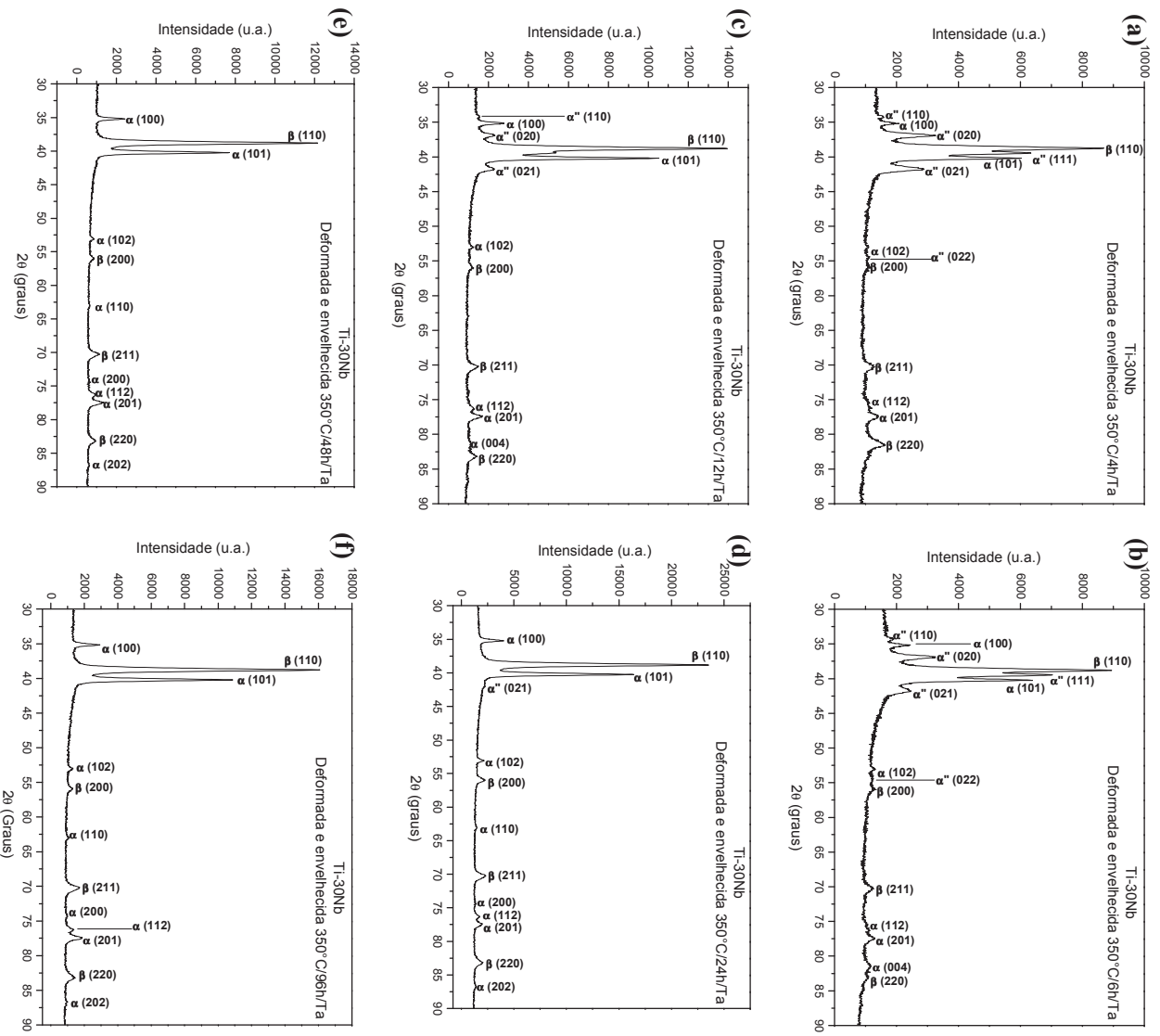


Figura 4.63 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

Após 30 min de tratamento verifica-se pico correspondente ao plano $(100)_\alpha$ (figura 4.62d), o qual tem sua fração volumétrica aumentada nos períodos de tempo seguintes. Para a liga Ti-30Nb deformada plasticamente, não há indícios de precipitação da fase ω_{iso} por até 96 horas de envelhecimento na temperatura de 350 °C. Provavelmente, os ensaios de difração de raios-X não detectaram tal precipitação. O padrão de difração de raios-X apresentado na figura 4.63f confirma a estrutura bifásica de β e α obtida após 96 horas de envelhecimento

As figuras 4.64(a-d) apresentam a evolução microestrutural da liga Ti-30Nb deformada plasticamente em decorrência do envelhecimento.

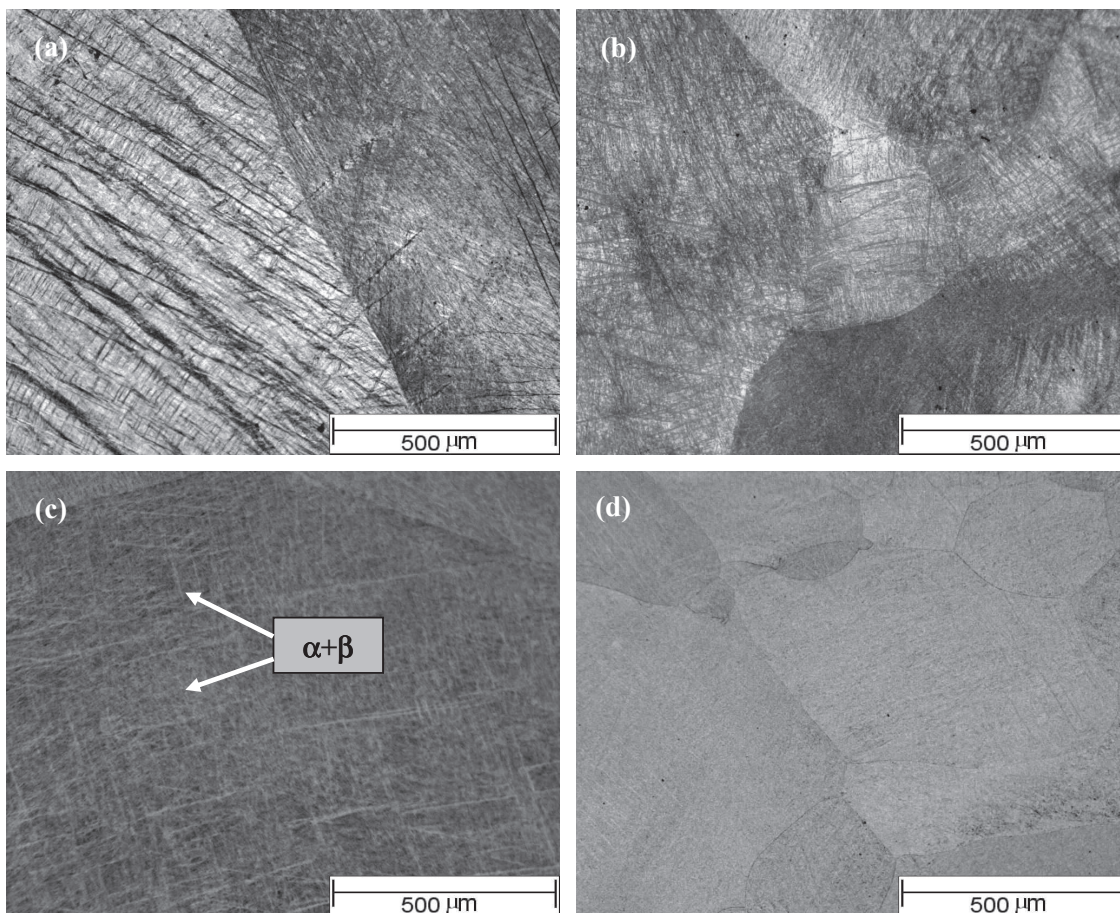


Figura 4.64 Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 30 min, (b) 12 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

Após 30 min a 350 °C, embora o padrão de difração de raios-X aponte picos característicos da fase α , a micrografia não revelou claramente tal fase e após esse período de tempo de envelhecimento são verificadas apenas agulhas de martensita em matriz de fase β deformada (figura 4.64a).

A combinação das fases α'' , β e α após 12 horas de envelhecimento é observada na figura 4.64b. No entanto, a similaridades entre as fases α'' e α e o possível refinamento das agulhas ou partículas da fase α não permite diferenciar tais fases. A partir de 48 horas de envelhecimento são observadas finas agulhas da fase α distribuídas homogeneamente em matriz de fase β (figuras 4.64c-d).

O envelhecimento de ligas deformadas a frio não induz à precipitação da fase α preferencialmente nos contornos de grãos, comumente verificada em ligas recristalizadas, neste caso as finas placas de fase α são nucleadas a partir dos defeitos de deformação presentes no interior dos grãos da fase β e crescem com morfologia de Widmanstätten (KALISH e RACK, 1972).

O envelhecimento a 350 °C foi aplicado à liga Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente e os padrões de raios-X das amostras envelhecidas entre 5 min a 96 horas estão apresentados nas figuras 4.65 e 4.66 (a-f). Em princípio, observa-se a fase α'' acompanhada de quantidade pequena de fase β , como é observado nos difratogramas de raios-X da figura 4.65a.

Após 5 min de envelhecimento é possível notar o início da decomposição da fase martensítica α'' . No entanto, essa transformação reversa na liga Ti-30Nb-2Sn ocorre lentamente e após 96 horas de envelhecimento ainda há a predominância da fase martensítica como é constatada no difratograma de raios-X da figura 4.66f.

O alargamento do pico próximo a 79,5° verificado após 2 horas a 350 °C sugere a precipitação da fase ω_{iso} , e após esse tempo de envelhecimento, as fases α'' , β e ω_{iso} coexistem (figura 4.65f). Após 4 horas de envelhecimento, os primeiros indícios da fase α são constatados (figura 4.66a). A continuidade do processo de envelhecimento favorece o crescimento dos precipitados das fases α e ω_{iso} e após 96 horas, a microestrutura é composta pelas fases α'' , β , α e ω_{iso} . Os picos de α'' observados certamente estão relacionados à martensita induzida por deformação plástica.

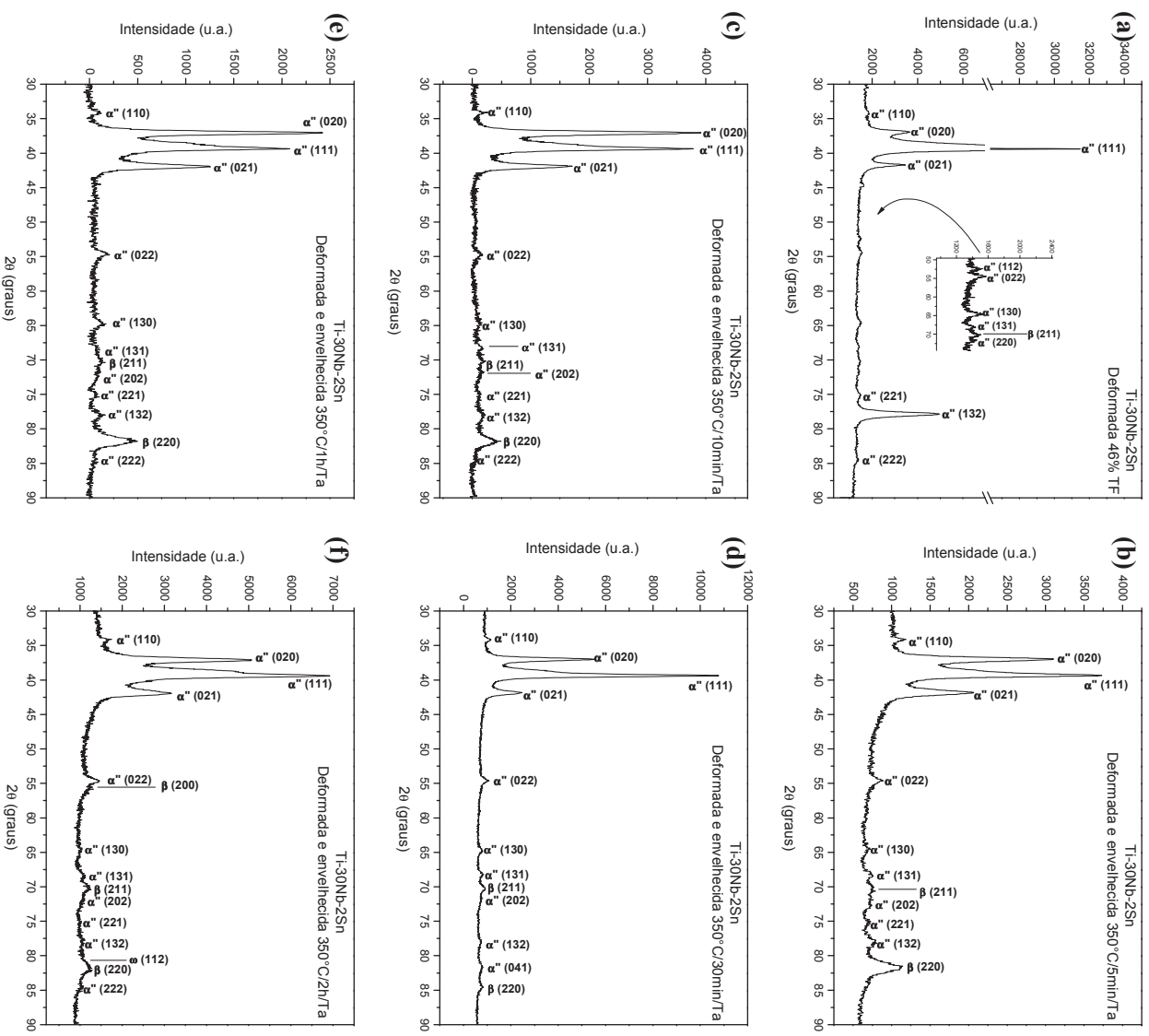


Figura 4.65 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

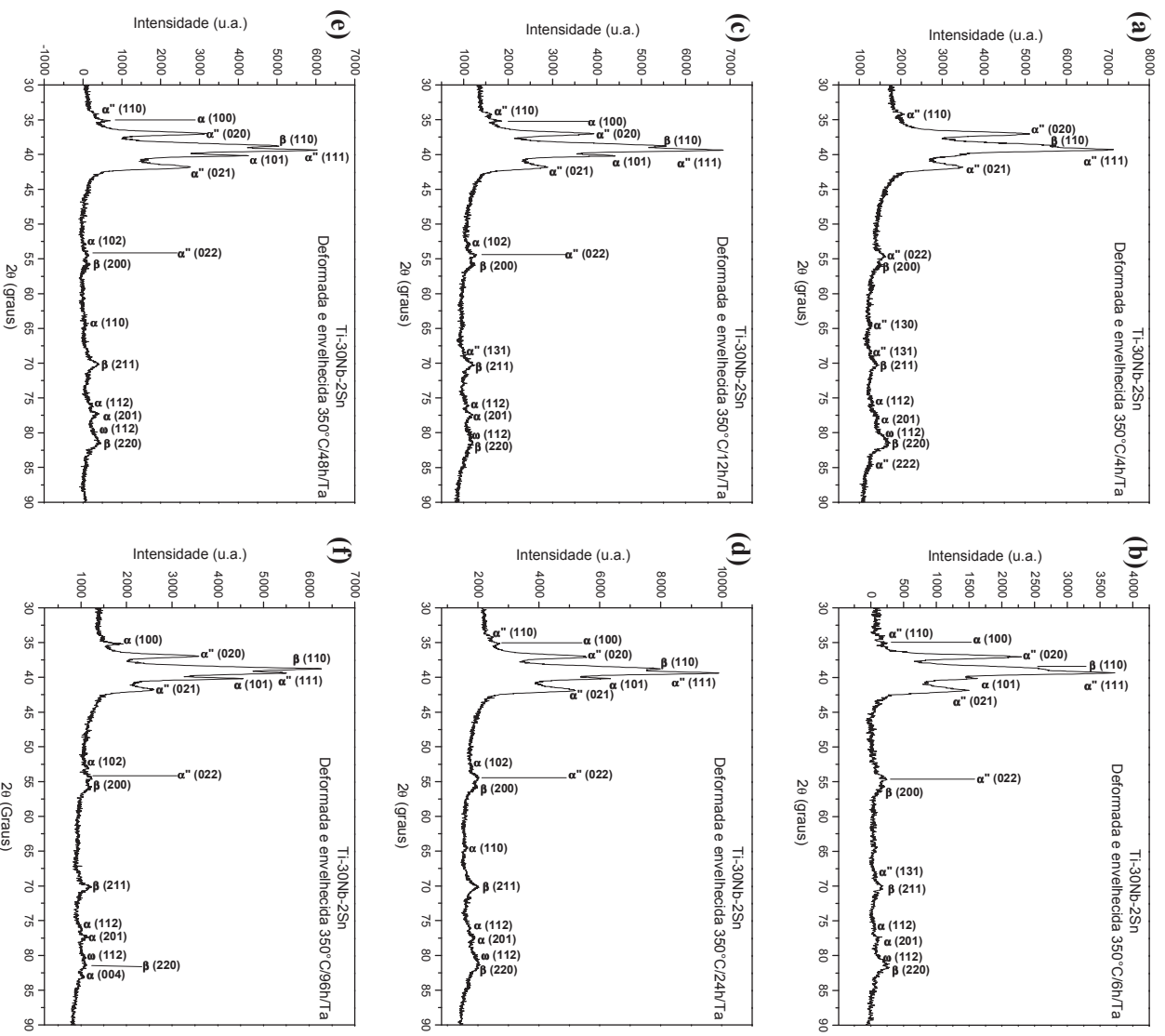


Figura 4.66 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

A análise microestrutural por meio de microscopia óptica da liga Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente e envelhecida apresentada na figura 4.67 (a-b) não permite distinguir as alterações microestruturais causadas durante o envelhecimento. A presença mútua de agulhas da fase martensítica e finos precipitados da fase α com morfologia provavelmente lamelar confundem sua identificação. São observados ainda fortes indícios de material deformado.

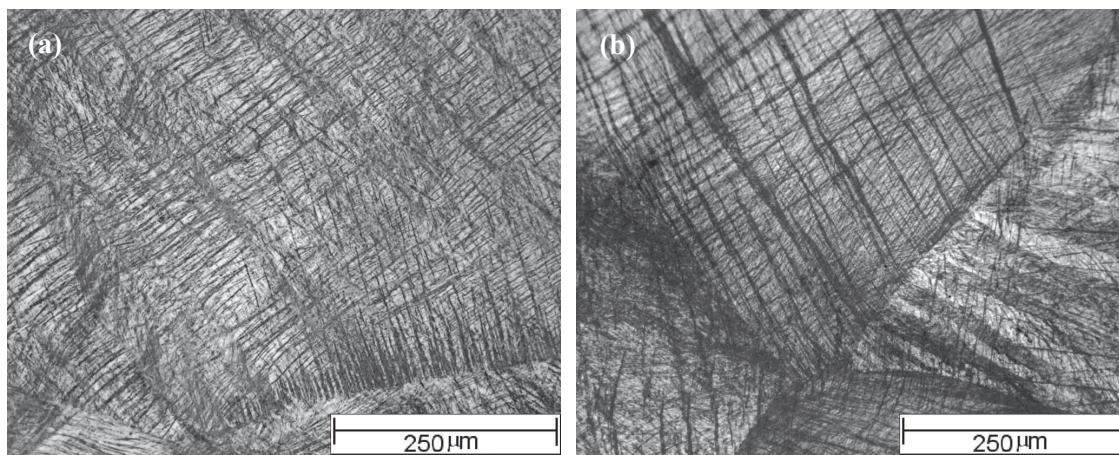


Figura 4.67 Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente e envelhecida (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min e (b) 96 horas.

Os difratogramas de raios-X das figuras 4.68 e 4.69 (a-f) evidenciam detalhadamente as transformações de fases no envelhecimento a 350 °C das amostras Ti-30Nb-4Sn(rota II).

A liga Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente e envelhecida (rota I) como nas outras ligas Ti-30Nb-xSn ($x= 0$ e 2%) analisadas anteriormente também apresentou o início da decomposição da fase martensita α'' após 5 min de envelhecimento (figura 4.68b). Após o período de tempo de 2 horas, a protuberância próxima aos picos correspondente à fase β ($2\theta = 55^\circ, 70^\circ$ e 82°) sugere a precipitação da fase ω_{iso} . Lin, Chern-Lin e Ju (2002) afirmam que o reduzido tamanho de partícula da fase ω pode causar esse efeito nos picos de difração de raios-X de ligas de tipo do tipo β . A nucleação e o crescimento da fase α são verificados após 96 horas de envelhecimento, resultando na mistura de fases α'' , β , ω e α , análoga à observada para a liga contendo 2% Sn.

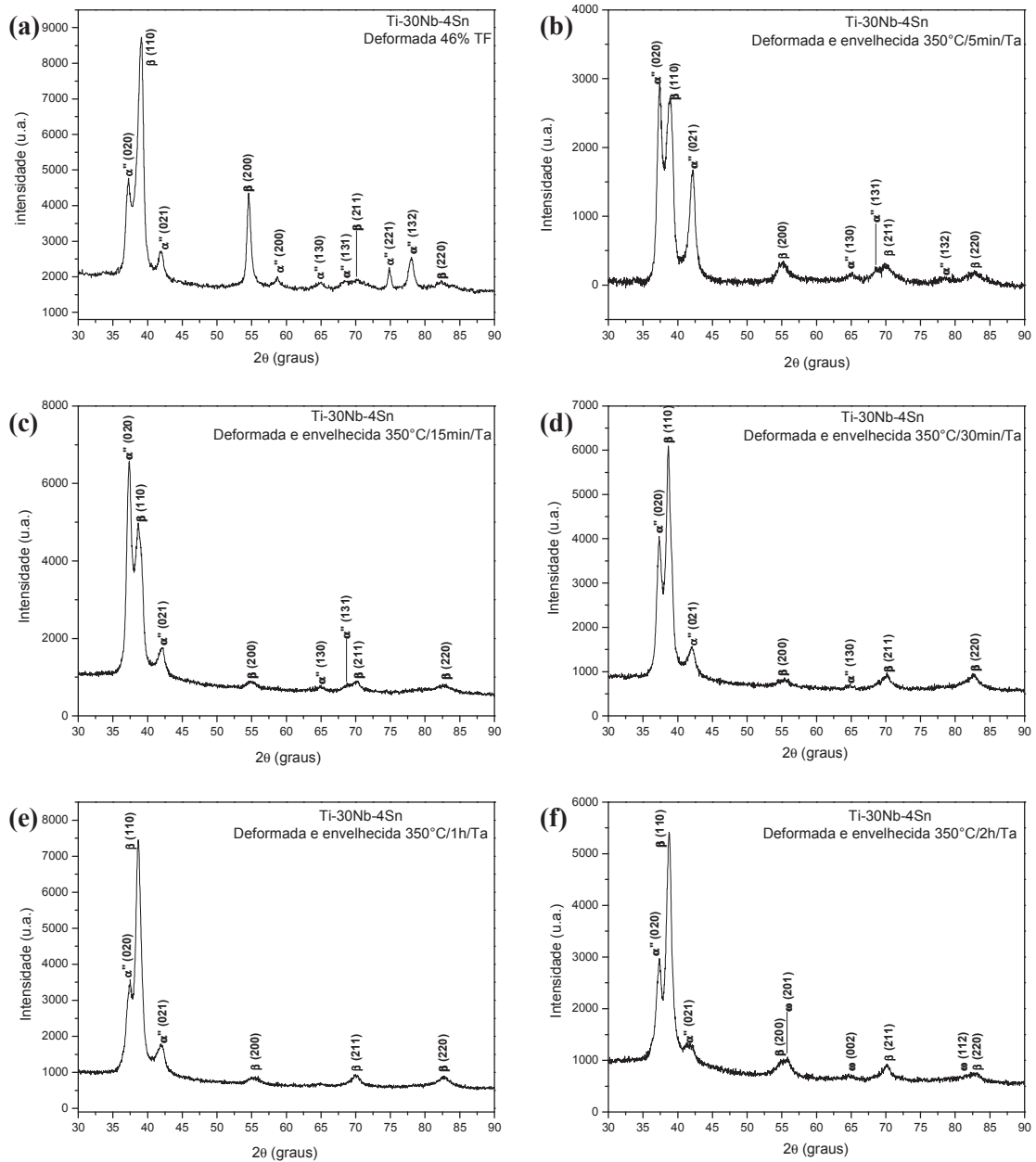


Figura 4.68 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

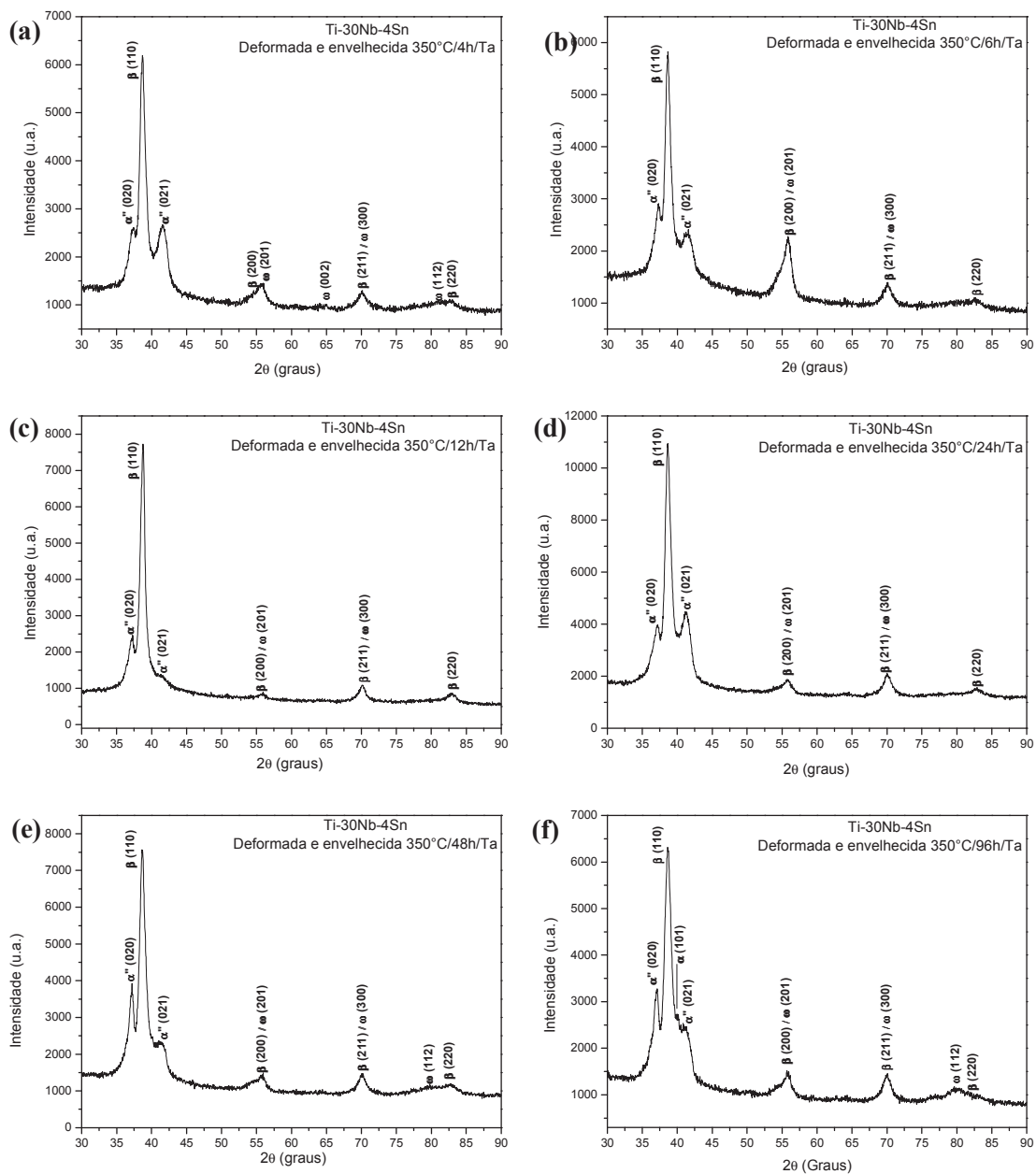


Figura 4.69 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

As figuras 4.70 (a-d) apresentam as microestruturas das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas por distintos tempos de tratamento térmico.

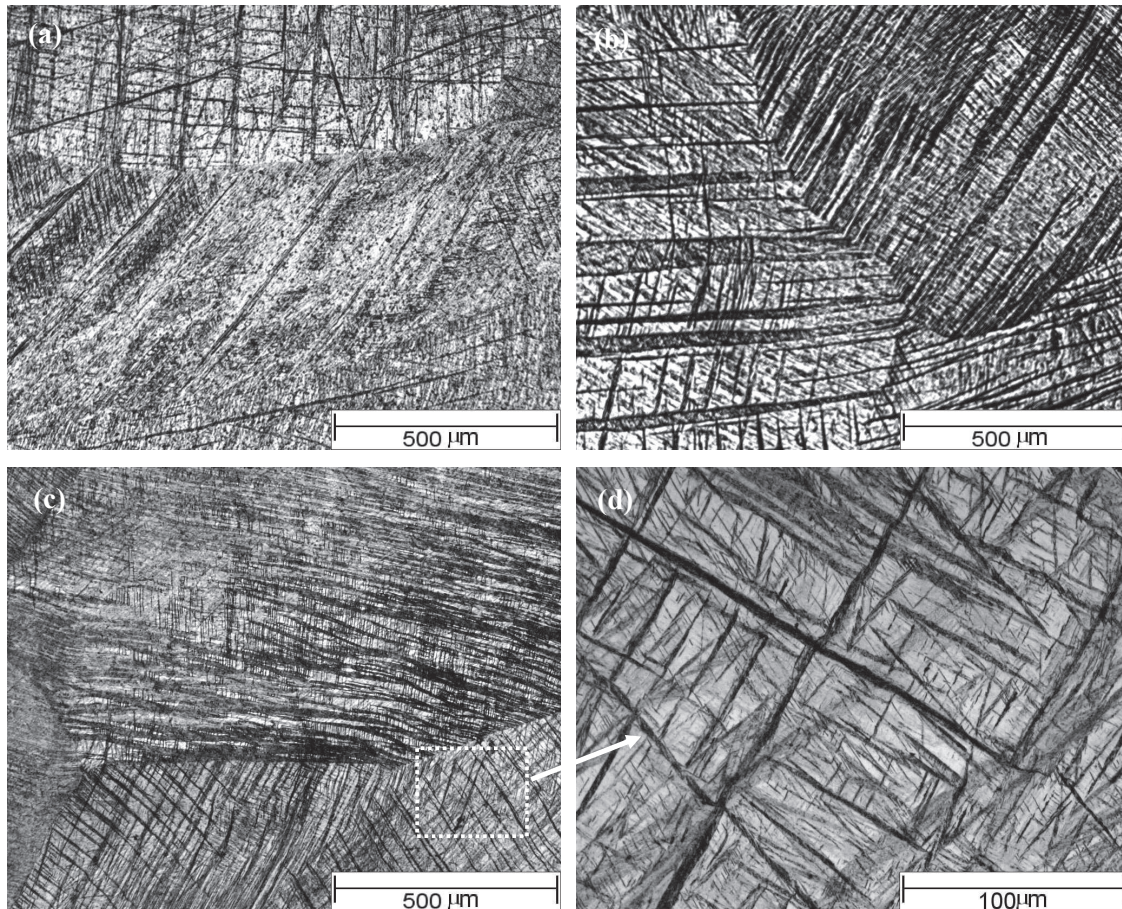


Figura 4.70 Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 48 horas, (c) e (d) 96 horas.

Apesar de ter ocorrido transformações de fases desde 5 min de envelhecimento, conforme pode ser verificado pelos difratogramas de raios-X apresentados nas figuras 4.68 e 4.69 (a-f), a análise microestrutural por microscopia óptica não revelou profundas mudanças. Após o longo tempo de envelhecimento, 96 horas, a presença mútua de agulhas da fase martensita α'' e fase α , com alto grau de refinamento e morfologia de partículas ou lamelas, torna a distinção destas estruturas na micrografia óptica apresentada bastante complexa.

4.4.2.2 Ligas Ti-30Nb-xSn Recozidas (rota II)

O envelhecimento a 350 °C conduzidos por 5 min nas ligas com composição Ti-30Nb recristalizada, constituída pelas fases α'' e β , é suficiente para decompor grande parte da fase martensítica conforme consta no difratograma de raios-X da figura 4.71b. Os resultados de DSC e difração de raios-X em altas temperaturas mostram que essa transformação ocorre entre 280 °C e 345 °C. Entretanto, parcela reduzida desta fase ainda é verificada por até 4 horas de envelhecimento (figura 4.72a).

