

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR FLÁVIA FARIAS
CARDOSO E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 31/07/2007


ORIENTADOR

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

Análise de Parâmetros de Influência na
Microestrutura e Propriedades de Ligas Ti-Mo-Zr
Aplicadas em Próteses Ortopédicas

Autora: Flávia Farias Cardoso
Orientador: Rubens Caram Junior
Co-orientador: Peterson Luis Ferrandini

27/2008

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

Análise de Parâmetros de Influência na Microestrutura e Propriedades de Ligas Ti-Mo-Zr Aplicadas em Próteses Ortopédicas

Autora: Flávia Farias Cardoso
Orientador: Rubens Caram Junior
Co-orientador: Peterson Luis Ferrandini

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

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

Campinas, 2007
S.P . – Brasil

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

C179a	<p>Cardoso, Flávia Farias Análise de parâmetros de influência na microestrutura e propriedades de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas em próteses ortopédicas / Flávia Farias Cardoso. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientadores: Rubens Caram Junior e Peterson Luis Ferrandini Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Ligas de titânio. 2. Microestrutura. 3. Biomateriais. I. Caram Junior, Rubens. II. Ferrandini, Peterson Luis. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.</p>
-------	---

Título em Inglês: Analysis of influence parameters on microstructure and properties of Ti-Mo-Zr alloys applied in orthopedic implants

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Microstructure, biomaterials

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Rezende Gomes dos Santos e Ricardo Risso Chaves

Data da defesa: 31/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

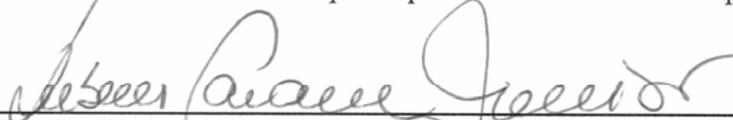
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Análise de Parâmetros de Influência na Microestrutura e Propriedades de Ligas Ti-Mo-Zr Aplicadas em Próteses Ortopédicas

Autora: Flávia Farias Cardoso
Orientador: Rubens Caram Junior
Co-orientador: Peterson Luis Ferrandini

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



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



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



Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves
Instituição: UNIFEI/Itajubá

Campinas, 31 de Julho de 2007.

Dedicatória:

Dedico este trabalho ao meu esposo e a minha mãe, por todo carinho e incentivo.

Agradecimentos

Presto minha homenagem sincera a todos que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho:

Ao plano espiritual;

Ao Dr. Rubens Caram, pela orientação, confiança e incentivo;

Ao Dr. Peterson, pela orientação;

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa e suporte financeiro.

Ao meu esposo Jacson, pela compreensão em todos os momentos de ausência;

À minha mãe Marli, irmãs Natali e Josaine, afilhada Samantha e ao Paulo, pelo incentivo e torcida especiais;

As amigas e colegas de grupo Alessandra, Danielle e Sandra, pelo convívio e apoio em todos os momentos;

Aos colegas de grupo Rodrigo, Giorgia, Éder, Renato, Ciro e Diego, pelo convívio;

A Claudinete Leal e Rita Jacon, pelas muitas análises;

Ao Emílio Cardoso, pela construção dos corpos de prova;

Ao José Luiz, pelas mensagens diárias e acabamento dos corpos de prova;

Ao Adelino Coelho, pela manutenção dos equipamentos;

Ao Sergio G. da Cruz pelas “aulas” de polimento;

A Ana Carolina e a Patrícia da secretaria do DEMA;

Ao Prof. Carlos Suzuki, Edmilton, Claudia e Cláudio pelas análises de difração de raios-X;

Ao Jonas pelo cuidado na impressão da dissertação;

Resumo:

Cardoso, Flávia Farias, Análise de Parâmetros de Influência na Microestrutura e Propriedades de Ligas Ti-Mo-Zr Aplicadas em Próteses Ortopédicas, Campinas, Faculdade de Engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. s.n. Dissertação (Mestrado).

O presente trabalho analisa parâmetros de influência na microestrutura e propriedades de ligas de titânio tipo β contendo Mo e Zr aplicadas na confecção de próteses ortopédicas. As ligas de titânio tipo β apresentam baixo módulo de elasticidade, o que é benéfico para os tecidos ósseos próximos ao implante e também, podem ser concebidas a partir de metais biocompatíveis. O presente trabalho envolveu a avaliação de ligas do sistema Ti-Mo-Zr em relação à estabilidade de fases visando a fabricação de implantes ortopédicos. Dentro desse contexto, em uma etapa inicial, avaliou-se o efeito da composição e da taxa de resfriamento a partir do campo β na estabilidade de fases e formação da microestrutura, na dureza Vickers e no módulo de elasticidade de ligas Ti-Mo. Em seguida, avaliou-se o efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento na microestrutura das ligas Ti-Mo e finalmente, o efeito da adição de Zr na supressão da precipitação da fase ω em ligas Ti-Mo. O trabalho foi implementado a partir da preparação de ligas em forno a arco sob atmosfera controlada, deformação plástica das amostras através de forjamento rotativo e laminação, tratamentos térmicos sob diferentes condições e caracterização utilizando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X, ensaios de dureza Vickers e análise térmica diferencial. Os resultados obtidos permitiram identificar condições de formação de fases estáveis e metaestáveis, incluindo as fases martensíticas e fase ω . Observou-se que a liga Ti-15Mo resfriada em água apresentou o menor valor de módulo de elasticidade dentre as composições analisadas, 77 GPa, que a

fase ω pode ser eliminada após tratamentos térmicos de envelhecimento e que a adição de 8% de Zr a liga Ti-10Mo inibiu a formação da fase ω atérmica sob resfriamento em água, sem que isso modificasse de maneira significativa seu comportamento elástico.

Palavras Chave: Ligas de Titânio, módulo de elasticidade, transformações de fases.

Abstract

Analysis of Influence Parameters on Microstructure and Properties of Ti-Mo-Zr Alloys Applied in Orthopedic Implants

This work presents an analysis of microstructure and mechanical properties of β titanium alloys with additions of Mo and Zr, aiming the fabrication of orthopedic implants. The β titanium alloys can be composed only by biocompatible elements and also present low Young's modulus, which is interesting for the health of the bone surrounding the implant. On the purpose of studying phase stability of Ti-Mo-Zr alloys, the effect of cooling rate when cooling from the β field and the effect of composition on the microstructure, Vickers hardness and Young's modulus of Ti-Mo alloys were initially studied. Afterwards the effect of aging on the microstructure and the effect of Zr additions on the precipitation of ω phase in Ti-Mo alloys were also evaluated. The alloys were arc melted under an argon atmosphere, the ingots were hot swaged and hot rolled and the samples were conveniently heat treated. Characterization involved optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Vickers hardness and differential thermal analysis. The results allow one to identify the conditions of formation of stable and metastable phases, these latter ω and martensites. It was observed that the alloy Ti-15Mo, when water cooled presents 77 GPa, the lowest value of Young's modulus, the ω phase may be eliminated by means of aging and that the addition of 8% Zr to the alloy Ti-10Mo completely suppresses formation of the athermal ω phase without affecting significantly its elastic behaviour.

Keywords: titanium alloys, Young's modulus, Vickers hardness.

Índice	Página
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xvi
Nomenclatura.....	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1.Introdução.....	1
1.2.Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. O Elemento Titânio.....	5
2.2. Classificação das ligas de titânio.....	9
2.3. Transformações de fases em ligas de titânio.....	13
CAPÍTULO 3. Metodologia Experimental.....	23
3.1. Procedimentos Iniciais.....	23
3.2. Fusão da Ligas.....	24
3.3. Tratamentos Térmicos e Mecânicos.....	25
3.4. Preparação Metalográfica e Análise Microestrutural.....	28
3.5. Envelhecimento.....	29
3.6. Difração de Raios-X.....	30
3.7. Dureza Vickers.....	31
3.8. Determinação do Módulo de elasticidade.....	32
3.9. Análise Térmica.....	33
3.10. Fluorescência de raios-X.....	34

CAPÍTULO 4. Resultados e Discussão.....	35
4.1. Amostras Resfriadas ao Forno.....	38
4.2. Amostras Resfriadas ao Ar.....	41
4.3. Amostras Resfriadas em Óleo.....	44
4.4. Amostras Resfriadas em Água.....	46
4.5. Módulo de Elasticidade.....	56
4.6. Envelhecimento.....	60
4.7. Avaliação da Liga Ti-10Mo-8Zr.....	75
4.8. Análise Térmica.....	78
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	79
CAPÍTULO 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

Lista de Figuras

Figura 1.1. - Fratura de fêmur junto a uma haste de prótese total de quadril.....	3
Figura 2.1 - (a) célula unitária da estrutura hexagonal (fase α), (b) Célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).....	6
Figura 2.2 - A influência dos elementos de liga sobre os diagramas de equilíbrio em ligas de titânio.....	7
Figura 2.3 - Diagrama de equilíbrio Ti-Mo.....	8
Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio Ti-Zr.....	9
Figura 2.5 - Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores.....	10
Figura 2.6 - Variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V resfriadas sob diferentes condições.....	14
Figura 2.7 - Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-7Nb.....	16
Figura 2.8. Microestrutura obtida via TEM da liga Ti-20Nb resfriada rapidamente em água mostrando as fases α'' , β e ω , identificadas pelos seus padrões de difração.....	20
Figura 3.1 - Balança de precisão com sistema para definição da densidade do material.....	24
Figura 3.2 - Forno de fusão a arco: (a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento.....	25
Figura 3.3 - Forno de tratamento térmico: (a) visão lateral (b) visão frontal.....	27
Figura 3.4 - Microscópio ótico de luz refletida.....	28
Figura 3.5 - Microscópio eletrônico de varredura.....	29
Figura 3.6 - Visão lateral do forno de tratamento térmico utilizado nos tratamentos térmicos de envelhecimento.....	30
Figura 3.7 - Medidor de dureza Vickers.....	32
Figura 3.8 - Equipamento para verificação do módulo de elasticidade.....	33
Figura 4.1 - Microscopia ótica das amostras no estado bruto de fusão. (a) Liga Ti-5Mo; (b) Liga Ti-7,5Mo; (c) Liga Ti-10Mo; (d) Liga Ti-15Mo.....	36

Figura 4.2 - Microscopia Ótica das amostras homogeneizadas. (a) Ti-5Mo; (b) Ti-7,5Mo; (c) Ti-10Mo; (d) Ti-15Mo.....	37
Figura 4.3 - Microestruturas obtidas após resfriamento ao forno. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo, (d) Ti-15Mo.....	39
Figura 4.4 - Difractogramas das amostras resfriadas ao forno.....	40
Figura 4.5 - Dureza Vickers das amostras resfriadas em: água, óleo, ar e forno.....	41
Figura 4.6 - Microestruturas obtidas após resfriamento ao ar. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo, (d) Ti-15Mo.....	42
Figura 4.7 - Difractogramas das amostras resfriadas ao ar.....	43
Figura 4.8 - Difractogramas das amostras resfriadas em óleo.....	44
Figura 4.9 - Microestruturas após resfriamento em óleo. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo, (d) Ti-15Mo.....	45
Figura 4.10 - Microestruturas após resfriamento em água: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	47
Figura 4.11 - Micrografias obtidas através de MEV de ligas resfriadas em água: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	48
Figura 4.12 - Difractogramas das amostras resfriadas em água.....	49
Figura 4.13 - Microestruturas da amostras laminadas, tratadas e resfriadas em água. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	50
Figura 4.14 - Difractogramas das ligas laminadas, tratadas e resfriadas em água.....	51
Figura 4.15 - Difractogramas da ligas laminadas, tratadas e resfriadas em água.....	52
Figura 4.16 - Micrografias (MO) das amostras laminadas, tratadas e resfriadas em água: (a) Ti-3Mo e (b) Ti-6Mo.....	53
Figura 4.17 - Micrografia (MEV) das amostras laminadas, tratadas e resfriadas em água: (a) Ti-3Mo, (b) Ti-6Mo.....	53
Figura 4.18 - Durezas das ligas laminadas e resfriadas em água.....	54
Figura 4.19 - Microestruturas da amostras laminadas. (a) Ti-8Mo, (b) Ti-8,5Mo, (c) Ti-9Mo e (d) Ti-9,5Mo resfriadas em água.....	55
Figura 4.20 - Difractogramas das amostras contendo entre 8% e 9,5% de Mo, laminadas e resfriadas em água.....	56
Figura 4.21 - Módulos de elasticidade após resfriamento em óleo, ao forno e ao ar.....	57

Figura 4.22 - Módulos de elasticidade das amostras laminadas e resfriadas em água em função do teor de Mo.....	59
Figura 4.23 - Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 250° C durante 104 horas. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	61
Figura 4.24 - Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 300° C durante 80 horas. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	62
Figura 4.25 - Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 350° C durante 40 horas. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	63
Figura 4.26 - Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 450° C durante 28 horas. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.....	64
Figura 4.27 - Difratoformas de raios-X das amostras Ti-5Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.....	65
Figura 4.28 - Difratoformas de raios-X das amostras Ti-7,5Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.....	66
Figura 4.29 - Difratoformas de raios-X das amostras Ti-10Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.....	67
Figura 4.30 - Difratoformas de raios-X das amostras Ti-15Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.....	68
Figura 4.31 - Difratoformas da amostra Ti-15Mo envelhecida a 450°C.....	70
Figura 4.32 - Variação da dureza da liga Ti-5Mo durante os tratamentos de envelhecimento.....	71
Figura 4.33 - Variação da dureza da liga Ti-7,5Mo durante os tratamentos de envelhecimento	73
Figura 4.34 - Variação da dureza da liga Ti-10Mo durante os tratamentos de envelhecimento.....	74
Figura 4.35 - Variação da dureza da liga Ti-15Mo durante os tratamentos de envelhecimento.....	74
Figura 4.36 - Microestruturas da liga Ti-10Mo-8Zr na condição (a) Bruta de fusão, (b) Homogeneizada, (c) Laminada e (d) Solubilizada e resfriadas em água.....	75
Figura 4.37 - Microestruturas da liga Ti-10Mo-8Zr envelhecida a (a) 400 °C e (b) 450 °C.....	76
Figura 4.38 - Difratoformas da liga Ti-10Mo-8Zr sob diferentes tratamentos	77
Figura 4.39 - Curva de aquecimento da liga Ti-8Mo.....	79

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição química do titânio comercialmente puro.....	11
Tabela 2.2 - Diferença na composição química das ligas tipo α Ti-5Al-2,5Sn.....	11
Tabela 2.3. Teor mínimo de elemento β estabilizador (% em peso) necessário para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente.....	13
Tabela 2.4 - Composição limite da martensita α'/α'' para alguns sistemas binários.....	18
Tabela 3.1 - Taxas de resfriamento.....	27
Tabela 3.2 - Soluções utilizadas para polimento e revelação da microestrutura.....	29
Tabela 4.1 - Resultados das análises de fluorescências de raios-X.....	35
Tabela 4.2 - Micro dureza Vickers das amostras homogeneizadas.....	38
Tabela 4.3 - Módulos de elasticidade das amostras cilíndricas resfriadas em óleo.....	58
Tabela 4.4 - Módulos de elasticidade das amostras cilíndricas resfriadas ao forno.....	58
Tabela 4.5 - Módulos de elasticidade das amostras cilíndricas resfriadas ao ar.....	58
Tabela 4.6 -Módulos de elasticidade das amostras laminadas e resfriadas em água.....	59
Tabela 4.7 - Fases e condições de tratamento térmico para ligas do sistema Ti-Mo.....	69
Tabela 4.8 - Valores de dureza da amostra Ti-10Mo-8Zr.....	77
Tabela 4.9 - Valores de módulo de elasticidade da amostra Ti-10Mo-8Zr.....	78

Nomenclatura

Letras Latinas

d - distância entre planos

E - Módulo de Elasticidade.....[GPa]

HV - Dureza Vickers.....[kgf/mm²]

M_i - linha de início da transformação martensítica

M_f - linha de início da transformação martensítica

n - ordem de difração

Letras Gregas

α - fase alfa com arranjo hexagonal compacto

α' - estrutura martensítica com arranjo hexagonal

α'' - estrutura martensítica com arranjo ortorrômbico

β - fase beta com arranjo cúbico de corpo centrado

λ - comprimento de onda.....[Å]

θ - ângulo de difração

ω - fase metaestável Omega

Abreviações

CCC - cúbico de corpo centrado

DSC - calorimetria diferencial de varredura

DRX - difração de raios-X

ELI - teor extra-baixo de elementos intersticiais (*extra-low interstitials*)

HC - hexagonal compacta

HV - Dureza Vickers (*hardness Vickers*)

MO - Microscopia Ótica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Siglas

ASTM - Sociedade Americana para Teste de Materiais (*American Society for Testing Materials*)

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

1.1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais para aplicações biomédicas tem se revelado de suma importância à medida que o resultado mais visível do mesmo é a melhoria no nível de vida, representada pelo aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem estar da população. Dentro desse contexto, observa-se nos últimos anos um enorme esforço com o intuito de se produzir insumos para a fabricação de dispositivos para implantes, principalmente os ortopédicos [Soares, 2005].

Estima-se que o mercado mundial associado aos biomateriais envolva aproximadamente 35 bilhões de dólares anuais, com uma taxa de crescimento próxima a 11% ao ano, o que demonstra o grande interesse e necessidade por este tipo de produto. Grande parte dos biomateriais utilizados no Brasil é importada, o que redundo no encarecimento do produto final, bem como um ônus significativo para o balanço de pagamentos[Soares, 2005]. Doenças degenerativas e o aumento na expectativa de vida do homem, que é uma tendência mundial, tornam ainda mais importantes o desenvolvimento científico e tecnológico dos biomateriais [Xu, 2006], [Ratner, 2004].

Atualmente, enfermidades ligadas às articulações ósseas constituem um dos principais problemas médicos e nesse caso, a solução pode envolver o implante de dispositivos ortopédicos como as próteses totais de quadril. Essa cirurgia envolve a recomposição de funções de ossos e articulações através do reparo de partes danificadas da articulação do quadril por dispositivos articulados. Somente em 2004, o procedimento de artroplastia total de quadril gerou cerca de 10 mil internações e um gasto de aproximadamente R\$ 30 milhões pagos pelo SUS (Sistema Único de Saúde) [Soares, 2005]. Esse valor correspondente a 38% dos recursos empregados em implantes ortopédicos. Além disso, no mesmo ano, houve cerca de 1500 cirurgias de revisão de implantes total de quadril, responsáveis por um gasto adicional de quase R\$ 7 milhões. O alto módulo de elasticidade dos materiais metálicos utilizados na confecção de implantes tradicionais (ligas Cr-Co e aços inoxidáveis) promovem fenômenos de reabsorção óssea e eventualmente [Long, 1998], fratura do tecido ósseo próximo à prótese, como mostra a figura 1.1. Uma alternativa a esses materiais é o uso do titânio e suas ligas.