A decomposição da fase martensita em 5 min é acompanhada da nucleação e crescimento da fase ω_{iso} e da precipitação da fase α , mostrada em detalhe no difratograma de raios-X da figura 4.71b e micrografia da figura 4.73a. A constatação da fase α ainda nos primeiros estágios de nucleação deve-se à minuciosa investigação realizada em intervalo angular bastante específico e utilizando maior tempo de varredura. Mantani e Tajima (2006) constataram que a fase ω_{iso} surge na liga Ti-30Nb após 3 horas de envelhecimento a 200 °C ou no caso de aumentar a temperatura de envelhecimento para 300 °C esse tempo é reduzido para 4 min.

Um interessante aspecto observado após 48 horas de envelhecimento refere-se ao reaparecimento da fase α'' de simetria ortorrômbica. Alguns estudos descrevem essa transformação atômica em ligas β com alto teor de elemento de liga durante envelhecimento em baixas temperaturas e a consideram uma fase de transição para formação da fase α (AEBY-GAUTIER et al., 2007; SETTEFRATI et al., 2011).

No entanto, a precipitação da fase α após 48 horas encontra-se bem desenvolvida, constituindo a fase predominante nesta liga (figura 4.73c) tornando pouco provável a conversão descrita acima, embora Settefrati et al. (2011) tenha constatado a presença conjunta das fases α e α'' na liga β metaestável Ti-5553 em temperatura acima de 490 °C.

Uma explicação plausível apresentada por Geetha et al. (2004) após ter constatado semelhante comportamento na liga Ti-13Nb-13Zr envelhecida a 400 °C refere-se a parcial transformação da fase β em martensita no resfriamento rápido. Outra hipótese recai no

efeito de orientação da fase β que obscurece os picos da martensita α'' remanescente entre os tempos de 6 horas a 24 horas.

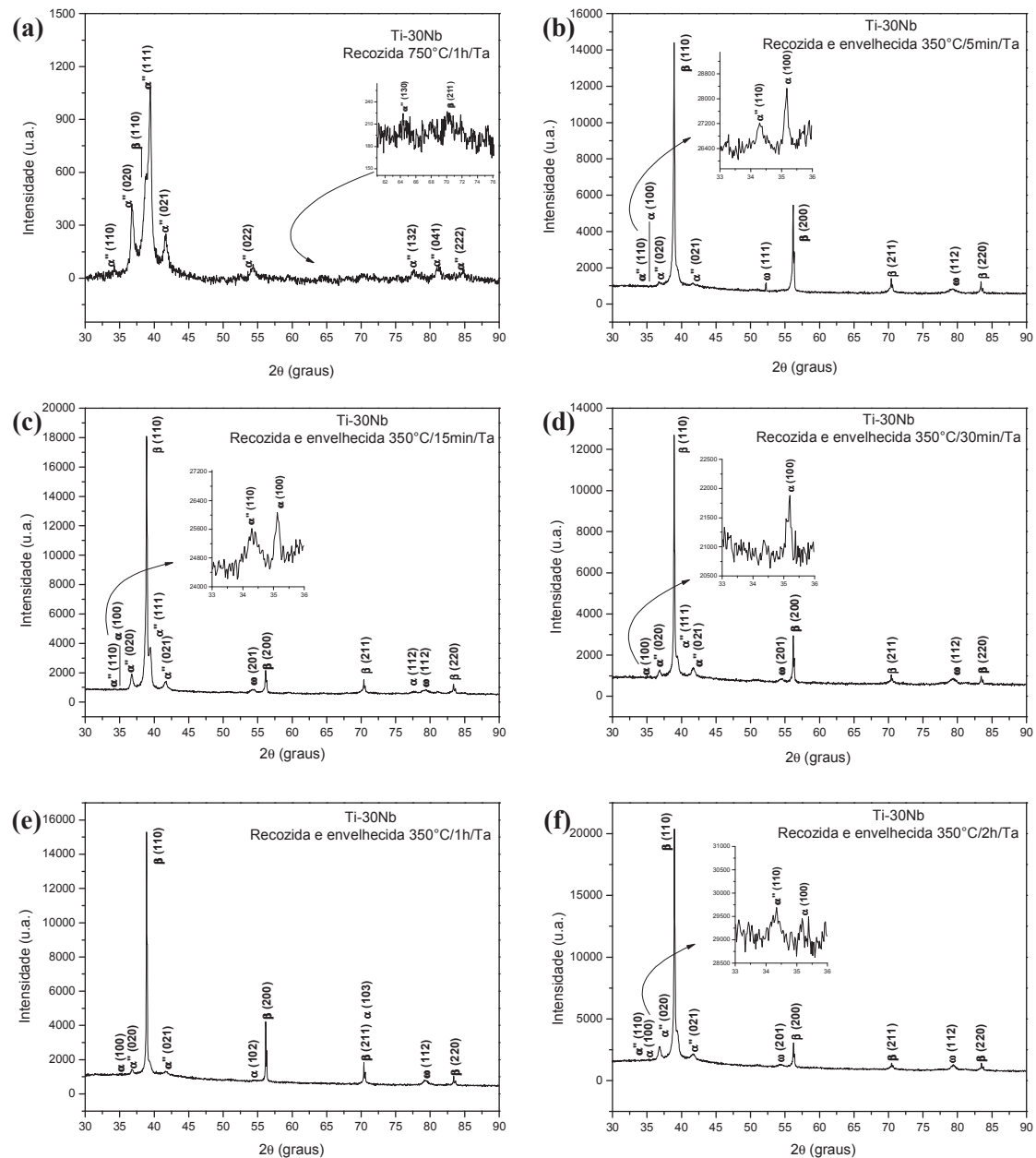


Figura 4.71 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

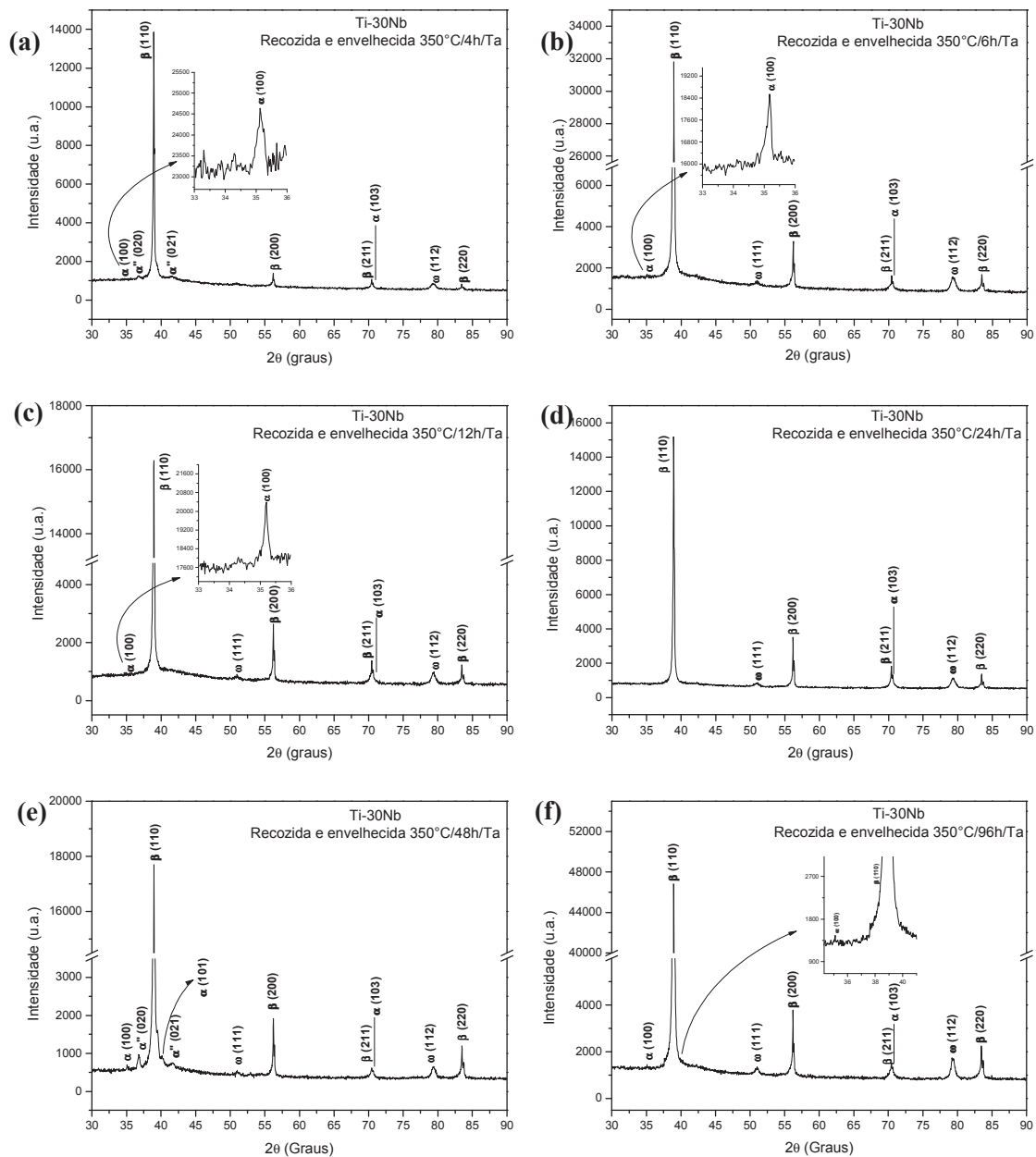


Figura 4.72 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

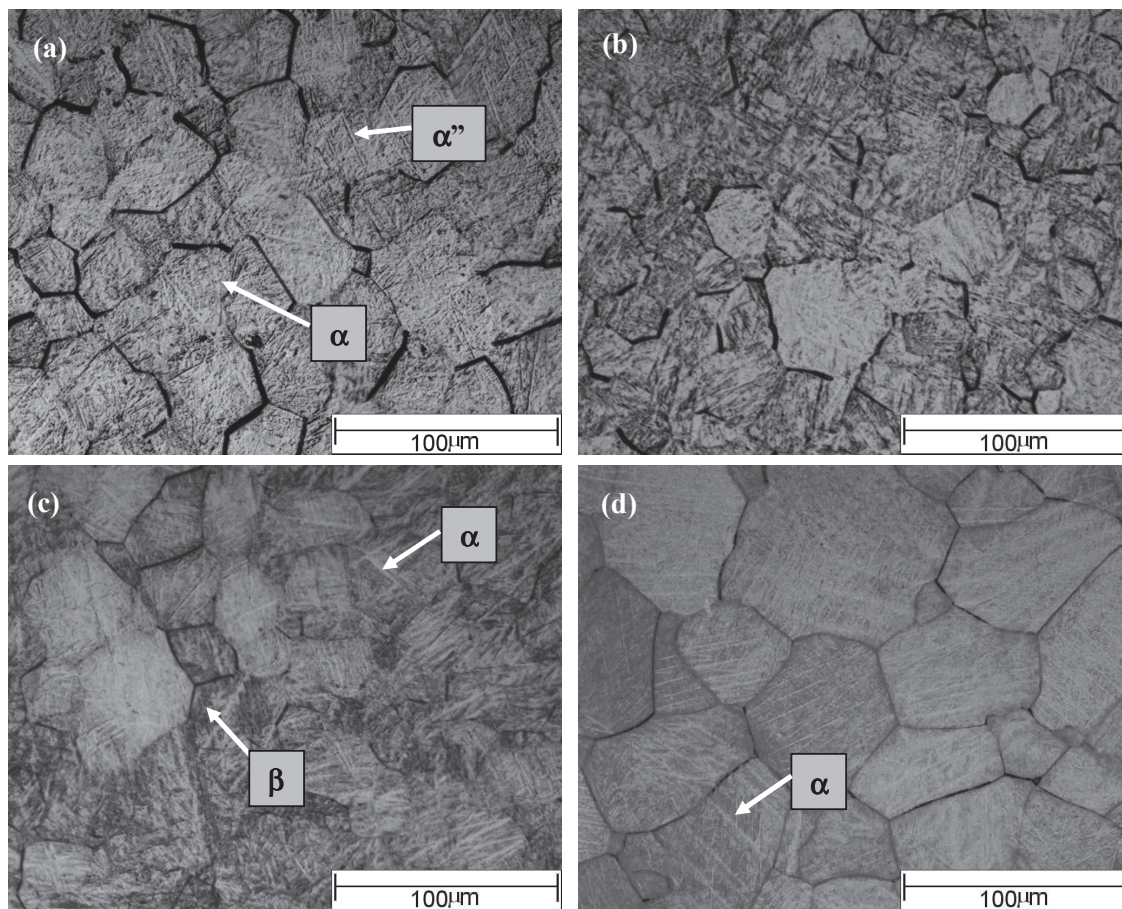


Figura 4.73 Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb recozida a 750 °C e envelhecida (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 1 hora, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

Fenômeno semelhante foi verificado por Lopes (2009) em ligas de igual composição química, Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn, porém envelhecidas a 400 °C. De maneira intrigante, os períodos de tempo de envelhecimento onde foram verificados picos referentes à fase martensita α'' foram inferiores, 2 horas na liga Ti-30Nb e 4 horas na liga Ti-30Nb-2Sn.

Combinados à martensita, Lopes constatou as fases α e β por meio de microscopia eletrônica de transmissão e partículas de fase ω com aproximadamente 5 nm, possivelmente formadas no resfriamento rápido. Baseando-se em tais resultados, Lopes supôs que durante a precipitação das fases α e ω_{iso} há um processo de rejeição de solutos, criando interfaces

com a fase β “rica” e fase β “pobre” em elemento β estabilizador capaz de sofrer transformações martensíticas.

Após 96 horas de envelhecimento, a coexistência das fases α , β e ω é constatada no difratograma de raios-X da figura 4.72f. Os resultados podem ser acompanhados pelos difratogramas das figuras 4.71 e 4.72 (a-f) e micrografias das figuras 4.73 (a-d).

O modo de decomposição da fase martensita verificada para a liga Ti-30Nb-2Sn recozida segue as mesmas tendências observadas para a liga Ti-30Nb. Os padrões de difração de raios-X das amostras submetidas ao envelhecimento por 5 min a 96 horas estão exibidos nas figuras 4.74 e 4.75 (a-f).

A transformação reversa e a precipitação da fase ω_{iso} são constatadas após 5 min a 350 °C e logo após 10 min de envelhecimento são verificados picos de difração pertencentes à fase α (figura 4.74c).

Assim como na liga Ti-30Nb, a liga contendo 2% Sn também apresenta o estranho fato da fase α ” reincidir no tempo de 12 horas depois de suposta dissolução com 6 horas de envelhecimento. Entretanto, a reduzida fração volumétrica da martensita a partir de 1 hora a 350 °C não permite confirmar que a dissolução desta fase ocorreu após 6 horas de envelhecimento já que as micrografias das amostras envelhecidas nos tempos de 1 e 4 horas não evidenciaram qualquer vestígio de martensita, embora o padrão de difração acuse picos característicos de α ”. A micrografia mostrada na figura 4.76d evidencia agulhas de fase martensita após 12 horas de envelhecimento a 350 °C.

As micrografias das figuras 4.76 indicam exclusivamente a fase β após 1 hora a 350 °C (figura 4.76b) e grãos da fase β com finos precipitados de α junto aos contornos e dispersos no interior dos grãos em 4 horas (figura 4.75c). Os precipitados da fase α na liga Ti-30Nb-2Sn recozida e envelhecida apresentam morfologia de partículas não lamelar, mostrados nas figuras 4.76e-f. Nos tempos de 48 e 96 horas a microestrutura apresenta as fases α , β e ω_{iso} que podem ser verificadas nos difratogramas de raios-X das figuras 4.75e-f.

As figuras 4.77 e 4.78 (a-f) apresentam os resultados de difração de raios-X das ligas Ti-30Nb-4Sn recozidas e envelhecidas. Na condição inicial, a liga em questão possui as fases α ” e β como indicado no padrão de raios-X da figura 4.77a. O alto teor de elementos β estabilizadores nesta liga diminui a temperatura M_s , aumentando a estabilidade da fase β .

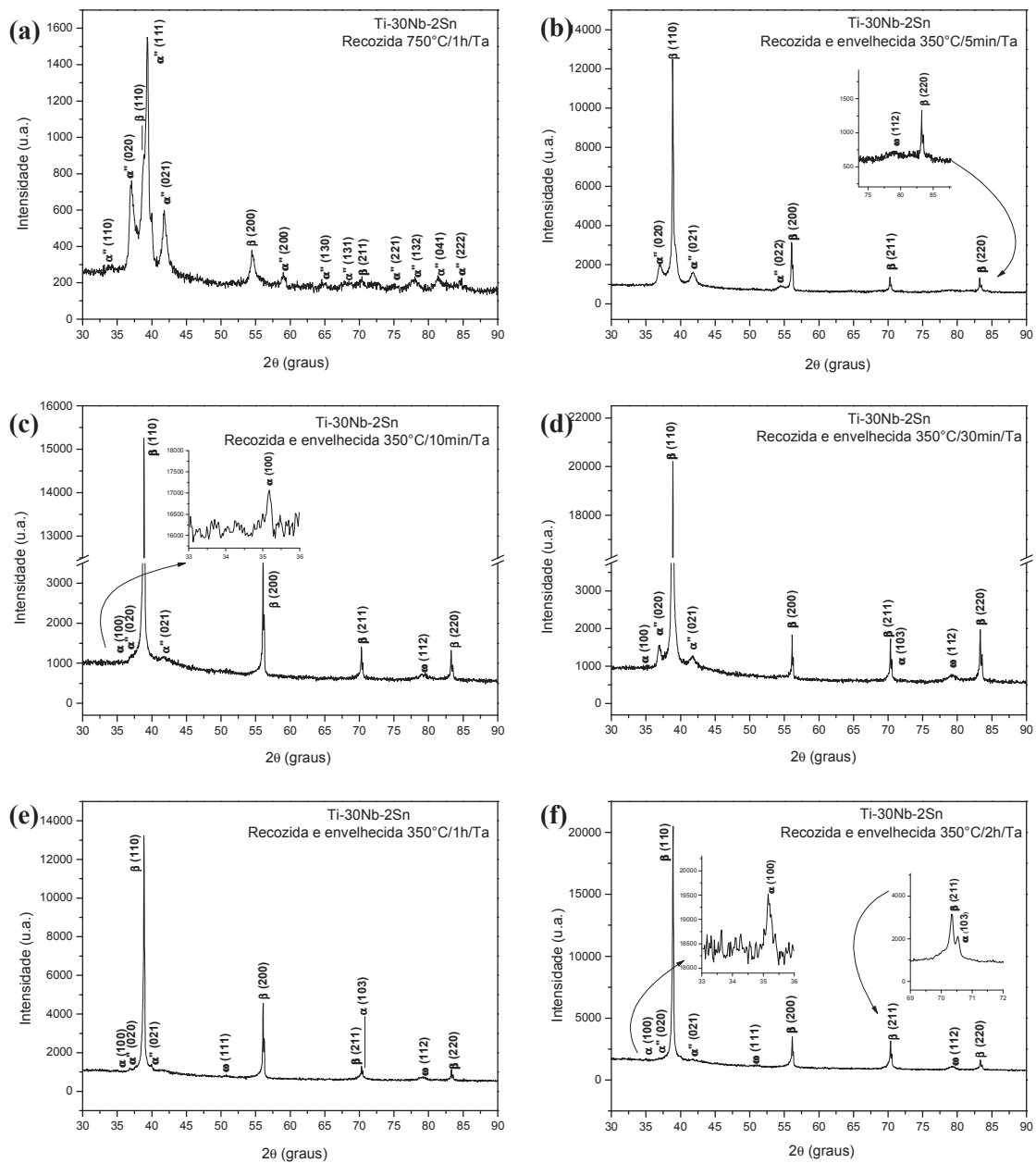


Figura 4.74 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

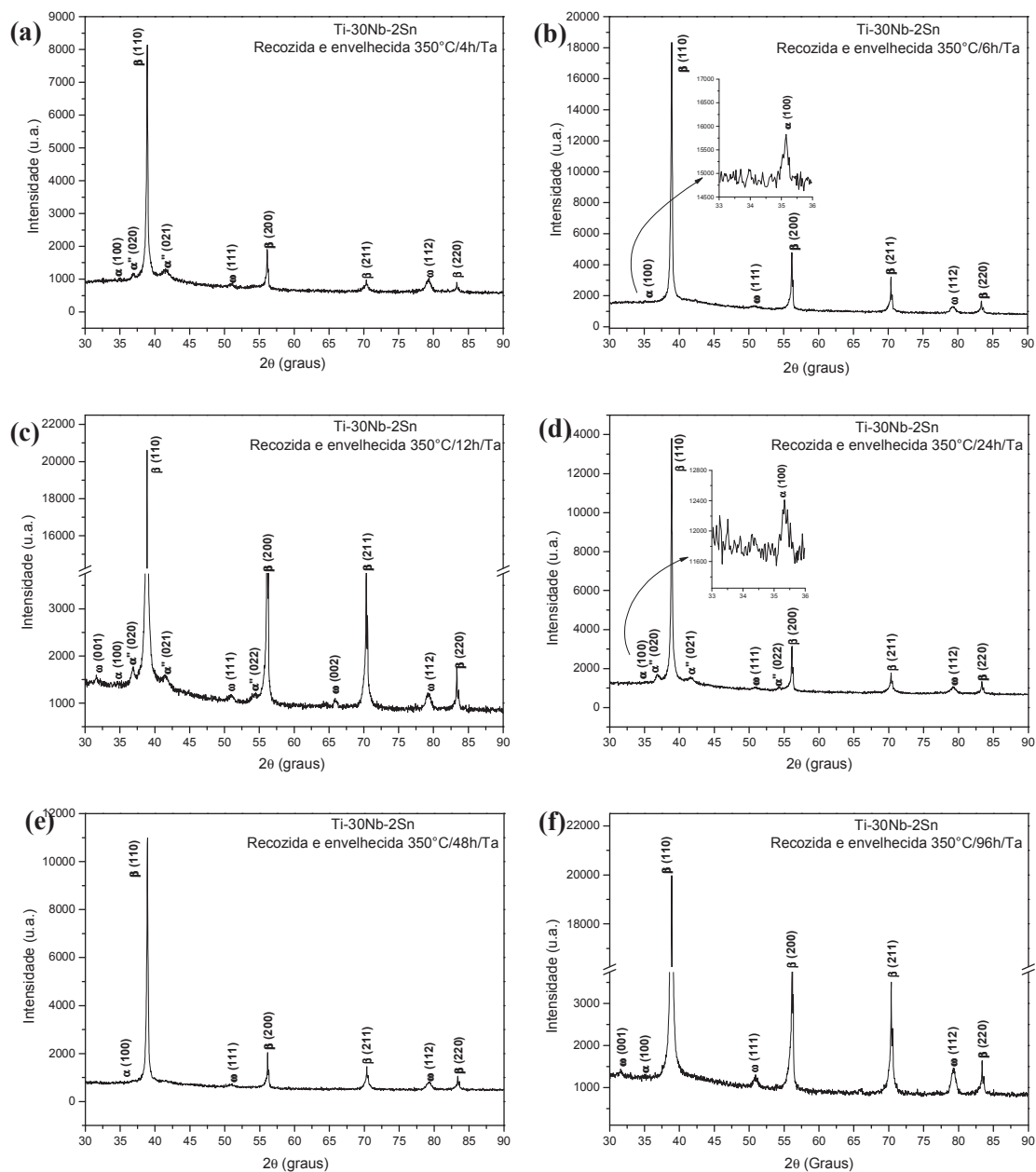


Figura 4.75 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

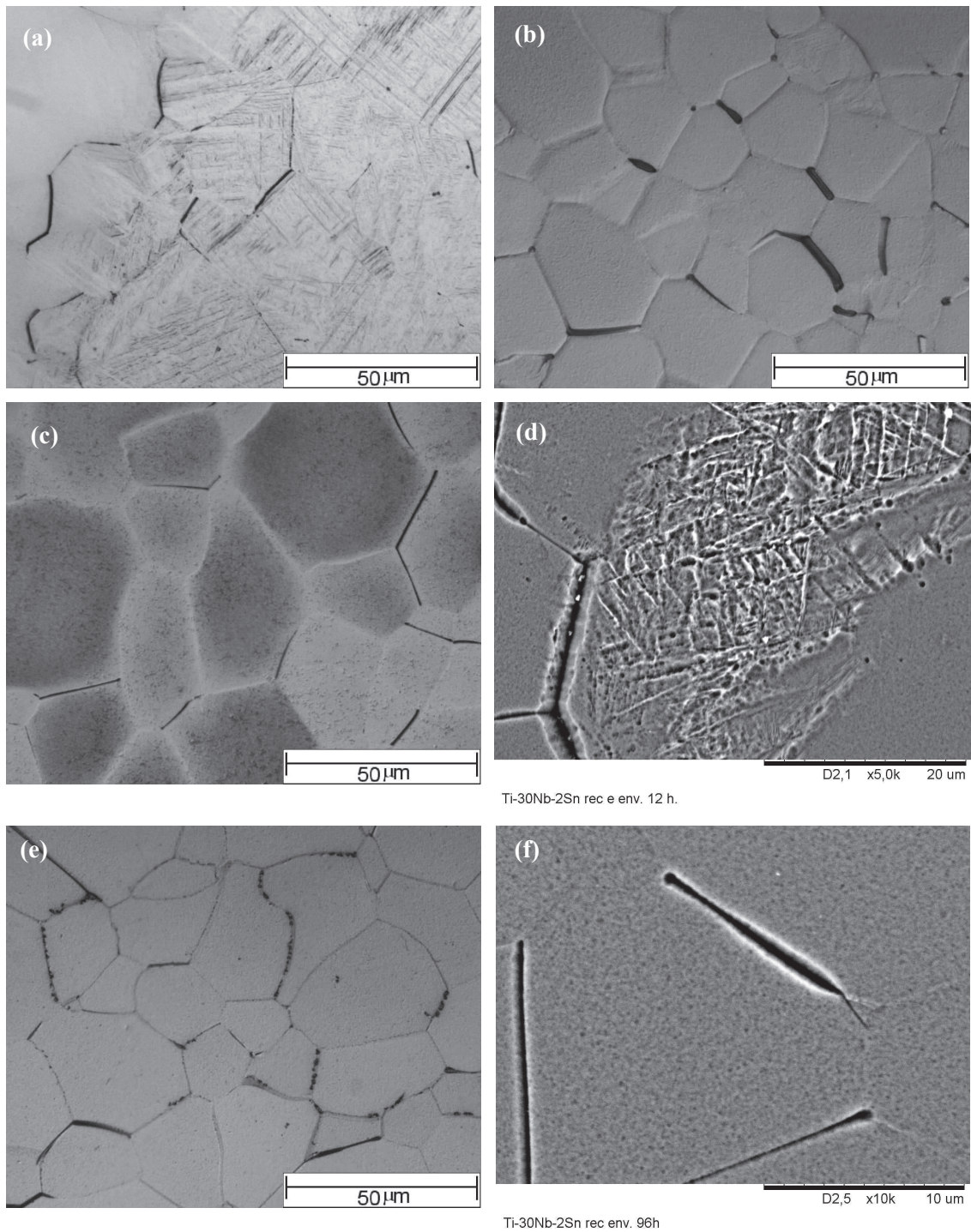


Figura 4.76 Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-2Sn recozida e envelhecida (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 1 hora, (c) 4 horas, (d) 12 horas (MEV), (e) 48 horas e (f) 96 horas (MEV).

Os envelhecimentos conduzidos entre os períodos de tempo de 5 min e 6 horas eliminam a fase martensita residual, avaliado pela ausência dos picos referente a essa fase após 6 horas a 350 °C (figuras 4.77b-f e figura 4.78b).

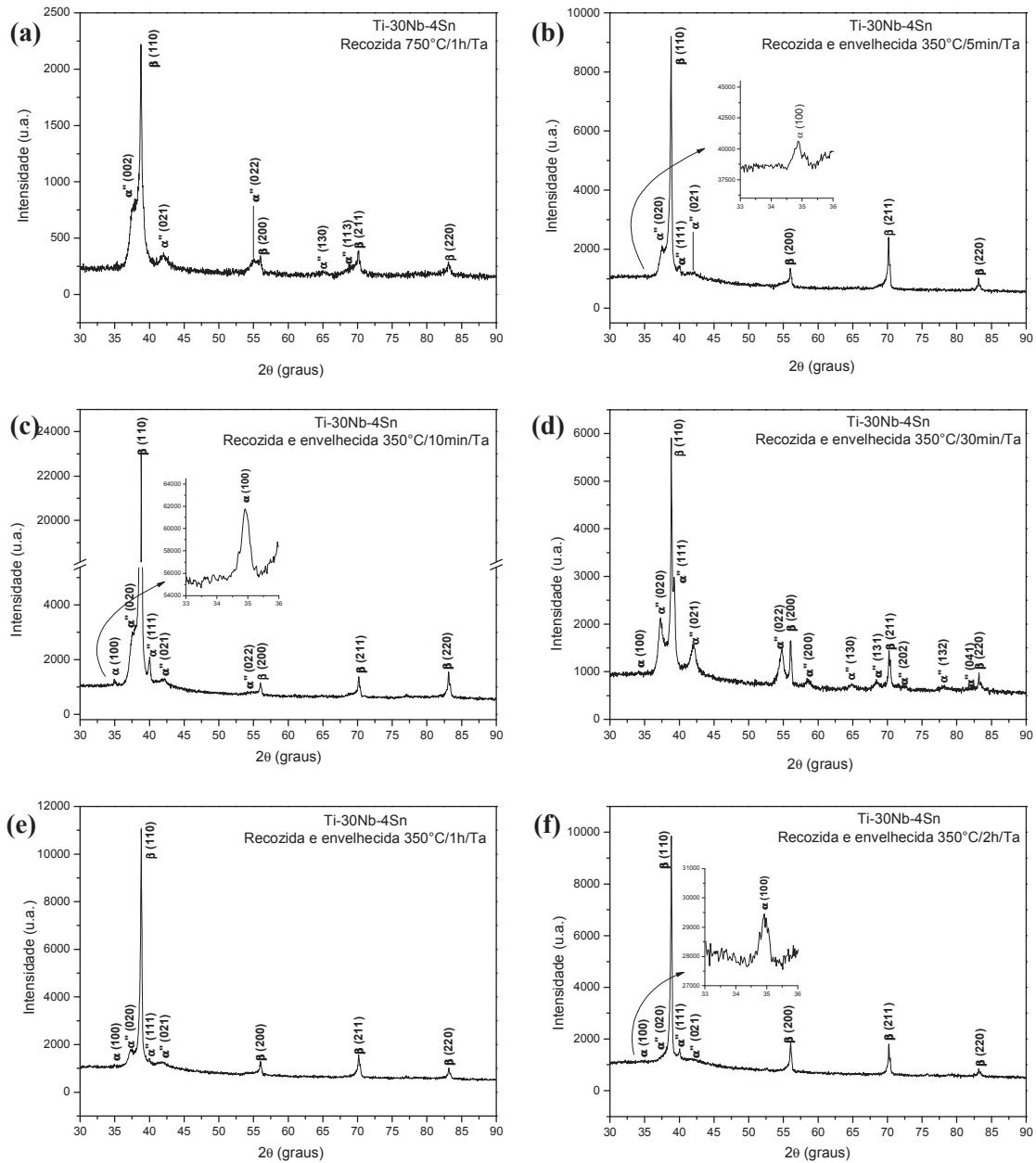


Figura 4.77 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

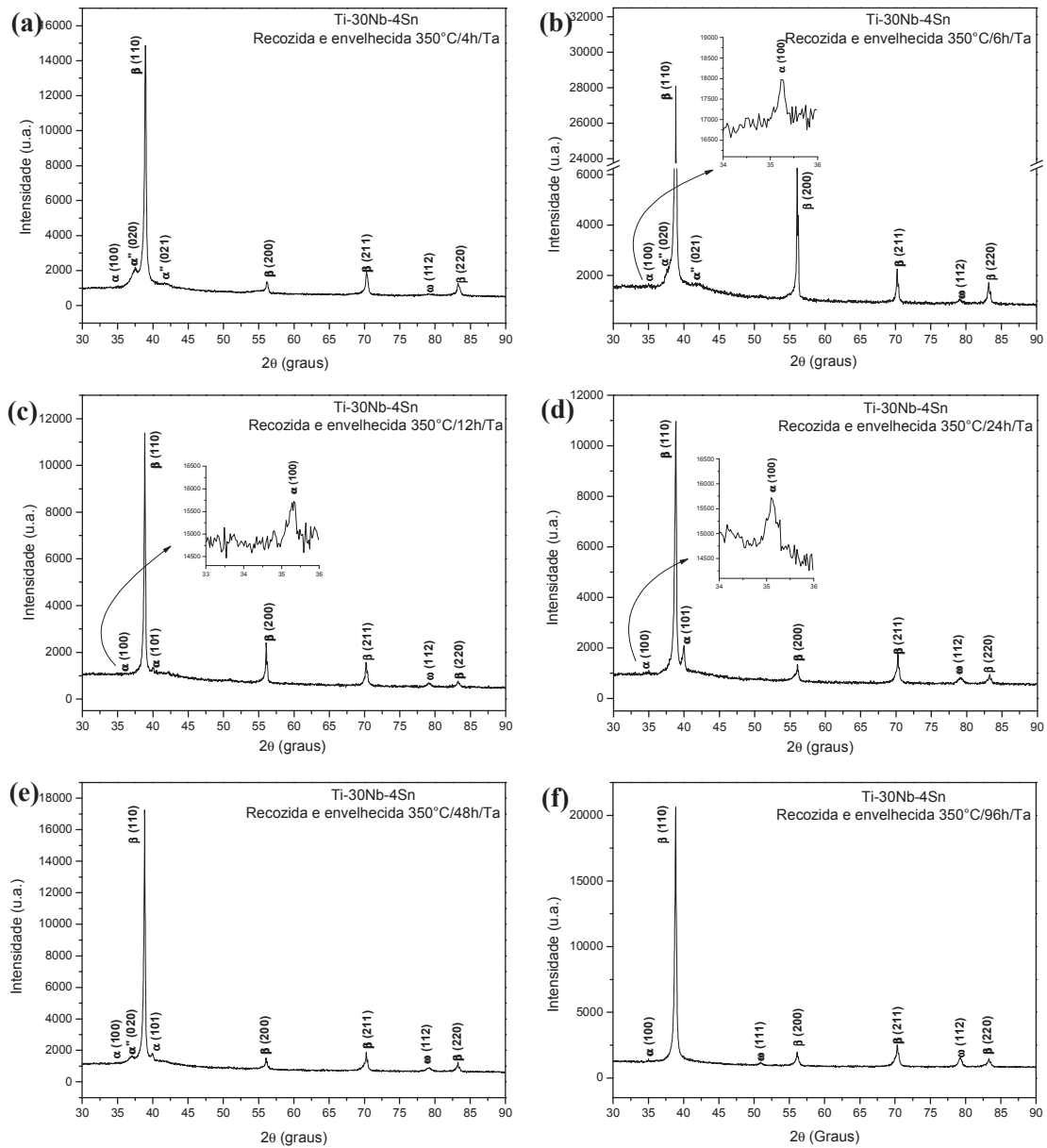


Figura 4.78 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-30Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

A nucleação e o crescimento da fase α observada por meio de difração de raios-X ocorrem nas amostras envelhecidas a partir de 5 min, mas o pequeno tamanho dos precipitados não lamelares inviabiliza a sua observação por micrografia óptica nas amostras envelhecidas por curto período de tempo (figura 4.79a-b). Com 4 horas de envelhecimento (figura 4.78a), o difratograma de raios-X indica picos da fase ω_{iso} , os quais crescem nos tempos de envelhecimento subsequentes (figuras 4.78b-f).

Nas amostras envelhecidas por 48 e 96 horas, além da fase ω_{iso} , não detectável pela técnica de microscopia empregada, as micrografias da figura (4.79c-d) exibem partículas da fase α finamente dispersa no interior dos grãos da fase β .

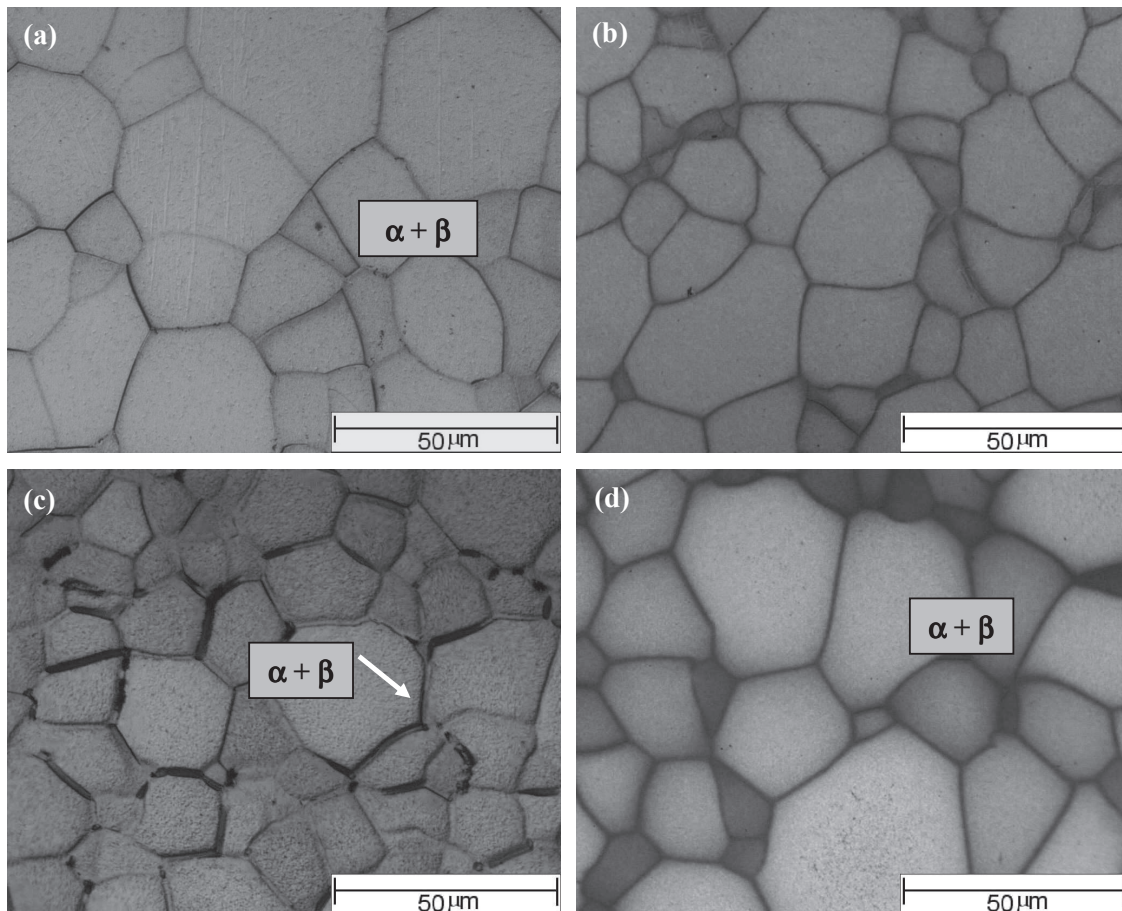


Figura 4.79 Micrografia de (MO) das amostras Ti-30Nb-4Sn recozida a 750 °C envelhecida (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 1 hora, (b) 6 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

4.4.2.3 Correlação entre microestrutura e módulo de elasticidade e dureza Vickers

As figuras 4.80 (a-c) mostram a evolução de dureza Vickers e módulo de elasticidade em função das fases obtidas durante o envelhecimento a 350 °C das ligas Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e estão sumarizados nas tabelas 4.13 e 4.14.

Independente do teor de Sn, verifica-se após 5 min de envelhecimento o aumento nos valores de dureza. A análise dos difratogramas de raios-X discutidos na seção 4.4.2.1 apenas revelou o início da transformação reversa neste tempo de envelhecimento, o que não justificaria pronunciado acréscimo observado na dureza. Mantani et al. (2004) constatou o aumento dessa propriedade em ligas Ti-8Mo contendo a fase martensita α'' após envelhecimento à temperatura de 450 °C por 2,5 horas. Investigações dos referidos autores utilizando microscopia eletrônica de transmissão revelou que transformação de fases da martensita envolve alterações bastante sutis, não detectáveis pela técnica de difração de raios-X, a qual é responsável pelo aumento de dureza.

No envelhecimento da liga Ti-30Nb (figura 4.80a) após o aumento constatado em 5 min de envelhecimento, a dureza permaneceu estável por até 15 min e aumenta sutilmente no período de tempo seguinte, o que é reflexo da precipitação da fase α . Com o aumento do tempo de envelhecimento não houve variação expressiva nos valores de dureza, o que sugere a compensação entre precipitação de fase α e recuperação. O módulo de elasticidade das ligas Ti-30Nb deformadas plasticamente não apresentou mudanças significativas até 4 horas de envelhecimento a 350 °C e a partir 6 horas foi verificado o gradual aumento nas constantes elásticas. Segundo Matsumoto, Watanabe e Hanada (2005), o aumento de dureza com pouca variação no módulo de elasticidade pode estar relacionada a partículas da fase α extremamente finas precipitadas nas discordâncias.

A figura 4.80b, que refere-se à liga Ti-30Nb-2Sn, mostra a partir de 2 horas de tratamento térmico o gradual aumento de dureza Vickers e do módulo de elasticidade com o aumento do tempo de envelhecimento, associado à precipitação das fases α e ω_{iso} . A partir de 48 horas, a leve tendência de diminuição de dureza sugere o crescimento exagerado dos precipitados da fase α ou princípio da dissolução da fase ω_{iso} .

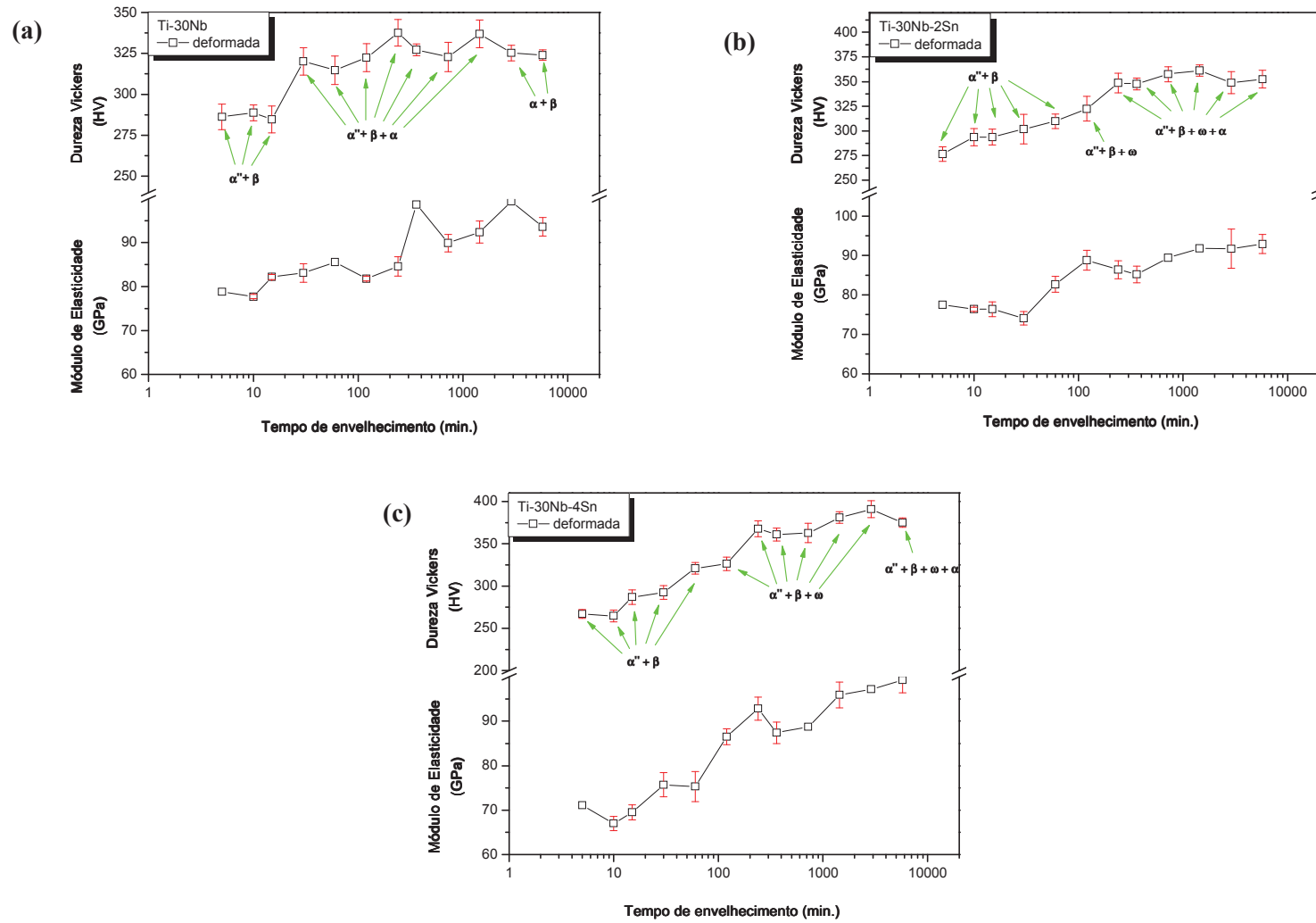


Figura 4.80 Perfis de dureza Vickers e do módulo de elasticidade das amostras deformadas plasticamente (rota I) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn.

Tabela 4.13 Dureza Vickers das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min à 96 horas (5760 min)

Composição (% em massa)	DUREZA VICKERS (HV)												
	46% TF	Envelhecimento 350 °C											
		5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-30Nb	250 ± 9	286 ± 8	289 ± 5	285 ± 8	320 ± 8	315 ± 9	322 ± 8	337 ± 8	327 ± 4	323 ± 9	337 ± 8	325 ± 5	324 ± 3
Ti-30Nb-2Sn	236 ± 9	276 ± 7	294 ± 9	294 ± 8	302 ± 15	310 ± 7	322 ± 13	349 ± 10	348 ± 6	357 ± 7	361 ± 6	349 ± 11	352 ± 9
Ti-30Nb-4Sn	227 ± 7	267 ± 5	265 ± 7	287 ± 9	292 ± 8	321 ± 7	326 ± 8	368 ± 9	361 ± 7	363 ± 11	381 ± 7	390 ± 10	375 ± 5

Tabela 4.14 Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por tempos entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	Propriedades	Deformada 46% TF	Envelhecimento 350 °C											
			5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-30Nb	Densidade (g/cm ³)	5,251	5,127	5,174	5,200	5,286	5,321	5,263	5,215	5,222	5,259	5,180	5,315	5,198
	Coeficiente de Poisson	0,39	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,38	0,38	0,40	0,36	0,37	0,37	0,37
	E (GPa)	82±1	79±1	77±1	82±1	84±2	85±1	82±1	85±2	99±1	90±2	92±2	99±1	94±2
Ti-30Nb-2Sn	Densidade (g/cm ³)	5,150	5,304	5,298	5,154	5,234	5,254	5,219	5,293	5,251	5,356	5,324	5,325	5,337
	Coeficiente de Poisson	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,36	0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
	E (GPa)	62±1	77±1	76±1	76±2	75±2	83±2	89±3	86±2	85±2	89±1	92±1	92±5	93±2
Ti-30Nb-4Sn	Densidade (g/cm ³)	5,431	5,420	5,342	5,339	5,302	5,349	5,367	5,312	5,276	5,340	5,424	5,403	5,377
	Coeficiente de Poisson	0,37	0,40	0,39	0,39	0,39	0,38	0,37	0,36	0,36	0,38	0,38	0,37	0,37
	E (GPa)	75±1	71±1	67±1	69±1	75±3	75±3	86±2	93±3	87±3	89±1	96±3	97±1	99±3

Na liga contendo 4 % de Sn (figura 4.80c), observa-se o constante aumento de dureza a partir de 5 min, possivelmente associado à fase ω_{iso} verificada a partir de 2 horas. O módulo de elasticidade desta liga sofreu uma leve redução nos tempos iniciais de envelhecimento, que segundo Matsumoto, Watanabe e Hanada. (2005) pode estar associado ao desaparecimento da textura da fase α'' .

As figuras 4.81 (a-c) apresentam as variações de dureza Vickers e do módulo de elasticidade das ligas Ti-30Nb-xSn ($x = 0, 2$ e 4 %) recristalizadas (rota II) e envelhecidas a 350 °C nos tempos de envelhecimentos estudados.

Nas amostras Ti-30Nb, a dureza aumenta rapidamente da condição inicial, recozida a 750 °C com resfriamento em água e microestrutura bifásica de α'' e β para 5 min de envelhecimento, condição esta que produz as fases α e ω_{iso} de elevada dureza, ainda que nos estágios iniciais de nucleação e crescimento. O sucessivo avanço no tempo de envelhecimento propicia o crescimento dos precipitados causando o aumento gradativo de dureza. O módulo de elasticidade para esta liga aumenta rapidamente nos tempos de 5 e 10 min e permanece praticamente estável por até 4 horas de envelhecimento, embora pequenas variações sejam observadas. Entre 6 e 48 horas de tratamento ocorre pronunciado aumento das constantes elásticas das ligas Ti-30Nb recozidas sugerindo a existência de núcleos das fases α crescendo controladamente. Após 96 horas de envelhecimento, a diminuição do módulo de elasticidade indica o possível início de dissolução da fase ω_{iso} .

Para a liga com composição Ti-30Nb-2Sn, o discreto aumento de dureza e do módulo de elasticidade nas amostras envelhecidas por 5 min confirma a nucleação da fase ω_{iso} . No tempo subsequente de 10 min, tais propriedades aumentam rapidamente, situação em que se verifica a presença conjunta das fases α e ω_{iso} . O crescimento dos precipitados entre os tempos 15 min e 48 horas ocasionam o aumento sucessivo da dureza e do módulo de elasticidade e após 96 horas, a diminuição de dureza sem alteração do módulo de elasticidade sugere o início da dissolução da fase ω_{iso} e/ou o super envelhecimento. A resposta ao envelhecimento das ligas Ti-30Nb-4Sn é verificada logo após 5 min com a precipitação da fase α estável. Após os períodos de tempo compreendidos entre 15 a 30 min de envelhecimento nota-se leve diminuição da dureza, possivelmente associados ao aumento do tamanho dos precipitados e após períodos mais elevados, os maiores valores de dureza e do módulo de elasticidade são atribuídos à formação da fase ω_{iso} .

As tabelas 4.15 e 4.16 resumizam os resultados de dureza Vickers e do módulo de elasticidade das amostras Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) submetidas à rota II de processamento.

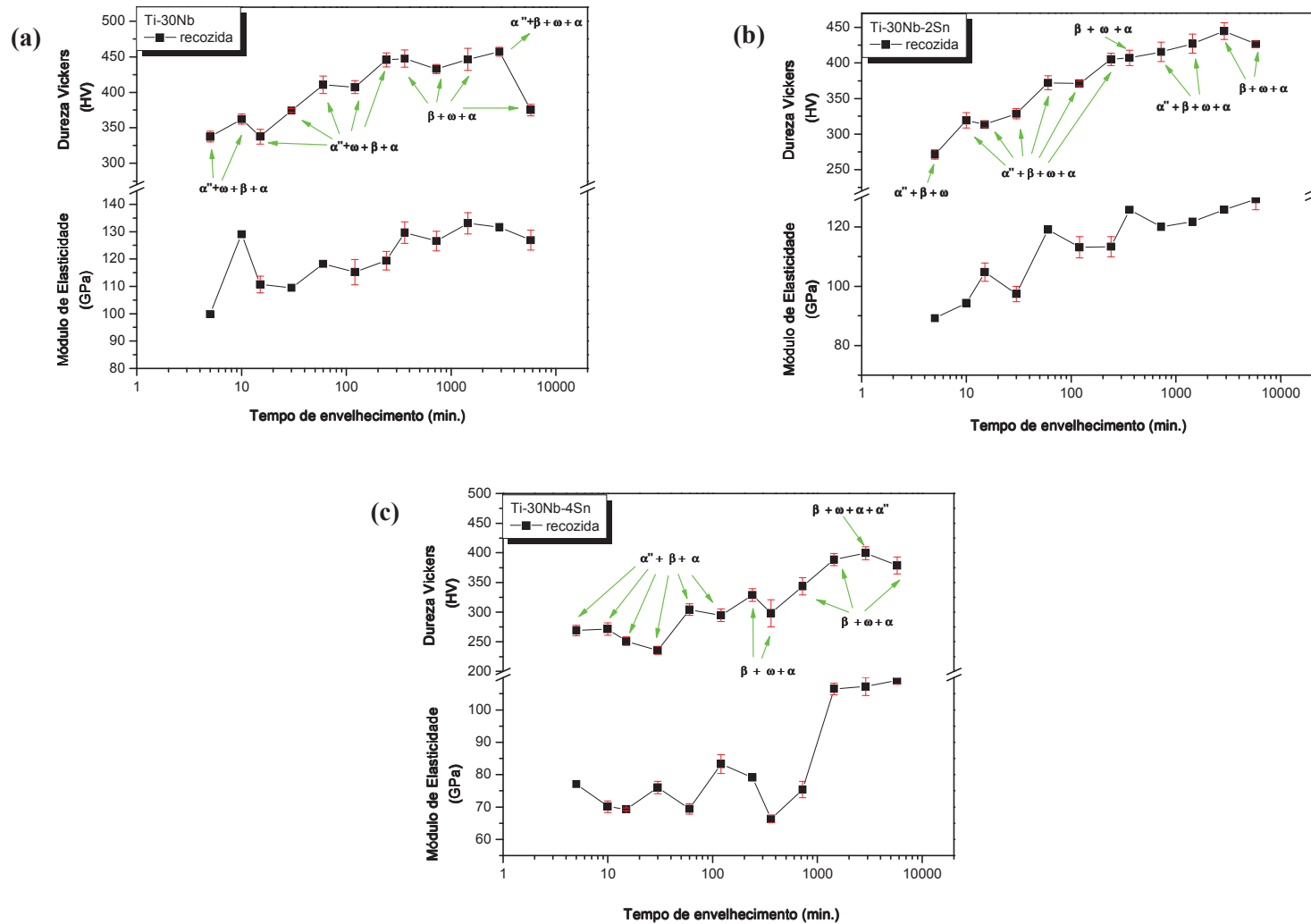


Figura 4.81 Perfis de dureza e do módulo de elasticidade das amostras recozidas (rota II) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2Sn e (c) Ti-30Nb-4Sn.

Tabela 4.15 Dureza Vickers das amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	DUREZA VICKERS (HV)												
	Recozida 750°C/1h	Envelhecimento 350°C											
		5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-30Nb	231± 9	337 ± 8	362 ± 7	338 ± 10	374 ± 3	411 ± 12	407 ± 9	446 ± 10	447 ± 12	433 ± 6	446 ± 15	457 ± 6	375 ± 8
Ti-30Nb-2Sn	240± 2	271 ± 7	319 ± 11	313 ± 4	329 ± 7	372 ± 10	371 ± 4	405 ± 9	407 ± 10	416 ± 13	427 ± 13	445 ± 12	426 ± 4
Ti-30Nb-4Sn	222± 9	269 ± 9	272 ± 10	251 ± 7	235 ± 7	304 ± 10	295 ± 11	329 ± 11	298 ± 23	344 ± 15	389 ± 10	400 ± 11	379 ± 14

Tabela 4.16 Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras recozidas e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min e 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	Propriedades	Recozida 750°C/1h	Envelhecimento 350°C											
			5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-30Nb	Densidade (g/cm ³)	4,669	5,217	5,276	5,246	5,275	5,248	5,250	5,260	5,309	5,265	5,353	5,272	5,282
	Coeficiente de Poisson	0,39	0,35	0,35	0,34	0,34	0,31	0,33	0,31	0,32	0,31	0,32	0,34	0,32
	E (GPa)	73 ± 4	100±4	129±1	111±3	109±1	118±6	115±5	119±3	130±4	127±4	133±4	132±1	127 ± 4
Ti-30Nb-2Sn	Densidade (g/cm ³)	5,067	5,283	5,27 3	5,305	5,318	5,311	5,352	5,326	5,328	5,298	5,243	5,286	5,453
	Coeficiente de Poisson	0,41	0,37	0,35	0,36	0,35	0,33	0,34	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,31
	E (GPa)	83 ± 5	89±2	94 ±6	105±6	97±3	119±7	113±4	113±3	126±5	121±1	122±1	126±1	129 ± 4
Ti-30Nb-4Sn	Densidade (g/cm ³)	5,264	5,308	5,365	5,322	5,395	5,413	5,386	5,335	5,338	5,383	5,331	5,361	5,477
	Coeficiente de Poisson	0,38	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39	0,37	0,38	0,40	0,39	0,34	0,37	0,35
	E (GPa)	68 ± 1	77±2	70±2	69±1	76±2	69±1	83±3	79±1	66±1	75±3	106±2	107±3	109 ± 1

De maneira geral, em ambas as condições de processamento das ligas Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%), rota I e rota II, os aumentos da dureza e do módulo de elasticidade verificados no decorrer do envelhecimento ocorrem em consequência da combinação de fases e fração volumétrica das mesmas.

É interessante mencionar a ausência de recristalização nas ligas Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) deformadas plasticamente, porém é possível que durante o envelhecimento tenha ocorrido a recuperação do material constituindo um processo competitivo com as transformações de estado sólido. A estabilidade nos valores de dureza e do módulo de elasticidade verificados em determinados tempos de envelhecimento pode ser resultado da competição entre a recuperação e a precipitação das fases α e ω_{iso} ou ainda da compensação entre a precipitação das fases α e ω_{iso} e crescimento das mesmas.

4.4.3 Sistema Ti-35Nb-xSn

4.4.3.1 Ligas Ti-35Nb-xSn deformadas plasticamente (rota I)

As figuras 4.82 e 4.83 (a-f) apresentam os difratogramas de raios-X obtidos para as ligas Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas. A liga Ti-35Nb na condição deformada plasticamente apresenta microestrutura constituída pelas fases α'' e β (figura 4.82a). Após 5 min de envelhecimento a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fase martensita α'' de estrutura ortorrômbica inicia o processo de decomposição, ao mesmo tempo em que se constata a formação da fase ω_{iso} (figura 4.82b).

Após os períodos de tempo compreendidos entre 15 min a 96 horas de envelhecimento, o crescimento da fase ω_{iso} é verificado pelo crescente aumento da intensidade relativa do pico correspondente a essa fase. Esse fenômeno é acompanhado da lenta dissolução da fase martensita remanescente. Tal martensita verificada nas amostras envelhecidas por até 48 horas pode ter sido formada durante o trabalho a frio, o que

confirma a teoria proposta por Matsumoto, Watanabe e Hanada (2005) com relação à estabilidade da fase martensita induzida por deformação (figuras 4.82c-f e figuras 4.83a-f).

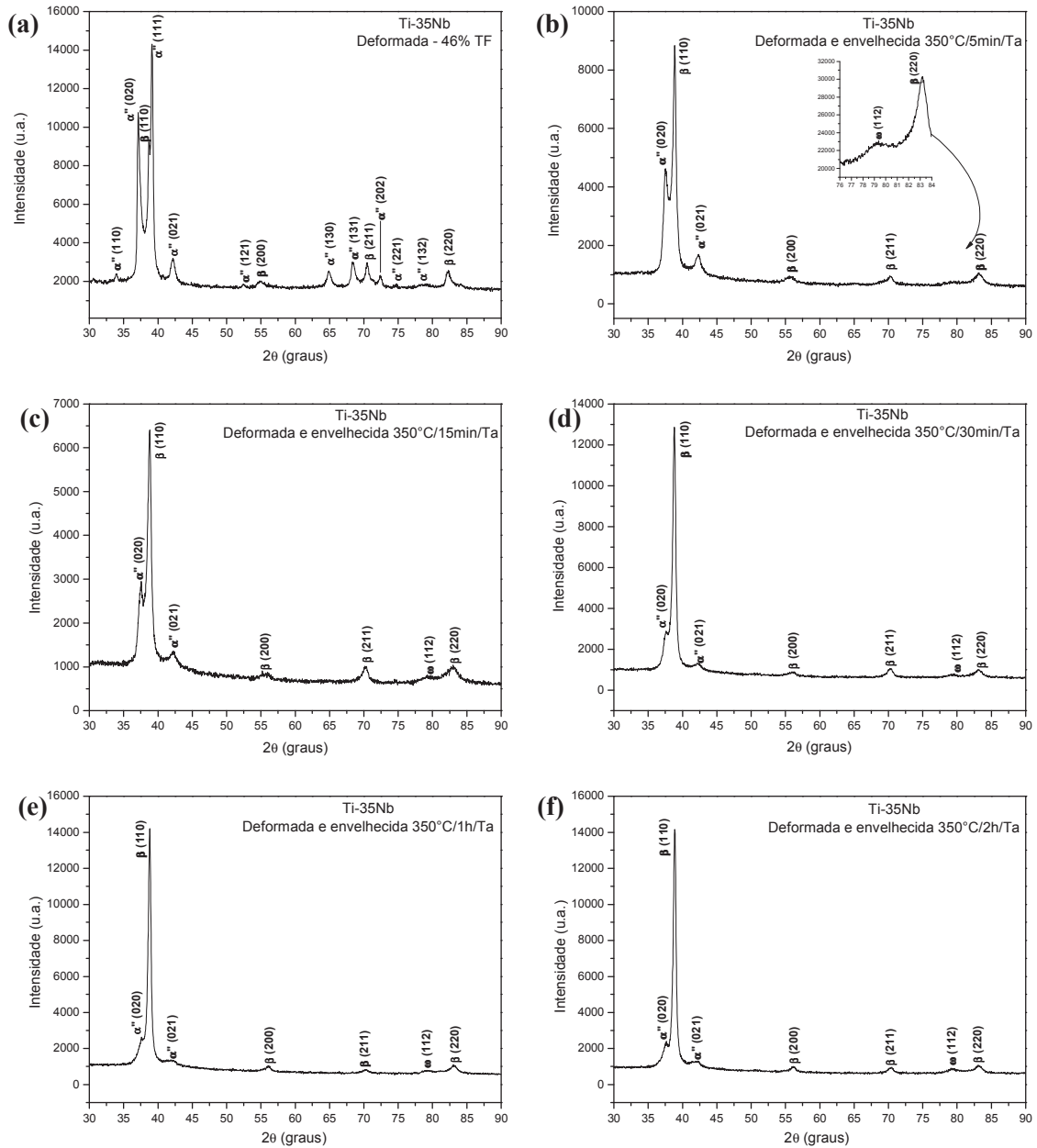


Figura 4.82 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

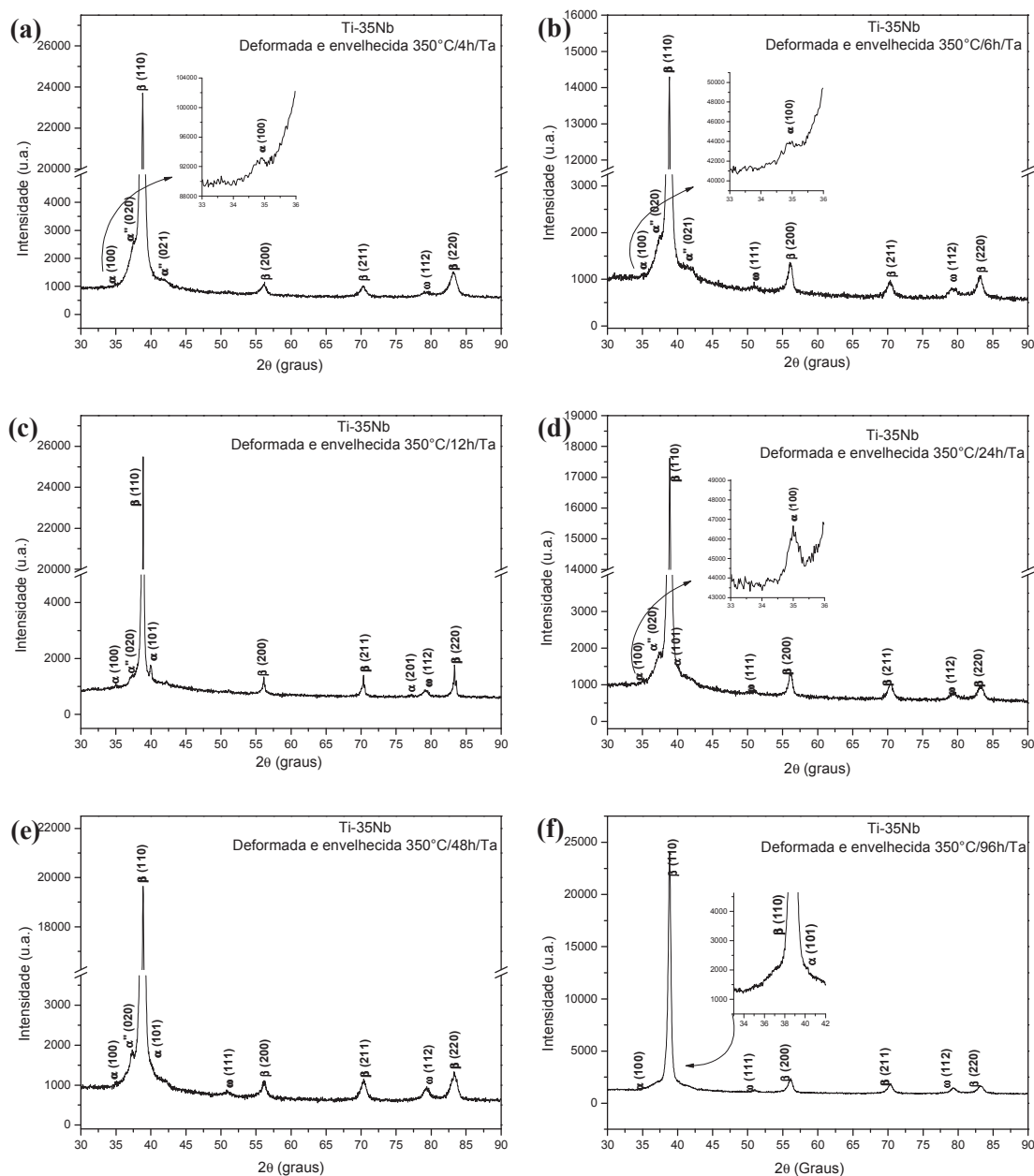


Figura 4.83 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

A precipitação da fase α foi observada após 4 horas de envelhecimento, exibida no difratograma de raios-X da figura 4.83a, gerando as fases α'' , α , β e ω . A precipitação da fase α após 4 horas ainda está nos estágios iniciais de nucleação e crescimento, o que se deve à lenta cinética verificada no decorrer do envelhecimento. A investigação dessa fase foi possível realizando-se varredura extremamente lenta em um intervalo angular bastante pequeno, com 2θ variando apenas 3° . Ao final de 96 horas de tratamento térmico com a completa decomposição da fase martensítica, a combinação de fases é composta por α , β e ω_{iso} . As micrografias das figuras 4.84 (a-c) mostram a evolução microestrutural após 5 min, 48 e 96 horas de envelhecimento.