A utilização do titânio em implantes ortopédicos foi iniciada em 1951 e envolvia o emprego desse metal na sua forma pura em dispositivos para fixação de ossos [Aleixo, 2006]. Desde então, o uso do titânio como biomaterial tem crescido de maneira vertiginosa [Li, 2004]. O titânio possui excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão em temperaturas abaixo de 590°C [Banerjee, 2004]. No caso de implantes no corpo humano, os fluídos são bastante agressivos no tocante à corrosão, aos quais o titânio é bastante resistente. O uso do titânio puro em ortopedia é limitado pelas suas propriedades mecânicas, definidas como não ideais, já que sua resistência mecânica e forjabilidade à temperatura ambiente são baixas. A otimização de seu comportamento mecânico pode ser obtida pela adição de elementos de liga, o que provoca alterações no seu equilíbrio de fases [Karasevskaya, 2003].

As ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ e as do tipo β são as classes de ligas mais apropriadas em se tratando de implantes metálicos sujeitos a solicitações mecânicas elevadas [Froes, 1980]. As ligas $\alpha+\beta$ são mais facilmente encontradas e já são empregadas como biomaterial há no mínimo três décadas. A liga Ti-6Al-4V é uma liga do tipo $\alpha+\beta$

desenvolvida para ser aplicada na indústria aeroespacial e devido a sua grande disponibilidade é largamente utilizada em implantes ortopédico [Taksali, 2004]. Porém, sua composição não é considerada a ideal em termos de biocompatibilidade, já que estudos indicam que a liberação de íons de Al e V pode causar prejuízos aos pacientes. A formação de óxidos pouco estáveis de V esta associada a prejuízos ao sistema respiratório, enquanto ao Al é associado o mau de Alzheimer [Ho, 1999].



Figura 1.1. Fratura de fêmur junto à haste de prótese total de quadril.

Por outro lado, cresce o interesse pelas ligas tipo β , que devem tornar-se em breve o insumo padrão para a fabricação de próteses ortopédicas [Long, 1998], [Niinomi, 2003]. Essa nova classe de ligas pode ser obtida a partir de elementos metálicos considerados biocompatíveis tais como Nb, Ta, Zr e Mo. Dentre as características biomecânicas apresentadas pelas ligas β , a mais interessante é o baixo módulo de elasticidade, que resulta em uma melhor interação entre o implante e o osso [Anken, 1999].

O desenvolvimento de ligas de titânio para aplicações biomédicas com a adição de elementos biocompatíveis tem sido intenso nos últimos anos, pois tais ligas podem apresentar, além de baixo módulo de elasticidade, um conjunto favorável de propriedades como alta resistência mecânica específica, elevada resistência à corrosão e alta biocompatibilidade, além de excelente resistência à fadiga [Lin, 2002], [Long, 1998], [Kuroda, 1998], [Karasevskaya, 2003]. Nesse desenvolvimento, estudos relacionados à metalurgia física das ligas de titânio desempenham papel fundamental.

1.2. Objetivos

Em termos de biomateriais com aplicações ortopédicas, as ligas de titânio tipo β estão sendo desenvolvidas como alternativa às ligas do tipo $\alpha+\beta$, já que apresentam elevada resistência à corrosão, alta resistência mecânica, facilidade de conformação plástica, menor módulo de elasticidade e podem ser obtidas a partir de elementos de liga altamente biocompatíveis. Dessa maneira, definiu-se como objetivo principal deste trabalho a avaliação de ligas do sistema Ti-Mo-Zr em relação à estabilidade de fases visando a fabricação de implantes ortopédicos abordando os seguintes aspectos:

- a. Avaliação do efeito da composição e da taxa de resfriamento a partir do campo β na estabilidade de fases e formação da microestrutura nas ligas Ti-Mo;
- b. Avaliação do efeito da composição e da taxa de resfriamento na dureza Vickers e no módulo de elasticidade das ligas Ti-Mo;
- c. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos na microestrutura das ligas Ti-Mo;
- d. Avaliação do efeito da adição de Zr na supressão da precipitação da fase ω em ligas Ti-Mo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. O Elemento Titânio

Na natureza, o titânio ocorre de maneira abundante combinado com outros elementos e é encontrado em pequenas quantidades na maioria das rochas eruptivas, sedimentares e metamórficas. A produção comercial do titânio teve início nos Estados Unidos por volta de 1956 e progrediu rapidamente. O titânio é empregado em uma variedade de setores industriais, incluindo o aeroespacial, de geração de energia, automobilístico, químico e petroquímico, médico e odontológico. Essa extensa variedade de aplicações resulta das propriedades principais do titânio, isto é, alta resistência mecânica combinada com baixo peso e resistência à corrosão elevada. Em termos de aplicações médicas, o titânio é considerado altamente biocompatível. Na ortopedia, o uso do titânio ocorreu pela primeira vez no início da década de 50, quando na forma pura foi usado na fabricação de dispositivos de fixação de ossos.

À temperatura de 882,5°C, no aquecimento, a estrutura cristalina do titânio puro transforma-se de hexagonal compacta - HC (fase α) para cúbica de corpo centrado - CCC (fase β). Esse fenômeno é conhecido como transformação alotrópica e acontece também

com outros elementos, por exemplo, o Fe. Os elementos de liga influenciam na temperatura dessa transformação que, portanto, depende da pureza do metal. A célula unitária HC é vista na figura 2.1(a), onde são indicados os valores de seus parâmetros de rede, $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, à temperatura ambiente. A célula unitária CCC, ilustrada na figura 2.1(b) indica também os seis planos mais densos da estrutura cristalina, planos $\{110\}$ e o valor do parâmetro de rede do titânio puro β à temperatura de 900°C ($a = 0,332$ nm).

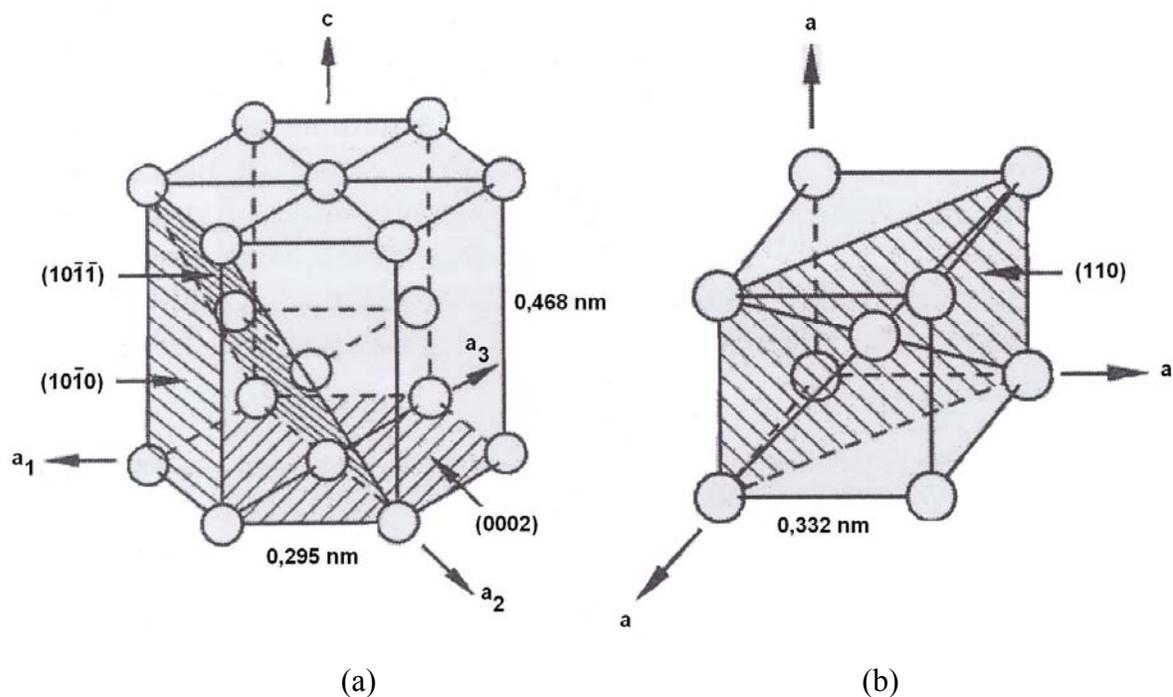


Figura 2.1. (a) célula unitária da estrutura hexagonal compacta (fase α) e (b) célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).

As propriedades das ligas de titânio são determinadas essencialmente por dois fatores: a composição química e a microestrutura. Conforme os elementos de liga influenciam na temperatura β transus, estes são classificados como neutros, α -estabilizadores e β -estabilizadores, como mostra a figura 2.2.

Os elementos α estabilizadores estendem a fase α para um campo mais alto de temperaturas. Em se tratando de ligas de titânio, o Al é o mais importante elemento α estabilizador. Também se encaixam nessa categoria os elementos intersticiais O, N e C. Os

elementos β estabilizadores estendem o campo β para temperaturas mais baixas e são classificados em β isomorfo e β eutetóide. Os elementos β isomorfos Mo, V e Ta são bastante solúveis no titânio.

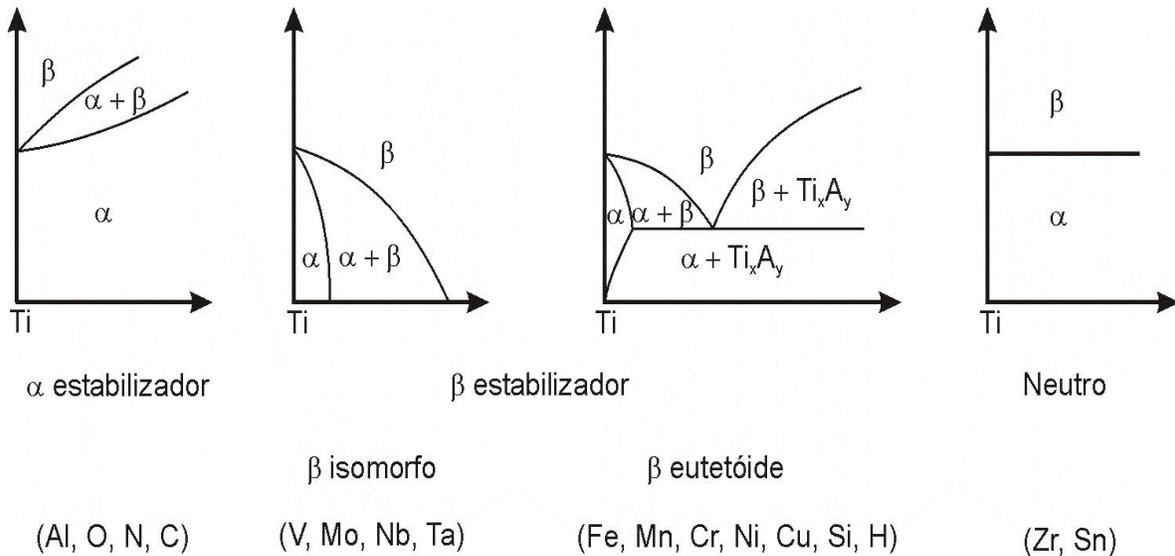


Figura 2.2. A influência dos elementos de liga sobre os diagramas de equilíbrio em ligas de titânio [Williams, 2003].

O molibdênio é considerado o mais importante elemento β isomorfo [Williams, 2003]. O diagrama de equilíbrio Ti-Mo é mostrado na figura 2.3. Uma região com ausência de solubilidade é exibida em ligas com teor acima de 20% de Mo, onde a fase β se separa em duas fases CCC ($\beta' + \beta$) fora do campo $\alpha + \beta$. Ligas convencionais de Ti contêm no máximo 15% de Mo já que acima desse valor a ausência de solubilidade somente adiciona complexidade à discussão, sem ajudar na compreensão dos efeitos da adição de elementos de liga no intervalo de interesse. É possível perceber que com a adição de 15% de Mo, a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, que é para o titânio puro de 882°C, diminui para 750°C [Williams, 2003].

O entendimento da influência dos vários elementos de liga sobre a estabilidade das fases em um sistema binário Ti-X é bastante complexa. Por essa razão foram determinadas regras que permitem prever os efeitos de cada elemento α estabilizador em termos do Al

equivalente [Leyens, 2003] e β estabilizador, em termos do Mo equivalente [Williams, 2003]. As equações 2.1 e 2.2 permitem determinar tais equivalentes:

$$Al_{eq} = [Al] + 0,17[Zr] - 0,33[Sn] + 10[O] \quad (2.1)$$

$$Mo_{eq} = [Mo] + 0,2[Ta] + 0,28[Nb] + 0,4[W] + 0,67[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe]. \quad (2.2)$$

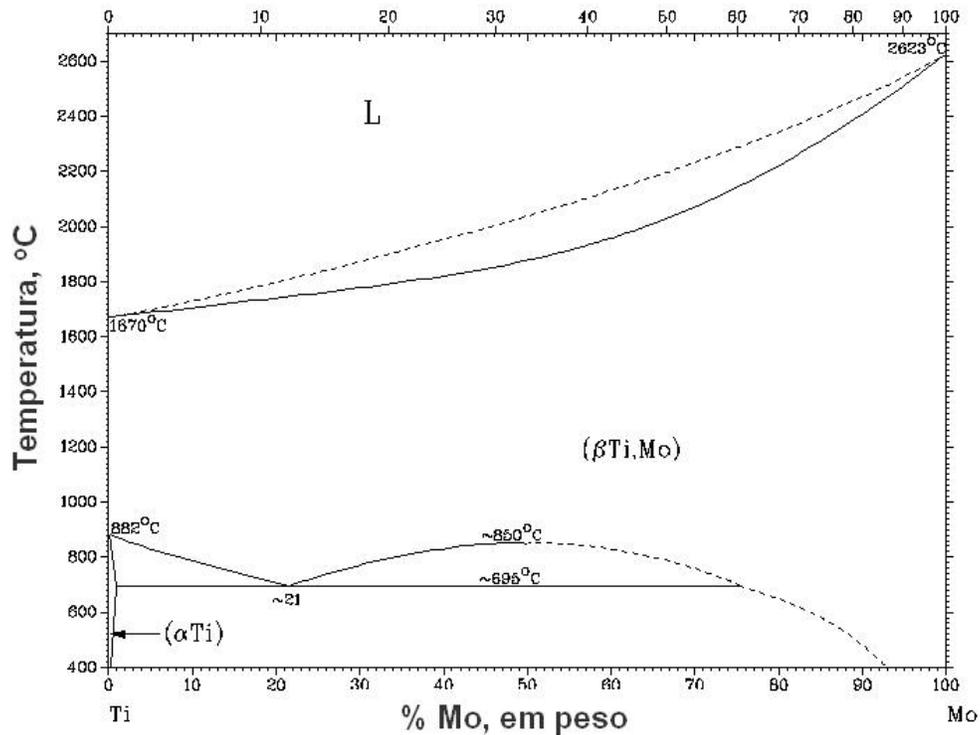


Figura 2.3. Diagrama de equilíbrio Ti-Mo [ASM International, 1996].

De acordo com Dobromyslov (2001), 5% em átomos, ou seja, aproximadamente 9,54% em peso de Mo são suficientes para inibir a formação de martensita ortorrômbica, α'' (que será melhor detalhada posteriormente) e estabilizar a fase β durante o resfriamento rápido. Segundo Ho (1999), sob alta taxa de resfriamento, é necessário um mínimo de 10% em peso de Mo para estabilizar a fase β à temperatura ambiente. Por outro lado, Laheurte, (2005) reporta que a concentração mínima de Mo para estabilizar a fase β é de 11% (em peso).

Os elementos β eutetóides Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu e Si conduzem à formação de compostos intermetálicos, mesmo em baixa fração de volume. O Sn e o Zr são considerados elementos neutros, ou seja, não influenciam na temperatura β transus [Leyens, 2003]; [Dobromyslov, 2001]. O diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Zr é apresentado na figura 2.4. O Zr é considerado um elemento de liga supressor da formação da fase ω (que será melhor detalhada posteriormente) [Long, 1998]; [Tang, 2000]; [Moffat, 1988]. Estudos recentes indicam que esse elemento acrescentado à liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta resfriada em água e envelhecida retarda a precipitação da fase α na matriz β [Ferrandini, 2007]. Tal fato concorda com os resultados de Tang, (2000) que concluiu ser o Zr responsável por deslocar a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ para tempos maiores durante envelhecimento.

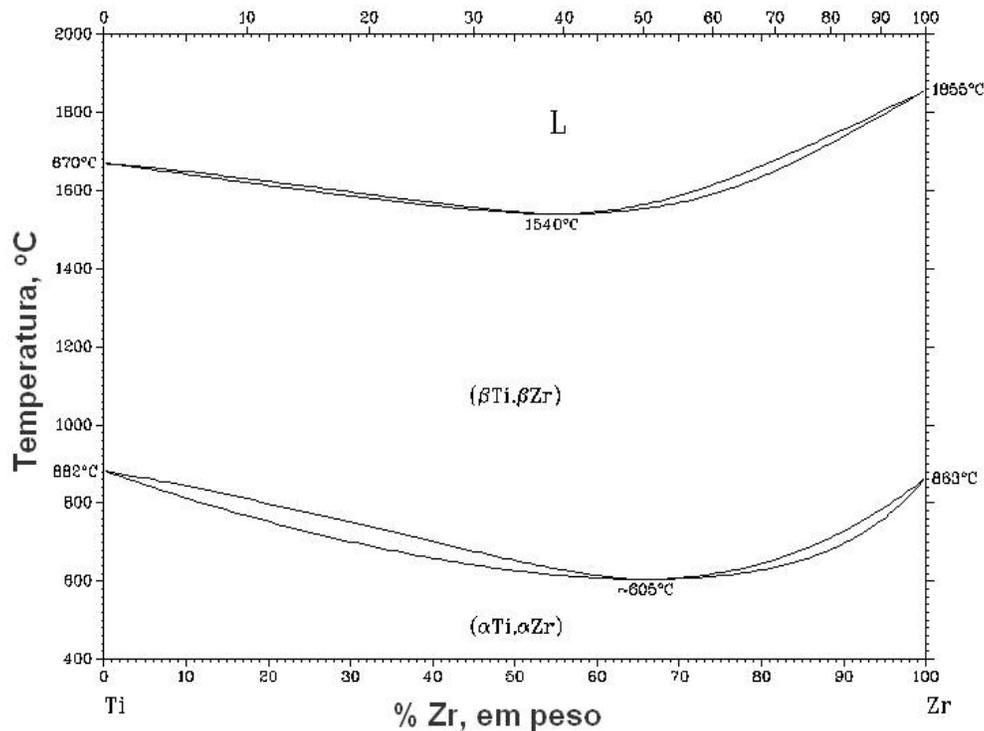


Figura 2.4. Diagrama de equilíbrio Ti-Zr [ASM International, 1996].