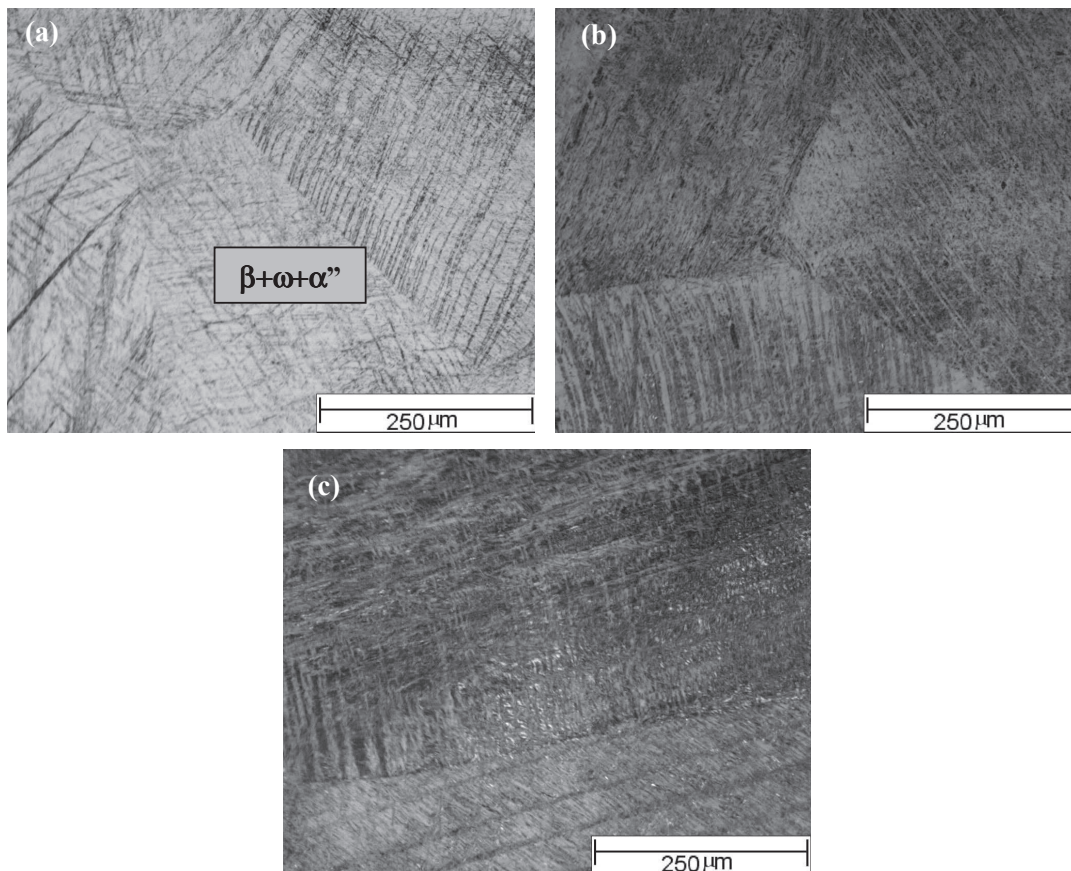


Figura 4.84 Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 48 horas e (c) 96 horas.

Após curtos períodos de tempo de envelhecimento, 5 min, a microestrutura mantém a estrutura bifásica similar à condição deformada plasticamente composta pelas fases α' e β . Arranjos bastante complexos de heterogeneidade de deformações e a lenta cinética de crescimento da fase α não permitem observar os precipitados da fase α por microscopia óptica mesmo após prolongado tempo de envelhecimento.

A liga Ti-35Nb-2Sn na condição deformada plasticamente apresenta as fases α' , β e ω_{ate} (figura 4.85a). Os tratamentos térmicos conduzidos a 350 °C por períodos de 5 min a 15 min provocam a decomposição da fase metaestável ω_{ate} (figuras 4.85b-c) e por até 12 horas (figura 4.86c) dissolvem a fase martensita ortorrômbica, possivelmente aquelas induzidas por deformação, uma vez que grande parte da martensita produzida durante o resfriamento rápido já sofreu transformação reversa no envelhecimento por até 15 min (figuras 4.85b-c).

Após a permanência de 2 horas a 350 °C, a liga Ti-30Nb-2Sn apresentou indícios de nucleação e crescimento da fase α e precipitação da fase ω_{iso} (figura 4.85f). A baixa intensidade das reflexões pertinentes à fase α nos difratogramas de raios-X realizados após envelhecimento a 350 °C entre os tempos de 2 a 96 horas permite deduzir a existência de um processo competitivo entre as precipitações das fases α e ω_{iso} , acompanhada da lenta cinética de crescimento da fase α . Com 96 horas de envelhecimento, a coexistência das fases α , β e ω_{iso} pode ser constatada, conforme mostra o padrão de difração de raios-X da figura 4.86f.

As micrografias apresentadas nas figuras 4.87 (a-d) após os períodos de tempo de 30 min, 2 horas, 24 horas e 96 horas de envelhecimento não permitem identificar com clareza os precipitados da fase α inserida nos grãos da fase β alongados e nos defeitos de deformação, possivelmente devido ao pequeno tamanho dos precipitados.

Como já mencionado na seção 4.2, as ligas Ti-35Nb-4Sn apresentam a microestrutura composta exclusivamente de fase β no seu estado metaestável, devido ao elevado teor de elemento de liga capaz de estabilizar a fase β .

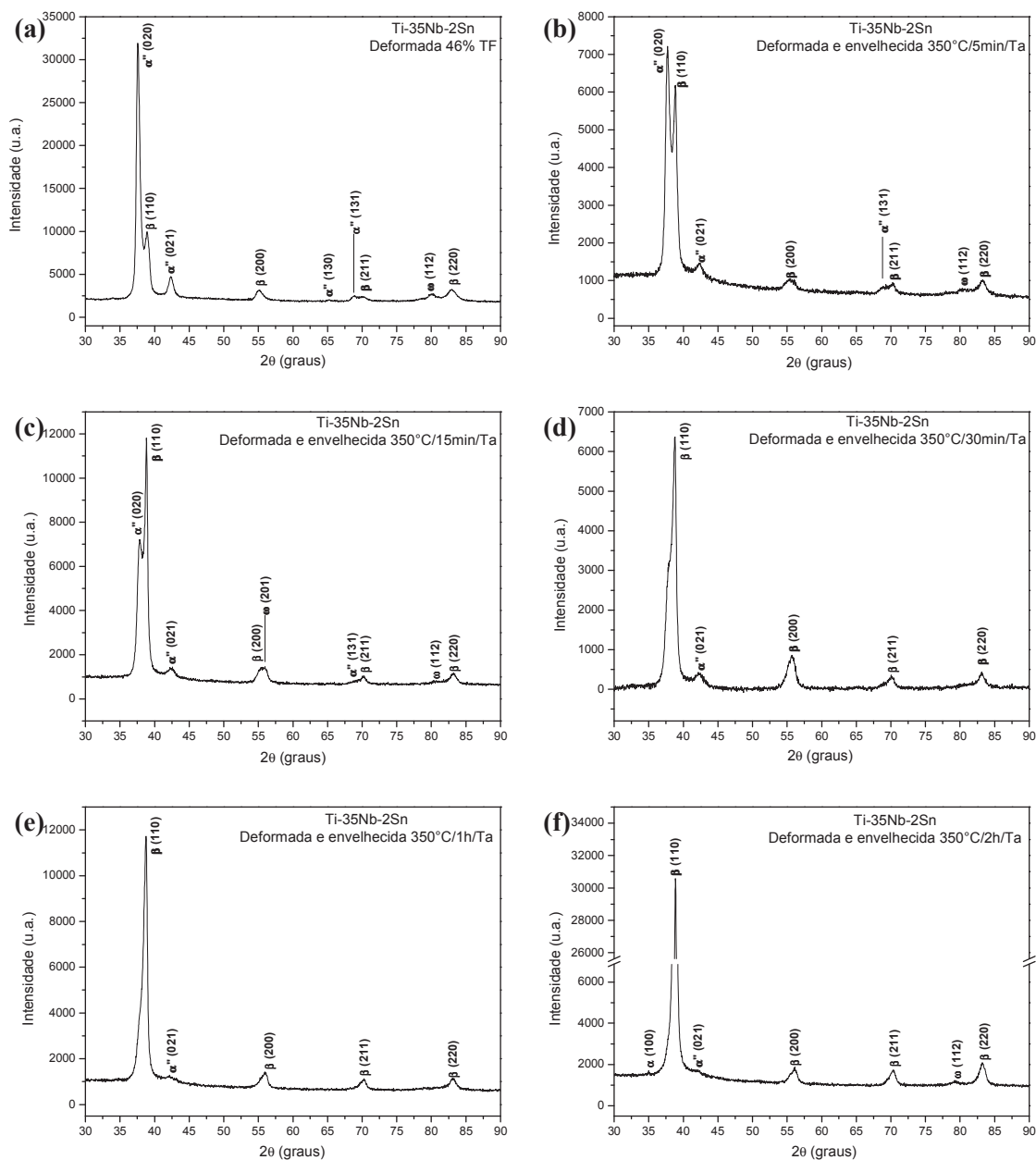


Figura 4.85 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

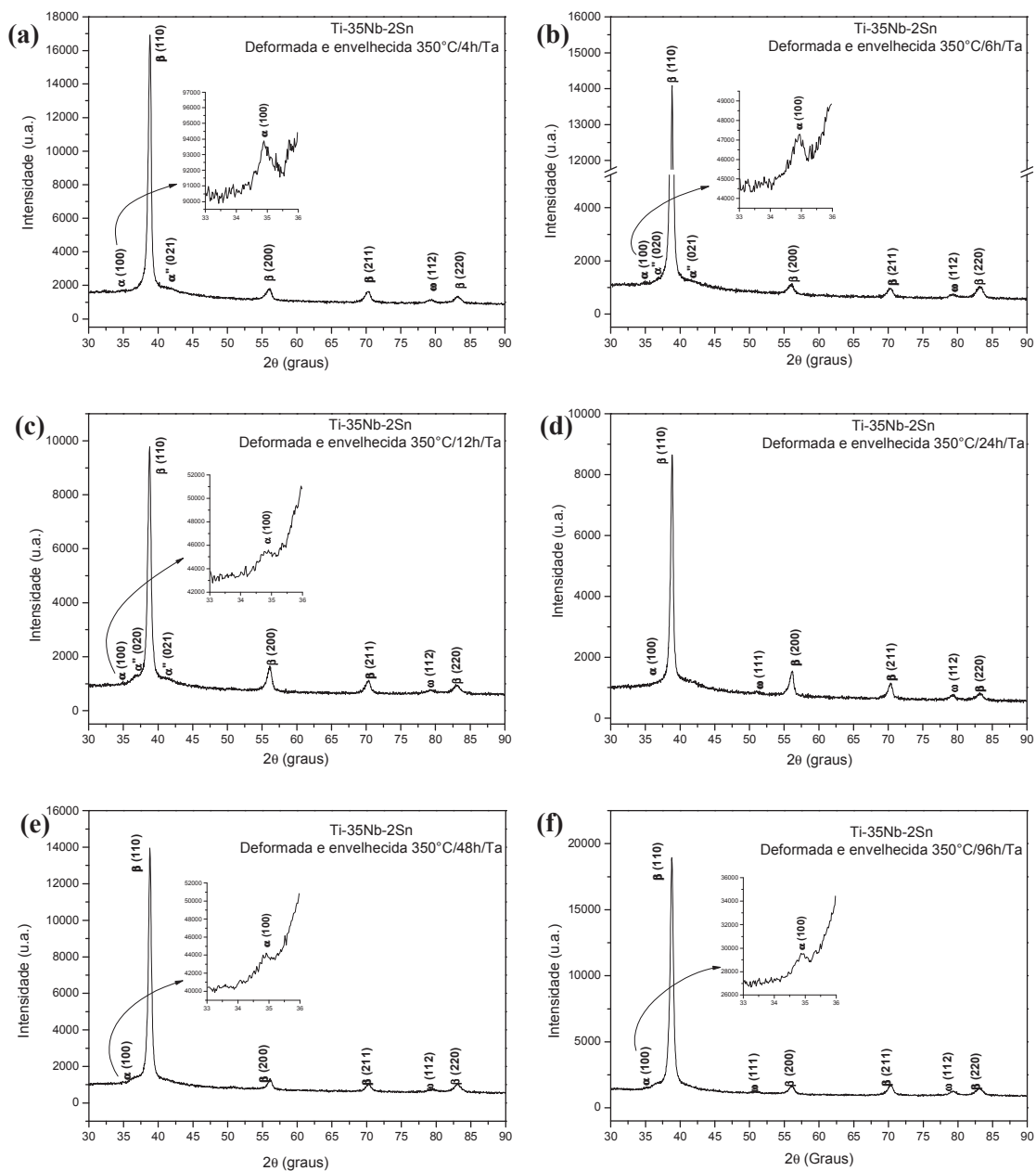


Figura 4.86 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

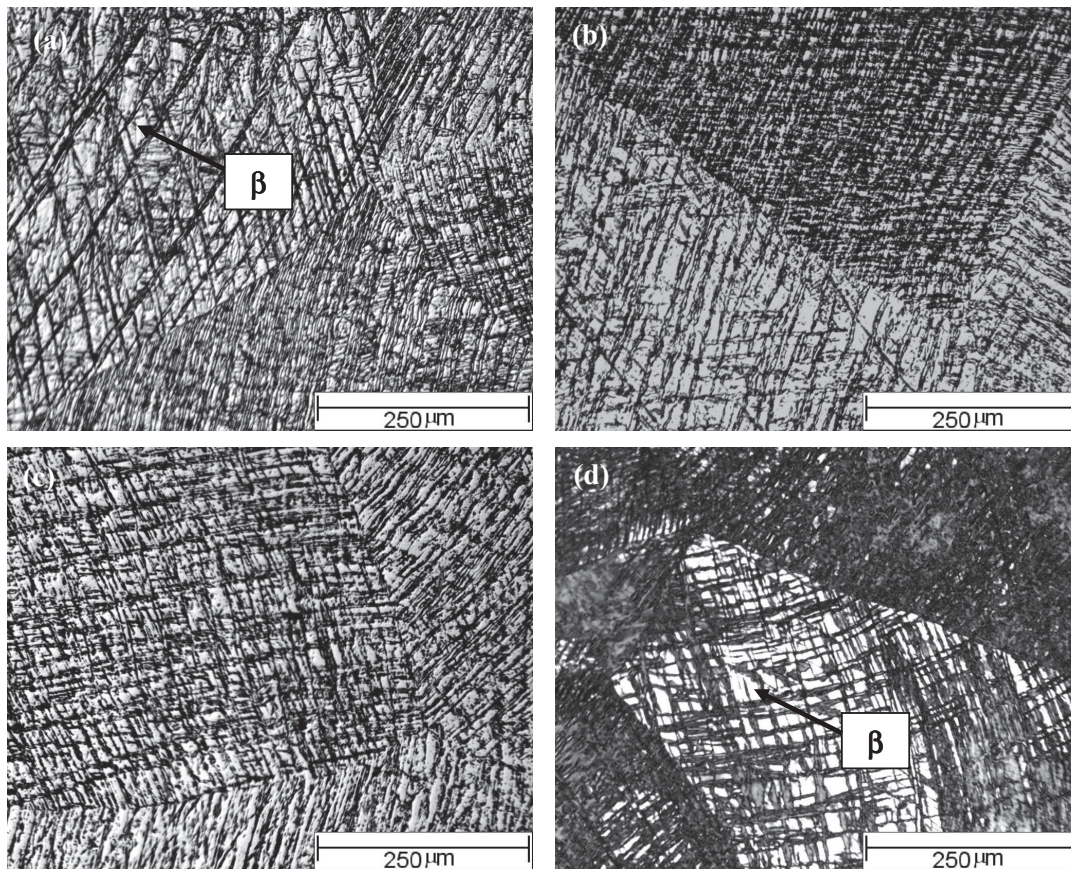


Figura 4.87 Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 30 min, (b) 2 hora, (c) 24 horas e (d) 96 horas.

A deformação a frio induz a formação de martensita ortorrômbica, que com o posterior envelhecimento a 350 °C persiste por até 24 horas. A precipitação da fase α para a amostra Ti-35Nb-4Sn deformada é observada logo após 10 min de envelhecimento a 350 °C, visualizada pelos picos de difração da fase $\alpha_{(100)}$ em $2\theta = 35,04^\circ$ (figura 4.88c). Para os tempos subsequentes entre 15 min a 24 horas, a microestrutura permanece na condição de coexistência das fases α' , α e β . A constatação de precipitados da fase ω_{iso} é evidenciada somente após períodos de tempo mais longos de envelhecimentos em 48 e 96 horas (figuras 4.89e-f).

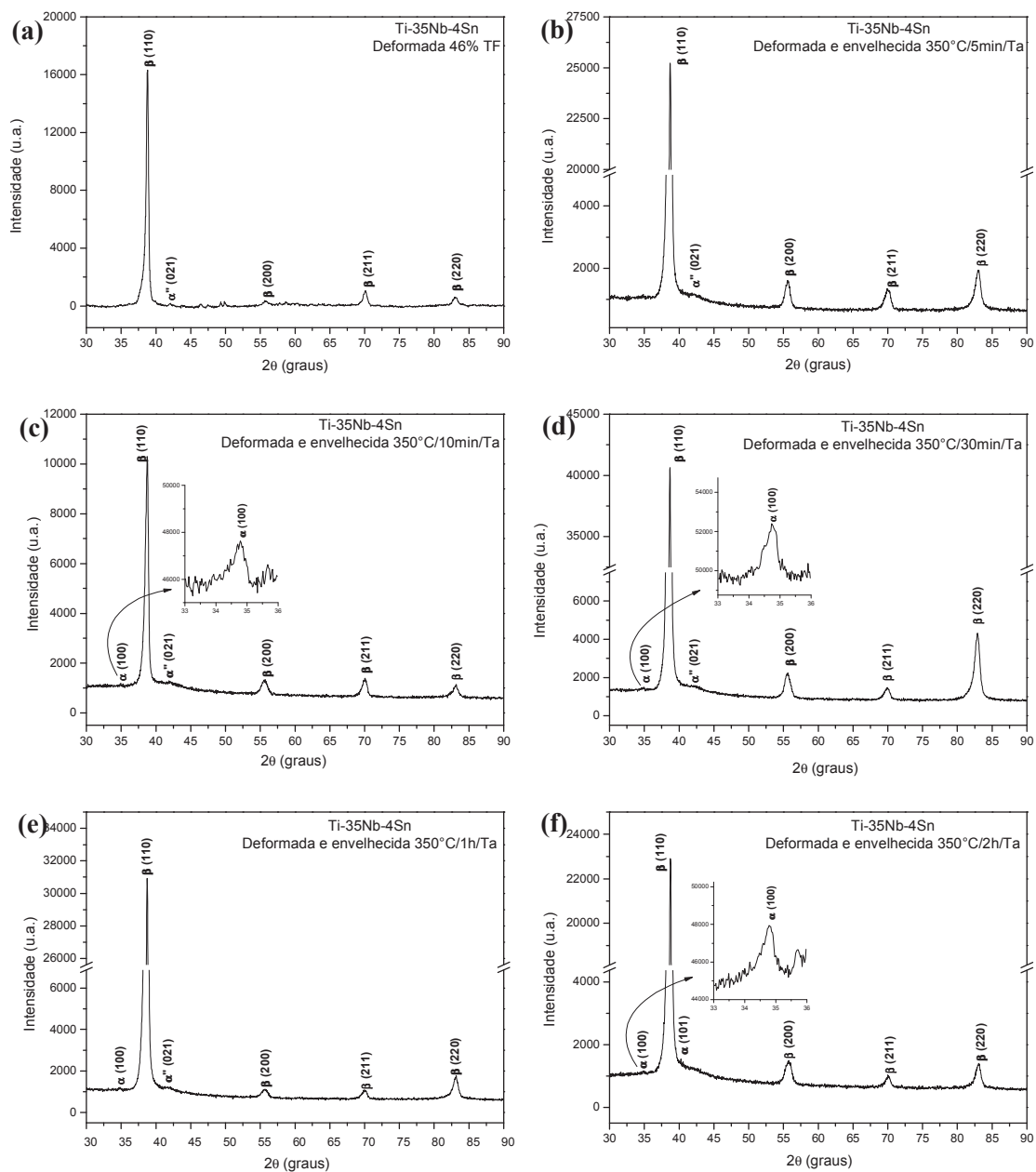


Figura 4.88 Difrátogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

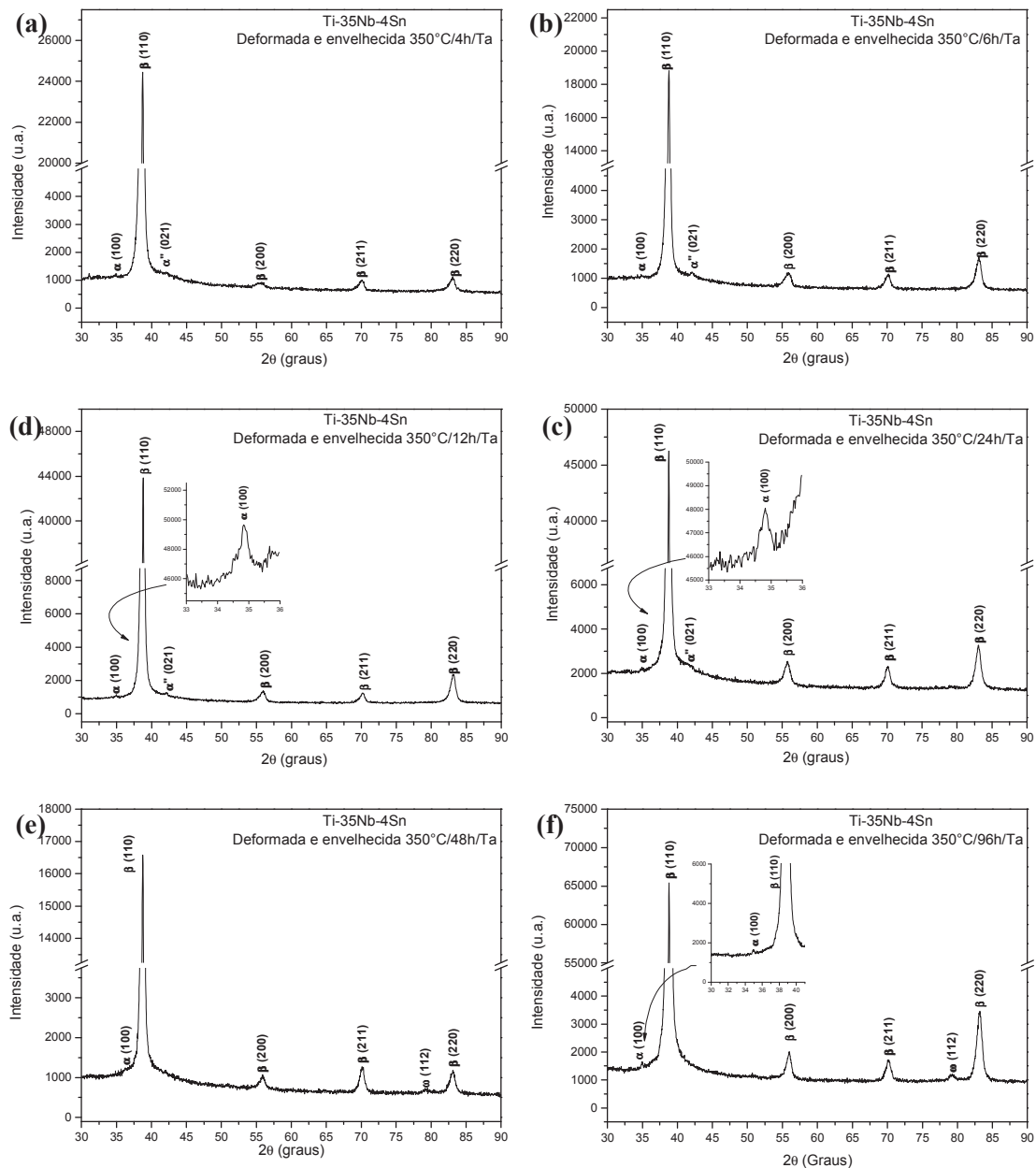


Figura 4.89 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

As figuras 4.90 (a-d) mostram a microestrutura das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas e envelhecidas por períodos de 1 hora, 6 horas, 48 horas e 96 horas. É nítida a

evolução microestrutural em função do aumento do tempo de envelhecimento, embora não seja possível verificar as lamelas ou partículas da fase α precipitadas junto ao grão deformado e aos defeitos, provavelmente devido ao pequeno tamanho dos precipitados.

Assim como para as demais composições de ligas deformadas plasticamente e envelhecidas já analisadas, o envelhecimento a 350 °C não causou a recrystalização das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%), embora exista a possibilidade de ter ocorrido a recuperação constituindo processo competitivo com a dissolução e precipitação de fases estáveis e metaestáveis.

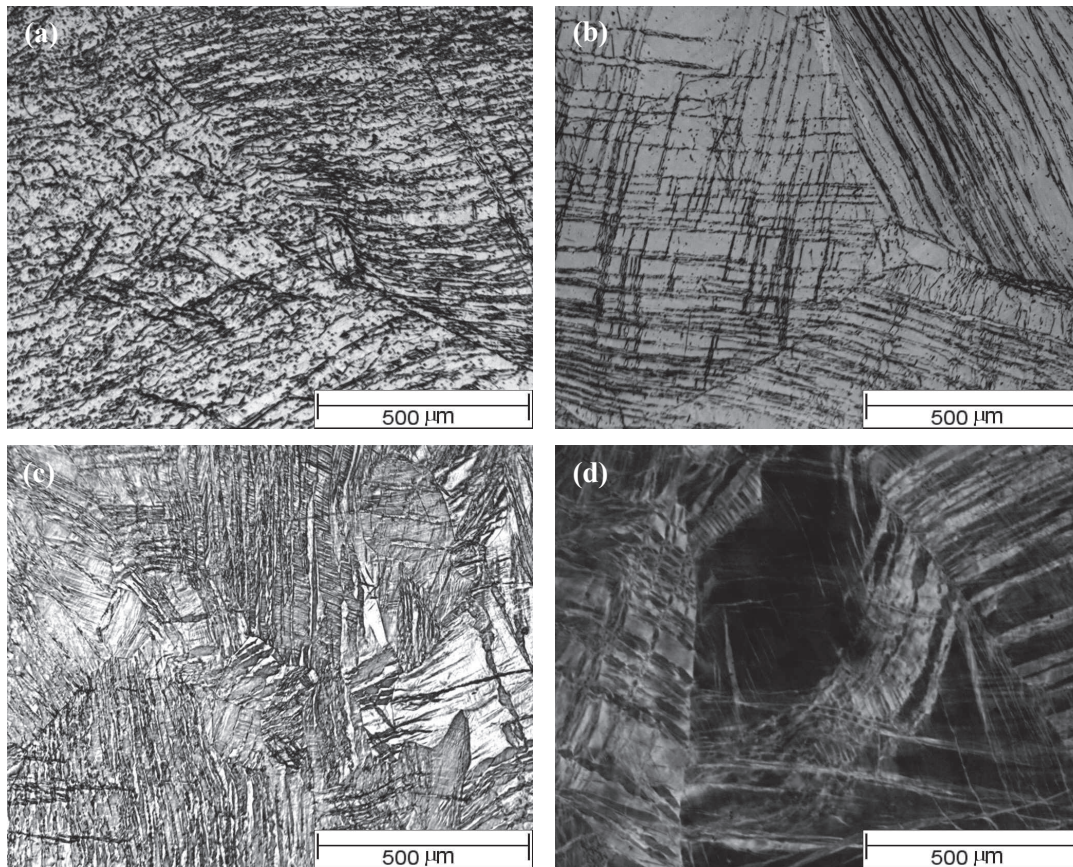


Figura 4.90 Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e envelhecidas (rota I) pelos períodos de tempo de: (a) 1 hora, (b) 6 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

4.4.3.2 Ligas Ti-35Nb-xSn recozidas (rota II)

As ligas Ti-35Nb recristalizadas foram submetidas às mesmas condições de envelhecimento das ligas deformadas e os resultados estão apresentados nos difratogramas e micrografias das figuras 4.91 (a-f), 4.92 (a-f) e 4.93 (a-d).

À temperatura ambiente, a liga Ti-35Nb apresenta as fases α'' e β (figura 4.91a). Após 5 min no patamar de 350 °C, verifica-se a decomposição parcial da martensita e a simultânea precipitação da fase α de estrutura cristalina hexagonal, como pode ser observado nos difratogramas de raios-X da figura 4.91b e micrografia da figura 4.93a. Aparentemente, por difração de raios-X, a completa decomposição de α'' só é constatada após 12 horas de envelhecimento, embora a micrografias não indiquem a presença de tal fase em tempos superiores a 5 min.

Entretanto, curiosamente a fase martensita α'' reaparece na amostra envelhecida por 48 horas. Possivelmente, a formação da fase martensítica está relacionada a tensões internas que resultam no mesmo mecanismo observado na formação de martensita induzida por deformação plástica.

A nucleação e crescimento da fase metaestável ω_{iso} é verificada a partir de 10 min de envelhecimento, conforme mostra o difratogramas de raios-X da figura 4.91c.

As micrografias das ligas Ti-35Nb envelhecidas a 350 °C por tempos de tratamento térmico de 5 min. (figura 4.93a), 1 hora (figura 4.93b) e 96 horas (figura 4.93d) exibem precipitados da fase α com morfologia lamelar no interior dos grãos da fase β .

Nas amostras submetidas ao envelhecimento por 48 horas, a fase estável α apresenta-se finamente distribuída com morfologia não lamelar de partículas no interior de grãos da fase β (figura 4.93c). Neste caso a precipitação da fase α é bastante intensa, resultando em aparentemente menor tamanho de grão, dado o processo competitivo existente entre a precipitação de fases e crescimento de grãos (ZHOU et al., 2010).

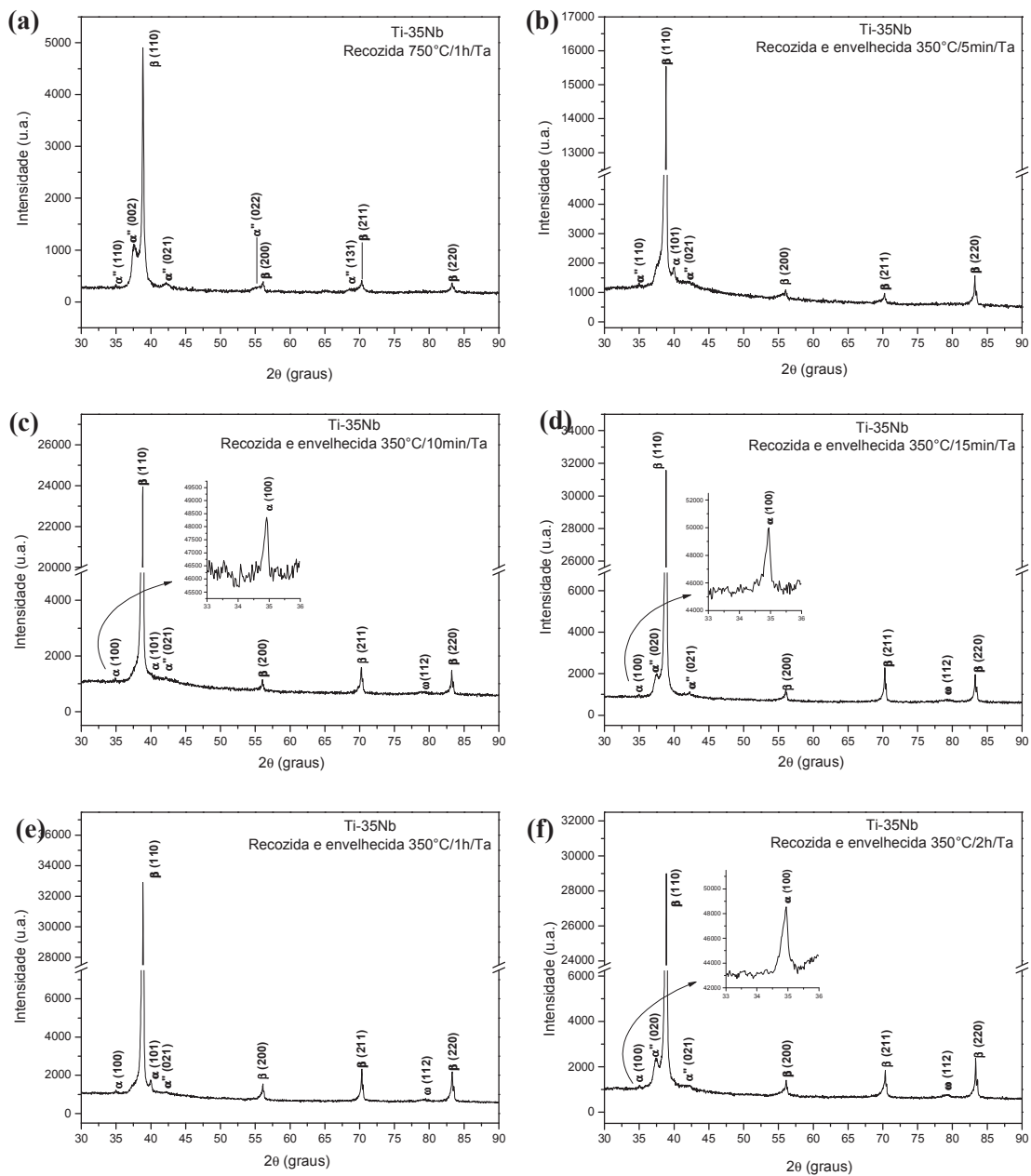


Figura 4.91 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

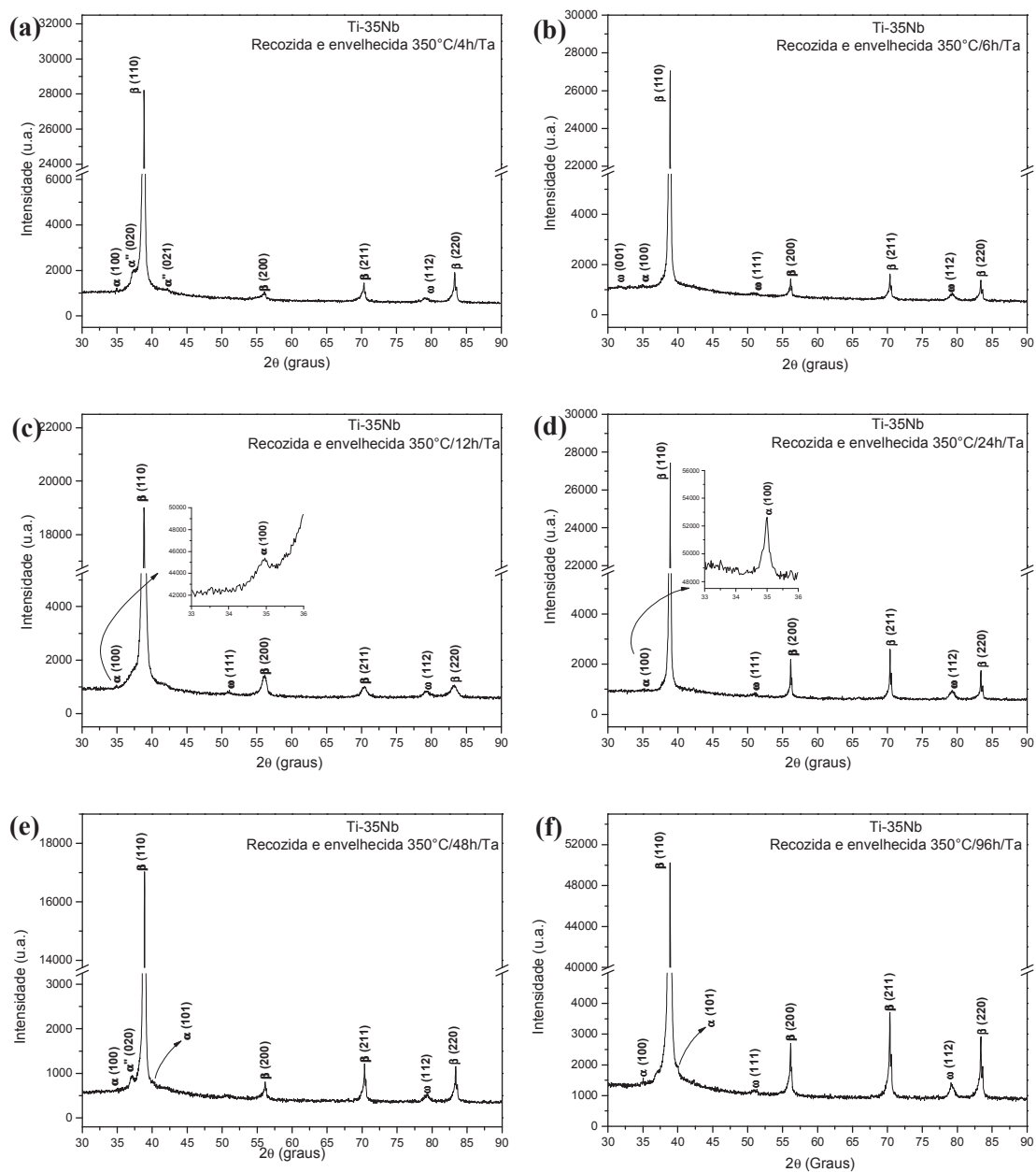


Figura 4.92 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

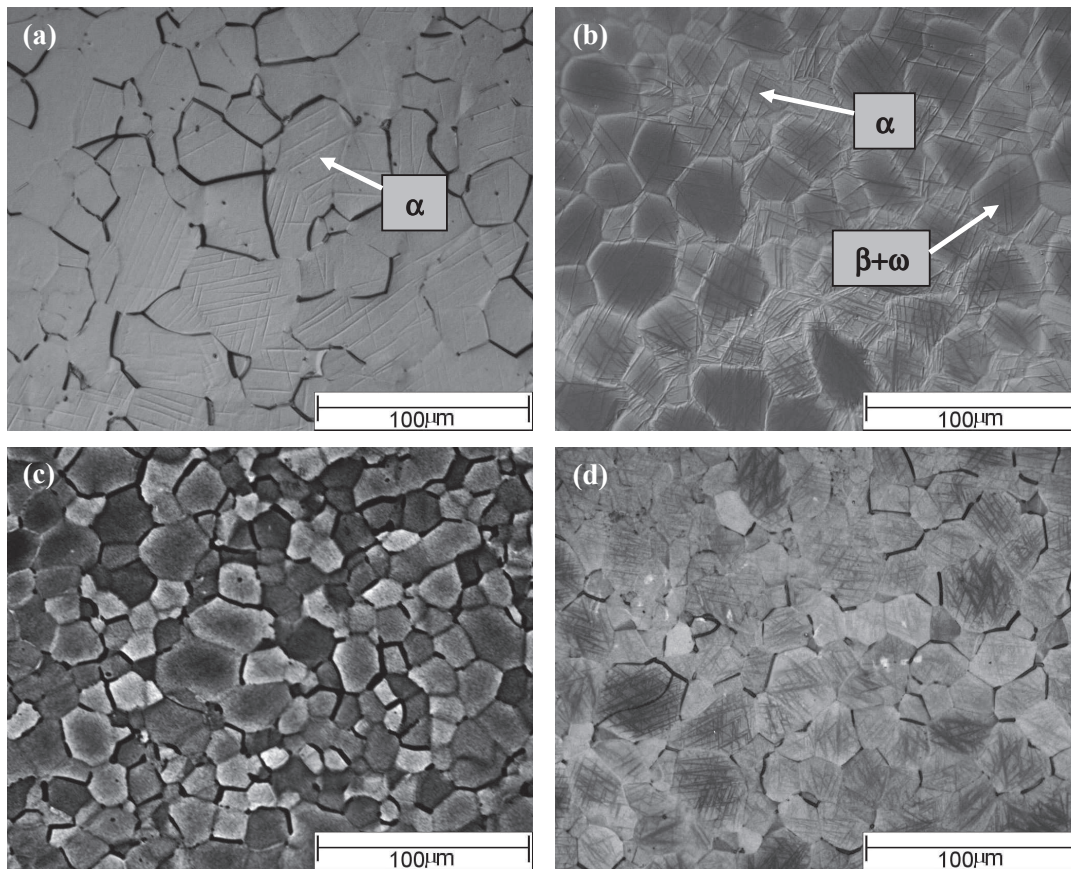


Figura 4.93 Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 1 hora, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

As amostras Ti-35Nb-2Sn recozida a 750 °C e resfriada rapidamente apresentam na condição inicial as fases α'' e β (figura 4.94a). A partir de 5 min a 350 °C é possível notar os primeiros indícios da precipitação da fase α , apresentando a coexistência de fases α'' , β e α (figura 4.94b). A reduzida fração volumétrica de α'' e a natureza embrionária de α não permite visualizar tais fases na micrografia da figura 4.96a, neste caso, a técnica de microscopia empregada revelou exclusivamente grãos de fase β .

Entretanto, o aumento do tempo de envelhecimento para 30 min sugere que houve um aumento da fração volumétrica da fase ortorrômbica, como pode ser observado no difratograma de raios-X da figura 4.94d e micrografia óptica da figura 4.96b

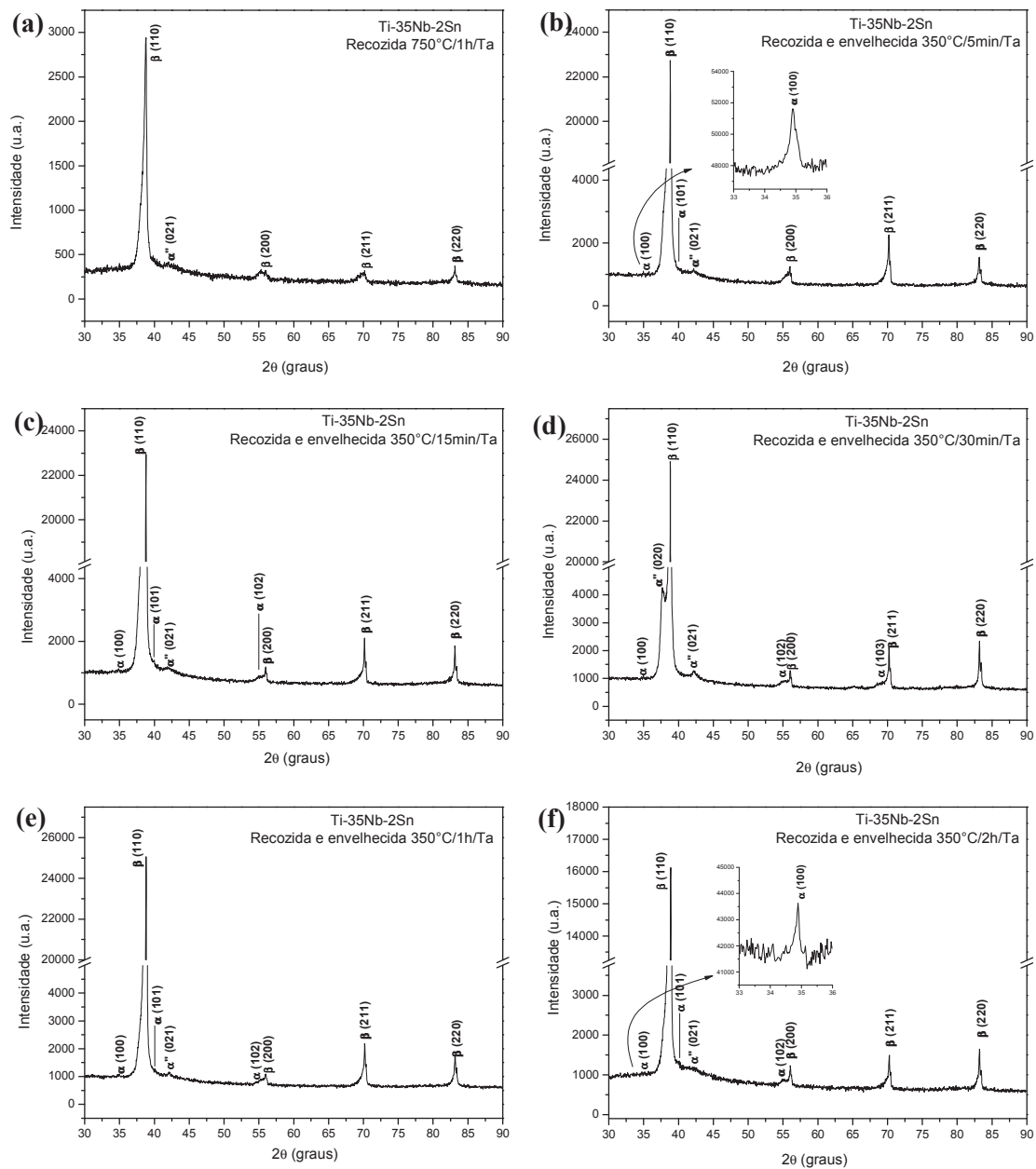


Figura 4.94 Difratoigramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

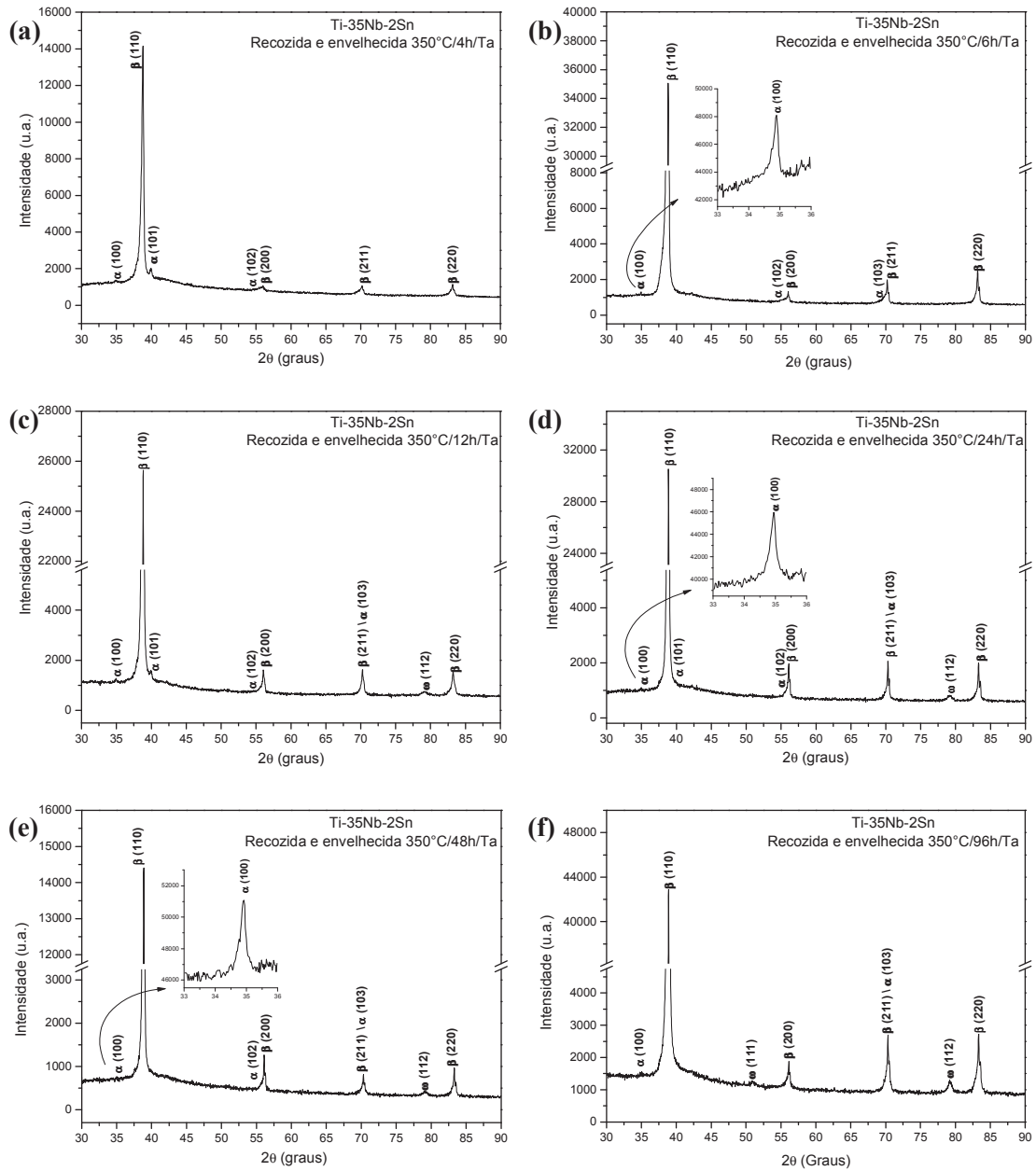


Figura 4.95 Difractogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

A completa decomposição da martensita é constatada somente após 4 horas de envelhecimento. A análise da micrografia nesta condição de envelhecimento não evidenciou qualquer sinal das típicas agulhas da fase α'' , exibindo microestrutura bifásica de α e β (figura 4.96c).

A precipitação da fase ω_{iso} é verificada para a condição de envelhecimento a 350 °C por 12 horas (figura 4.95c). Neste tempo de envelhecimento e até 96 horas de tratamento térmico, as fases α , β e ω_{iso} coexistem (figuras 4.95c-f). A precipitação homogênea das partículas não lamelares da fase α dispersas em matriz da fase β e junto aos contornos de grãos pode ser visualizada na micrografia da figura 4.96d .

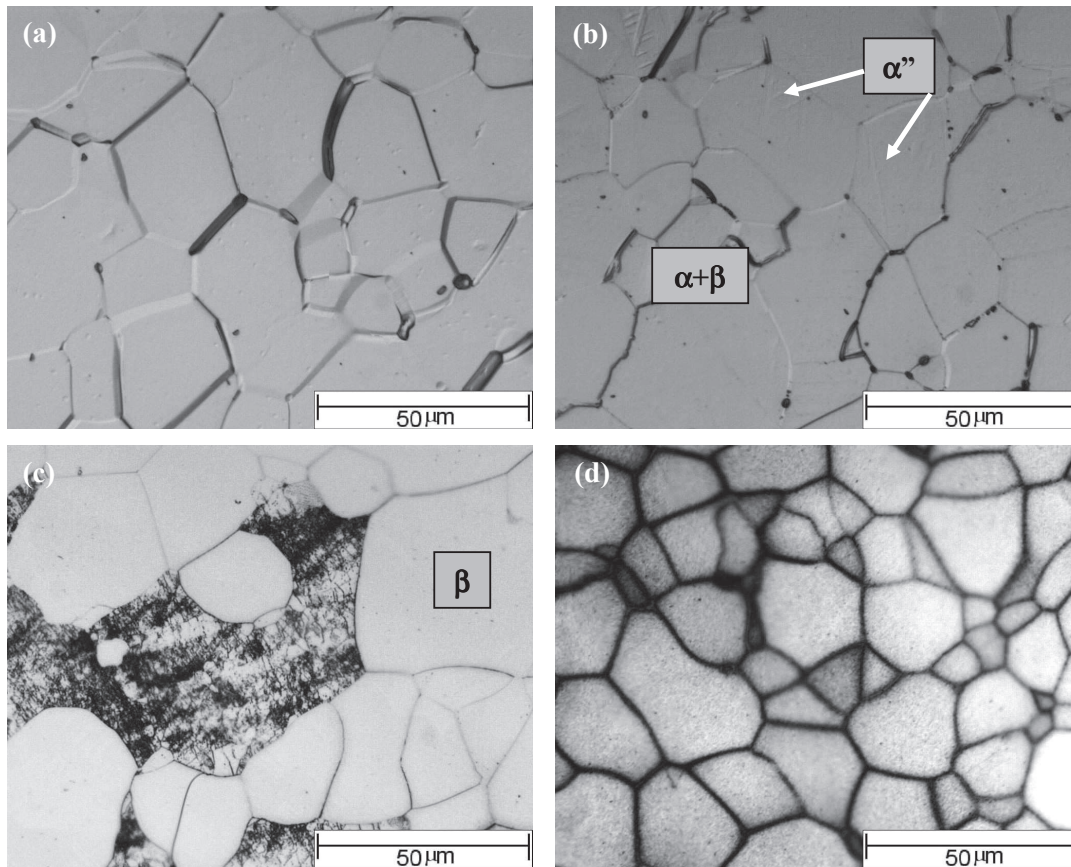


Figura 4.96 Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 4 horas e (d) 12 horas.

Os difratogramas de raios-X das ligas Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C e submetidas às mesmas condições de envelhecimento estão apresentados nas figuras 4.97 e 4.98 (a-f).

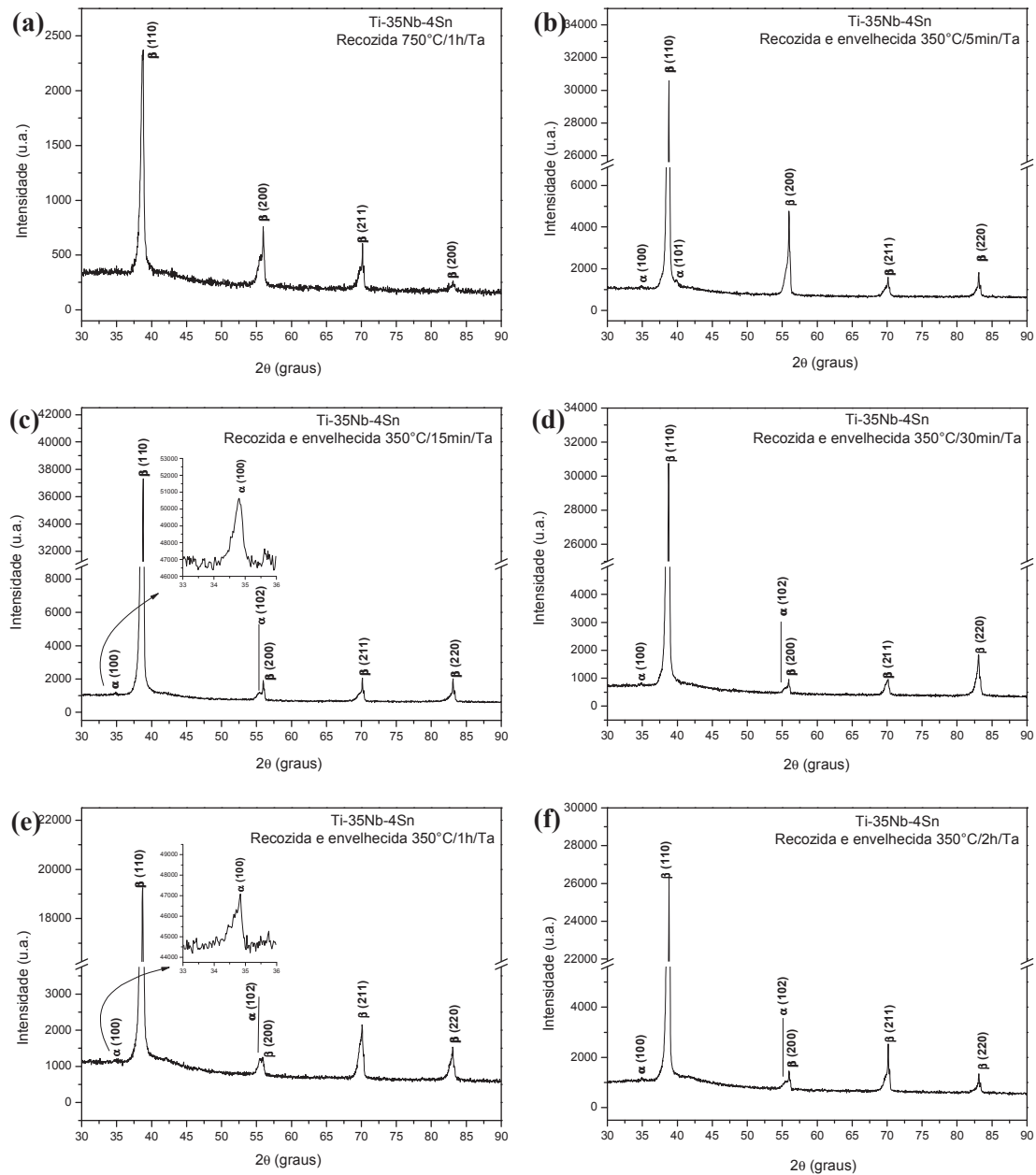


Figura 4.97 Difratogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 1 hora e (f) 2 horas.

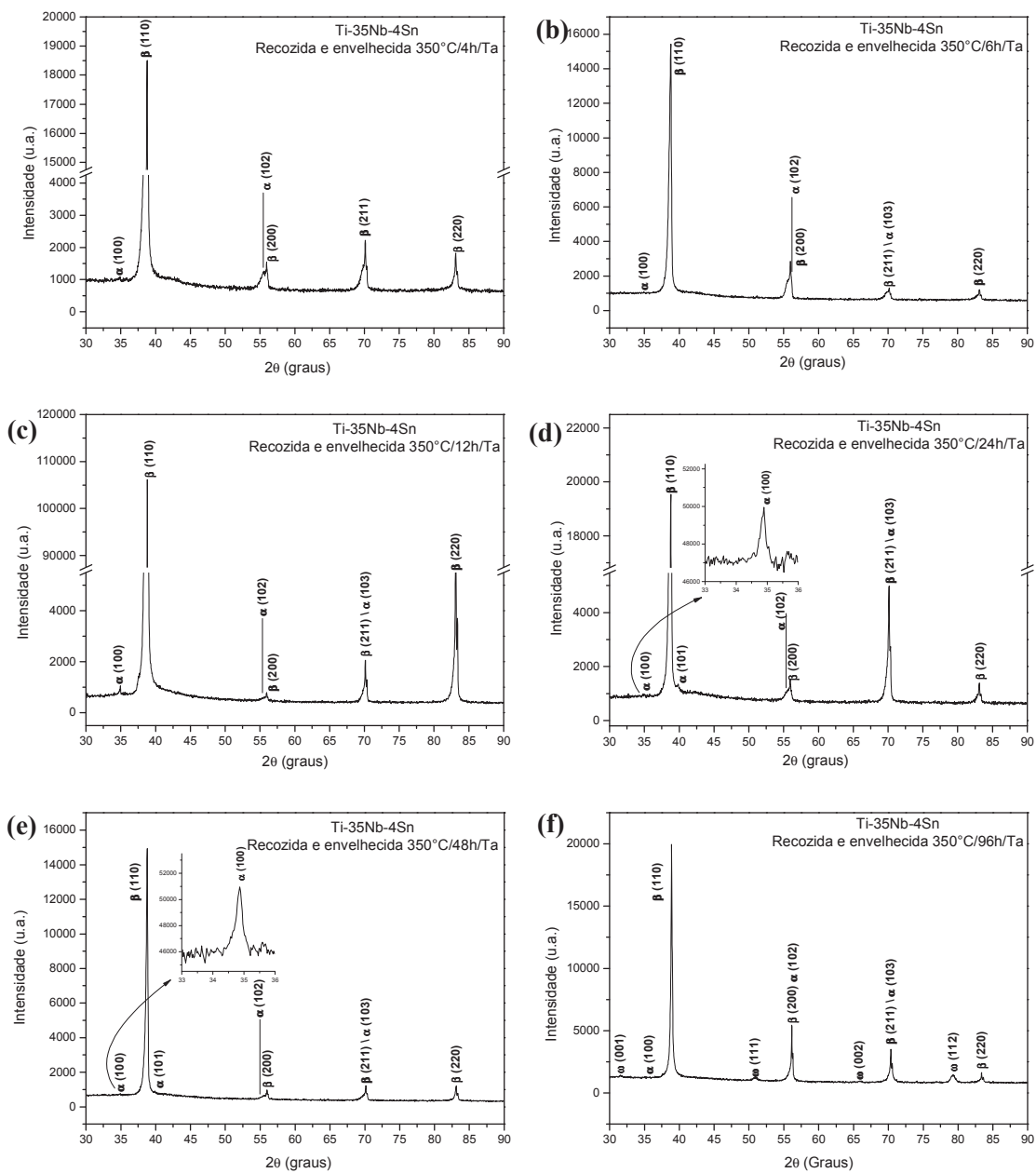


Figura 4.98 Difratomogramas de raios-X das amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas a 750 °C e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 4 horas, (b) 6 horas, (c) 12 horas, (d) 24 horas, (e) 48 horas e (f) 96 horas.

No estado inicial, a microestrutura é formada essencialmente por grãos da fase β , retido em seu estado metaestável pelo resfriamento rápido a partir da temperatura de recozimento (750 °C/1 hora). A partir de 5 min de envelhecimento observam-se difrações associadas aos planos (100) e (101) da fase hexagonal α , mostrada em destaque no difratograma de raios-X da figura 4.97c. A lenta cinética de crescimento aliada a reduzida fração volumétrica e tamanho dos precipitados da fase α , provavelmente da ordem de nanômetros, não permitiu observá-los nas micrografias ópticas apresentadas nas figuras 4.99a e 4.99b obtidas após os tempos de envelhecimentos de 1 hora e 6 horas.

Para os tempos de envelhecimento subsequentes, 12 horas, 24 horas e 48 horas, as fases α e β coexistem. Baseando-se nas análises dos difratogramas de raios-X e das micrografias ópticas das figuras 4.97-4.99 conclui-se que é provável que os precipitados da fase α tenham crescido de forma bastante discreta. A nucleação e crescimento da fase ω_{iso} é verificada após 96 horas de envelhecimento, obtendo-se as fases α , β e ω_{iso} (figura 4.98f).

As micrografias observadas nas figuras 4.99c e 4.99d indicam claramente os precipitados da fase α dispersos em matriz de β e o sucessivo aumento da fração volumétrica e distribuição da fase α estável com o aumento do tempo de envelhecimento.

Um interessante aspecto refere-se ao aumento da fração volumétrica da fase α justamente após o período de tempo de envelhecimento em que se constata a nucleação e crescimento da fase ω_{iso} . Nesse caso, a fase ω_{iso} pode estar atuando como agente nucleador da fase α , rejeitando soluto. Tal observação é acompanhada da formação da zona livre de precipitação da fase α nas regiões adjacentes aos contornos de grão causada pelo empobrecimento de elementos estabilizadores da fase α nessas regiões. Segundo Cui e Guo (2009), o envelhecimento da liga Ti-28Nb-13Zr-0,5Fe a 450 °C também apresentou similar tendência, intensificação dos precipitados não lamelares de α e a formação de zona livre de precipitação (PFZ) ao redor dos grãos de β com aumento do tempo de envelhecimento.

Uma possível explicação para esse acontecimento consiste na formação de vacâncias no resfriamento rápido, as quais são dirigidas para a região dos contornos de grão no envelhecimento. A diminuição dessas vacâncias próxima aos contornos de grãos torna lenta a difusão dos elementos de liga e acabam inibindo a precipitação de α (CUI e GUO, 2009).