2.2. Classificação das Ligas de Titânio

Dependendo da fase presente na microestrutura à temperatura ambiente, as ligas de titânio têm várias classificações. Como mostra o diagrama de fases tridimensional da figura 2.5, que é composto de dois diagramas de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores

respectivamente, as ligas de titânio são classificadas em α , $\alpha+\beta$ e β , além de near- α e β metaestável. Essa classificação é feita tomando-se como referência às linhas de início (M_i) e fim (M_f) da transformação martensítica.

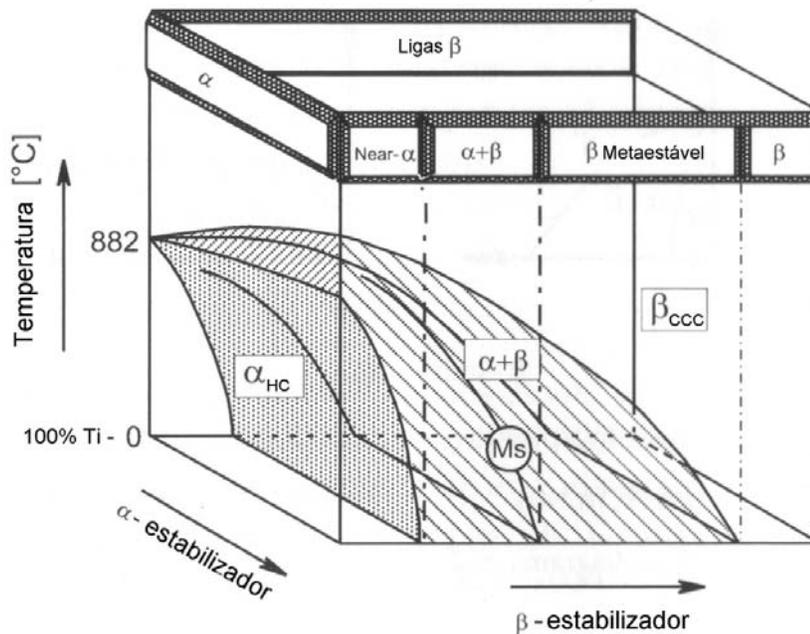


Figura 2.5. Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores.

Ligas α

O titânio comercialmente puro (titânio CP) em todos os seus graus e as ligas contendo somente elementos α estabilizadores, substitucionais e intersticiais e/ou neutros se encaixam nesse grupo de ligas [Williams, 2003]. A tabela 2.1 mostra a composição química do titânio comercialmente puro. O ferro está presente no titânio CP e esse elemento é utilizado para melhorar a tolerância dessa classe de ligas ao hidrogênio [Aleixo, 2006], além de ser útil no controle do tamanho de grão da fase α .

Quando comparadas às ligas do tipo $\alpha+\beta$ e β , as ligas α apresentam maior dependência da composição [Williams, 2003]. Para o sistema Ti-Al, o módulo de elasticidade é bastante sensível à quantidade desse elemento, provavelmente porque o Al é um elemento substitucional que reduz as dimensões da célula unitária da fase hexagonal compacta. O oxigênio não altera o valor do módulo de elasticidade, no entanto, a adição de

elementos intersticiais esta associada à diminuição da tenacidade e ductilidade do titânio. A liga tipo α Ti-5Al-2,5Sn foi desenvolvida nos anos 50, sendo produzida em dois graus distintos como mostra a tabela 2.2. O grau ELI possui baixa quantidade de oxigênio e ferro, o que influencia diretamente na ductilidade do material sob baixas temperaturas.

Tabela 2.1. Composição química do titânio comercialmente puro.

Titânio CP	O (valor máximo)	Fe (valor máximo)
Titânio CP grau 1	0,18	0,20
Titânio CP grau 2	0,25	0,30
Titânio CP grau 3	0,35	0,30
Titânio CP grau 4	0,40	0,50
Ti-0,2Pd (grau 7)	0,25	0,30
Ti-0,2Pd (grau 11)	0,18	0,20
Ti-0,05Pd (grau 16)	0,25	0,30
Ti-0,05Pd (grau 17)	0,18	0,20
Ti-0,1Ru (grau 26)	0,25	0,30
Ti- 0,1Ru (grau 27)	0,18	0,20

Os valores típicos de C a N são 0,08 - 0,10 e 0,03 – 0,05 respectivamente.

Tabela 2.2. Diferença na composição química das ligas tipo α Ti-5Al-2,5Sn.

Liga de titânio α	O (valor máximo)	Fe (valor máximo)
Ti-5Al-2,5Sn (grau 6)	0,20	0,50
Ti-5Al-2,5Sn (ELI)	0,15	0,25

Os valores típicos de C a N são 0,08 - 0,10 e 0,03 – 0,05 respectivamente.

Ligas near- α

Se baixas quantidades de elementos β estabilizadores são adicionadas ao titânio, as ligas resultantes são denominadas de near- α . Mesmo em pequenas quantidades, a adição de elementos β estabilizadores promove o aumento do campo $\alpha+\beta$, possibilitando que um pequeno volume de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retido à temperatura

ambiente, tornando possível a transformação martensítica da fase β em α' , dentro de uma faixa muito limitada de teores, obtida através de altas taxas de extração de calor a partir do campo $\alpha+\beta$ [Mello, 2004]. Essa classe de ligas possui características superiores, tais como estabilidade da microestrutura, elevada resistência à fluência e resistência mecânica e por esse motivo são ideais para aplicações em alta temperatura (500°C a 550°C). A liga *near- α* Ti-4Al-2V foi recentemente desenvolvida e possui excelente resistência à corrosão e à fadiga [Huang, 2006].

Ligas $\alpha+\beta$

Essas ligas contêm um ou mais elementos α estabilizadores e β estabilizadores e são formuladas para que a fase α e a fase β co-existam à temperatura ambiente com até 50% em volume de fase β [Leyens, 2003]. Uma grande variedade de microestruturas pode ser obtida dessas ligas quando comparada às microestruturas das ligas α [Prasad, 1998], [Lütjering, 1998]. A liga $\alpha+\beta$ mais conhecida é a Ti-6Al-4V, utilizada na indústria aeroespacial devido à combinação favorável de propriedades mecânicas.

Ligas β

Essas ligas contêm elementos β estabilizadores suficientes para suprimir a transformação martensítica durante o resfriamento até temperatura ambiente. Isso significa que 100% de fase β são retidos. As ligas de titânio β foram desenvolvidas como uma alternativa às ligas do tipo $\alpha+\beta$, já que apresentam maior facilidade de conformação e podem ser endurecidas por precipitação. Por serem tratáveis termicamente, sua resistência mecânica para temperaturas entre a ambiente e 350°C também é mais elevada. Este aumento é atribuído à distribuição de fases obtida nos tratamentos térmicos. Na condição recozida, essas ligas apresentam alta ductilidade, que é atribuída à estrutura CCC. Quando solubilizadas (100% de fase β retida), as ligas β apresentam boa ductilidade, boa tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade [Mello, 2004]. As principais vantagens dessa classe de ligas são boa conformabilidade a frio quando solubilizada, podendo atingir por envelhecimento, níveis razoavelmente altos de resistência

mecânica. Por outro lado, a alta densidade e baixa resistência à fluência são as principais desvantagens destas ligas, quando comparadas com as ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ [Mello, 2004]. Algumas ligas β apresentam valores de módulo próximo de 50 GPa [Yang, 2005]. Em se tratando de materiais estruturais para implantes o módulo de elasticidade é considerado uma propriedade chave, o que leva tal classe de ligas a ser apontada como a principal alternativa no campo de implantes em um futuro próximo.

Ligas β metaestável

Quando a quantidade de elemento β estabilizador é aumentada a um nível onde a fase β não pode se transformar em martensita sob resfriamento rápido, as ligas estão ainda em um campo com duas fases e a classe β metaestável é alcançada. A tabela 2.3 apresenta valores de teores mínimos necessários à estabilização da fase β à temperatura ambiente. Deve-se notar que essas ligas podem ainda revelar um equilíbrio da fração de volume α de mais de 50% [Leyens, 2003].

Tabela 2.3. Teor mínimo de elemento β estabilizador (% em peso) necessário para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente [Lütjering, 2003].

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

A liga β metaestável Ti-15Mo (ASTM F206) [Taksali, 2004], quando resfriada rapidamente a partir do campo β apresenta baixo módulo de elasticidade, 77,7 GPa. Esse valor de módulo de elasticidade é menor que o do aço inoxidável 316L e das ligas $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb [Ho, 1999].

2.3. Transformações de Fase em Ligas de Titânio

No titânio e suas ligas, a decomposição da fase β pode ocorrer de maneira martensítica ou por processo controlado de difusão, nucleação e crescimento, dependendo da composição e da taxa de extração de calor imposta à liga. Quando a taxa de extração de

calor é alta, a fase β pode se transformar em martensita hexagonal (α') ou ortorrômbica (α'') ou ainda na fase ω [Williams, 2003]. As fases martensíticas e ω competem para formar a matriz instável, mas a presença de uma não exclui a possibilidade de existência da outra, ou seja, essas fases podem co-existir [Moffat, 1988]. A figura 2.6 sintetiza as possíveis transformações de fase em ligas de titânio pelo resfriamento a partir de altas temperaturas, da liga Ti-6Al-4V.

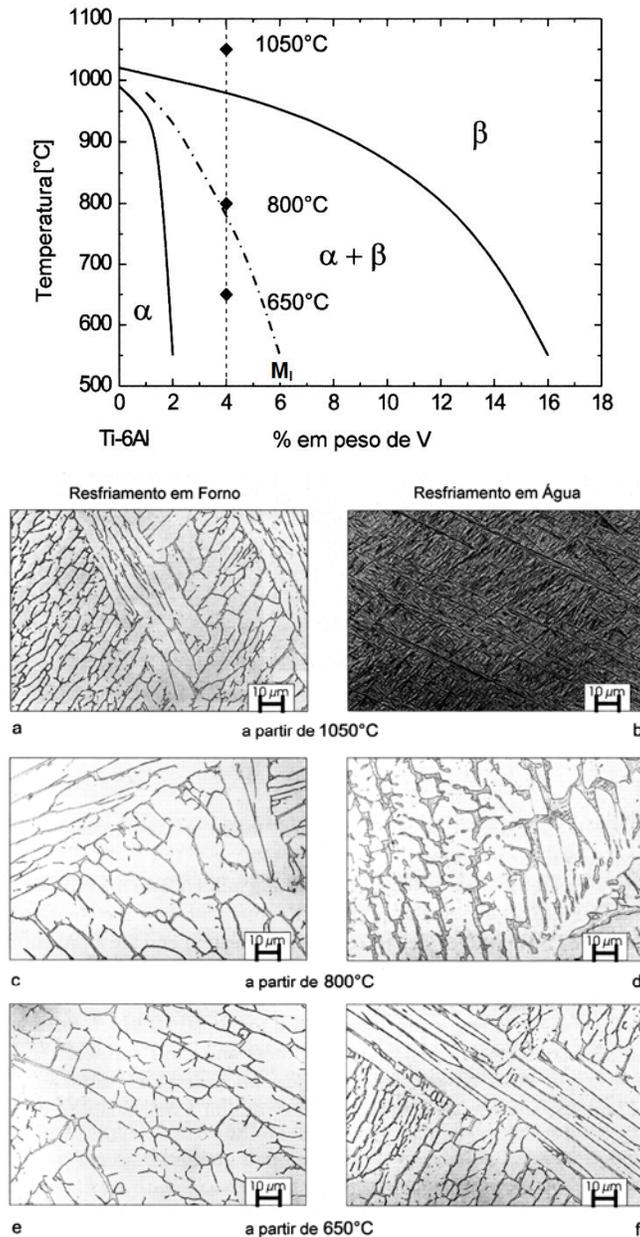


Figura 2.6. Variações microestruturais da liga Ti-6Al-4V resfriadas sob diferentes condições [Leyens, 2003].

Essa figura mostra as variações microestruturais resultantes de duas condições de resfriamento, rápido e lento e também, a partir de diferentes temperaturas iniciais. Quando resfriada lentamente, a microestrutura resultante será formada pelas fases α e β , como mostra a figura 2.6 (a). No início do processo, à temperatura, 1.050°C, o campo é monofásico e formado apenas pela fase β . O resfriamento lento até a temperatura ambiente resulta na formação de microestrutura pelas fases fase α na forma de grãos lamelares e pela fase β em pequena quantidade, localizada nos contornos de grão da fase α . Essa forma microestrutural é definida como estrutura de Widmanstätten.

Quando o resfriamento ocorre a partir de temperaturas inferiores (800°C e 650°C, respectivamente) e ainda sob resfriamento lento, ocorre a formação de grãos da fase α , com precipitados da fase β nos contornos de grão (figuras 2.6(c) e 2.6(e)). Quando o resfriamento ocorre rapidamente (em água), a partir de 1.050°C, a fase β transforma-se em martensita (figura 2.6.b). Quando o resfriamento ocorre a partir de 800°C e rapidamente, a microestrutura final é formada pela fase α envolvida por martensita (figura 2.6(d)). Finalmente, o resfriamento rápido a partir de 650°C produz as fases α e β (figura 2.6(f)), pois abaixo de M_1 , essa última fase permanece estável, sem se transformar em martensita. No resfriamento lento a partir do campo β , os planos mais densos da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), planos $\{110\}$, se transformam em planos basais $\{0001\}$ da fase α com estrutura hexagonal compacta (HC). As distâncias entre os planos basais de α são ligeiramente maiores que as distâncias correspondentes entre os planos $\{110\}$ de β [Leyens, 2003]. A transformação $\beta \rightarrow \alpha$ causa leve distorção atômica conduzindo a ligeira contração do eixo-c em relação ao eixo-a e redução na proporção c/a da estrutura atômica hexagonal. Um suave aumento no volume é observado macroscopicamente durante o resfriamento até a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \alpha$. A transformação correspondente dos planos de deslizamento de β (CCC) em direção aos planos basais de α (HC) e as respectivas orientações das direções de deslizamento são determinados pelas relações a seguir. Tais vetores podem também descrever direções de deslizamento.

$$\{0001\} \alpha // \{110\} \beta$$

$$\{1120\} \alpha // \{111\} \beta$$

Os seis planos de deslizamento e as duas direções de deslizamento do titânio CCC determinam à célula unitária um máximo de 12 variações na orientação da fase α . Os grãos da fase β crescem de acordo com as 12 orientações. Conseqüentemente, isto resulta em uma microestrutura, que pode ser observada na figura 2.7, característica conhecida como cesta-trançada (estrutura de Widmanstätten).

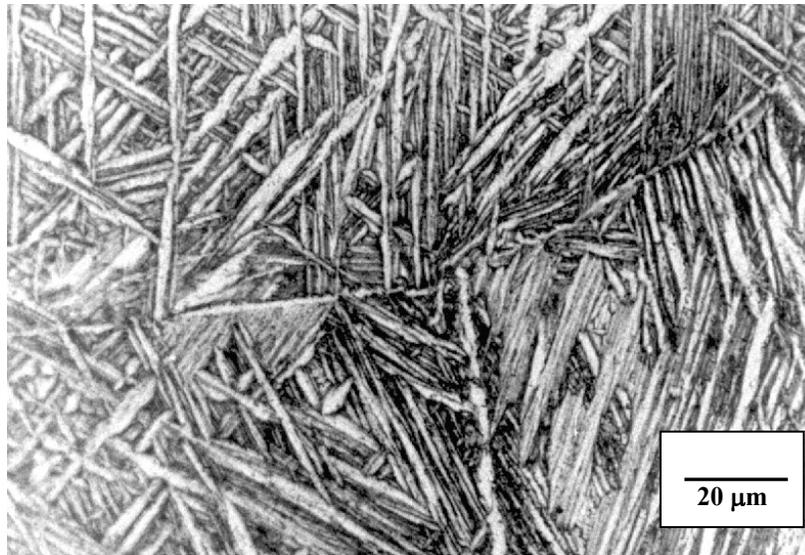


Figura 2.7. Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-7Nb [Oliveira, 1995].

As estruturas martensíticas são caracterizadas pela formação de agulhas muito finas e são obtidas quando é imposta à liga um resfriamento rápido a partir do campo β , até temperaturas abaixo da temperatura de início da formação de martensita. A transformação martensítica envolve o movimento cooperativo dos átomos por um processo de cisalhamento resultando em uma transformação microscopicamente homogênea da rede cristalina da fase β . Através das relações de Burgers entre α'' e β , $(0001)_{\alpha''} // (011)_{\beta}$ e $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha''} // \langle 11\bar{1} \rangle_{\beta}$, é possível descrever as transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ [Davis, 1979]. A transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ ocorre através de deformações na rede cristalina de β realizadas pela contração de 10% ao longo da direção $[100]$ correspondente a $[2\bar{1}1\bar{0}]$ de α' e duas expansões: uma de 10% ao longo da direção $[01\bar{1}]$ correspondente a $[01\bar{1}0]$ de α' e outra de 1% ao longo da direção $[011]$ correspondente a $[0001]$ de α' . Na transformação β

→ α'' as deformações são reduzidas e ocorrem para uma rede equivalente nas direções: $[100]_{\beta}$ e $[100]_{\alpha''}$, $[01\bar{1}]_{\beta}$ e $[010]_{\alpha''}$, $[011]_{\beta}$ e $[001]_{\alpha''}$ [Davis, 1979]. A martensita com estrutura hexagonal é designada α' e é observada em duas morfologias: martensita massiva e martensita acicular. Em ligas com baixo teor de elementos β estabilizadores, no titânio puro e em ligas com elevada temperatura de transformação martensítica ocorre somente martensita massiva. A ocorrência de martensita acicular se dá em ligas com alto conteúdo de soluto (temperatura de transformação martensítica mais baixa) [Williams, 2003]. Segundo a literatura, para o sistema Ti-Mo, a transição de martensita hexagonal massiva para acicular ocorre com 4% de elemento de liga [Davis, 1979]. A martensita massiva é formada por grandes regiões irregulares, de 50 μm a 100 μm , sem características internas visíveis através de microscopia ótica. Davis e co-autores [Davis, 1979] observaram o crescimento da fase α' em contornos de grão de fase β e segundo esses autores, tal comportamento indica que a formação de martensita com essa estrutura pode ocorrer por difusão no sistema Ti-Mo.

A martensita ortorrômbica é denominada α'' [Williams, 2003] e pode ser considerada como sendo uma estrutura de transição da fase α para β [Moffat, 1988]; [Davis, 1979]. O limite α'/α'' depende da quantidade de elementos de liga. Para ligas binárias Ti-Mo a transição α'/α'' ocorre quando aproximadamente 6% em peso de soluto são acrescentados ao titânio [Ho, 1999] e é acompanhada de leve decréscimo na dureza [Davis, 1979]. Segundo Ho, (1999) a estrutura α'' para a liga Ti-7,5Mo apresenta dureza ainda menor que a da fase β , 263 HV. Para tais autores, a interpretação desses valores é bastante complexa já que envolve efeitos de endurecimento por solução sólida, precipitação, tamanho de grão e estrutura cristalina. A fase metaestável α'' pode ser considerada uma fase intermediária entre β e α' e a formação da fase ortorrômbica envolve tensões menores que aquelas necessárias à formação de α' . A menor tensão da estrutura durante a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ causa menor dureza [Davis, 1979]. A tabela 2.4 mostra o teor de soluto associado à transição α'/α'' para alguns sistemas binários.

Segundo Dobromyslov (2006), a formação da fase ortorrômbica α'' em ligas de titânio é influenciada pela posição do elemento de liga na tabela periódica. A concentração

mínima de elemento de liga necessária à formação de α'' depende também da posição do elemento na mesma tabela periódica. A concentração limite diminui com o aumento do número de grupo. No caso de ligas Ti-Mo, a concentração mínima necessária para a formação de martensita com estrutura ortorrômbica é de 4-6% em átomos. Os parâmetros de rede das fases α' e α'' dependem da concentração de elemento de liga. Para alguns sistemas binários, tais como, Ti-Mo, Ti-V e Ti-Ta entre outros, os parâmetros de rede a e c da fase α' diminuem regularmente com o aumento da concentração do elemento de liga. Após a transição α'/α'' , os parâmetros de rede da estrutura cristalina $b/\sqrt{3}$ e c diminuem, no entanto o parâmetro a aumenta [Dobromyslov, 2006]. Ainda de acordo com Dobromyslov e co-autores [Dobromyslov, 2006], a coexistência das duas variações de fase martensítica não é possível. Por outro lado, de acordo com Lee e co-autores, [Lee, 2002], tal coexistência é possível em ligas do sistema Ti-Nb.

Tabela 2.4. Composição limite da transição α'/α'' para alguns sistemas binários [Lütjering, 2003].

Transição α'/α''	V	Nb	Ta	W
% em peso	9,4	10,5	26,5	8
% em átomos	8,9	5,7	8,7	2,2

A fase β pode transformar-se parcialmente na fase metaestável ω , caso as ligas de titânio contendo elementos β estabilizadores sejam resfriadas rapidamente a partir do campo β , deformadas ou envelhecidas [Nishizawa, 1998]. Essa formação se deve, provavelmente, à vibração na rede cristalina causada pela instabilidade da fase β , decorrente do processo de resfriamento [Mello, 2004]. A presença da fase ω ocorre para determinados teores de elemento de liga. Para o sistema Ti-Nb, sabe-se que essa fase ocorre com estrutura trigonal em ligas contendo entre 21,7% e 25% at. de Nb [Moffat, 1988].

Quando a fase ω é formada a partir de resfriamento brusco ela é denominada de fase ω atômica e se apresenta na forma de partículas entre 2 e 4 nm e uniformemente dispersas [Williams, 2003]. Essa transformação ocorre independentemente da difusão atômica e,

como tal, não pode ser suprimida em função da taxa de resfriamento ou de aquecimento do material. Entretanto, este é um processo totalmente reversível. Precipitados da fase ω atérmica são observados em ligas de titânio contendo entre 14% e 30% em átomos de Nb [Moffat, 1988]. A fase ω atérmica possui, então, a mesma composição química da fase β anterior, porém haverá a co-existência das fases ω e β após o início da transformação $\beta \rightarrow \omega$, pois esta situação apresenta menor energia livre que a presença isolada destas fases ou de outra fase em equilíbrio metaestável. Assim, a fase ω atérmica é coerente com a fase β , ficando dispersa homogeneamente na matriz CCC [Mello, 2004]. O tratamento de envelhecimento e o resfriamento lento também podem gerar a fase ω , que nesse caso é denominada ω isotérmica. A fase ω atua como sítio de nucleação da fase α durante o tratamento térmico de envelhecimento e geralmente, se forma em temperaturas entre 200 e 500°C [Anken, 1999]. Segundo a literatura, durante o resfriamento ao forno, com taxa de resfriamento de 0,03°C/s ou ao ar, ocorre precipitação de ω na liga Ti-20,7Nb (% em átomos). Os precipitados de ω crescem de forma mais intensa quando o resfriamento é lento, pois nesse caso a difusão atômica é aumentada pela baixa taxa de extração de calor [Moffat, 1988].

A fase ω metaestável pode assumir a estrutura trigonal quando grandes quantidades de elementos de liga β estabilizadores são adicionados ou ainda, assumir a estrutura hexagonal para baixos teores de elementos de liga [Anken, 1999]. O colapso dos planos $\{222\}_\beta$ pode formar a estrutura hexagonal e nesse caso, seus parâmetros de rede podem ser calculados a partir da rede cristalina da fase β , $a_\omega = \sqrt{2} a_\beta$; $c/a = \sqrt{3/8}$ [Moffat, 1988]. A figura 2.8 mostra a microestrutura obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Nb resfriada rapidamente, exibindo as fases α'' , β e ω . A identificação das fases citadas ocorreu através da avaliação dos padrões de difração das diversas regiões da microestrutura. É interessante notar que a fase ω encontra-se de maneira finamente dispersa.

Como já citado anteriormente, as propriedades mecânicas das ligas de titânio são fortemente influenciadas por sua microestrutura. De acordo com a aplicação, tratamentos

térmicos são realizados para obtenção de microestruturas e propriedades mais adequadas. Para uma mesma liga, diferentes microestruturas e propriedades podem ser obtidas através de diferentes tratamentos térmicos. O tratamento térmico de envelhecimento ou tratamento térmico de precipitação consiste em submeter o material a ser tratado, que contém fases metaestáveis, a uma temperatura medianamente elevada por determinado intervalo de tempo. Esse aumento de temperatura conduz à intensificação dos processos de difusão atômica, que redundam na precipitação de fases na matriz. A precipitação controlada de uma segunda fase altera as propriedades da liga. A dureza, o limite de escoamento e o limite de resistência são as propriedades mecânicas que sofrem modificações a partir de tratamentos térmicos de envelhecimento. Esses tratamentos envolvem transformações de fase fora do equilíbrio, caso contrário a precipitação ocorreria na forma de partículas grosseiras e preferencialmente, nos contornos de grão, com pouca influência nas propriedades mecânicas. Os precipitados finos e dispersos na microestrutura impedem o movimento de discordâncias durante a deformação e conseqüentemente, a liga exibe maior resistência mecânica.

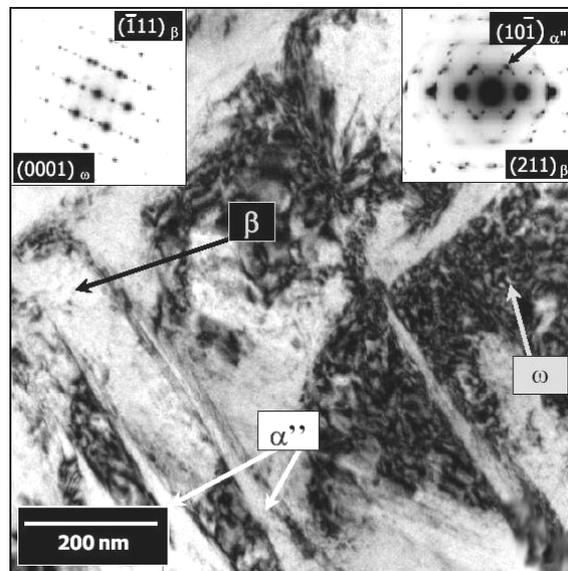


Figura 2.8. Microestrutura obtida via TEM da liga Ti-20Nb resfriada rapidamente em água mostrando as fases α'' , β e ω , identificadas pelos seus padrões de difração [Aleixo, 2007].

Na literatura existem diversos estudos relacionados a tratamentos térmicos de envelhecimento. Por exemplo, é possível aumentar a resistência mecânica da liga comercial Ti-15-3 através da precipitação uniforme e fina de fase α na matriz β . A morfologia e o volume da fase α são influenciados pela temperatura de envelhecimento, quantidade de elementos α estabilizadores e processamento prévio [Ma, 1998]. Outro exemplo é apresentado por Li e co-autores [Li, 2002] e esta relacionado à liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr. Quando essa liga foi tratada a 300, 350 e 400°C durante 48 horas, apresentou precipitação da fase ω . Por outro lado, a precipitação da fase α foi observada quando amostras da mesma liga foram envelhecidas a 350, 400, 450, 500 e 600°C, também durante 48 horas. Segundo Narayanam e co-autores [Narayanam, 1970], em ligas de titânio tipo β com elevados teores de elementos β estabilizadores, fenômenos associados à segregação de solutos e também à separação de fases podem ocorrer. Tais fenômenos são observados principalmente durante tratamentos térmicos de envelhecimento. Para a liga Ti-30Zr-10Nb-10Ta, tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas entre 300 e 650°C resultaram na separação de regiões dentro da fase β . Provavelmente, o que se deu foi a separação de duas soluções sólidas de β -Ti e β -Zr, ao contrário de formar uma única fase [Yang, 2005].

Como em outros sistemas formados pelo titânio, no sistema Ti-Ta podem ser encontradas duas fases sólidas estáveis, a fase α e a fase β . Além dessas fases, outras quatro fases metaestáveis ocorrem: fases α' , α'' , ω e β metaestável. Durante tratamentos térmicos de envelhecimento, a decomposição da martensita no sistema Ti-Ta depende fundamentalmente da temperatura de trabalho, bem como do teor de Ta na liga. Ensaio de difração de raios-X dessa liga indicam que os tratamentos térmicos de envelhecimento redundam no alargamento de picos da fase α , o que sugere também a formação da fase β [Zhou, 2004].

Em outro estudo realizado por Nag e co-autores [Nag, 2005], observou-se que a liga Ti-15Mo, homogeneizada durante sete dias a 1.100°C e resfriada ao forno exibe grãos de β relativamente grandes com precipitação da fase α em contornos de grão. A análise através de microscopia eletrônica de transmissão revelou a presença de fração volumétrica

significativa de precipitados da fase ω em escala nanométrica na matriz da fase β e também, baixa quantidade da fase α . A dureza e o módulo de elasticidade dessa liga após o tratamento térmico foram respectivamente, 379 HV e 112 GPa. Após envelhecimento a 600°C por 15 minutos, os resultados indicaram a existência de precipitação significativa da fase ω e também a formação da fase α na matriz. O envelhecimento durante 4 horas da liga Ti-15Mo a 600°C resultou na dissolução dos precipitados de ω e na precipitação fina de α nos contornos de grão e também no interior dos grãos. A dureza e o módulo da liga nessa condição foram respectivamente 279 HV e 124 GPa.

No mesmo estudo realizado por Nag e co-autores, observou-se que a liga Ti-13Mo-7Zr-3Fe homogeneizada a 1100°C durante sete dias e resfriada ao forno apresentou grãos da fase β com precipitação da fase α . Análises realizadas por intermédio de microscopia eletrônica de transmissão permitiram confirmar a precipitação da fase ω . A dureza e o módulo da liga nessa condição foram respectivamente 345 HV e 89 GPa. Após tratamento térmico de envelhecimento por 4 horas a 600°C ocorreu precipitação fina da fase α e aumento da resistência mecânica e do módulo de elasticidade (366 HV e 118 GPa). Esse aumento de resistência mecânica é consequência da precipitação da fase α na matriz [Nag, 2005].

Baseado nas observações obtidas por microscopia eletrônica de transmissão concluiu-se que os processos de nucleação e crescimento dos precipitados da fase α são diferentes nas duas ligas analisadas (Ti-13Mo-7Zr-3Fe e Ti-15Mo). Aparentemente, no caso da liga Ti-13Mo-7Zr-3Fe é possível afirmar que a fase α nucleia e cresce a partir dos precipitados da fase ω . Por outro lado, no caso da liga Ti-15Nb, os precipitados da fase ω aparentam não participar energeticamente na nucleação da fase α . As ligas Ti-13Mo-7Zr-3Fe e Ti-15Mo são baseadas no sistema Ti-Mo, mas a presença do Zr e do Fe pode resultar em diferentes combinações do parâmetro de rede entre a matriz β e os precipitados da fase ω . Consequentemente, a morfologia dos precipitados da fase ω nas duas ligas é diferente. Essa diferença pode estar associada à capacidade dos precipitados da fase ω agirem como locais de nucleação da fase α durante o envelhecimento e reduzir a presença da fase ω na microestrutura [Nag, 2005].

Capítulo 3

Metodologia Experimental

Este capítulo descreve a metodologia utilizada na obtenção, tratamento e caracterização de ligas do sistema Ti-Mo-Zr. As amostras foram obtidas através de fusão em forno a arco e submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização e mecânicos. Técnicas de difração de raios-X, dureza Vickers, ultra-som, análise térmica, além de microscopia ótica e eletrônica de varredura foram utilizadas na caracterização das amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento.

3.1 Procedimentos iniciais

O titânio comercialmente puro Grau 2 utilizado na preparação das ligas encontrava-se na forma de pequenas laminas, enquanto que o molibdênio foi utilizado na forma de pó e o zircônio na forma de esponja, ambos da marca Aldrich, com 99,95% de pureza. Para remoção da camada de óxido formada na superfície do metal, o titânio foi decapado por aproximadamente 15 segundos em solução de ácido nítrico, ácido fluorídrico (48%) e água destilada na proporção de 1:1:1 e em seguida, lavado em água corrente.

Para obtenção das massas corretas seguiu-se a pesagem dos metais em balança digital da marca Gehaka, modelo BK400II. Essa balança também conta com um sistema onde é possível medir a densidade da amostra. O sistema é mostrado na figura 3.1.



Figura 3.1. Balança de precisão com sistema para definição da densidade do material.

3.2. Fusão das Ligas

As ligas foram preparadas através de fusão em forno a arco voltaico com cadinho de cobre resfriado a água. A câmara de aço inoxidável possui parede dupla que é totalmente preenchida com água, garantindo assim a refrigeração das paredes da câmara. Antes de ser utilizado, o forno bem como o cadinho foram limpos com acetona com o objetivo de eliminar impurezas provenientes das fusões anteriores. O equipamento utilizado possui sistema de vácuo e injeção de argônio puro (99,999%) que garantem a fusão das ligas sob uma atmosfera inerte. A pressão durante a fundição é mantida constante, o eletrodo utilizado é de tungstênio e não é consumível. A abertura do arco se dá de forma automática, sem contato do cadinho com o eletrodo, acionado através de uma fonte de rádio frequência. A figura 3.2 mostra em detalhes esse equipamento.

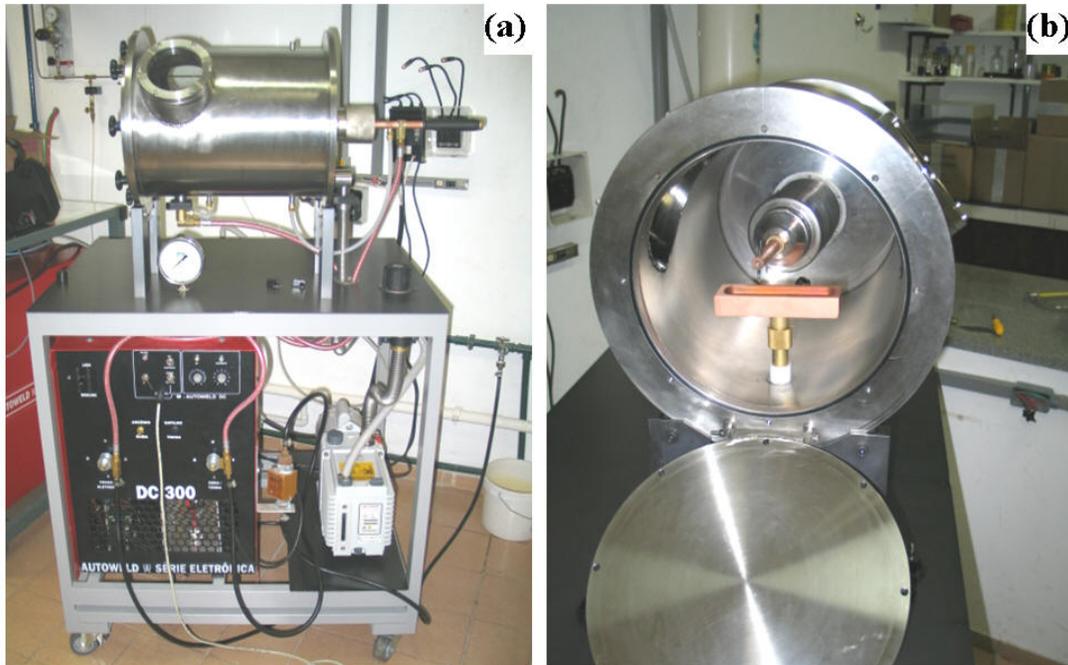


Figura 3.2. Forno de fusão a arco: (a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento.