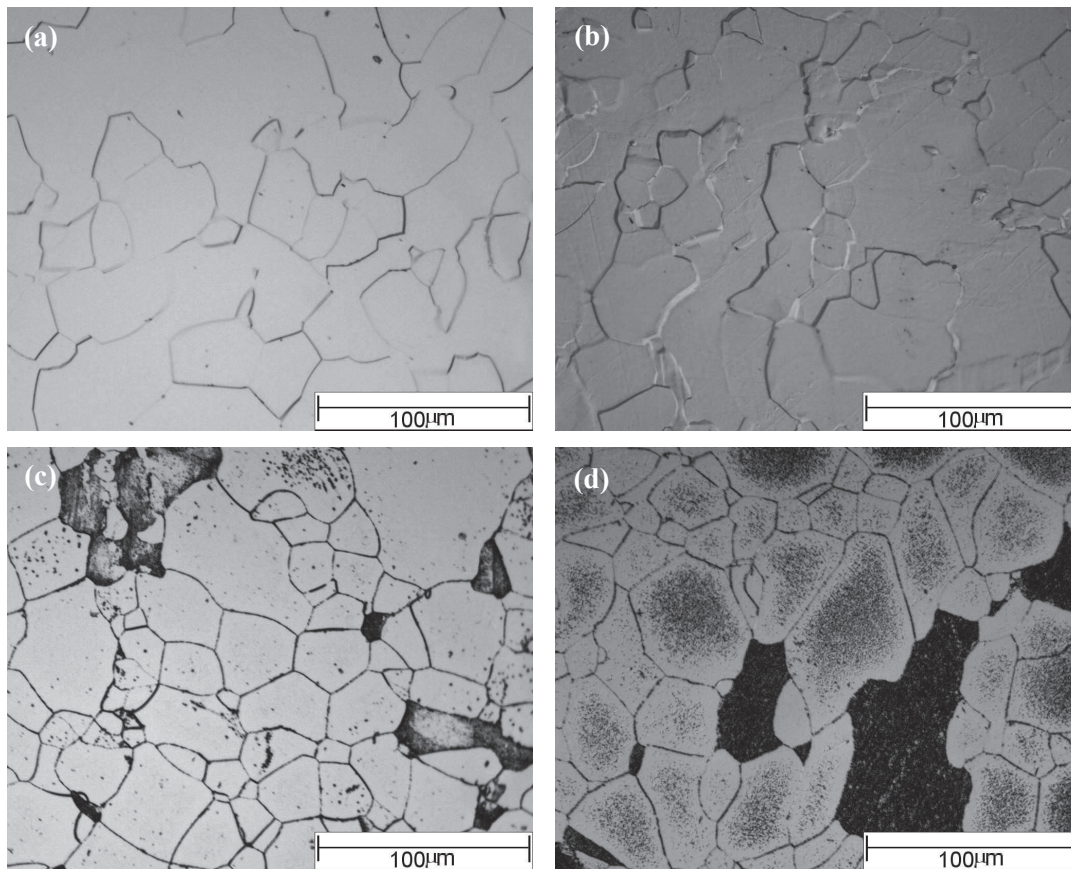


Figura 4.99 Micrografia de (MO) das amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas e envelhecidas (rota II) pelos períodos de tempo de: (a) 1 hora, (b) 6 horas, (c) 48 horas e (d) 96 horas.

4.4.3.3 Correlação entre microestrutura e módulo de elasticidade e dureza Vickers

O efeito do envelhecimento na dureza Vickers e no módulo de elasticidade para as amostras Ti-35Nb-xSn ($x = 0, 2$ e 4%) envelhecidas, partindo-se da condição deformada plasticamente, pode ser visualizado nas figuras 4.100 (a-c).

As partículas da segunda fase e a correlação entre a fração volumétrica (IKEDA et al., 1998) e morfologia dos precipitados (GUO et al., 2010) influenciam diretamente a dureza da liga. Para a liga Ti-35Nb na condição deformada plasticamente (figura 4.100a), a fase

ω_{iso} após os períodos de tempo de 5 min a 2 horas de envelhecimento é responsável pelo aumento gradativo da dureza. A partir de 4 horas, a discreta diminuição desses valores é atribuída ao início do processo competitivo de precipitação da fase α e dissolução da fase ω_{iso} .

As amostras Ti-35Nb deformadas plasticamente e envelhecidas apresentam módulo de elasticidade com comportamento intrigante. Após 5 min verifica-se a pronunciada redução no módulo de elasticidade, possivelmente associado à transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$. A reduzida fração volumétrica e tamanho dos precipitados da fase ω_{iso} são insuficientes para causar efeito nas constantes elásticas e contribuem para o baixo módulo de elasticidade obtido nos tempos de 5 min a 15 min. Após o período de 30 min é observado considerável aumento no módulo de elasticidade, embora não tenha ocorrido evolução das fases. O valor do módulo volta a diminuir entre os intervalos de tempo de envelhecimento entre 1 hora a 4 horas, atingindo o máximo valor após 4 horas, de aproximadamente 116 GPa. Para tempos de envelhecimento seguintes, o módulo de elasticidade acompanha a tendência observada na dureza, o que se deve ao desaparecimento da fase ω_{iso} e ao aumento da fração volumétrica e crescimento da fase α .

A variação do módulo de elasticidade e da dureza nas amostras Ti-35Nb-2Sn deformadas plasticamente e envelhecidas estão apresentados na figura 4.100b. A decomposição das fases metaestáveis verificadas a partir de 5 min a 350 °C provoca a diminuição da dureza Vickers e do módulo de elasticidade. Após os períodos de tempo seguintes, poucas variações são observadas nas constantes elásticas e um leve aumento na dureza pode ser constatado por até 1 hora de envelhecimento. Entre 2 horas e 96 horas observa-se gradual aumento no módulo de elasticidade e dureza, possivelmente em decorrência da precipitação da fase ω_{iso} e nucleação e crescimento da fase α .

Para a liga com composição Ti-35Nb-4Sn (figura 4.100c), a precipitação da fase α a partir de 10 min de envelhecimento é responsável pelo ligeiro aumento nos valores de dureza Vickers. Entretanto, o refinamento microestrutural de tal fase não é suficiente para afetar o módulo de elasticidade nos estágios iniciais de precipitação.

A diminuição dos valores de módulo de elasticidade das amostras envelhecidas entre 5 min a 1 hora possivelmente está associada ao aumento da estabilidade da fase β . A

ocorrência da precipitação da fase α permite que a fase β seja estabilizada (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2005). A fase β é conhecida por apresentar reduzido módulo de elasticidade.

Após os períodos de tempo de envelhecimento compreendidos entre 1 a 96 horas, o aumento da fração volumétrica e crescimento da fase α propicia o controlado aumento dos valores de módulo de elasticidade e dureza e a partir de 24 horas, o rápido aumento verificado na dureza e módulo de elasticidade resulta na presença conjunta das fases α e ω_{iso} . Com 96 horas de envelhecimento a 350 °C é constatada a redução do módulo de elasticidade, relacionada ao crescimento dos precipitados constituindo a etapa de super envelhecimento ou o início da dissolução da fase ω_{iso} .

As tabelas 4.17 e 4.18 sintetizam os resultados de dureza e módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-xSn ($x = 0, 2$ e 4%) deformadas plasticamente e submetidas a envelhecimentos por 5 min a 96 horas.

Nas amostras recozidas da liga Ti-35Nb (figura 4.101a) tratadas por 5 min e 10 min, períodos de tempo necessários para o início da precipitação das fases α e ω_{iso} , respectivamente, é constatado o aumento dos valores de dureza e do módulo de elasticidade. A estabilidade dos valores de módulo de elasticidade por até 15 min de envelhecimento e de dureza por até 30 min sugere a existência de período de incubação antes de desenvolvimento dos núcleos das fases formadas ou então a possível competição entre o aumento da fração volumétrica e crescimento dos precipitados. Após os tempos de envelhecimento subsequentes verifica-se o aumento gradativo da dureza indicando o aumento da fração volumétrica das fases formadas. Entretanto, o crescimento das fases α e ω_{iso} proporciona efeito bastante sutil no módulo de elasticidade. Um ligeiro aumento é constatado após 30 min a 350 °C e até o tempo máximo de 96 horas de envelhecimento poucas variações nos valores das constantes elásticas são observadas.

A liga Ti-35Nb-2Sn recozida a 750 °C apresenta a partir de 5 min a 350 °C indícios da precipitação da fase α responsável por causar o aumento de dureza (figura 4.101b). Neste tempo de envelhecimento, os precipitados ainda se encontram nos estágios iniciais de formação insuficientes para afetar o módulo de elasticidade, o qual diminui em razão da decomposição da fase α' e aumento da estabilidade da fase β . Após os períodos de tempo

subsequentes, os valores de módulo de elasticidade para as amostras envelhecidas por até 12 horas apresentam pouca variação, mas aumentam rapidamente para os tratamentos de envelhecimento conduzidos por 24 a 96 horas, em função do surgimento da fase ω_{iso} .

Por outro lado, a dureza das amostras Ti-35Nb-2Sn recozidas aumentou gradativamente por até 12 horas de envelhecimento em consequência da fração volumétrica dos precipitados da fase α . Após 30 min a 350 °C, é observada a queda no valor de dureza reflexo do aumento da fração volumétrica da fase α' de baixa dureza. Um pronunciado aumento é constatado após a nucleação e crescimento da fase ω_{iso} após os tempos compreendidos entre 24 a 96 horas.

Para as amostras Ti-35Nb-4Sn recozidas (figura 4.101c), a resposta ao endurecimento é verificada logo após 5 min de envelhecimento e por até 24 horas permanece estável. Tal comportamento está associado à precipitação controlada da fase α . A formação da fase ω_{iso} após 48 horas de envelhecimento, acompanhada do crescimento e aumento da fração volumétrica da fase α após 96 horas a 350 °C afeta diretamente os valores de dureza. Entretanto, no tocante ao módulo de elasticidade, a precipitação de fases não produz alterações significativas por até 96 horas de envelhecimento.

As tabelas 4.19 a 4.20 sintetizam os resultados de dureza e do módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-xSn ($x = 0, 2$ e 4%) recozidas sob envelhecimentos entre 5 min a 96 horas.

De acordo com as fases precipitadas, ocorre o aumento gradativo da dureza e do módulo de elasticidade até o patamar de 400 HV e 110 GPa para as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2Sn independente da rota adotada. Para a liga contendo 4% Sn deformada plasticamente e envelhecida, após 48 horas obtém aproximadamente 370 HV e 80 GPa de dureza e módulo de elasticidade, respectivamente.

No entanto, para a liga com composição Ti-35Nb-4Sn na condição recozida a 750 °C e envelhecida, verifica-se que não há variação considerável nas constantes elásticas e na dureza Vickers atingindo 240 HV e 50 GPa, respectivamente, o que indica baixa resposta ao endurecimento por precipitação da liga Ti-35Nb-4Sn sob essa condição.

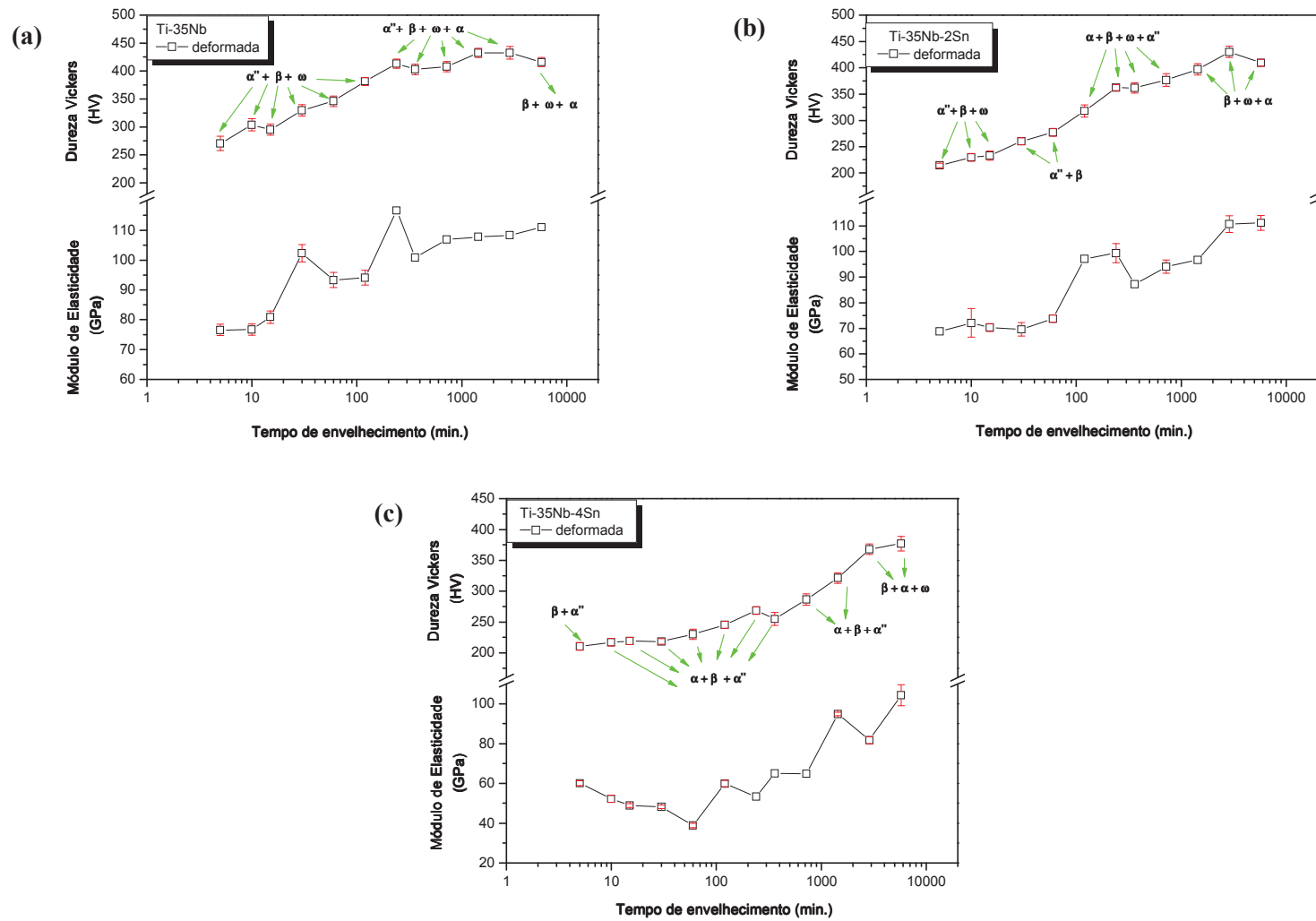


Figura 4.100 Perfis de dureza Vickers e módulo de elasticidade das amostras deformadas plasticamente (rota I) em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn.

Tabela 4.17 Dureza Vickers das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	DUREZA VICKERS (HV)												
	46% TF	Envelhecimento 350°C											
		5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-35Nb	225 ± 9	270 ±12	304± 11	295± 10	330± 10	346± 9	381± 8	413± 8	403± 9	408± 9	433± 8	433± 11	416±8
Ti-35Nb-2Sn	217 ± 7	214 ± 4	230 ± 8	233± 8	260± 6	277± 7	318± 12	362± 6	362± 10	376± 12	397± 11	430± 11	410±6
Ti-35Nb-4Sn	218 ± 9	210 ± 6	217 ± 6	219± 5	218± 5	230± 8	245± 5	269± 6	255± 10	287± 9	321± 8	368± 9	377±12

Tabela 4.18 Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) deformadas plasticamente e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempo entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	Propriedades	Deformada 46% TF	Envelhecimento 350°C											
			5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 hora	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-35Nb	Densidade (g/cm ³)	5,498	5,339	5,392	5,385	5,212	5,418	5,376	5,476	5,353	5,374	5,379	5,388	5,396
	Coeficiente de Poisson	0,36	0,38	0,38	0,39	0,35	0,36	0,36	0,36	0,35	0,36	0,35	0,35	0,34
	E (GPa)	86±2	76±2	77±2	81±2	102±3	93±2	94±2	116±1	101±1	107±1	108±1	108±1	111±0
Ti-35Nb-2Sn	Densidade (g/cm ³)	5,397	5,436	5,457	5,439	5,422	5,570	5,391	5,468	5,471	5,508	5,500	5,480	5,478
	Coeficiente de Poisson	0,38	0,39	0,38	0,39	0,38	0,39	0,38	0,39	0,37	0,37	0,35	0,37	0,35
	E (GPa)	89±2	69±1	72±6	70±1	69±3	74±1	97±1	99±4	87±1	94±3	97±1	110±3	111±3
Ti-35Nb-4Sn	Densidade (g/cm ³)	5,460	6,858	5,502	5,536	5,544	5,500	5,473	5,562	5,549	5,533	5,536	5,573	5,618
	Coeficiente de Poisson	0,41	0,44	0,42	0,43	0,43	0,44	0,41	0,43	0,41	0,41	0,35	0,39	0,34
	E (GPa)	65±3	60±1	52±2	49±1	48±1	39±1	60±1	53±1	65±1	65±1	95±1	82±2	104±5

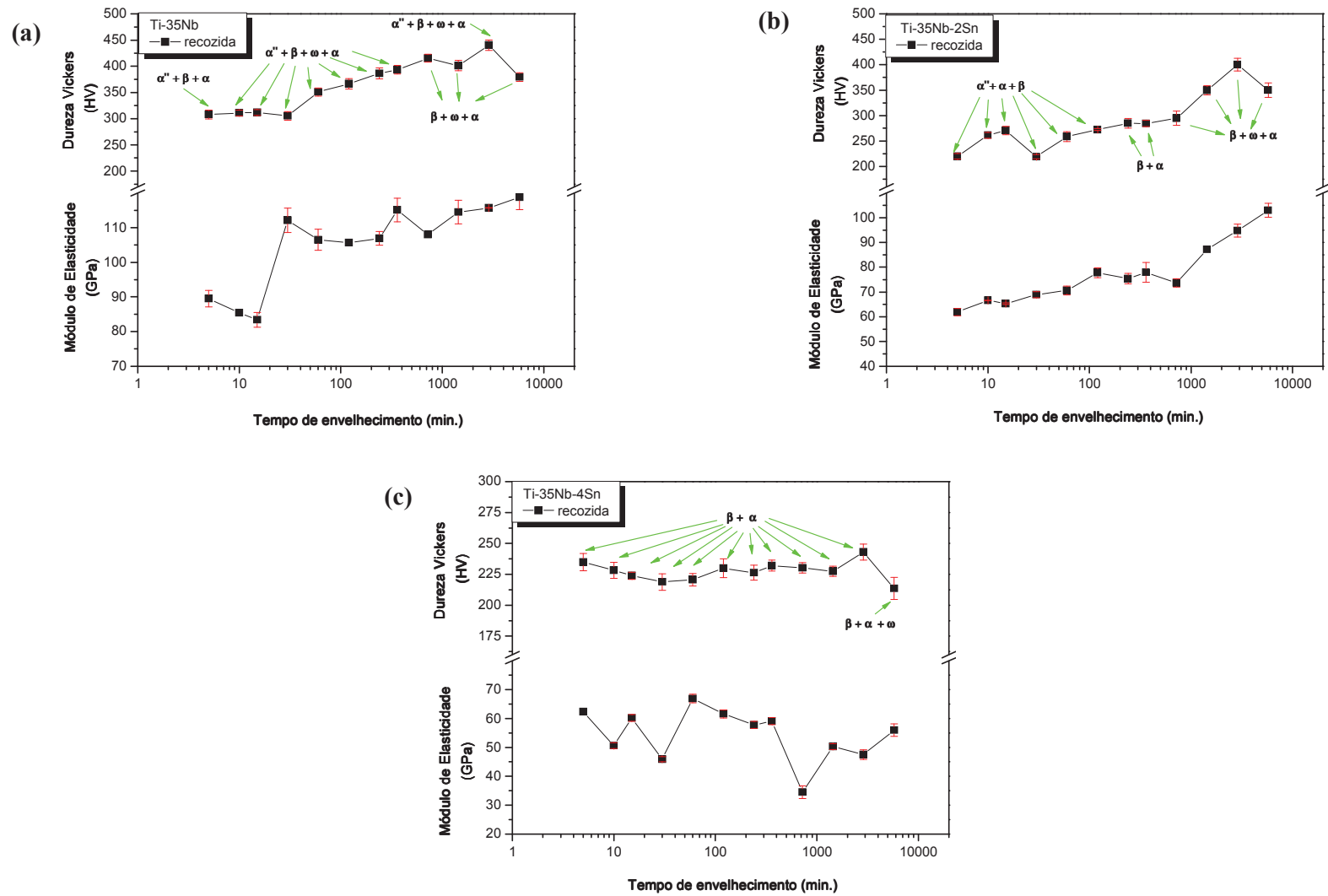


Figura 4.101 Perfis de dureza e do módulo de elasticidade das amostras recozidas a 750 °C em função do período de envelhecimento das ligas: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2Sn e (c) Ti-35Nb-4Sn

Tabela 4.19 Dureza Vickers das amostras Ti-35Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C entre 5 min e 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	DUREZA VICKERS (HV)												
	Recozida 750°C/1h	Envelhecimento 350 °C											
		5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-35Nb	189± 6	308± 8	311± 5	312± 6	305± 8	351± 8	367± 10	386± 10	393± 8	415± 7	401± 10	440± 10	379±8
Ti-35Nb-2Sn	174± 8	220± 6	261± 6	271± 8	219± 4	259± 10	273± 2	285± 9	284± 6	295± 14	350± 9	400± 12	350±14
Ti-35Nb-4Sn	176± 5	235± 7	228± 6	224± 3	219± 7	221± 5	230± 8	226± 6	232± 4	230± 4	227± 4	243± 6	213±9

Tabela 4.20 Densidade, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade das amostras recozidas a 750 °C por 1 hora e envelhecidas a 350 °C por períodos de tempos entre 5 min a 96 horas (5760 min).

Composição (% em massa)	Propriedades	Recozida 750 °C / 1h	Envelhecimento 350 °C											
			5 min	10 min	15 min	30 min	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	12 horas	24 horas	48 horas	96 horas
Ti-35Nb	Densidade (g/cm ³)	5,293	5,405	5,364	5,321	5,457	5,485	5,406	5,382	5,406	5,426	5,423	5,377	5,431
	Coeficiente de Poisson	0,39	0,37	0,38	0,40	0,37	0,37	0,36	0,35	0,35	0,34	0,33	0,34	0,36
	E (GPa)	79 ± 6	90±2	85±4	83±2	112±3	106±3	106±1	107±2	115±3	108±1	114±3	116±1	119±4
Ti-35Nb-2Sn	Densidade (g/cm ³)	5,434	5,455	5,388	5,468	5,423	5,547	5,500	5,521	5,475	5,474	5,515	5,473	5,468
	Coeficiente de Poisson	0,41	0,42	0,41	0,42	0,40	0,41	0,39	0,40	0,39	0,40	0,38	0,38	0,36
	E (GPa)	65 ± 2	62± 1	67±1	65±1	69±1	71±2	78±2	75±2	78±4	74±1	87±1	95±3	103±3
Ti-35Nb-4Sn	Densidade (g/cm ³)	4,487	5,519	5,598	6,472	5,532	5,574	5,447	5,544	5,509	5,607	5,474	5,556	5,621
	Coeficiente de Poisson	0,41	0,41	0,43	0,43	0,43	0,41	0,42	0,42	0,43	0,45	0,43	0,43	0,42
	E (GPa)	55 ± 1	62± 3	51±1	60±1	46±1	67±1	62±1	58±1	59±1	44±2	50±1	47±2	56±2

A baixa temperatura empregada nos envelhecimentos das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn proporcionou a distribuição homogênea da fase α , com precipitados finos e uniformemente dispersos, similar à microestrutura obtida durante o envelhecimento conduzido em duplo estágio (LOPES, 2009). Em ambas as circunstâncias, a formação da fase ω constitui um importante modelo, constituindo núcleo para formação da fase α (ZHOU et al., 2010).

A tabela 4.21 exhibe as condições de envelhecimento a 350 °C para as ligas Ti-Nb-Sn deformadas plasticamente que proporcionam a combinação de baixo módulo de elasticidade e elevada dureza, ideal para aplicações biomédicas.

Tabela 4.21 Dureza Vickers e Módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento e fases formadas em ligas Ti-Nb-Sn deformadas plasticamente a frio até 46% de redução e envelhecidas a 350 °C.

Ligas (% em massa)	Tempo de envelhecimento	Fases	Dureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti-25Nb	5 min	α''	261	63
Ti-25Nb-2Sn	10 min	α , ω	269	68
Ti-30Nb	10 min	α'' , β	289	77
Ti-30Nb-2Sn	30 min	α'' , β	302	75
Ti-30Nb-4Sn	30 min	α'' , β	287	69
Ti-35Nb	10 min	α'' , β , ω	304	77
Ti-35Nb-2Sn	1 hora	α'' , β	277	74
Ti-35Nb-4Sn	1 hora	α'' , β , α	230	39

De maneira geral, verifica-se para as ligas deformadas plasticamente que a otimização da dureza e do módulo de elasticidade é alcançada empregando-se breve tempo de envelhecimento. Tal procedimento resulta em leve aumento de dureza sem, contudo aumentar o módulo de elasticidade, que segundo Matsumoto, Watanabe e Hanada (2005) podem ser atribuídos a partículas extremamente finas precipitadas nas discordâncias e imperceptíveis à técnica de difração de raios-X.

Tais partículas são insensíveis ao módulo de elasticidade, que pode sofrer leve redução devido à eliminação da textura de α'' (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2005) ou como afirmam Mantani e Tajima (2004), resultar dos estágios iniciais do processo de decomposição de fases a partir da estrutura martensítica α'' . Acredita-se que ao atingir a estabilidade, os precipitados das fases α e ω_{iso} possam efetivamente elevar o módulo de elasticidade, como constatado nos resultados de envelhecimentos apresentados.

A tabela 4.22 indica o tempo de envelhecimento necessário para obtenção da combinação de baixo módulo de elasticidade e elevada dureza em ligas Ti-Nb-Sn recozidas.

Tabela 4.22 Dureza Vickers e Módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento e fases formadas das ligas Ti-Nb-Sn recozidas a 750 °C por 1 hora com resfriamento em água e envelhecidas a 350 °C.

Ligas (% em massa)	Tempo de envelhecimento	Fases	Dureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti-25Nb	15 min	α'' , β , ω	277	83
Ti-25Nb-2Sn	1 hora	α'' , β , ω	248	79
Ti-30Nb	5 min	α'' , β , ω , α	337	100
Ti-30Nb-2Sn	5 min	α'' , β , ω	271	89
Ti-30Nb-4Sn	6 horas	α'' , β , ω	298	66
Ti-35Nb	15 min	α'' , β , ω , α	312	83
Ti-35Nb-2Sn	15 min	α'' , β , α	271	65
Ti-35Nb-4Sn	12 horas	α , β	230	44

Como pode ser verificado, curto tempo de envelhecimento é suficiente para precipitar fases de alta dureza sem causar efeito pronunciado no módulo de elasticidade devido ao pequeno tamanho das partículas. Exceto para as ligas com alto teor de β estabilizadores, as quais necessitam de superior tempo de envelhecimento para promover a precipitação de fases, como foi verificado no estudo das ligas Ti-30Nb-4Sn e Ti-35Nb-4Sn. Entretanto, em

diversas ligas verifica-se que o envelhecimento resulta na formação da fase ω_{iso} , que conforme aponta a literatura possui efeito deletério na ductilidade do material.

4.5 Avaliação das propriedades de tração das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Sn

Com a finalidade de obter as propriedades monotônicas de tração dos materiais estudados e tendo em vista a inviabilidade em obter corpos de prova necessários para a realização de todos os tratamentos térmicos explorados, foram selecionadas duas condições de processamento com diferentes mecanismos de endurecimento. Assim, foram ensaiadas amostras deformadas a frio até 46 % de redução em área cujo aumento de resistência é atribuído ao crescente número de discordâncias e amostras recozidas à temperatura de 750 °C por 1 hora, condição esta que reduz o tamanho de grão para aproximadamente 40 μm propiciando melhor resistência e ductilidade.

Tais condições de processamento apresentaram menor módulo de elasticidade comparadas às ligas com posterior envelhecimento e não apresentam o inconveniente da precipitação da fase ω responsável por causar a fragilização. O aumento de resistência obtido por meio da precipitação das fases α e ω aumenta consequentemente o módulo de elasticidade.

Foram preparados lingotes de 100 g em forno a arco e submetidos aos tratamentos termomecânicos analisados na seção 4.2. A composição química dos lingotes destinados à usinagem de corpos de prova das amostras deformadas plasticamente e recristalizadas foi avaliada por espectrometria de fluorescência de raios-X e os resultados estão apresentados na tabela 4.23 e 4.24. As propriedades mecânicas limite de resistência à tração (σ_t), limite de escoamento a 0,2% (σ_e), alongamento até a fratura (ΔL) e módulo de elasticidade (E) foram obtidas e os valores apresentados nas tabelas 4.25 e 4.26 referente às amostras deformadas plasticamente e recozidas a 750 °C, respectivamente, correspondem à média de três corpos de prova ensaiados para cada liga.

Tabela 4.23 Composição química das ligas destinadas a usinagem de corpos de prova para ensaios de tração de amostras deformadas plasticamente.

Liga	Ti	Nb	Sn
Ti-25Nb	Balanço	24,2	-
Ti-25Nb-2Sn		24,4	2,0
Ti-30Nb		28,5	-
Ti-30Nb-2Sn		29,0	2,2
Ti-30Nb-4Sn		28,9	4,1
Ti-35Nb		34,3	-
Ti-35Nb-2Sn		34,0	2,2
Ti-35Nb-4Sn		34,1	4,3

Tabela 4.24 Composição química das ligas destinadas a usinagem de corpos de prova para ensaios de tração de amostras recozidas.

Liga	Ti	Nb	Sn
Ti-25Nb	Balanço	24,9	-
Ti-25Nb-2Sn		24,7	2,2
Ti-30Nb		29,8	-
Ti-30Nb-2Sn		28,7	2,0
Ti-30Nb-4Sn		29,5	4,4
Ti-35Nb		33,5	-
Ti-35Nb-2Sn		34,4	2,2
Ti-35Nb-4Sn		34,5	4,5

Os parâmetros de resistência representados pelo limite de resistência à tração e ao escoamento exibem tendência de redução com o aumento do teor de β estabilizadores, exceto para as liga Ti-25Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn, que apresentaram superior resistência à tração comparadas às demais ligas de similar teor de Nb. Por outro lado, o percentual de alongamento indicativo da ductilidade do material apresentou comportamento dúctil e aumentou segundo o aumento do teor de elementos de liga. O aumento da estabilidade da

fase β obtido pelo alto teor de elementos betagênicos capaz de reter maior fração volumétrica de fase β à temperatura ambiente esclarece esse perfil observado.

A superior resistência mecânica verificada para a liga Ti-25Nb-2Sn confirma a presença da fase ω_{ate} combinada as fases α'' e β , visualizada no difratograma de raios-X apresentado na figura 4.8 (b) da seção 4.2. A fase ω é conhecida por apresentar superior resistência mecânica e responsável por causar a fragilização do material. Entretanto, a fase ω_{ate} por apresentar reduzido tamanho de partícula, inferior a 10 nm, não degrada a ductilidade da liga. O alongamento observado na liga Ti-25Nb-2Sn confirma essa hipótese (PING et al., 2006).

É perceptível a redução no alongamento até a fratura para as ligas contendo baixo teor de elementos de liga, por exemplo, as ligas com composições Ti-25Nb e Ti-25Nb-2Sn. Segundo Matsumoto, Watanabe e Hanada (2007) esse perfil está ligado à supressão da transformação martensítica induzida por deformação durante o ensaio de tração. De acordo com a literatura, um elevado alongamento até a fratura é obtido nas ligas de titânio tipo β pela operação conjunta de outros modos de deformação plástica que acompanham o escorregamento de discordâncias, como exemplo, a transformação martensítica induzida por deformação e/ou a maclação mecânica.

Tabela 4.25 Propriedades mecânicas básicas obtidas para as ligas deformadas plasticamente com 46% de trabalho a frio.

Liga (% em massa)	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	ΔL (%)	E (GPa)
Ti-25Nb	870,9 $\pm$ 21,5	723,9 $\pm$ 38,5	12,2 $\pm$ 1,9	48 $\pm$ 2
Ti-25Nb-2Sn	911,2 $\pm$ 74,3	586,8 $\pm$ 64,6	8,1 $\pm$ 4,0	58 $\pm$ 8
Ti-30Nb	836,7 $\pm$ 20,5	598,4 $\pm$ 2,4	13,3 $\pm$ 1,8	68 $\pm$ 3
Ti-30Nb-2Sn	787,04 $\pm$ 9,6	511,9 $\pm$ 24,9	16,1 $\pm$ 0,8	60 $\pm$ 3
Ti-30Nb-4Sn	810,3 $\pm$ 11,9	465,1 $\pm$ 44,1	16,1 $\pm$ 0,9	66 $\pm$ 6
Ti-35Nb	797,3 $\pm$ 57,7	599,9 $\pm$ 80,6	16,1 $\pm$ 2,6	66 $\pm$ 2
Ti-35Nb-2Sn	749,8 $\pm$ 18,5	335,2 $\pm$ 52,2	17,0 $\pm$ 0,6	60 $\pm$ 2
Ti-35Nb-4Sn	735,6 $\pm$ 9,7	492,1 $\pm$ 47,7	14,5 $\pm$ 1,6	72 $\pm$ 7

As referidas ligas do sistema Ti-Nb-Sn na condição solubilizada no campo β de temperatura e resfriadas em água apresentam resistência à tração na faixa de 500 MPa e alongamento entre 16 a 38% com superfície de fratura constituída por *dimples* de aspecto dúctil (ALEIXO, 2009).