Devido ao alto ponto de fusão do molibdênio (2.623°C) o processo de fusão das ligas foi dividido em duas partes. Primeiramente, optou-se por fundir a massa total de Mo com metade da massa total de titânio, garantindo assim a total fusão do Mo. Após a primeira fusão dos metais o restante do Ti foi acrescentado e as ligas foram refundidas pelo menos cinco vezes para garantir a homogeneidade química. Os lingotes no estado bruto de fusão foram seccionados em cortadora Isomet 2000 de alta velocidade, com disco diamantado resfriado a água, para obtenção de amostras na condição bruta de fusão que posteriormente foram devidamente preparadas para análise.

3.3. Tratamentos Térmicos e Mecânicos

O tratamento térmico de homogeneização se faz necessário uma vez que o resfriamento em cadinho de cobre resfriado a água se dá fora das condições de equilíbrio. A alta taxa de resfriamento imposta à liga não permite que as composições das fases sólida e líquida se ajustem conforme o diagrama de equilíbrio já que esse processo ocorre através da

difusão, processo este que depende diretamente do tempo [Callister, 2002]. Sendo assim, após a obtenção das amostras em forno a arco, as mesmas foram submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização química durante 24 horas à temperatura de 1.000°C e resfriadas ao forno. A baixa taxa de extração de calor obtida sob resfriamento ao forno (0,07°C/s) permite o equilíbrio de fases durante o resfriamento. Dessa forma, o sistema permanece tempo suficiente em cada temperatura, tornando possíveis os reajustes de composição.

Para o tratamento térmico de homogeneização as amostras foram acondicionadas em recipiente de quartzo aberto e colocadas no interior do tubo de alumina do forno de tratamento térmico. Foi feito vácuo dentro desse tubo e em seguida, o mesmo foi preenchido com argônio até a pressão de 1 atm. O forno utilizado no tratamento de homogeneização química é mostrado na figura 3.3. Após esse tratamento, os lingotes foram cortados para obtenção de amostras que foram posteriormente preparadas e analisadas.

Ligas homogeneizadas foram deformadas a quente através de forjamento rotativo (SWAGER) ou de laminação (FENN). O procedimento de forjamento consiste em elevar a temperatura das amostras até 1.000°C em forno resistivo, seguido de redução do diâmetro inicial até se obter cilindros com 11 mm de diâmetro. A cada troca de matriz na forja, as amostras retornaram ao forno. Para a laminação a temperatura das ligas também foi elevada até 1.000°C em forno de aquecimento resistivo e a altura das amostras foi reduzida até 2,5 mm. O resfriamento, em ambos os casos se deu ao ar.

As amostras forjadas foram usinadas até o diâmetro de 10 mm e as amostras laminadas foram lixadas para total retirada da camada de óxido que se formou devido ao resfriamento ao ar após a deformação a quente. Os cilindros usinados foram seccionados em cilindros menores com aproximadamente 10 mm de altura e foram novamente colocados em forno de tratamento térmico sob atmosfera de argônio para serem solubilizados. O tratamento de solubilização se deu à temperatura de 1.000°C, durante 1 hora e objetivou aliviar as tensões geradas durante o tratamento mecânico além de elevar a temperatura da amostra até um campo onde somente a fase β estivesse presente.

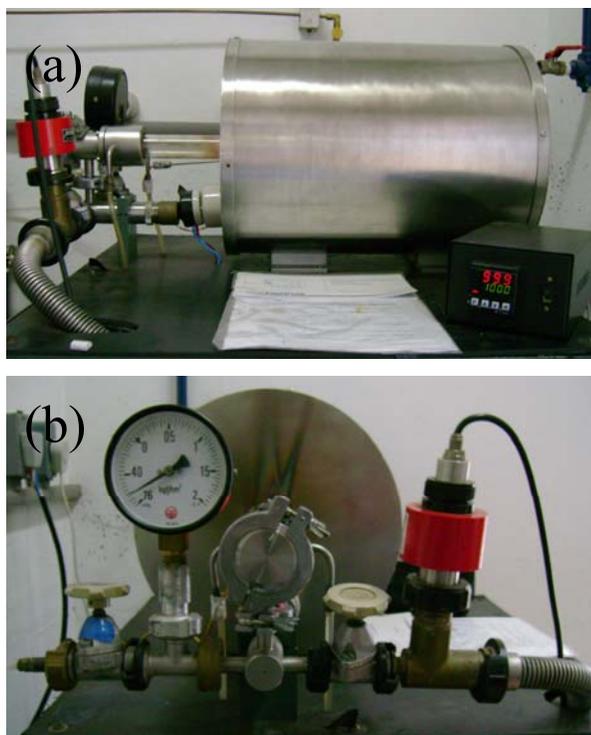


Figura 3.3. Forno de tratamento térmico: (a) visão lateral (b) visão frontal.

Após esse período, com o intuito de investigar as transformações de fases, as amostras foram resfriadas a partir do campo β sob diferentes taxas de extração de calor. Amostras cilíndricas foram resfriadas ao forno, ao ar, em óleo e em água. As amostras laminadas foram solubilizadas e resfriadas somente em água. A tabela 3.1 mostra as taxas de resfriamento que foram determinadas para as amostras cilíndricas com termopar do tipo K.

Tabela 3.1. Taxas de resfriamento.

Tipo de Resfriamento	Taxa de Resfriamento (°C/s)
Água	160
Óleo	100
Ar	4
Forno	0,07

3.4. Preparação Metalográfica e Análise Microestrutural

As amostras no estado bruto de fusão, tratadas termicamente, deformadas e resfriadas sob diferentes taxas de extração de calor foram embutidas a frio em resina de poliéster. Para análise em microscópio ótico e eletrônico de varredura a superfície das amostras foi lixada em maquina automática da Buehler, modelo Phoenix Beta, utilizando lixas de grana 100, 360, 600, 800 e 1200 nessa ordem com resfriamento a água. A mudança de uma lixa para outra se deu após os riscos desaparecerem. Após o lixamento, as amostras foram submetidas a banho de água e detergente líquido em equipamento de ultra-som Branson 220 durante 3 minutos, seguido de enxágüe em água corrente, molhamento em acetona e secagem com secador manual a quente por alguns segundos. Para o polimento mecânico das amostras primeiramente foi utilizado pano de nylon Struers DP-DUR com pasta de diamante de 6 μm lubrificado com álcool etílico absoluto e o polimento final foi realizado em pano de 3 μm lubrificado com solução de KOH. A tabela 3.2 mostra a solução utilizada para o polimento final e para a revelação das microestruturas. Inicialmente as amostras atacadas quimicamente foram analisadas em microscópio ótico de luz refletida modelo Olympus BX60M como mostrado na figura 3.4. A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A, mostrado na figura 3.5.

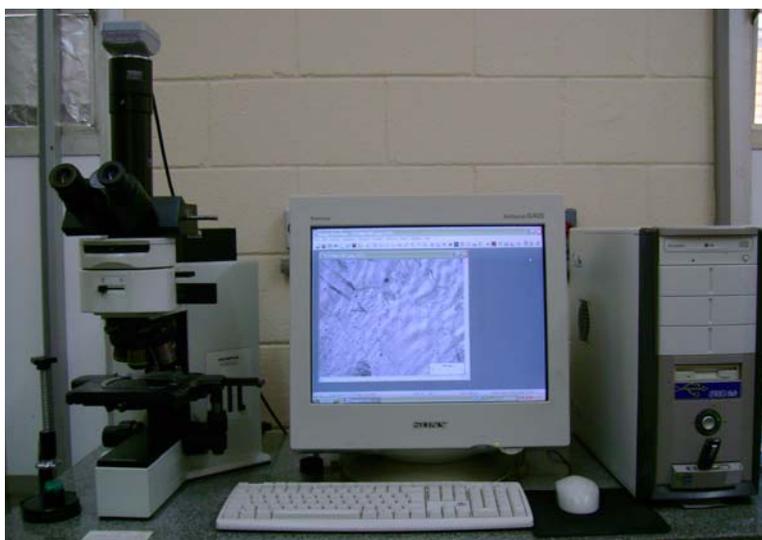


Figura 3.4. Microscópio ótico de luz refletida.

Tabela 3.2. Soluções utilizadas para polimento e revelação da microestrutura.

Solução para polimento	350 ml de água destilada, 40 ml de sílica coloidal e 3 pastilhas de KOH.
Solução de Kroll	65 ml de água destilada, 5 ml de ácido fluorídrico (48%) e 30 ml de ácido nítrico



Figura 3.5. Microscópio eletrônico de varredura.

3.5. Envelhecimento

Tratamentos térmicos de precipitação, também chamados de envelhecimento, são largamente utilizados para melhorar a resistência mecânica das ligas metálicas. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em um forno similar àquele utilizado para o tratamento térmico de homogeneização. As temperaturas escolhidas foram 250, 300, 350 e 450°C.

A dureza de cada amostra foi medida antes do tratamento. As amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo com o objetivo de evitar a oxidação durante o tratamento de precipitação. Após o forno atingir a temperatura escolhida para o tratamento esperou-se

por 60 minutos até a estabilização da temperatura no interior do forno antes da colocação da amostra. Para todos os tratamentos térmicos foi utilizada a mesma região do forno.



Figura 3.6. Visão lateral do forno de tratamento térmico utilizado nos tratamentos térmicos de envelhecimento.

3.6. Difração de Raios-X

Com o objetivo de identificar as possíveis transformações de fases ocorridas e fases precipitadas foram realizadas análises por difração de raios-X. A identificação das fases presentes é possível através da determinação do ângulo de difração da onda eletromagnética incidente no cristal. Na formulação da lei de Bragg para a difração de radiação por um cristal, supõe-se que este seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância d constante. Então, para que haja um feixe intenso refletido pelo cristal basicamente é necessário que um plano cristalino reflita parcialmente a radiação incidente e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente. Para que exista interferência construtiva é necessário que esta diferença de trajetória seja igual a um número inteiro de comprimento de onda. Daí resulta a lei de Bragg [Pureur, 2001],

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Lei de Bragg}) \dots\dots\dots(3.1)$$

onde n é a ordem de difração e para maioria dos casos é possível utilizar $n = 1$ [Van Vlack, 1984]. Esta lei é consequência direta da periodicidade da rede cristalina e impõe uma correspondência estrita entre o ângulo de difração θ e o comprimento de onda λ dos raios-X.

As amostras foram analisadas utilizando difratômetro modelo Geigerflex, no qual são empregadas tensão de 40 kV, corrente de 20 mA e faixa de observação compreendida entre $30^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$. Foi utilizado alvo de Cu-K α que fornece raios-x com comprimento de onda, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

3.7. Dureza Vickers

Para caracterizar de maneira preliminar o comportamento mecânicos das ligas estudadas foram realizados ensaios de dureza Vickers. Para tanto utilizou-se equipamento da marca Buehler modelo 2100. Tal equipamento conta com microscópio ótico acoplado ao penetrador que é constituído de uma pirâmide de diamante com base quadrada. A carga aplicada produz um losango e o valor da dureza Vickers é obtido através da equação 3.2:

$$HV = 1,8544F/D^2 \quad (3.2)$$

onde D , medido em μm , é a média dos comprimentos das diagonais da impressão e F , medido em kgf, é a carga utilizada. As medidas foram realizadas na superfície polida da amostra com carga de 1000 gf aplicada durante 15 segundos e os valores apresentados referem-se à média de cinco repetições.

Em alguns casos, devido a grande variação nos valores de dureza obtidos, foram realizadas medidas em um equipamento Heckert modelo 308/63 (figura 3.7) utilizando carga de 50 kgf, aplicada por 15 segundos e os valores apresentados também se referem à média de cinco repetições.



Figura 3.7. Medidor de dureza Vickers.

3.8. Determinação do Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade das ligas foi determinado através de técnicas acústicas, utilizando-se transdutores longitudinal e transversal de diâmetro 6,35 mm. Sabe-se que o módulo de elasticidade de um meio material está associado à velocidade que o som propaga-se no mesmo. Assim, a determinação dessa velocidade permite determinar o módulo de elasticidade. Para tanto, um corpo de prova de pequenas dimensões (cilindros de 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura ou placas de 2,5 mm de espessura) foi associado a transdutores piezoelétricos que permitem emitir e detectar o ultra-som. Dessa forma, acoplado transdutores longitudinais e transversais à amostra, é possível determinar a velocidade longitudinal (V_L) e transversal (V_T). Com tal artifício é possível determinar o módulo de elasticidade, E , e o coeficiente de Poisson, ν , através das seguintes equações:

$$E = \frac{V_T \rho (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (3.3)$$

$$\nu = \frac{(1 - b^2)}{(2 - b^2)} \quad (3.4)$$

onde $b=V_T/V_L$ e ρ é a densidade da amostra [Tang, 2000]. A densidade das amostras foi determinada pela técnica de Arquimedes.

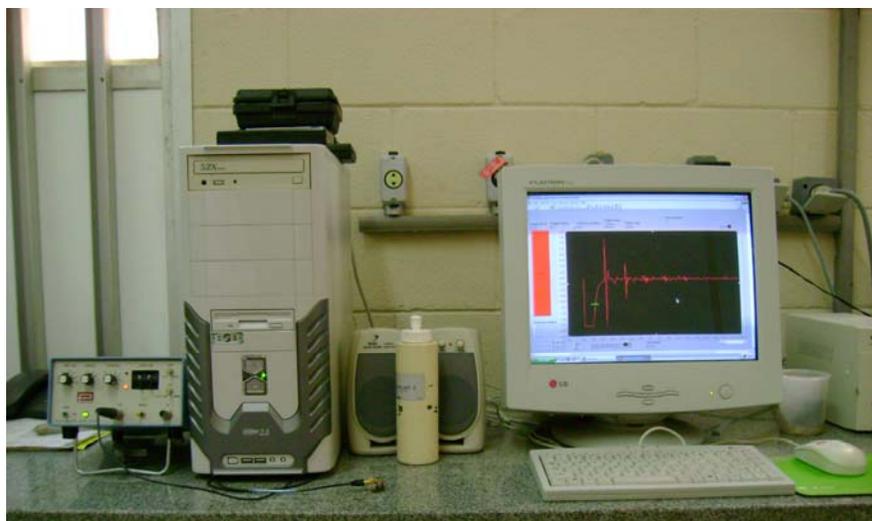


Figura 3.8. Equipamento para verificação do módulo de elasticidade.

3.9. Análise Térmica

As técnicas de análise térmica permitem medir as mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de um material. As medidas obtidas resultam em uma curva de análise térmica e o aspecto desta curva, os picos, descontinuidades e mudanças de inclinação estão relacionados aos eventos que ocorrem na amostra devido a mudanças na temperatura [Grigolletto, 2003].

Neste trabalho foi utilizada a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinar as temperaturas de transformação de fases. Esse é um método de análise térmica envolve a análise do fluxo de calor entre a amostra em análise e uma amostra “referência”. Nesse caso, a evolução de temperaturas na amostra segue a temperatura da referência. Quando uma transformação de fases ocorre, o fluxo de calor entre as duas amostras é detectado e analisado. O registro da curva de DSC é expresso em termos do fluxo de calor (mW) versus a temperatura (°C) ou tempo (min.).

Na análise da liga Ti-8Mo foi utilizado um equipamento STA 409C da marca Netzsch. Este equipamento permite a realização de análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A faixa de temperatura de trabalho do equipamento é de 25 a 1.600°C. Para evitar o contato das amostras com as paredes do cadinho, estas foram envolvidas em folhas finas de tântalo, o que não afetou os resultados obtidos, já que o tântalo não sofre transformação alotrópica. A amostra foi aquecida, sob atmosfera de argônio, da temperatura ambiente até 1.100°C, com uma taxa de 10 °C/min. Em seguida, a amostra foi resfriada com a mesma taxa.

3.10. Fluorescência de Raios-X

As composições químicas das amostras estudadas foram verificadas utilizando a técnica de fluorescência de raios-X, para tanto foi utilizado um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X da marca Rigaku, modelo RIX 3100 . A fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Como já relatado anteriormente, as amostras foram obtidas através de fusão em forno a arco voltaico, com atmosfera de argônio e cadinho refrigerado a água. Amostras homogêneas e deformadas foram solubilizadas e resfriadas em: água, óleo, ao forno e ao ar. Fluorescência de raios-X foi utilizada para verificar a composição das ligas, os resultados das análises são mostrados na tabela 4.1, onde é possível perceber que as ligas obtidas exibiram composição final bastante coerente com a planejada.

Tabela 4.1. Resultados das análises de fluorescências de raios-X

Liga (composição nominal)	Composição (% em peso)		
	% Ti	% Mo	% Zr
Ti-3Mo	96,5	3,5	-
Ti-5Mo	94,7	5,3	-
Ti-6Mo	93,3	6,7	-
Ti-7,5Mo	91,9	8,1	-
Ti-8Mo	91,3	8,7	-
Ti-8,5Mo	90,8	9,2	-
Ti-9Mo	90,2	9,8	-
Ti-9,5Mo	89,3	10,7	-
Ti-10Mo	89,7	10,3	-
Ti-15Mo	84,5	15,5	-
Ti-10Mo-8Zr	81,4	10,9	7,7

As composições principais do presente trabalho são Ti-5Mo, Ti-7,5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-10Mo-8Zr. Através da análise das microestruturas das amostras contendo somente Ti e Mo na condição bruta de fusão, apresentadas na figura 4.1, foi possível perceber que à medida que se eleva o teor de Mo, aumenta também a fração volumétrica de fase β nas amostras.

A liga T-5Mo apresentou microestrutura lamelar $\alpha+\beta$. As amostras contendo 7,5, 10 e 15% de Mo apresentaram precipitação intensa de fase α dentro dos grãos da fase β , em algumas áreas os precipitados têm o aspecto de contornos de sub-grãos.

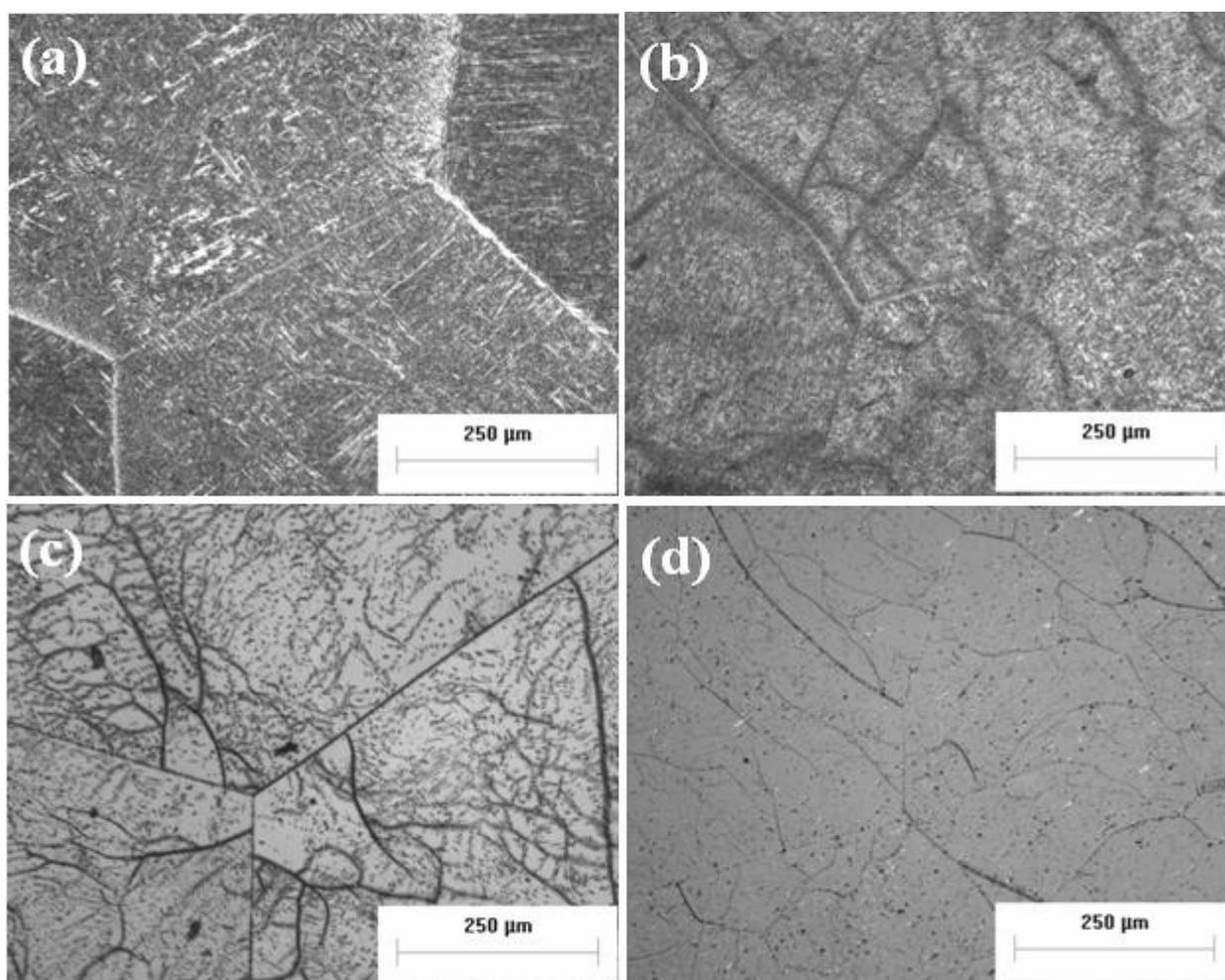


Figura 4.1. Microscopia ótica das amostras no estado bruto de fusão: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

A figura 4.2 mostra a microestrutura das amostras contendo Ti e Mo após o tratamento térmico de homogeneização, que se deu durante 24 horas à temperatura de 1000°C e resfriamento ao forno. No caso da liga Ti-15Mo, essa condição levou à precipitação de fase α de forma mais uniforme dentro dos grãos da fase β . As ligas contendo 5, 7,5 e 10% de Mo apresentaram estrutura $\alpha+\beta$ lamelar. Nota-se a formação de estruturas de Widmanstätten.

Os valores de dureza obtidos após os tratamentos térmicos de homogeneização podem ser vistos na tabela 4.2.

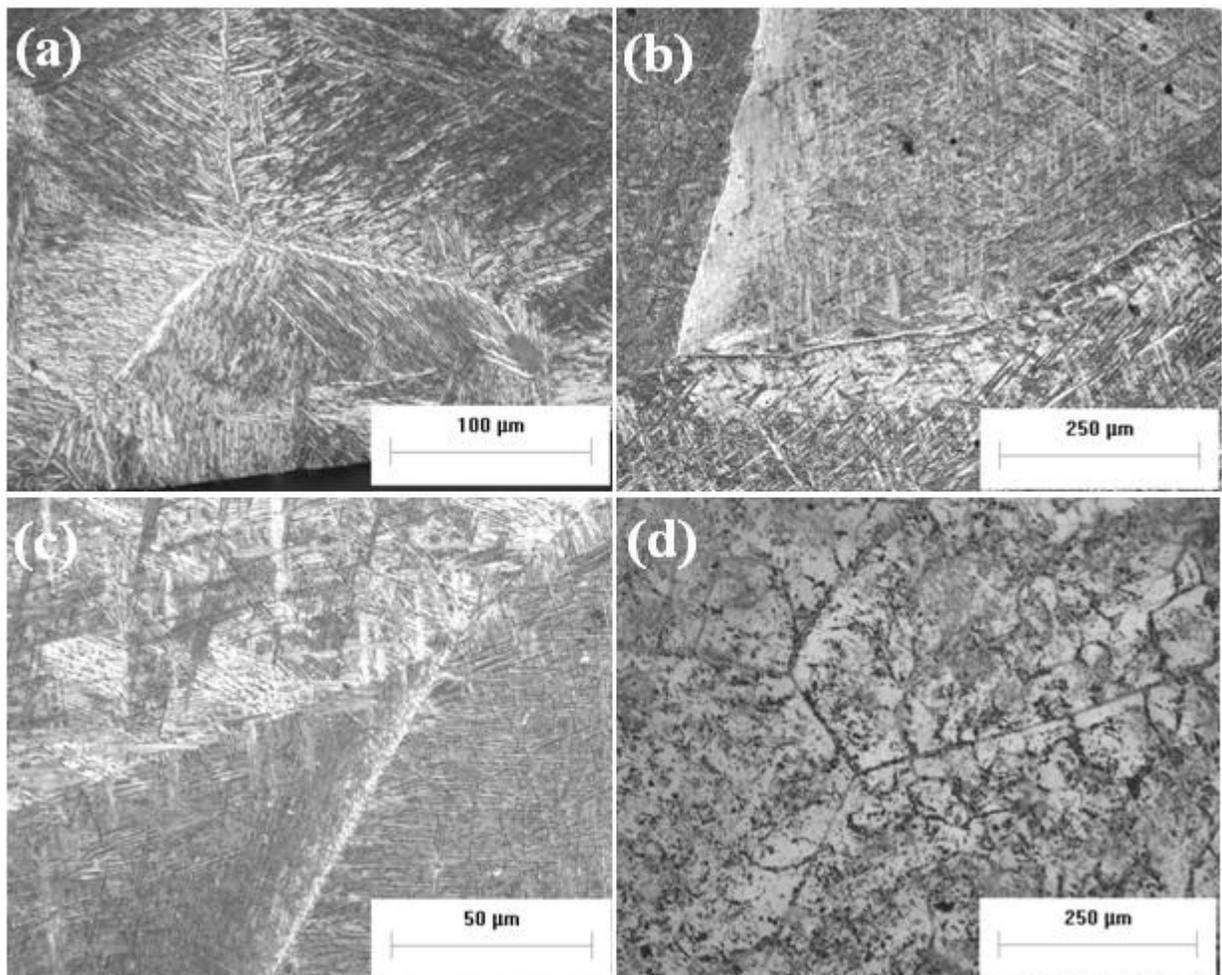


Figura 4.2. Microscopia Ótica das amostras homogeneizadas: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Para as ligas Ti-5Mo, Ti-7,5Mo e Ti-10Mo a dureza obtida foi coerente com a presença das fases α e β identificadas através da microscopia ótica. No entanto, a liga Ti-15Mo apresentou valor de dureza consideravelmente alto quando comparado aos valores de dureza das demais ligas. Nag (2005) estudou o comportamento da liga Ti-15Mo homogeneizada durante 7 dias a 1100°C e resfriada ao forno e a análise através de microscopia eletrônica de transmissão revelou a presença de precipitados da fase metaestável ω na matriz de fase β . Da mesma forma é possível esperar a presença de alguma fração volumétrica da fase ω na liga de mesma composição estudada neste trabalho, na condição homogeneizada. Tal presença explicaria a elevada dureza obtida.

Tabela 4.2. Dureza Vickers das amostras homogeneizadas.

Amostra	Dureza Vickers, HV
Ti-5Mo	248±6
Ti-7,5Mo	208±12
Ti-10Mo	266±10
Ti-15Mo	334±6

Com o objetivo de refinar a microestrutura, ou seja, diminuir o tamanho de grão para aumentar a resistência mecânica, as amostras foram forjadas. Como já relatado, após a deformação plástica a quente as amostras foram usinadas para retirada da camada de óxido formada durante o forjamento. O tratamento térmico de solubilização se deu com o objetivo de aliviar as tensões da deformação. A seguir, são apresentados os resultados obtidos com as diferentes taxas de resfriamento impostas às amostras.

4.1. Amostras Resfriadas ao Forno

A figura 4.3 mostra a microestrutura das ligas resfriadas ao forno. Conforme esperado, as amostras resfriadas ao forno apresentaram estrutura $\alpha+\beta$. Como a fase em equilíbrio é dependente do teor de elemento de liga e considerando que o molibdênio é um elemento de liga β estabilizador, conteúdos elevados desse metal conduzem a maior quantidade de fase β . As amostras contendo 5, 7,5 e 10% de Mo revelaram que o aumento da quantidade de Mo promove o refinamento da microestrutura. O refinamento da microestrutura ocorreu provavelmente devido ao estreitamento do campo de transformação

$\beta \rightarrow \alpha + \beta$, o que resultou em menor tempo de crescimento da fase α . A liga Ti-15Mo apresentou precipitação de fase α nos contornos de grão, o que é preferencial, mas também foi possível observar a precipitação dessa fase dentro dos grãos da fase β .

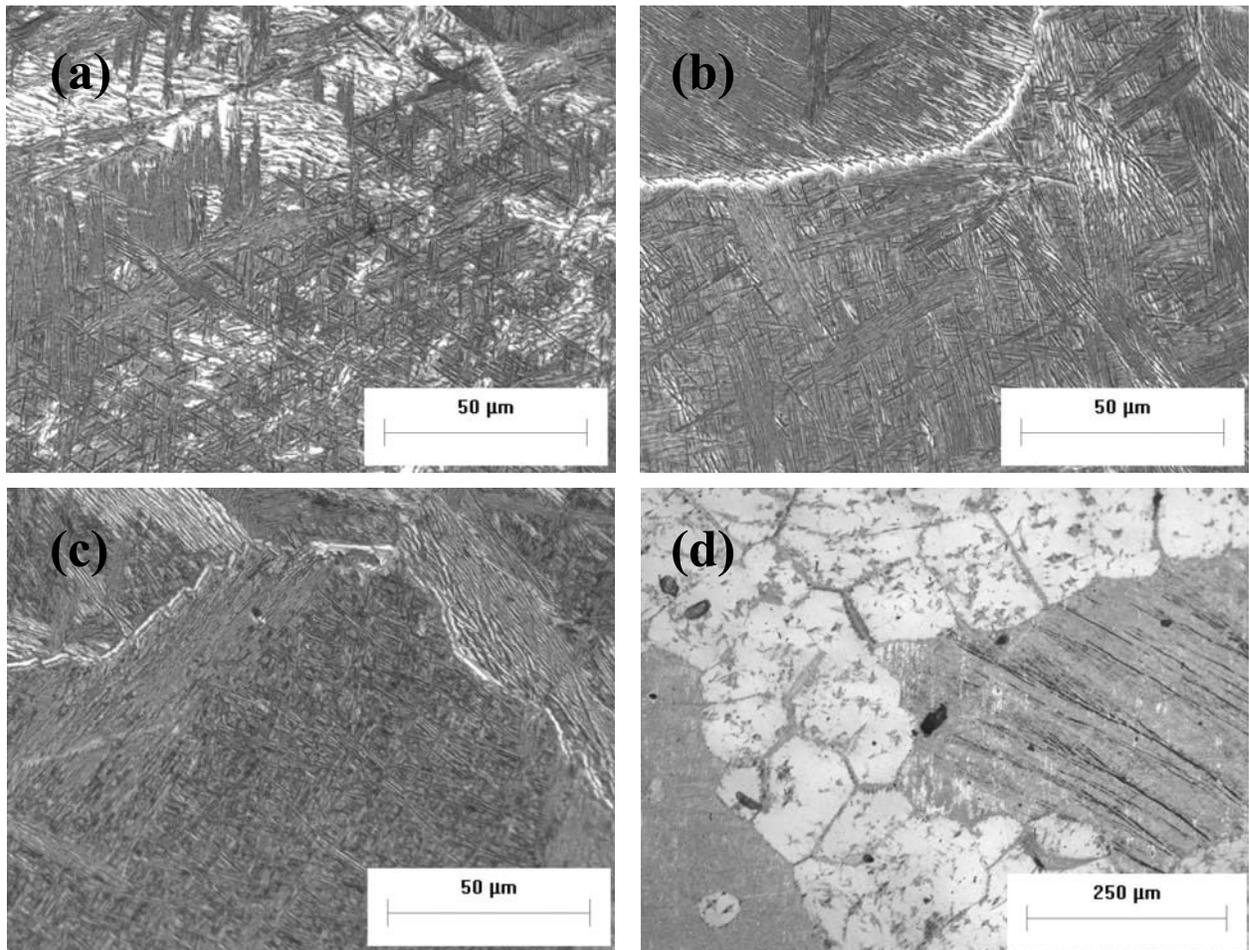


Figura 4.3. Microestruturas obtidas após resfriamento ao forno: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Os difratogramas de raios-X das ligas contendo 5, 7,5, 10 e 15 de Mo resfriadas ao forno são vistos na figura 4.4. A análise via difração de raios-x mostrou a presença de ambas as fases α e β nas ligas 7,5, 10 e 15% de Mo. Entretanto, a análise da liga Ti-5Mo revelou apenas um pico de fase β , que corresponde ao plano (1 1 0). Tal resultado não permite confirmar a presença da fase β nessa liga. De acordo com o diagrama de equilíbrio

do sistema Ti-Mo (Figura 2.3), a regra da alavanca indica uma fração de 5,4% da fase β para essa composição. Como a fração volumétrica da fase β é pequena na liga Ti-5Mo, essa não foi devidamente detectada através da difração de raios-X.

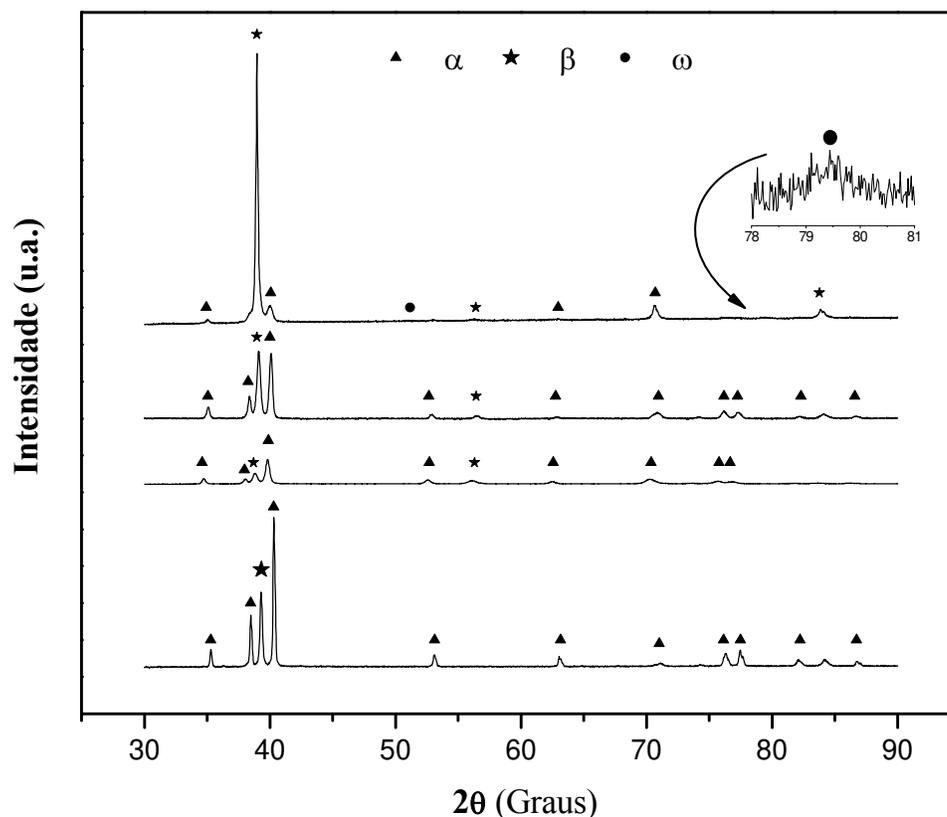


Figura 4.4. Difratomogramas de raios-X das amostras resfriadas ao forno.

O difratograma de raios-X da liga Ti-15Mo resfriada ao forno confirma a precipitação da fase ω . A presença dessa fase metaestável é esperada em ligas de titânio [Moffat, 1988]; [Lin, 2002], mas de acordo com os difratogramas de raios X, as ligas Ti-5Mo, Ti-7,5Mo e Ti-10Mo não apresentaram essa fase, o que está coerente com os baixos valores de dureza obtidos.

A figura 4.5 mostra os valores da dureza obtidos sob as diferentes taxas de resfriamento estudadas no presente trabalho (resfriamento ao ar, em forno, em óleo e em água). A variação de dureza nas ligas Ti-5Mo, Ti-7,5Mo e Ti-10Mo, resfriadas ao forno, não foi grande, no entanto, a liga Ti-15Mo apresentou alta dureza (372 HV), o que pode ser

atribuído à precipitação de fase ω , o que foi confirmado através de difração de raios-X (DRX) (figura 4.4).