Com o intuito de aumentar os parâmetros de resistência, Aleixo (2009) conduziu estudos empregando resfriamento ao ar. Essa condição de resfriamento favorece a precipitação da fase α de elevada dureza e como resultado a resistência a tração variou entre 400 a 900 MPa com alongamento entre 3 a 31% dependendo da composição química da liga. Porém, as superfícies de fratura apresentaram-se macroscopicamente frágeis com micromecanismo de fratura intergranular.

Dessa forma, os resultados alcançados para as amostras Ti-Nb e Ti-Nb-Sn deformadas com 46% de trabalho a frio foram superiores ou equivalentes às ligas submetidas ao resfriamento ao ar proposto por Aleixo (2009) com a vantagem de ter um alongamento entre 8 - 17% e comportamento inteiramente dúctil.

A variação nas propriedades monotônicas citadas é reflexo do aumento do número de discordâncias provocada pelo trabalho a frio. Matsumoto, Watanabe e Hanada (2007) constataram que o aumento da redução durante o trabalho a frio de ligas Ti-35Nb-4Sn (% em massa) propicia superior limite de escoamento e resistência à tração não só devido ao efeito do aumento da densidade de discordâncias, mas também pelo refinamento microestrutural alcançado pela formação de martensita induzida por deformação.

As superfícies de fratura dos corpos de prova das ligas Ti-Nb e TiNb-Sn deformadas plasticamente com 46% de trabalho a frio apresentaram comportamento macroscopicamente dúctil e micromecanismo de *dimples* com variados tamanhos, conforme pode ser visualizado nas figuras 4.102-4.109.

De maneira análoga foram realizados ensaios de tração dos corpos de prova deformados e recozidos a 750 °C por 1 hora e os resultados podem ser conferidos na tabela 4.26. Nota-se que a presença de Sn nas ligas Ti-Nb é responsável por causar a diminuição da ductilidade nas ligas recristalizadas constatada por meio da redução do alongamento percentual destas ligas, além de reduzir os parâmetros de resistência, exceto para as ligas com composições Ti-30Nb-4Sn e Ti-35Nb-4Sn.

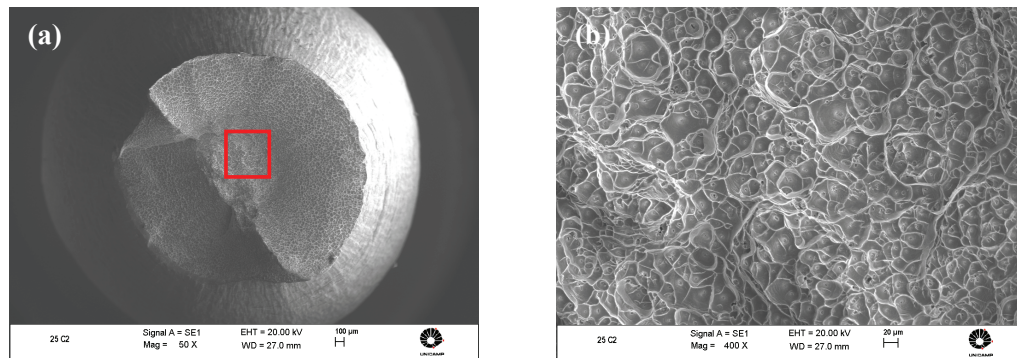


Figura 4.102 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb deformada com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografias da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

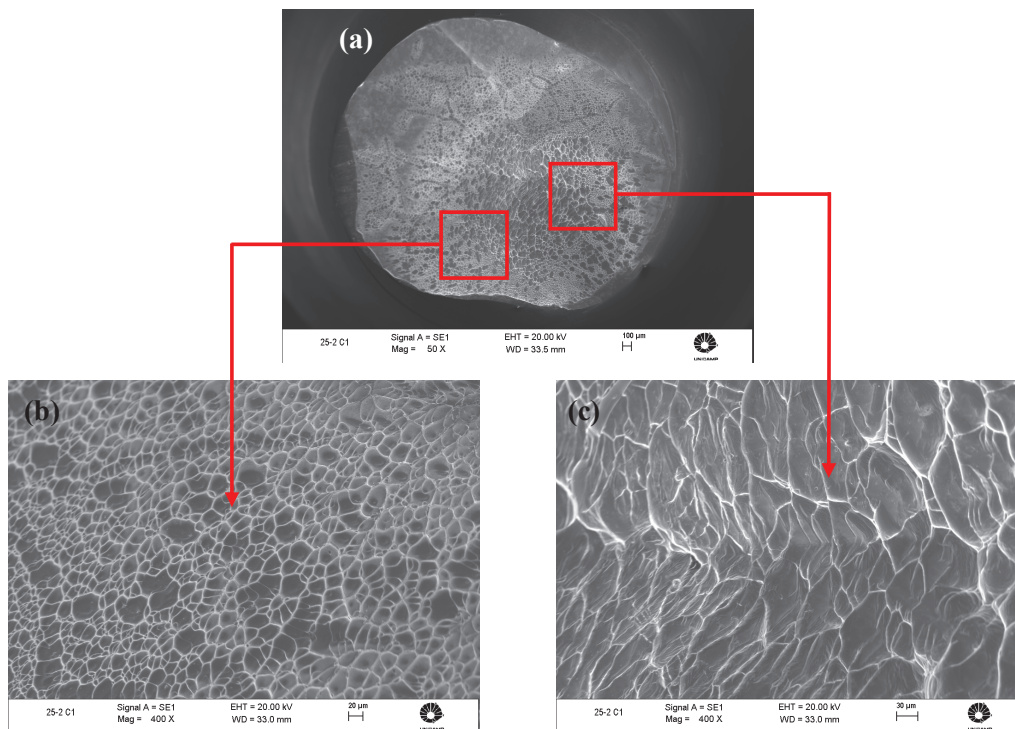


Figura 4.103 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

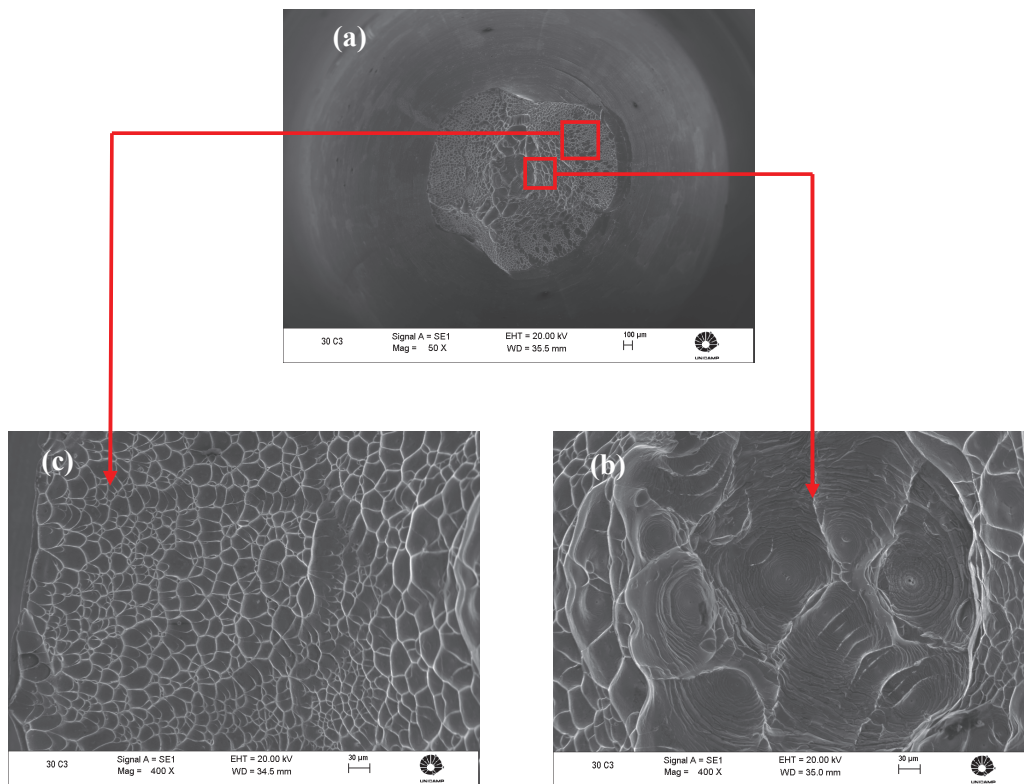


Figura 4.104 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb deformada com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

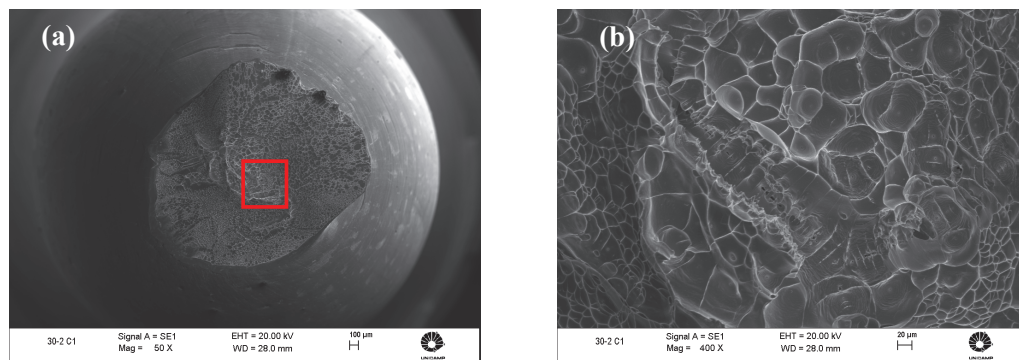


Figura 4.105 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

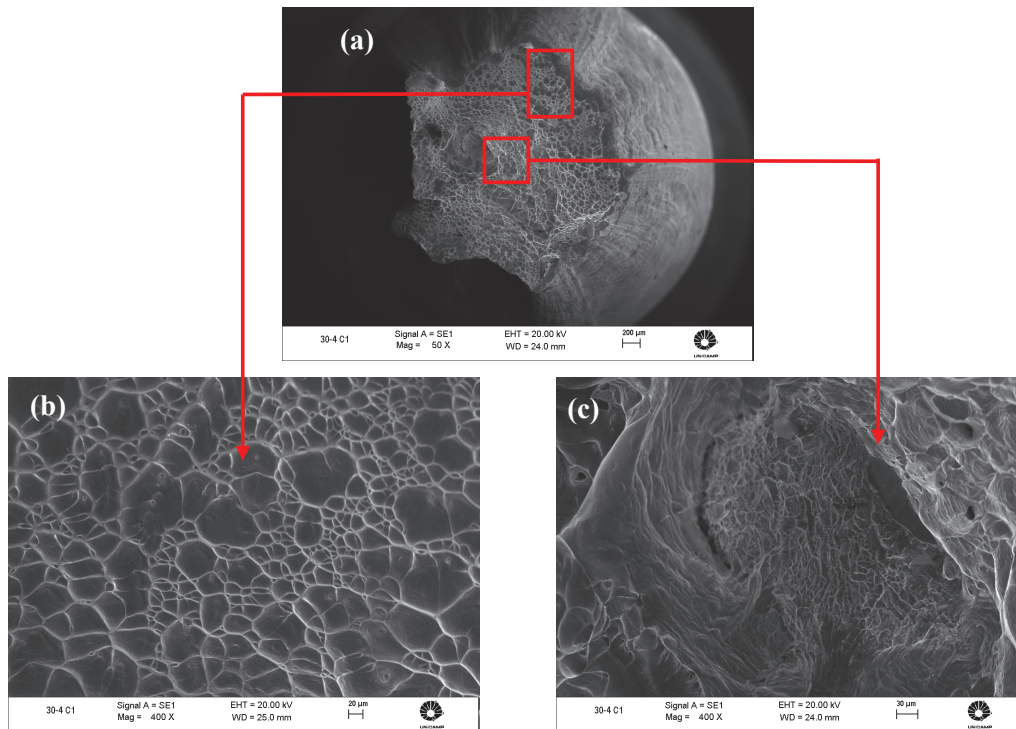


Figura 4.106 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

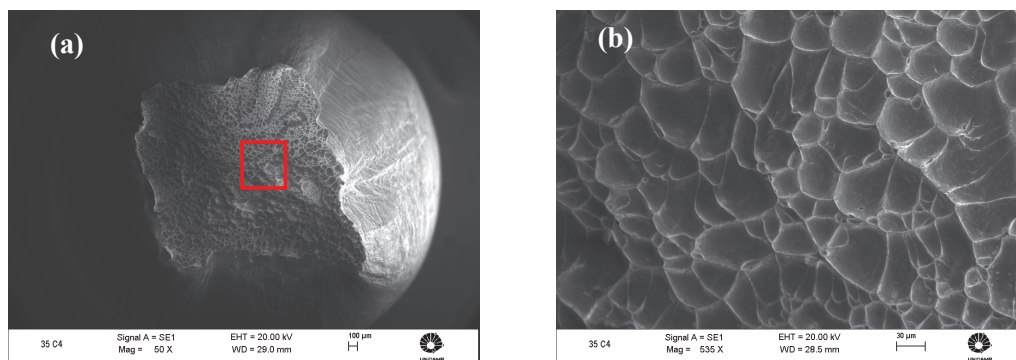


Figura 4.107 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

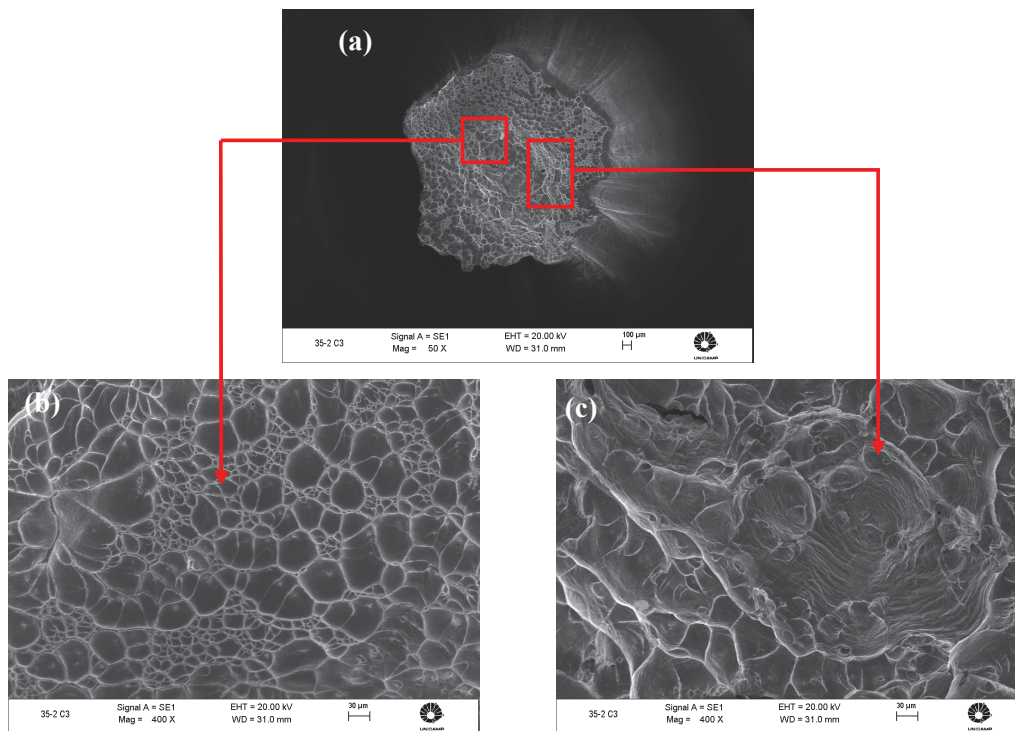


Figura 4.108 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

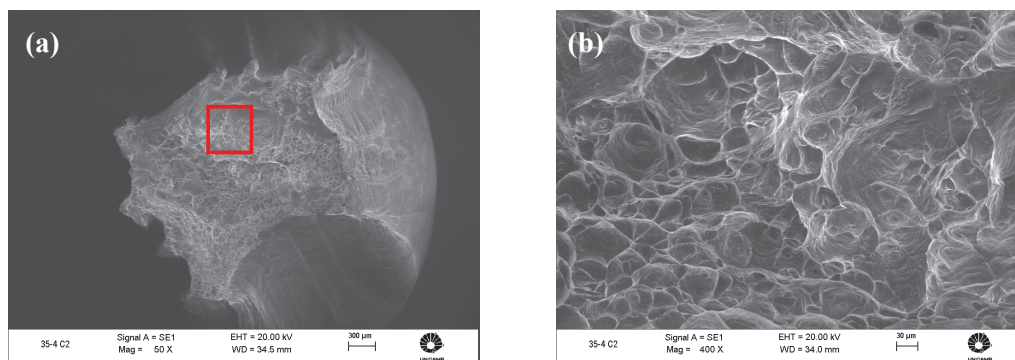


Figura 4.109 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn deformada plasticamente 46% de trabalho a frio (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

Tabela 4.26 Propriedades mecânicas básicas obtidas para as ligas recozidas a 750 °C por 1 hora.

Liga (% em massa)	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	ΔL (%)	E (GPa)
Ti-25Nb	641,5 $\pm$ 7,7	363,6 $\pm$ 6,6	32,5 $\pm$ 1,2	51 $\pm$ 6
Ti-25Nb-2Sn	624,1 $\pm$ 9,0	381,8 $\pm$ 10,7	26,5 $\pm$ 2,2	55 $\pm$ 5
Ti-30Nb	592,1 $\pm$ 28,7	337,4 $\pm$ 22,8	38,4 $\pm$ 7,7	56 $\pm$ 10
Ti-30Nb-2Sn	551,7 $\pm$ 13,8	340,1 $\pm$ 6,9	26,5 $\pm$ 3,0	57 $\pm$ 4
Ti-30Nb-4Sn	590,7 $\pm$ 19,8	323,5 $\pm$ 8,4	23,0 $\pm$ 2,7	44 $\pm$ 3
Ti-35Nb	533,4 $\pm$ 11,9	335,5 $\pm$ 9,8	36,6 $\pm$ 3,1	53 $\pm$ 9
Ti-35Nb-2Sn	517,0 $\pm$ 1,9	272,8 $\pm$ 8,7	31,9 $\pm$ 2,9	38 $\pm$ 6
Ti-35Nb-4Sn	557,3 $\pm$ 28,3	462,6 $\pm$ 94,1	17,3 $\pm$ 2,2	56 $\pm$ 4

A comparação dos resultados alcançados nos ensaios de tração com os verificados no trabalho de Aleixo (2009) conduzidos com ligas Ti-Nb-Sn solubilizadas e temperadas em água indicam sutil aumento do limite de resistência à tração acompanhado da ligeira diminuição do alongamento percentual ambos relacionados à redução do tamanho de grão da fase β . O recozimento realizado nas amostras deformadas plasticamente causou diminuição no tamanho de grão para aproximadamente 40 μm , conforme mencionado na seção 4.3. As ligas solubilizadas analisadas no trabalho de Aleixo (2009) apresentavam tamanho de grão em torno de 500 μm .

Saitova et al. (2009) utilizaram o processo ECAP para refinamento microestrutural de ligas Ti-6Al-4V e constataram aumento de 50% no limite de resistência à tração e redução em 14% no alongamento comparados à mesma liga apresentando convencional tamanho de grão. De acordo com Ivasishin et al. (2008), o nível de ductilidade é determinado pelo tamanho de grãos da fase β , e deveria aumentar com a diminuição do tamanho de grão.

Uma alternativa de processamento que visa a obtenção de elevada resistência mecânica é por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento que promovem a precipitação das fases α e ω_{iso} . Matsumoto, Watanabe e Hanada (2007) no estudo de ligas Ti-35Nb-4Sn previamente deformadas a frio com 89% de redução e envelhecidas a 250 °C por 2 horas constataram o aumento das propriedades de limite de escoamento e resistência à

tração. No entanto, o padrão de difração de elétrons por microscopia eletrônica de transmissão não acusou tais fases além da fase β . Baseados nessas observações, os autores afirmaram que o aumento de resistência mecânica pode estar também associado à decomposição da fase β .

A precipitação das fases α e ω_{iso} , dependendo da fração volumétrica das mesmas, propicia fratura frágil e portanto, deve ser controlada. Niinomi (2003) verificou que o envelhecimento a 400 °C por 72 horas em ligas Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr resulta em inferior limite de resistência à tração e superior ductilidade, comparado a ligas com similar composição química e envelhecidas a 325 °C, o que é resultado das fases $\omega+\alpha$ ou α formadas durante o tratamento de envelhecimento.

Estudos realizados por Lopes (2009) em ligas do sistema Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) temperadas em água e submetidas a duplo envelhecimento nas temperaturas de 260 °C e 400 °C apontaram um expressivo aumento no limite de resistência à tração, entre 800 a 900 MPa, porém com acentuada queda na ductilidade, alongamento inferior a 2% e fratura com característica frágil. É interessante ressaltar que essas amostras Ti-30Nb-xSn (x=0, 2 e 4%) temperadas em água apresentaram valores de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento um pouco inferior aos valores obtidos para as ligas recozidas a 750 °C por 1 hora neste trabalho.

Comportamento macroscopicamente frágil com elevado limite de resistência à tração e de escoamento foi verificado por Kuroda et al. (1998) em ligas Ti-16Nb-13Ta-4Zr solubilizadas e envelhecidas 400 °C por 3 horas. No mesmo trabalho, os autores constataram que o aumento do teor de Nb na referida liga para 29% Nb diminuía a resistência à tração em virtude da ausência de precipitados da fase ω . Segundo descreve a literatura, a precipitação da fase ω_{iso} tende a ocorrer a uma temperatura inferior de envelhecimento em ligas contendo menor teor de Mo equivalente.

Apesar do tratamento térmico de envelhecimento consistir de uma eficaz ferramenta para aumentar as propriedades de tração das ligas de titânio, há o inconveniente da fratura apresentar característica frágil, sem considerar o efeito que as fases α e ω provocam no módulo de elasticidade. Por esse motivo, o trabalho a frio e o processo de recristalização

podem constituir alternativas favoráveis para a obtenção de adequado balanço entre resistência mecânica, ductilidade e módulo de elasticidade.

O micromecanismo de fratura das amostras recozidas a 750 °C por 1 hora apresentaram *dimples*, com diferentes tamanhos e distintas morfologias alveolares entre as zonas de fratura final e das regiões próximas do empescoamento. As fratógrafias podem ser visualizadas nas figuras 4.110 a 4.117.

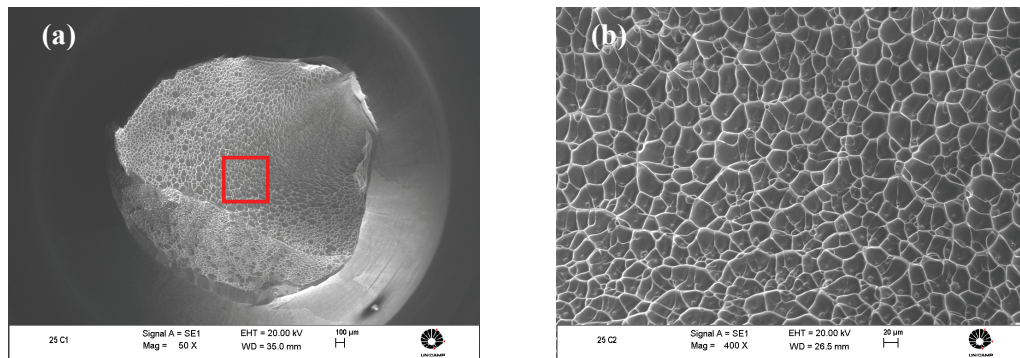


Figura 4.110 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

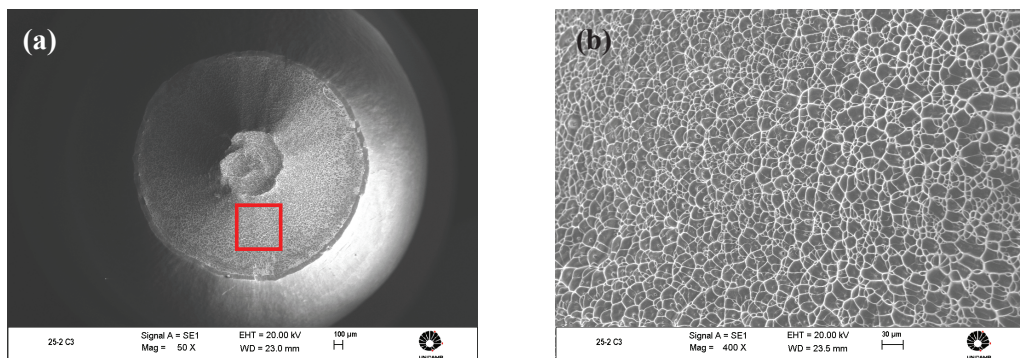


Figura 4.111 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

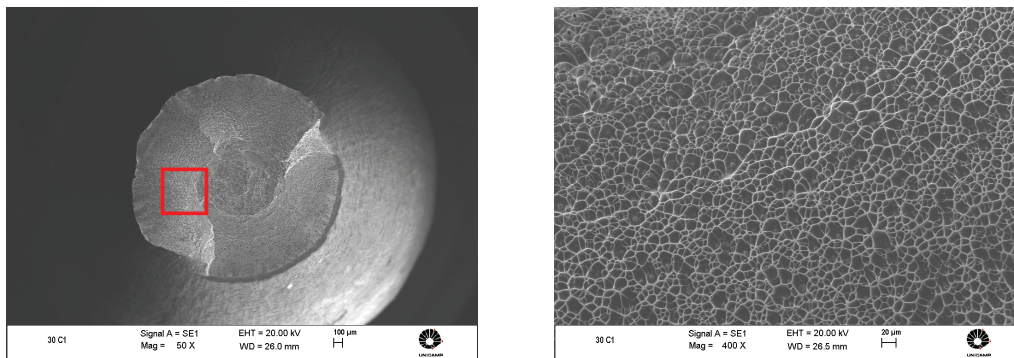


Figura 4.112 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb recozida a 750 °C por 1 h: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

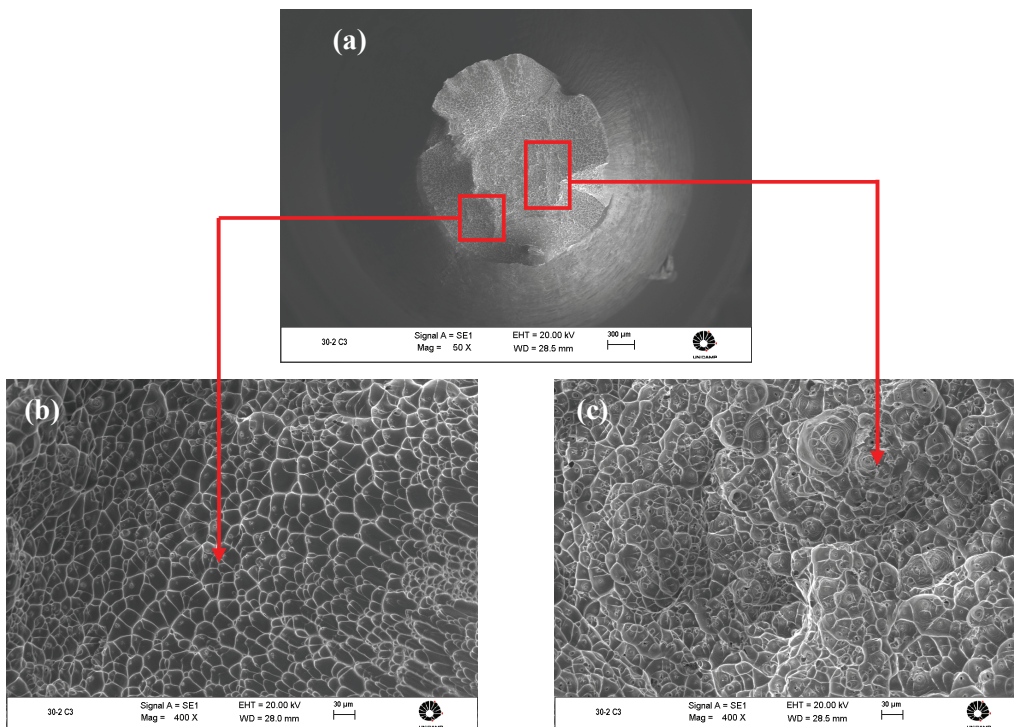


Figura 4.113 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

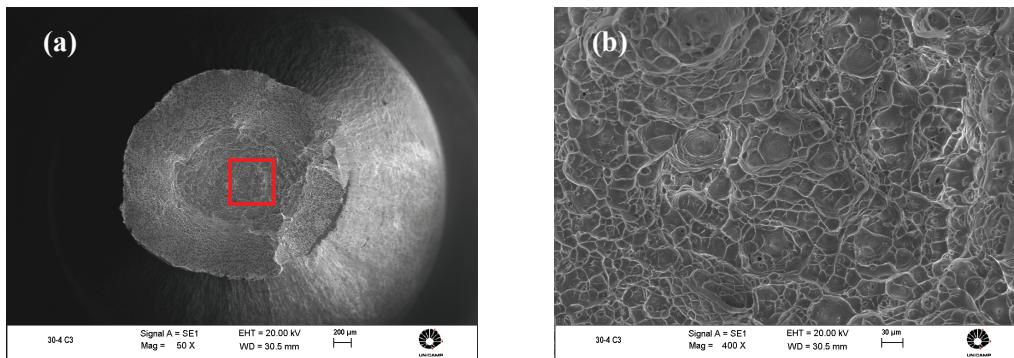


Figura 4.114 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

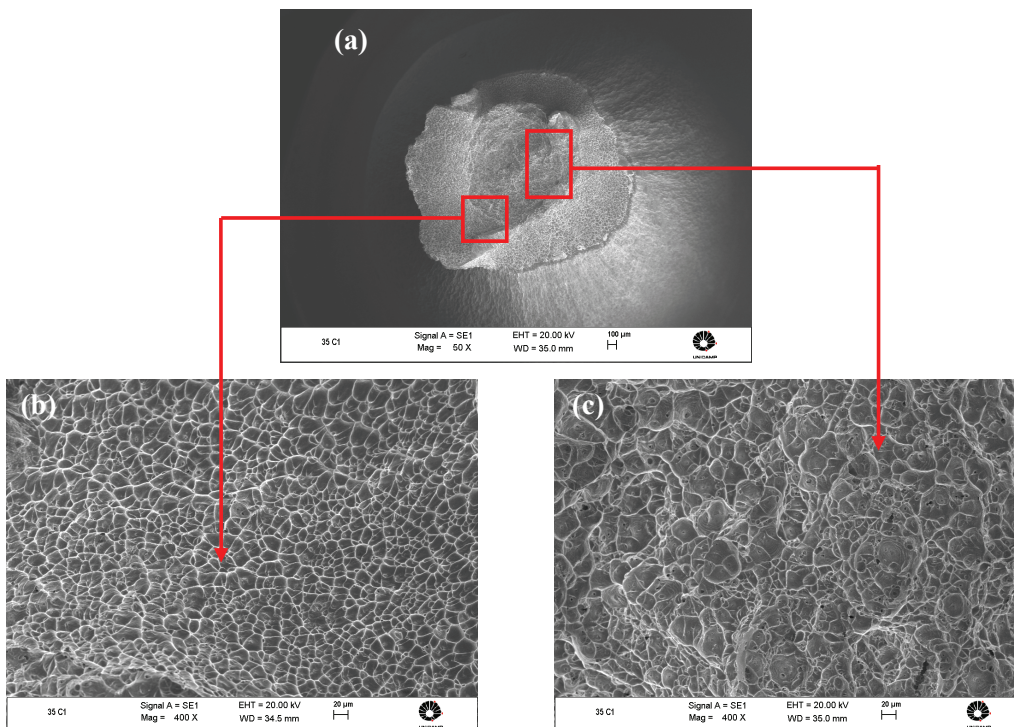


Figura 4.115 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

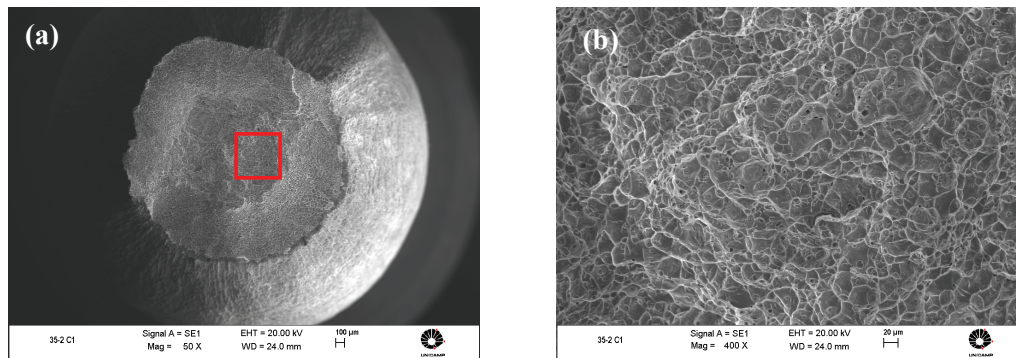


Figura 4.116 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) Micrografia da superfície de fratura da região indicada. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

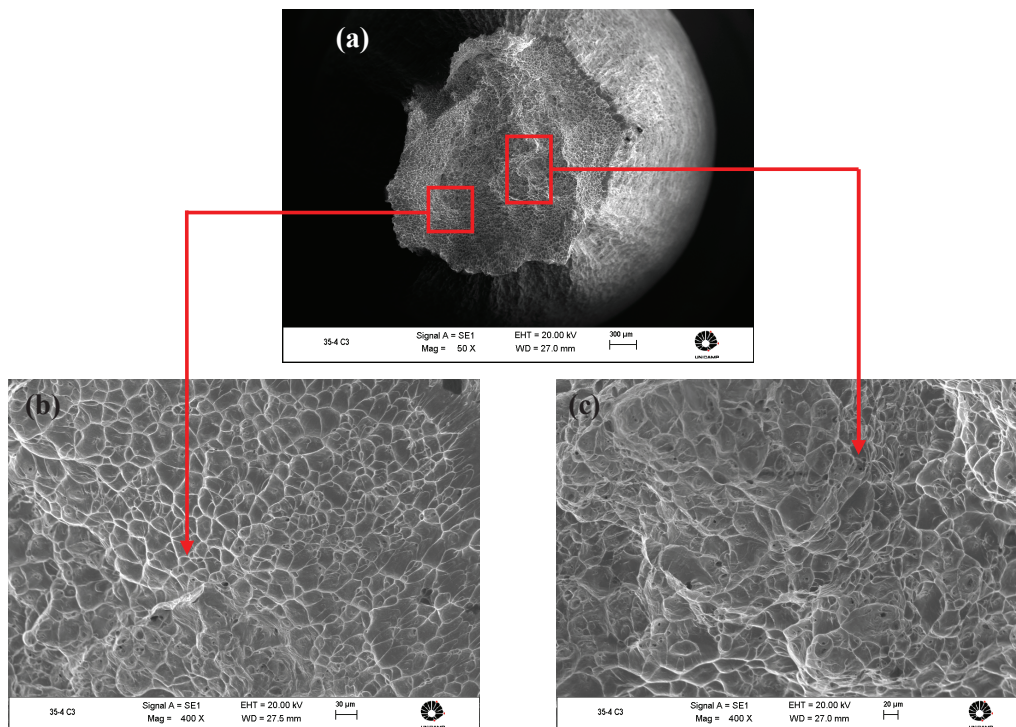


Figura 4.117 Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn recozida a 750 °C por 1 hora: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b) e (c) Micrografias das superfícies de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 Conclusões

O presente trabalho envolveu a análise de citocompatibilidade de ligas de titânio, bem como a investigação de aspectos ligados à preparação, processamento e caracterização de ligas Ti-Nb-Sn. Os resultados obtidos permitem extrair as seguintes conclusões:

- a. Os ensaios de cultura de célula sugerem que ligas de Ti contendo os elementos β estabilizadores Nb, Ta, Mo, Zr, Sn não apresentam efeitos tóxicos às células, bem como indicam boa adesão celular. Esses aspectos não foram confirmados nos estudos envolvendo ligas contendo Cu, que possivelmente apresenta liberação de íons Cu^{2+} tóxicos às células Vero. A análise da morfologia celular demonstrou boa interação célula-substrato, e melhores adesões foram observadas nas ligas contendo os elementos Nb e Sn.
- b. A preparação de ligas Ti-Nb-Sn em forno a arco mostrou-se eficaz na obtenção de ligas homogêneas quimicamente. A aplicação de tratamentos térmicos de homogeneização e solubilização resultou em nítidas alterações microestruturais. Foi observado que tais microestruturas são sensíveis à composição química da liga e às taxas de resfriamento empregadas. Altas taxas de resfriamento permitem a obtenção das estruturas metaestáveis α' e β que em geral apresentam menor dureza e menor módulo de elasticidade, ideais para a execução do trabalho a frio. Por outro lado, baixas taxas de resfriamento promovem a formação das fases controladas por difusão, α e ω_{iso} , de alta dureza e alto módulo de elasticidade. Além disso, o aumento do teor de Sn e Nb contribuiu de forma significativa na diminuição da fração em volume da fase martensítica α'' ;

- c. A sequência de eventos durante a decomposição da fase α'' (transformação reversa de α'' para β , precipitação e dissolução da fase ω e nucleação e crescimento da fase α), bem como a cinética de transformação de fases foram investigadas por meio de difração de raios-X em alta temperatura. Comparando resultados de amostras deformadas plasticamente com o de amostras recozidas de ligas de igual composição química conclui-se que as temperaturas das transformações de fases das amostras submetidas à deformação são ligeiramente inferiores. Observou-se também que o aumento do teor de Sn e/ou Nb provoca a diminuição de tais temperaturas de transformações;
- d. O tratamento térmico de recristalização a 750 °C por 1 hora contribuiu efetivamente para a redução do tamanho de grão, passando de diâmetros de 1,5 mm para aproximadamente 40 μm . O aumento do teor de Sn e a diminuição do teor de Nb resultaram em atraso na formação de núcleos de grãos recristalizados e as variações de dureza medidas refletem o comportamento competitivo entre os mecanismos de amaciamento e o de precipitação de fases;
- e. Tratamentos térmicos de envelhecimento impostos às amostras Ti-Nb-Sn permitiram examinar o efeito da deformação e do tamanho de grão na cinética de envelhecimento das ligas Ti-Nb-Sn. A condição de partida contribuiu para o estabelecimento da cinética de precipitação de fases apresentando-se de forma acelerada nas amostras Ti-30Nb-xSn e Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) recristalizadas, cujo tamanho de grão era de aproximadamente 40 μm . Para as amostras do sistema Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2%) a condição deformada plasticamente com 46% de trabalho a frio apresentou cinética de envelhecimento superior. A presença de Sn combinado ao Nb resultou no atraso da precipitação da fase ω_{iso} e induziu o aparecimento da fase α nas amostras Ti-30Nb-xSn e Ti-35Nb-xSn ($x=0, 2$ e 4%) deformadas plasticamente e recristalizadas. O efeito do Sn nas ligas Ti-25Nb-xSn ($x=0$ e 2%) provocou a antecipação do surgimento da fase ω_{iso} nas amostras deformadas e atrasou a precipitação da fase α nas amostras recristalizadas. O aumento do teor de Nb interferiu de forma semelhante na cinética de precipitação

- das fases α e ω_{iso} , dificultando o surgimento da fase ω_{iso} e favorecendo a precipitação da fase α nas amostras deformadas plasticamente e recristalizadas;
- f. A dureza e o módulo de elasticidade das amostras deformadas plasticamente, recristalizadas e envelhecidas elevaram-se em função da precipitação das fases α e ω_{iso} . Nas amostras deformadas plasticamente, a competição entre precipitação de fases e o mecanismo de amaciamento de recuperação resultou em valores inferiores de dureza, comparados às amostras recristalizadas;
 - g. Os ensaios de tração aplicados às amostras deformadas plasticamente com 46% de trabalho a frio indicaram que as amostras das ligas Ti-25Nb-xSn (0 e 2%) exibem limite de resistência à tração acima de 870 MPa e alongamento de 8 a 12%. As amostras das ligas Ti-30Nb-xSn (0, 2 e 4%) mostraram limite de resistência à tração superior a 780 MPa e alongamento entre 13 e 16%. Nas amostras das ligas Ti-35Nb-xSn (0, 2 e 4%), a resistência à tração alcançou valores superiores a 730 MPa e alongamento acima de 14%. Tais valores são compatíveis com resultados das referidas ligas na condição solubilizada e resfriada ao ar, porém com a vantagem de baixo módulo de elasticidade. A recristalização de amostras deformadas causou a diminuição dos valores de resistência à tração e o aumento acentuado nos parâmetros de ductilidade, atingindo resistência a tração entre 510 a 620 MPa e alongamento de 17 a 38%, dependendo da composição química da liga.
 - h. A análise das superfícies de fratura das amostras Ti-Nb-Sn mostrou caráter dúctil com micromecanismo de fratura composto por *dimples* em ambas as condições de processamento analisadas, amostras deformadas plasticamente e amostras recristalizadas.
 - i. Dentre as ligas estudadas considera-se a liga com composição Ti-35Nb-4Sn na condição deformada plasticamente a frio com 46% de redução indicada para uso biomédico em razão da alta resistência a tração, em torno de 700 MPa e reduzido módulo de elasticidade, entre 65 72 GPa analisada por métodos acústicos e por ensaio de tração, respectivamente. Essa mesma liga, na condição envelhecida a 350 °C por 1 hora apresenta módulo de elasticidade de aproximadamente 40 GPa, constituindo também uma interessante alternativa.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos no decorrer deste trabalho permitem sugerir a continuação dos estudos por meio das seguintes atividades complementares:

- a. Verificação da evolução de textura em amostras de ligas do sistema Ti-Nb-Sn submetidas à deformação plástica e tratamentos térmicos de recozimento;
- b. Avaliação por microscopia eletrônica de transmissão do tamanho dos precipitados e da morfologia da fase α nas ligas Ti-Nb-Sn envelhecidas;
- c. Avaliação do fenômeno de transformação martensítica após o envelhecimento das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn recozidas;
- d. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades de corrosão em solução 0,9% NaCl de ligas Ti-Nb-Sn deformadas e recozidas;
- e. Avaliação do limite de resistência à fadiga de ligas Ti-35Nb-4Sn deformadas plasticamente e recozidas a 750 °C por 1 hora;
- f. Avaliação da resistência à tração de amostras Ti-Nb-Sn envelhecidas;
- g. Estudo da formação de nanotubos de TiO₂ sobre substrato de ligas Ti-35Nb-4Sn na condições deformadas plasticamente, recristalizadas e envelhecidas.

Referências

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v.55, p. 477-480, 2006.

AEBY-GAUTIER, E.; SETTEFRATI, A.; BRUNESSEUX, F.; APPOLAIRE, B.; DENAND, B.; DEHMAS, M.; GEANDIER, G.; BOULET, P. Isothermal α'' formation in β metastable titanium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, DOI 10.1016/j.jallcom.2012.02.046, 2012.

AEBY-GAUTIER, E.; BRUNESSEUX, F.; TEIXEIRA, J.C.; APPOLAIRE, B.; GEANDIER, G.; DENIS, S. Microstructural formation in Ti alloys: in situ characterization of phase transformation kinetics. **JOM**, v.59, n.1, p.54-58, 2007.

AFONSO, C.R.M.; FERRANDINI, P.L.; RAMIREZ, A.J.; CARAM, R. High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications. **Acta Biomaterialia**, v.6, p.1625-1629, 2010.

AHMED, T.; RACK, H.J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.243, p.206-211, 1998.

AHMED, T.; RACK, H.J. Martensitic transformations in Ti-(16-26 at. %) Nb alloys. **Journal of Materials Science**, v.31, p.4267-4276, 1996.

ALEIXO, G.T.; LOPES, E.S.N.; CONTIERI, R.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Effects of cooling rate and Sn addition on the microstructure of Ti-Nb-Sn alloys. **Solid State Phenomena**, v.172-174, p.190-195, 2011.

ALEIXO, G.T. **Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicadas em implantes ortopédicos**. 2009. 205p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ALEIXO, G.T.; AFONSO, C.R.M.; COELHO, A.A.; CARAM, R. Effect of ω phase on elastic modulus of Ti-Nb alloy as a function of composition and cooling rate. **Solid State Phenomena**, v.138, p.393-398, 2008.

ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R.; CARAM, R. Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial. **Materials Science and Engineering A**, v.521-522, p.59-62, 2009.

ANDRADE, P.N. **Caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Cu para aplicações odontológicas**. 2006. 94p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ASM. **Metals Handbook**. 10ed. Edition Metals Handbook, v.12, 1990, 857p.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. Rio de Janeiro: Thomson Learning, 2008. 616p.

ASTM E-112, 1996. American Society for Testing Materials, Philadelphia. **E112**; Standard test methods for determining average grain size. 1996.

ASTM E-8M, 2004. American Society for Testing Materials, Philadelphia. **E8M**; Standard test methods for tension testing of metallic materials. 2004.

ASTM E-384, 2009. American Society for Testing Materials, Philadelphia. **E384**; Test method for microindentation hardness of materials. 2009.

ASTM E-494, 2005. American Society for Testing Materials, Philadelphia. **E494**; Standard practice for measuring ultrasonic velocity in materials. 2005.

ASTM F-67, 2006. American Society for Testing Materials, Philadelphia. **F67**; Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications. 2006.

AZIMZADEH, S.; RACK, H.J. Phase transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.29A, p.2455-2467, 1998.

BAGARIATSKII, I.A.; NOSOVA, G.I.; TAGUNOVA, T.V. **Soviet Physics Doklady**, v.3, 1959 apud ZHOU, Y.L., NIINOMI, M., AKAHORI, T. **Materials Science and Engineering A**, v.384, p.92-101, 2004.

BALCERZAK, A.T.; SASS, S.L. The formation of the ω phase in Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.1601-1605, 1972.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformations: Examples from titanium and zirconium alloys**. Elsevier, 2004. 803p.

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

BARILE, F.A. **Introduction to in vitro cytotoxicology: Mechanisms and methods**. Boca Raton: CRC Press, 1994. 222p.

BENCHABANE, G.; BOUMERGOUG, Z.; THIBON, I.; GLORANT, T. Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. **Materials Characterization**, v.59, n.10, p.1425-1428, 2008.

BROWN, A.R.G.; CLARCK, D.; EASTABROOK, J.; JEPSON, K.S. The titanium niobium system. **Nature**, v.29, p.914-915, 1964.

BRUNETTE, D.M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN P. **Titanium in medicine: materials science, surface science, engineering, biological responses and medical applications**. Berlin: Springer, 2001. 1019p.

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 705p.

CARDOSO, F.F. **Análise de parâmetros de influencia na microestrutura e propriedades de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas em próteses ortopédicas**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CREMASCO, A.; MESSIAS, A.D.; ESPÓITO, A.R.; DUEK, E.A.S.R.; CARAM, R. Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. **Materials Science and Engineering C**, v.31, p.833-839, 2011.

CREMASCO, A. **Propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de ligas Ti-35Nb a serem aplicadas como biomaterial**. 2008. 108p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CUI, W.F.; GUO, A.H. Microstructures and properties of biomedical TiNbZrFe β -titanium alloy under aging conditions. **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.258-262, 2009.

D'YAKONOVA, N.B.; LYASOTSKII, I.V.; RODIONOV, Y.L. Orthorhombic martensite and the ω phase in quenched and deformed titanium alloys with 20-24 at% Nb. **Russian Metallurgy (Metally)**, n.1, p.51-58, 2007.

DE FONTAINE, D.; PATON, N.E.; WILLIAMS, J.C. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions. **Acta Metallurgica**, v.19, p.1153-1162, 1971.

DELVAT, E.; GORDIN, D.M.; GLORANT, T.; DUVAL, J.L.; NAGEL, M.D. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.1, p.345-351, 2008.

DOBROMYSLOV, A.V.; ELKIN, V.A. The orthorhombic α'' phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups. **Materials Science and Engineering A**, v.438-440, p. 324-326, 2006.

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, p.905-910, 2001.

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

FERRANDINI, P.L.; CARDOSO, F.F.; SOUZA, S.A.; AFONSO, C.R.; CARAM, R. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.433, p.207-210, 2007.

FLOWER, H.M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. **Materials Science and Technology**, v.6, p.1082-1092, 1990.

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

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.384, p.131-144, 2004.

GEURTSSEN, W. Biocompatibility of dental casting alloys. **Critical Reviews in Oral Biology & Medicine**, v.13, p.71-84, 2002.

GLORANT, T.; TEXIER, G.; SUN, F.; THIBON, I.; PRIMA, F.; SOUBEYROUX, J.L. Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. **Scripta Materialia**, v.58, p.271-274, 2008.

GOODMAN, S.B.; BARRENA, E.G.; TAKAGI, M.; KONTTINEN, Y.T. Biocompatibility of total joint replacements: A review. **Journal Biomedical Materials Research Part A**, v.90, p.603-618, 2008.

GUO, Q.; ZHAN, Y.; MO, H.; ZHANG, G. Aging response of Ti-Nb system biomaterials with β stabilizers elements. **Materials and Design**, v.31, p.4842-4846, 2010.

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

HAO, Y.L.; LI, S.J.; SUN, S.Y.; YANG, R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.441, p.112-118, 2006.

HAYAMA, A.O.F.; SANDIM, H.R.Z. Annealing behavior of coarse-grained titanium deformed by cold rolling. **Materials Science and Engineering A**, v.418, p.182-192, 2006.

HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. 2^o. edition. Netherlands: Elsevier, 628p, 2004.

IKEDA, M.; KOMATSU, S.; SUGIMOTO, T.; HASEGAWA, M. Effect of two phase warm rolling on aging behavior and mechanical properties of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.140-145, 1998.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-5**, 1992 (E). Biological evaluation of medical devices – part 5 - Tests for cytotoxicity: in vitro methods. 1992.

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

IVASISHIN, O.M.; MARKOVSKY, P.E.; MATVIYCHUK, Y.V.; SEMIATIN, S.L.; WARD, C.H.; FOX, S. A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.457, p.296-309, 2008.

JINNO, T.; GOLDBERG, V.M.; DAVY, D.; STEVENSON, S. Osseointegration of surface-blasted implants made of titanium alloy and cobalt-chromium alloy in a rabbit intramedullary model. **Journal Biomedical Materials Research**, v.42, p.20-29, 1998.

KAIBYSHEV, O.A. Grain refinement in commercial alloys due to high plastic deformations and phase transformations. **Journal of Materials Processing Technology**, v.117, p.300-306, 2001.

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

KENT, D.; PAS, S.; ZHU, S.; WANG, G.; DARGUSSCH, M.S. Thermal analysis of precipitation reactions in a Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v.107, p.835-841, 2012.

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

KURAMOTO, S.; FURUTA, T.; HWANG, J.H.; NISHINO, K.; SAITO, T. Plastic deformation in a multifunctional Ti-Nb-Ta-Zr-O alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.37, p.657-662, 2006.

KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.244-249, 1998.

LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M.J. Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.396, p.223-230, 2005.

LEE, Y.M.; LEE, E.J.; YEE, S.T.; KIM, B.I.; CHOE, E.S.; CHO, H.W. In vivo and in vitro response to electrochemically anodized Ti-6Al-4V alloy. **Journal Materials Science: Materials Medical**, v.19, p.1851-1859, 2008.

LEE, C.M.; JU, C.P.; CHERN-LIN, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.29, p.314-322, 2002.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Köln: Wiley-VCH, 2003, 379p.

LI, S.J.; ZHANG, Y.W.; SUN, B.B.; HAO, Y.L.; YANG, R. Thermal stability and mechanical properties of nanostructured Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.480, p.101-108, 2008.

LI, S.J.; YANG, R.; NIINOMI, M.; HAO, Y.L.; CUI, Y.Y.; GUO, Z.X. Phase transformation during aging and resulting mechanical properties of two Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Materials Science and Technology**, v.21, p.678-686, 2005.

LIN, D.J.; CHERN-LIN, J.H.; JU, C.P. Effect of omega phase on deformation behavior of Ti-7.5Mo-xFe alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v.76, p.191-197, 2002.

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

LOPES, E.S.N.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys. **Materials Characterization**, v.62, p.673-680, 2011.

LOPES, E.S.N. **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**. 2009. 142p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

LOPES, J.F.S.C. **Avaliação de processos de deformação plástica, recristalização e envelhecimento de ligas Ti-Nb**. 2010. 131p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**. Germany: Springer –Verlag, 2003, 378p.

MALINOV, S.; SHA, W.; GUO, Z.; TANG, C.C.; LONG, A.E. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. **Materials Characterization**, v.48, p.279-295, 2002.

MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.438-440, p.315-319, 2006.

MANTANI, Y.; TAKEMOTO, Y.; HIDA, M.; SAKAKIBARA, A.; TAJIMA, M. Phase transformation of α'' martensite structure by aging in Ti-8mass%Mo alloy. **Materials Transactions**, v.45, n.5, p.1629-1634, 2004.

MARTINS, D.Q. **Efeito da adição de Zr no comportamento elástico de ligas Ti-Nb aplicadas a implantes ortopédicos**. 2007. 99p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta TiNbSn alloys with low Young's modulus and high strength. **Materials Transactions**, v.46, n.5, p.1070-1078, 2005.

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

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. α' martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength. **Materials Science and Engineering A**, v.448, p.39-48, 2007.

MATSUMOTO, H.; CHIBA, A.; HANADA, S. Anisotropy of Young's modulus and tensile properties in cold rolled α' martensite Ti-V-Sn alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.486, p.503-510, 2008.

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; MASAHASHI, N.; HANADA, S. Composition dependence of Young's modulus in Ti-V, Ti-Nb and Ti-V-Sn alloys. **Metallurgical and materials transactions A**, v.37, p.3239-3249, 2006.

MIN, X.H.; EMURA, S.; ZHANG, L.; TSUZAKI, K. Effect of Fe and Zr additions on ω phase formation in β -type Ti-Mo alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.497, p.74-78, 2008.

MITWALLY, M.; FARAG, M. Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics NiTi alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.519, p.155-166, 2009.

MOFFAT, D.L.; LARBALESTIER, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.19, p.1677-1686, 1988.

MORANT, C.; LÓPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J.A. AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterial. **Applied Surface Science**, v.220, p.79-87, 2003.

MORINAGA, M.; KATO, M.; KAMIMURA, T.; FUKUMOTO, M. Theoretical design of β -type titanium alloys. **Titanium 92 – Science and Technology**, p.217-224, 1993.

MYTHILI, R.; THOMAS PAUL, V.; SAROJA, S.; VIJAYALAKSHMI, M.; RAGHUNATHAN, V.S. Study of transformation behavior in a Ti-4.4Ta-1.9Nb alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.390, p.299-312, 2005.

NG, H.P.; DEVARAJ, A.; NAG, S.; BETTLES, C.J.; GIBSON, M.; FRASER, H.L.; MUDDLE, B.C.; BANERJEE, R. Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of Ti-V-Cu alloy. **Acta Materialia**, v.59, p.2981-2991, 2011.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. Intra-granular alpha precipitation in Ti-Nb-Zr-Ta biomedical alloys. **Journal Materials Science**, n.44, p.808-815, 2009.

NAG, S.; BANERJEE, R.; SRINIVASAN, R.; HWANG, J.Y.; HARPER, M.; FRASER, H.L. ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy. **Acta Materialia**, v.57, p.2136-2147, 2009.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. Microstrutural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. **Materials Science and Engineering C**, v.25, p.357-362, 2005.

NAG, S.; BANERJEE, R.; STECHSCHULTE, J.; FRASER, H.L. Comparison of microstrutural evolution in Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. *Journal of Materials Science: Materials in medicine*, v. 16, p. 679-685, 2005.

NARAYANAN, G.H.; LUHMAN, T.S.; ARCHBOLD, T.F.; TAGGART, R.; POLONIS, D.H. A phase separation reaction in a binary titanium-chromium alloy. **Metallography**, v.4, p.343-358, 1971.

NAKAI, M.; NIINOMI, M.; ZHAO, X.; ZHAO, X. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation. **Materials Letters**, v.65, p.688-690, 2011.

NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. **Metalurgical and Materials Transactions A**, v.33, p.477-486, 2002.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.4, n.5, p.445-454, 2003.

OKAZAKI, Y.; ITO, Y.; KYO, K.; TATEISHI, T. Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. **Materials Science and Engineering A**, v.213, p.138-147, 1996.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; TATEISHI, T.; ITO, Y. Cytocompatibility of various metals and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.250-256, 1998.

OLIVEIRA, N.T.C.; GUASTALDI, A.C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v.5, p.399-405, 2009.

OZAKI, T.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta Ti alloys with low Young's modulus. **Materials Transactions**, v.45, p.2776-2779, 2004.

PADILHA, A.F.; SICIALIANO JR, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005, 232p.

PING, D.H.; CUI, C.Y.; YIN, F.X.; YAMABE-MITARAI, Y. TEM investigation on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v.54, p.1305-1310, 2006.

POPOV, A.A.; ILLARIONOV, A.G.; DEMAPOV, S.L.; STEPANOV, S.I.; KARABANALOV, M.S.; ELKINA, O.A. Effect of heat treatment conditions on structural and phase transformations in a two-phase $\alpha+\beta$ titanium alloy subjected to thermomechanical treatment. **The physics of metals and metallography**, v.109, n.6, p.655-661, 2010.

PRIMA, F.; VERMAUT, P.; ANSEL, D.; DEBUIGNE, J. ω Precipitation in a beta metastable titanium alloy, resistometric study. **Materials Transactions JIM**, v.41, n.8, p.1092-1097, 2000.

PRABHA, A.J.; RAJU, S.; JEYAGANESH, B.; RAI, A.K.; BEHERA, M.; VIJAYALAKSHMI, M.; PANNERSELVAM, G.; JOHNSON, I. Thermodynamics of $\alpha''\rightarrow\beta$ phase transformation and heat capacity measurements in Ti-15at%Nb alloy. **Physica B**, v.406, n.22, p.4200-4209, 2011.

QAZI, J.I.; MARQUARDT, B.; ALLARD, L.F.; RACK, H.J. Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta (0.06-0.68)O alloys. **Materials Science and Engineering C**, v.25, p.389-397, 2005.

RAMSTEINER, I.B.; SHCHYGLO, O.; MEZGER, M.; BUGAEV, V.; SCHODER, S.; REICHERT, H.; DOSCH, H. Omega-like diffuse X-ray scattering in Ti-V caused by static lattice distortions. **Acta Materialia**, v.56, p.1298-1305, 2008.

RYHÄNEN, J.; KALLIOINEN, M.; TUUKKANEN, J.; JUNILA, J.; NIEMELA, E.; SANDVIK, P.; SERLO, W. In vivo biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy: Muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness. **Journal Biomedical Materials Research**, v.41, p.481-488, 1998.

SAITO, T.; FURUTA, T.; HWANG, J-H.; KURAMOTO, S.; NISHINO, K.; SUZUKI, N.; CHEN, R.; YAMADA, A.; ITO, K.; SENO, Y.; NONAKA, T.; IKEHATA, H.; NAGASAKO, N.; IWAMOTO, C.; IKUHARA, Y.; SAKUMA, T. Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism. **Science**, v.300, p.464-467, 2003.

SAITOVA, L.R.; HÖPPEL, H.W.; GÖKEN, M.; SEMENOVA, I.P.; VALIEV, R.Z. Cyclic deformation behavior and fatigue lives of ultrafine-grained Ti-6Al-4V ELI alloy for medical use. **International Journal of Fatigue**, v.31, p.322-331, 2009.

SCALES, J.T. Black staining around titanium alloy prostheses and orthopaedic enigma. **The journal of bone and joint surgery**, v.73B, n.4, p.534-536, 1991.

SCHOFIELD, T.H.; BACON, A.E. A study of the recrystallization and grain growth of cold rolled and annealed titanium 10% molybdenum alloy. **Acta metallurgica**, v.9, p.653-669, 1961.

SEMBOSHI, S.; SHIRAI, T.; KONNO, T.J. In-situ transmission electron microscopy observation on the phase transformation of TiNbSn Shape memory alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.39, p.2820-2829, 2008.

SETTEFRATI, A.; AEBY-GAUTIER, E.; DEHMAS, M.; GEANDIER, G.; APPOLAIRE, B.; AUDION, S.; DELFOSSE, J. Precipitation in a near β titanium alloy on ageing:

Influence of heating rate and chemical composition of the β -metastable phase. **Solid State Phenomena**, v.172-174, p.760-765, 2011.

SILCOCK, J.M. An X-ray examination of the ω phase in Ti-V, Ti-Mo and Ti-Cr alloys. **Acta Metallurgica**, v.6, p.481-493, 1958.

SING, A.K.; BHATTACHARJEE, A.; GOGIA, A.K. Microstructure and texture of rolled and annealed β titanium alloy Ti-10V-4.5Fe-1.5Al. **Materials Science and Engineering A**, v.270, p.225-230, 1999.

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

SOARES, G.A. Biomateriais. **Centro de gestão e estudos estratégicos, ciência tecnologia e inovação**. In: FORUM DE BIOTECNOLOGIA BIOMATERIAIS. Rio de janeiro: 2005. 84p.

SOUZA, S.A.S.A. **Transformação de fases e correlações microestrutura/propriedades de ligas biocompatíveis dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**. 2008. 189p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

STEINEMANN, S.G. Metal implants and surface reactions. **Injury**, v.27, n.3, p.16-22, 1996.

SUN, F.; HAO, Y.L.; NOWAK, S.; GLORANT, T.; LAHEURTE, P.; PRIMA, F. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v.4, n.8, p.1864-1872, 2011.

TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v.35, p.1805-1811, 2000.

UZUMAKI, E.T.; LAMBERT, C.S.; SANTOS-JR, A.R.; ZAVAGLIA, C.A.C. Surface properties and cell behavior of diamond-like carbon coating produced by plasma immersion. **Thin Solid Films**, v.515, p.293-300, 2006.

WANG, B.L.; ZHENG, Y.F.; ZHAO, L.C. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti–Nb–Sn alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.486, p.146-151, 2008.

WANG, L.; LU, W.; QIN, J.; ZHANG, F.; ZHANG, D. Microstructure and mechanical properties of cold rolled TiNbTaZr biomedical β titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.490, p.421-426, 2008.

WANG, B.L.; ZHENG, Y.F.; ZHAO, L.C. Electrochemical corrosion behavior of biomedical Ti-22Nb and Ti-22Nb-6Zr alloys in saline medium. **Materials and Corrosion**, v.60, n.10, p.788-794, 2009.

WANG, L.; LU, W.; QIN, J.; ZHANG, F.; ZHANG, DI. Effect of precipitation phase on microstructure and superelasticity of cold-rolled beta titanium alloy during heat treatment. **Materials and Design**, v.30, p.3873-3878, 2009.

WEVER, D.J.; VELDHUIZEN, A.G.; SANDERS, M.M.; SCHAKENRAAD, J.M.; VAN-HORN, J.R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v.18, p.1115-1120, 1997.

WIRTH, C.; COMTE, V.; LAGNEAU, C.; EXBRAYAT, P.; LISSAC, M.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; PONSONNET, L. Nitinol surface roughness modulates in vitro cell response: a comparison between fibroblasts and osteoblasts. **Materials Science and Engineering C**, v.25, p.51-60, 2005.

WILLIAMS, D.F. **Biocompatibility of Clinical Implant Materials**. Boca Raton: CRC Press, 1981 apud Brunette, D.M. et al. **Titanium in Medicine: materials science, surface science, engineering, biological responses and medical applications**. Berlin: Springer, 2001. 1010p.

XING, H.; GUO, W.Y.; SUN, J. Substructure of recovered Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-) alloy. **Transactions of nonferrous metals society of China**, v.17, p.1456-1458, 2007.

YANG, G.; ZHANG, T. Phase transformation and mechanical properties of the Ti₅₀Zr₃₀Nb₁₀Ta₁₀ alloy with low modulus and biocompatible. **Journal of Alloys and Compounds**, v.392, p.291-294, 2005.

YU, Z.; YUXUAN, L.; XIANJIN, Y.; ZHENDUO, C.; SHENGLI, Z. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{75-x}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_x$ (x=0-6) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.486, p.628-632, 2009.

ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M. Relationship between various deformation-induced products and mechanical properties in metastable Ti-30Zr-Mo alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4, n.8, p.2009-2016, 2011.

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

ZHOU, Z.; LAI, M.; TANG, B.; KOU, H.; CHANG, H.; ZHU, Z.; LI, J.; ZHOU, L. Non-isothermal phase transformation kinetics of ω phase in TB-13 titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.5100-5104, 2010.

ZHENG, Y.F.; WANG, B.L.; WANG, J.G.; LI, C.; ZHAO, L.C. Corrosion behavior of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions. **Materials Science and Engineering A**, v.438-440, p.891-895, 2006.