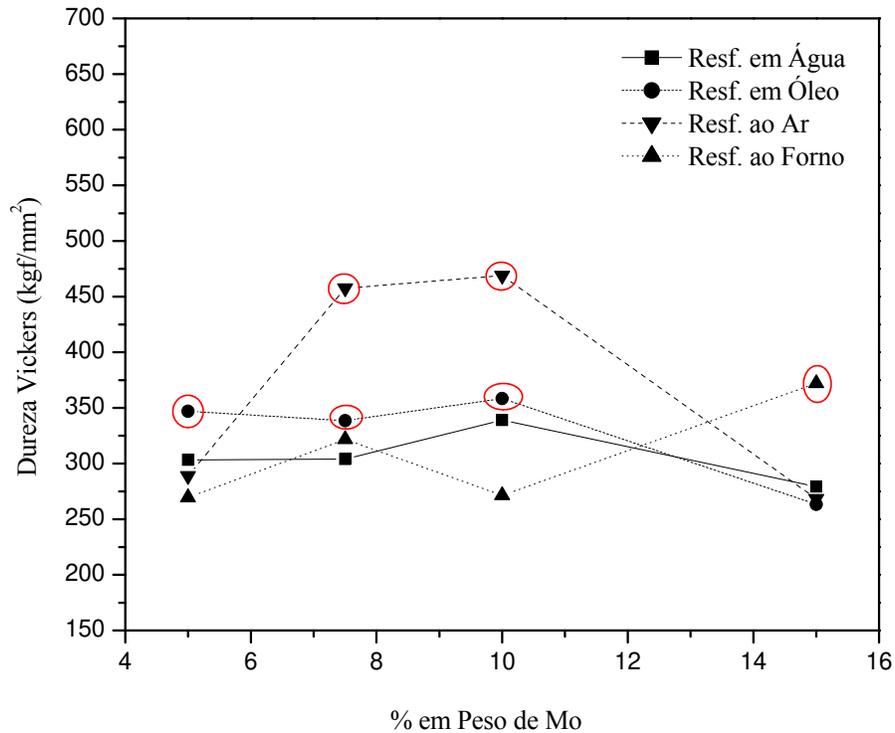


Figura 4.5. Dureza Vickers das amostras resfriadas em: água, óleo, ar e forno.

Quando são comparados os valores de dureza obtidos após o tratamento térmico de homogeneização e os valores obtidos após a deformação e tratamento de solubilização, é possível perceber o aumento da resistência mecânica das amostras após deformação plástica. O aumento da dureza se deve provavelmente ao menor tamanho de grão obtido para as ligas deformadas e recristalizadas. É importante salientar que a redução no tamanho do grão é responsável não apenas pelo aumento da resistência mecânica, mas também pelo aumento da tenacidade de algumas ligas [Callister, 2002]

4.2. Amostras Resfriadas ao Ar

Na condição resfriada ao ar, a liga Ti-5Mo apresentou estrutura lamelar $\alpha+\beta$ consideravelmente mais fina quando comparada a aquela obtida sob resfriamento ao forno. As ligas Ti-7,5Mo, Ti-10Mo e Ti-15Mo, por outro lado, mostraram através do exame da

microestrutura, o efeito da taxa de extração de calor mais alta nessa condição, em relação ao resfriamento ao forno. Nesse caso, não foi possível constatar a formação de estrutura lamelar, mas apenas a formação de grãos de fase β , exibindo alguma precipitação de fase α . A figura 4.6 mostra que a precipitação da fase α ocorreu de forma bastante irregular na liga Ti-7,5Mo, o que foi também notado na liga Ti-10Mo, porém com menor intensidade, devido à sua maior porcentagem de Mo.

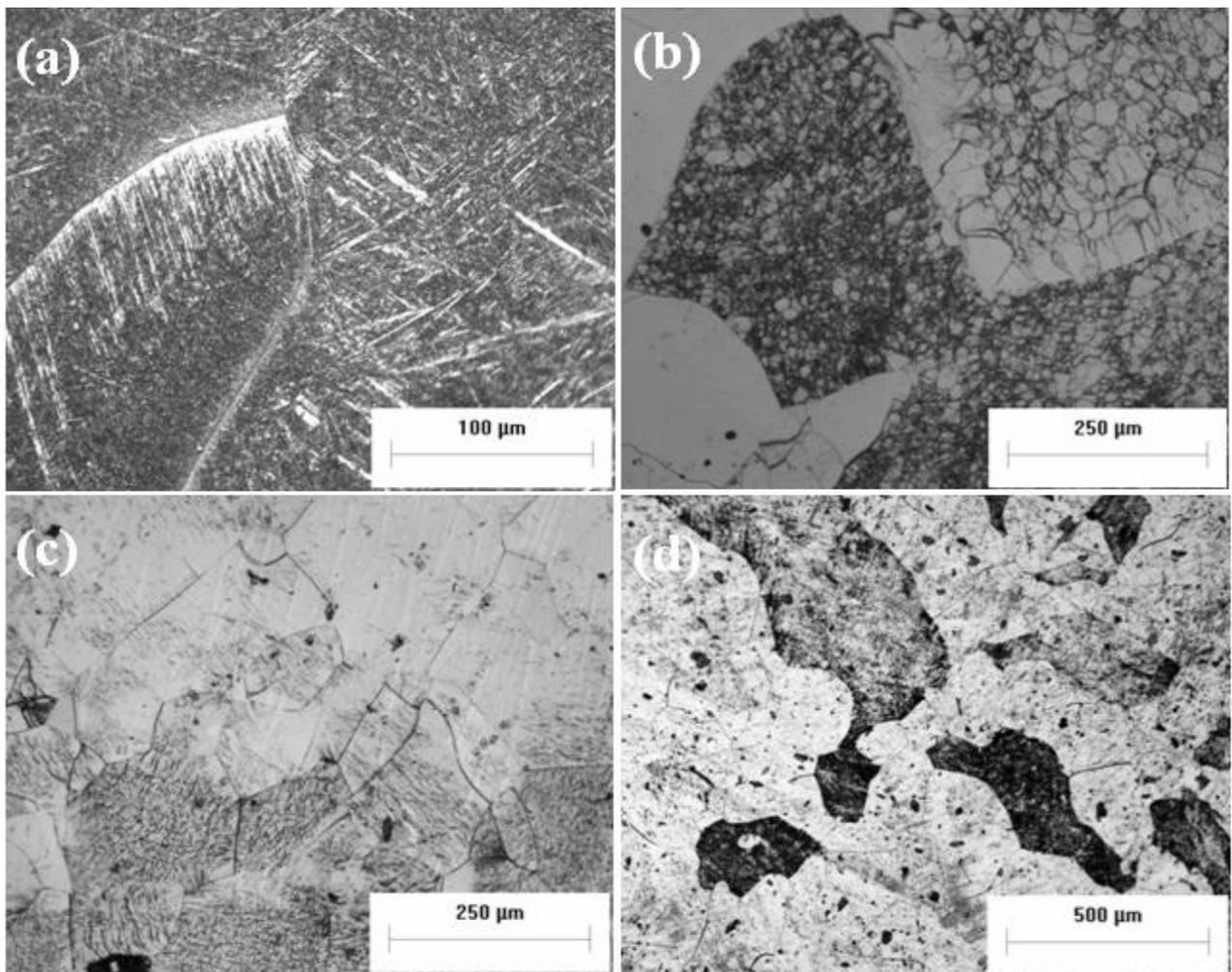


Figura 4.6. Microestruturas obtidas após resfriamento ao ar: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Com relação à dureza (Figura 4.5), a liga Ti-5Mo resfriada ao ar apresentou valor mais elevado que a amostra de mesma composição na condição resfriada ao forno. O

aumento da dureza da amostra Ti-5Mo resfriada ao ar em relação à amostra de mesma composição resfriada ao forno se deve provavelmente ao refinamento microestrutural obtido sob taxa de resfriamento mais alta (Tabela 3.2). As amostras Ti-7,5Mo e Ti-10Mo apresentaram alta dureza, 458 HV e 469 HV respectivamente, o que pode ser atribuído à precipitação da fase ω e confirmado por análise de difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X das amostras resfriadas ao ar podem ser vistos na figura 4.7.

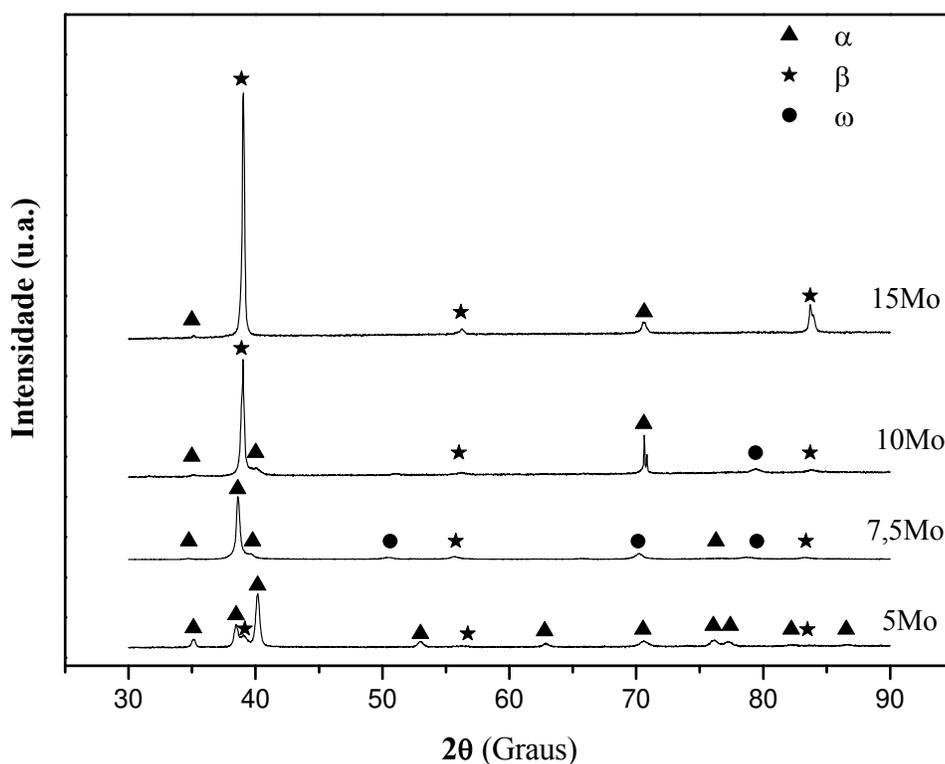


Figura 4.7. Difratogramas de raios-X das amostras resfriadas ao ar.

A liga Ti-15Mo apresentou dureza coerente com as fases α e β identificadas no difratograma correspondente. Sabe-se que as ligas de titânio são normalmente endurecidas pela precipitação da fase α [Ma, 1998]; [Yang, 2005]; [Zhou, 2004] e da fase ω [Zhou, 2004]; [Kobayashi, 2002]. Entretanto, os valores mais altos de dureza são atribuídos à fase ω , o que permite concluir que a precipitação dessa fase foi mais intensa na liga Ti-10Mo resfriada ao ar, pois essa amostra apresentou maior dureza. Isso mostra que a precipitação da fase ω depende tanto da composição da liga quanto da taxa de extração de calor imposta durante o resfriamento.

4.3. Amostras Resfriadas em Óleo

O resfriamento rápido de ligas de titânio pode conduzir à formação de estruturas martensíticas, o que foi observado no presente caso. A liga Ti-5Mo apresentou estrutura completamente martensítica, confirmada pela análise via difração de raios-X, que é apresentada na figura 4.8. Tal análise mostra picos de martensita hexagonal (α') e ortorrômbica (α''). De acordo com Davis, (1979) ligas contendo até 4% em peso de Mo apresentam martensita hexagonal, α' , enquanto que ligas contendo mais que 6% de Mo apresentam martensita ortorrômbica, α'' . Portanto, é razoável supor que martensitas α' e α'' coexistam na liga contendo 5% de molibdênio. O difratograma também mostra a presença da fase ω na liga Ti-5Mo, o que esta de acordo com o alto valor de dureza apresentado por essa liga (347 HV).

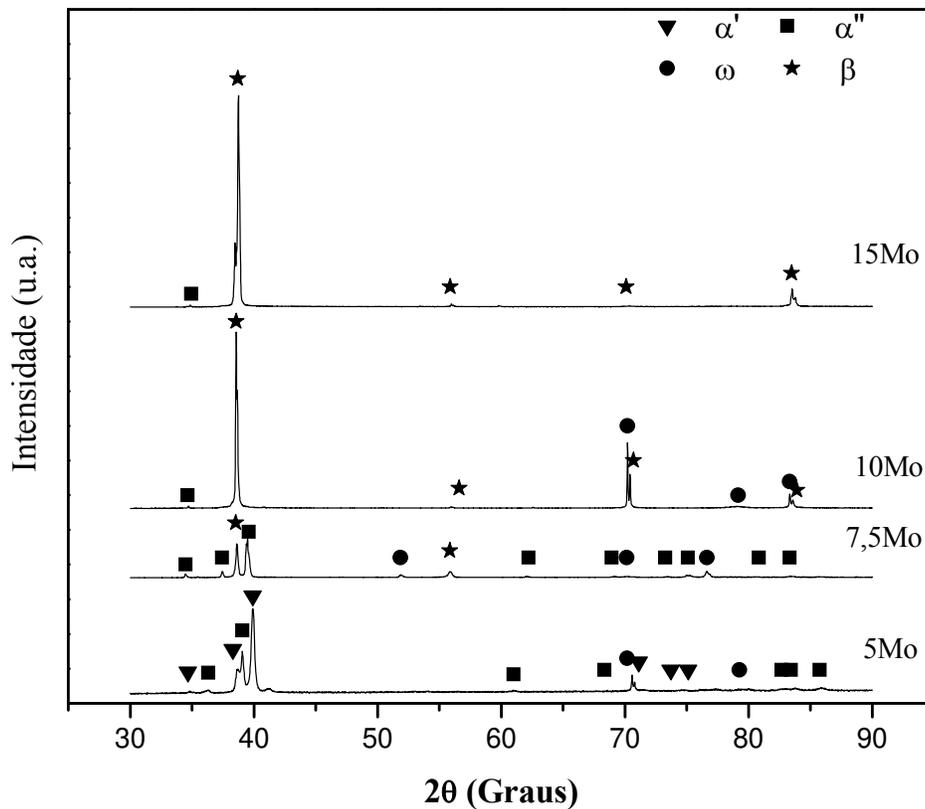


Figura 4.8. Difratogramas de raios-X das amostras resfriadas em óleo.

A figura 4.9 mostra as microestruturas das amostras resfriadas em óleo. A liga Ti-7,5Mo apresentou colônias martensíticas tipo α'' e regiões de fase β estabilizada. A alta dureza encontrada (338,5 HV) sugere a presença de fase ω , que foi confirmada pela técnica de difração de raios-X.

A amostra Ti-10Mo também apresentou agulhas da fase α'' nas bordas da amostra e grandes regiões de fase β estabilizada além de precipitação da fase ω , também confirmada pela difração de raios-X. Conforme esperado, a liga Ti-15Mo apresentou estrutura composta pela fase β e baixo valor de dureza (263,5 HV).

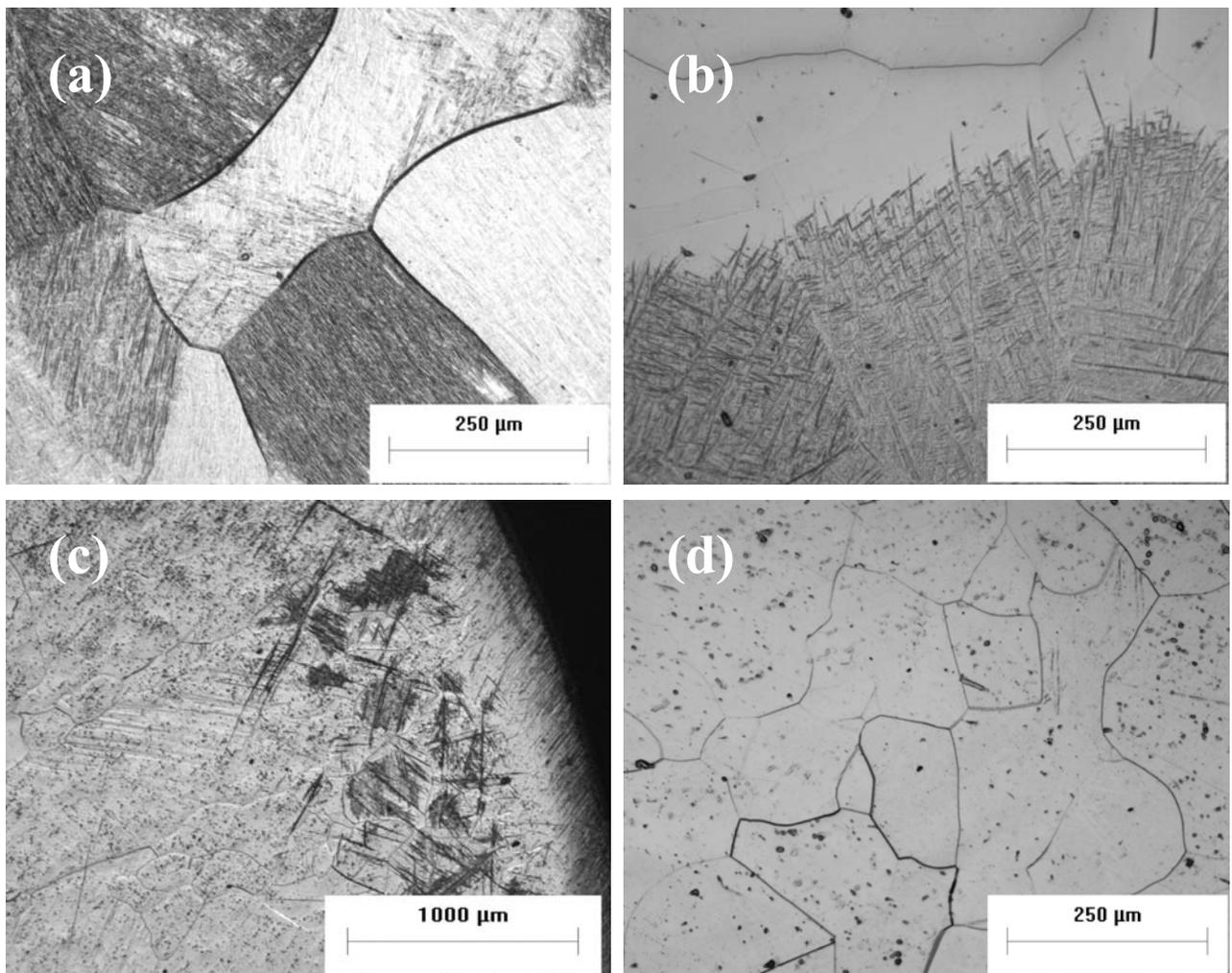


Figura 4.9. Microestruturas após resfriamento em óleo: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Conforme citado anteriormente, de acordo com Dobromyslov (2001), aproximadamente 9,5% em peso de Mo são suficientes para inibir a formação de α'' durante o resfriamento rápido de ligas Ti-Mo. Por outro lado, segundo Ho (1999) quando submetidas a altas taxas de resfriamento, é necessário um mínimo de 10% em peso de Mo para estabilizar a fase β à temperatura ambiente e finalmente, para Laheurte (2005), a concentração mínima de Mo para estabilizar a fase β é de 11% (em peso).

A análise por microscopia ótica revelou a presença de martensita nas bordas da amostra Ti-10Mo e somente grãos da fase β na liga Ti-15Mo. Entretanto, os respectivos difratogramas das ligas contendo 10 e 15% de Mo revelaram a presença de picos da fase metaestável α'' , o que comprova a existência de alguma quantidade dessa fase.

4.4. Amostras Resfriadas em Água

As microestruturas das amostras resfriadas em água podem ser vistas na figura 4.10. Tais microestruturas foram obtidas através de microscopia ótica (MO), enquanto aquelas apresentadas na figura 4.11, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises através de MO e MEV revelaram que a amostra Ti-5Mo apresenta precipitação de estruturas martensíticas. Os ensaios de difração de raios-X mostrados na figura 4.12 confirmam que estruturas martensíticas do tipo α' e α'' estão presentes na amostra Ti-5Mo. Tais resultados são coerentes com aqueles apresentados pela amostra de mesma composição resfriada em óleo.

As micrografias (MO e MEV) das amostras Ti-7,5Mo e Ti-10Mo revelaram claramente a presença de fase β e de estrutura martensítica. Os difratogramas de raios-X dessas ligas (Figura 4.12) confirmam a presença das fases β e da martensita α'' . Entretanto, tal resultado não está em concordância com informações presentes na literatura [Ho, 1999]. Essa fonte [Ho, 1999] indica a formação de martensita com estrutura ortorrômbica para ligas contendo 7,5% de Mo e somente fase β para ligas contendo 10% de elemento de liga. O difratograma da amostra Ti-15Mo indica somente picos referentes à fase β (Figura 4.12).

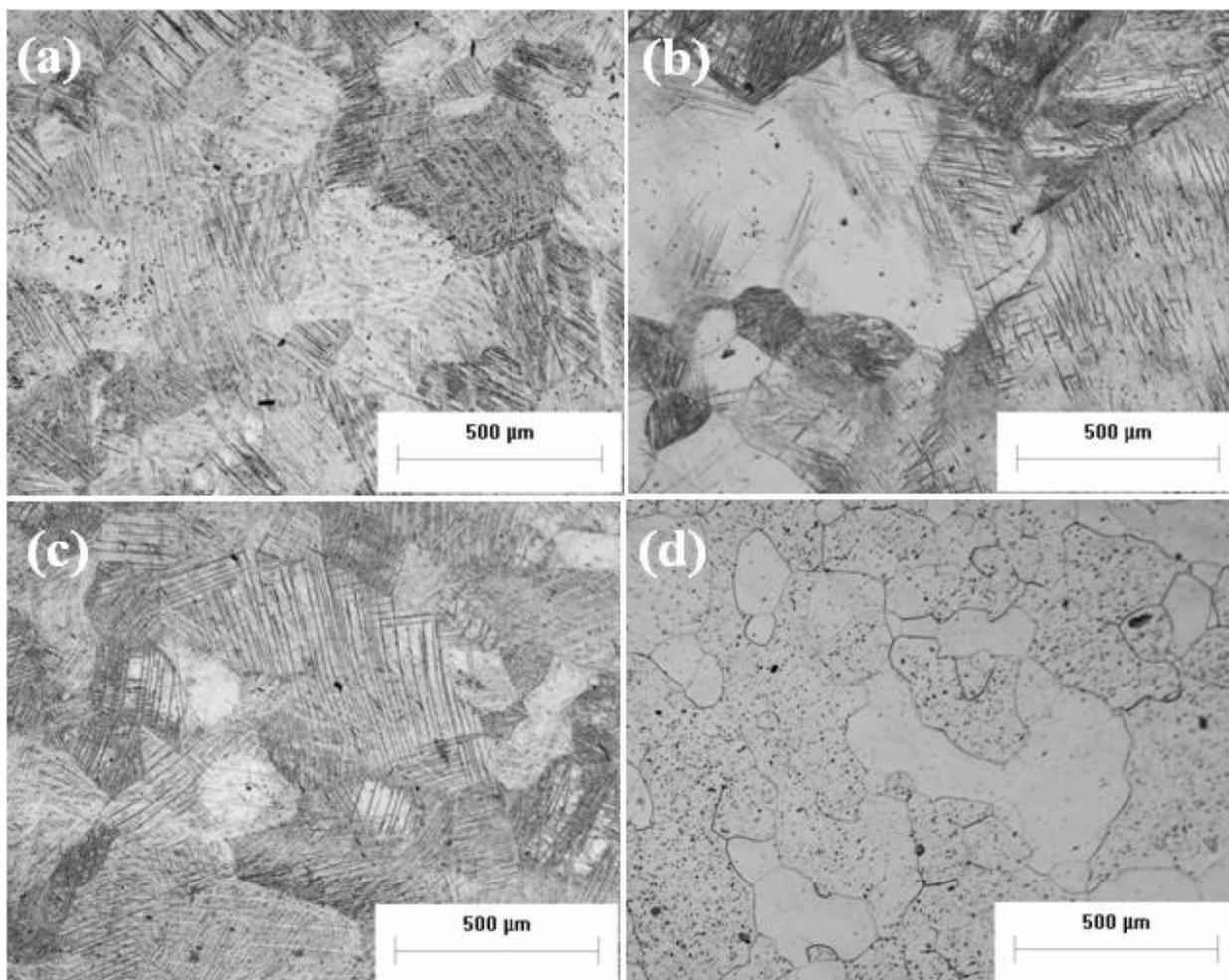


Figura 4.10. Microestruturas após resfriamento em água: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Ao contrário das ligas resfriadas em óleo, que também sofreram alta taxa de extração de calor, as amostras submetidas ao resfriamento em água não evidenciaram a precipitação da fase ω . Tal resultado é coerente com os resultados relativos à dureza Vickers, uma vez que as durezas das ligas Ti-7,5Mo, Ti-10Mo e Ti-15Mo não foram elevadas, excetuando a liga Ti-5Mo que apresentou dureza relativamente elevada (303,5 HV).

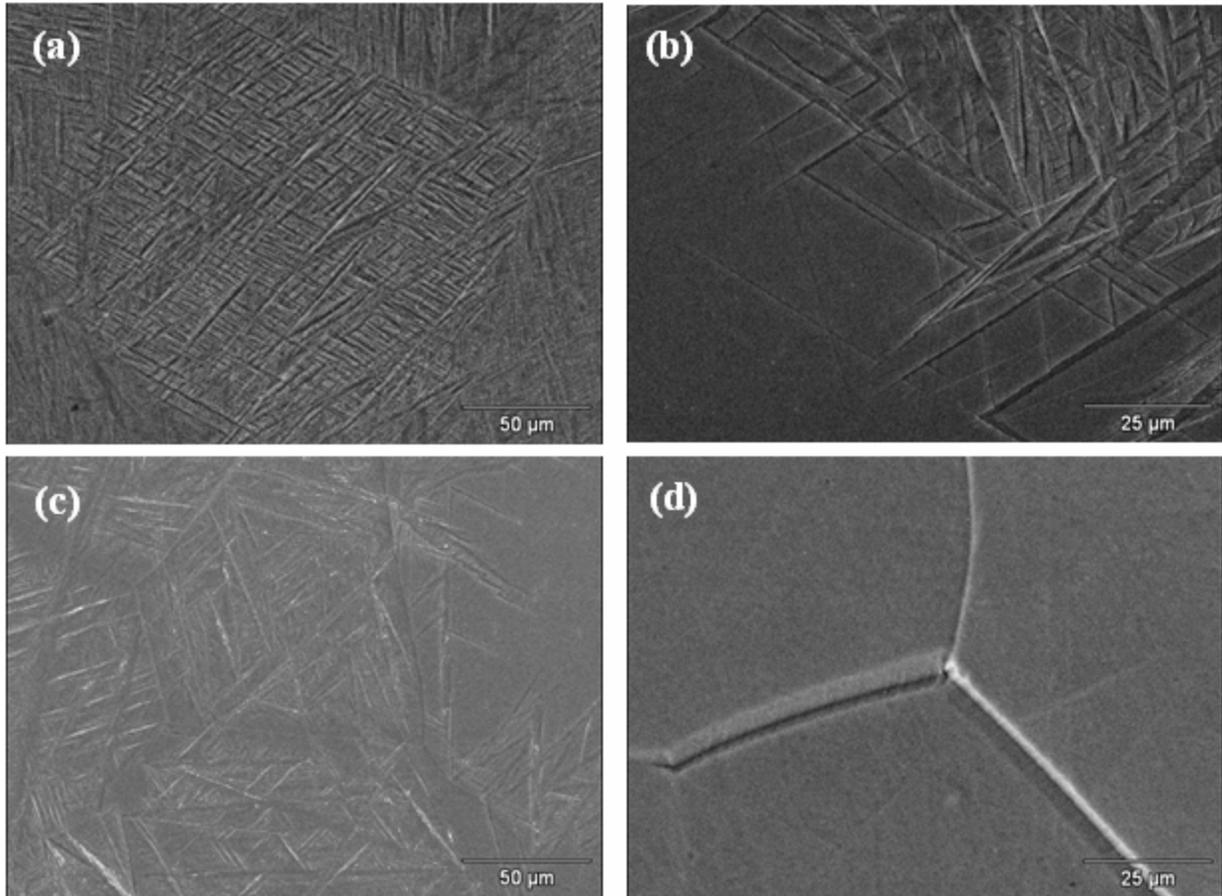


Figura 4.11. Micrografias obtidas através de MEV de ligas resfriadas em água: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Conforme relatado anteriormente, os experimentos empregando resfriamentos em forno, ar, óleo e água foram executados em amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura. As fases identificadas nas ligas Ti-7,5Mo e Ti-10Mo, deformadas por forjamento rotativo a quente, tratadas durante 1 hora a 1000°C e resfriadas em água, não estão totalmente coerentes com a literatura [Ho, 1999] e a dureza da amostra Ti-5Mo na mesma condição, foi consideravelmente elevada.

Devido a tais inconsistências, novas amostras contendo 3, 5, 6, 7,5, 10 e 15% em peso de Mo foram preparadas, porém o processo de deformação plástica envolveu laminação a quente até a espessura de 2,5 mm, tratamento térmico por 1 hora a 1.000°C e resfriamento

em água. O objetivo dessa nova seqüência de experimentos foi a obtenção de corpos de prova delgados, que respondessem de maneira rápida à variação de temperatura.

As análises das microestruturas obtidas de tais corpos de prova apresentadas na figura 4.13 mostram que a liga Ti-7,5Mo apresentou estrutura martensítica, enquanto que liga Ti-10Mo resultou em microestrutura constituída apenas pela fase β metaestável. Tais informações levam a crer que a taxa de resfriamento empregada é fundamental na definição da microestrutura.

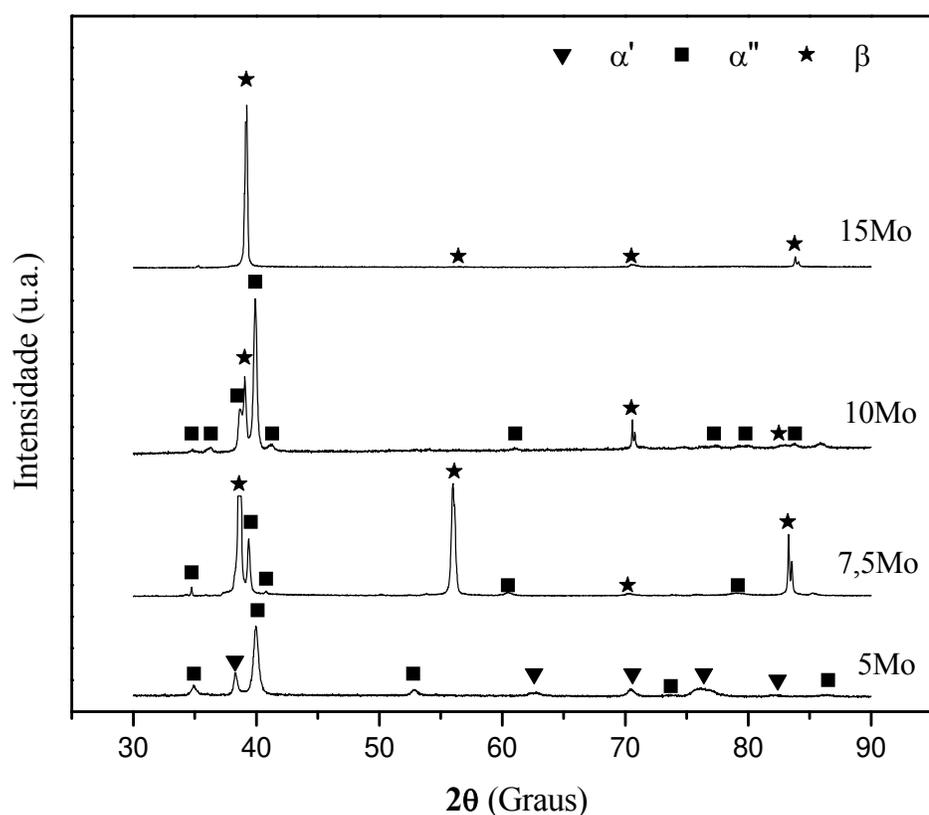


Figura 4.12. Difratogramas de raios-X das amostras resfriadas em água.

Segundo Ho (1999), no sistema Ti-Mo, a transição α'/α'' ocorre quando 6% em peso de elemento de liga são adicionados ao titânio. Por outro lado, de acordo com Dobromyslov (2001), não é possível a coexistência das fases martensíticas α'/α'' . Porém, Lee (2002) sugere a possibilidade de existência de ambas as fases metaestáveis em ligas Ti-Nb e Ho

(1999) em ligas Ti-Mo. O difratograma da amostra Ti-5Mo mostrou picos de difração referentes às fases α' e α'' .

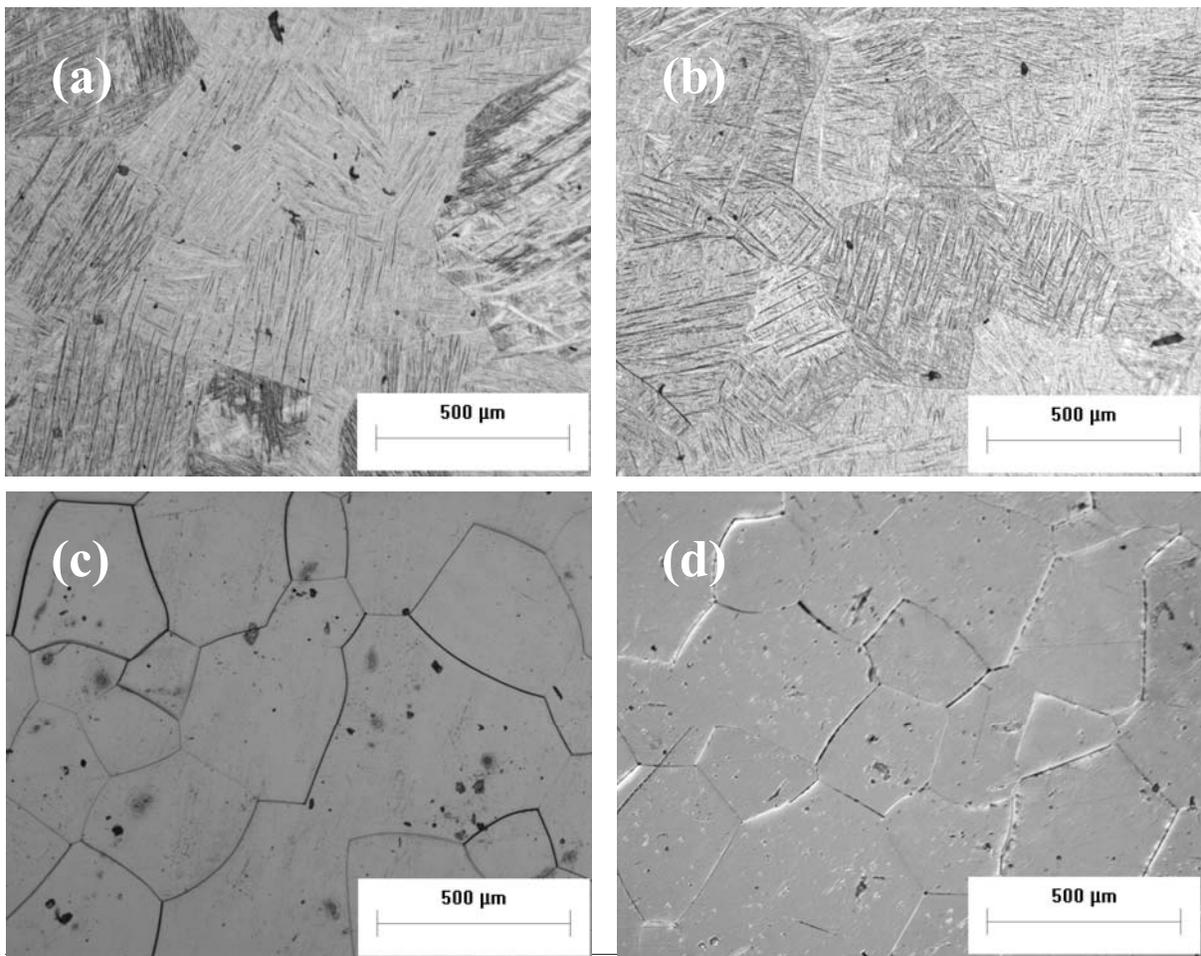


Figura 4.13. Microestruturas da amostras laminadas, tratadas e resfriadas em água: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Conforme citado, a literatura sugere que a liga Ti-7,5Mo resfriada rapidamente apresenta somente martensita α'' [Ho, 1999]. Os resultados de ensaios de difração de raios-X mostrados na figura 4.14 confirmaram que a microestrutura da liga contendo 7,5% de Mo é formada basicamente por martensita com estrutura ortorrômbica (α''). No entanto, um pico correspondente ao plano (2 1 1) da fase β foi identificado, o que não é suficiente para afirmar a presença dessa fase na amostra.

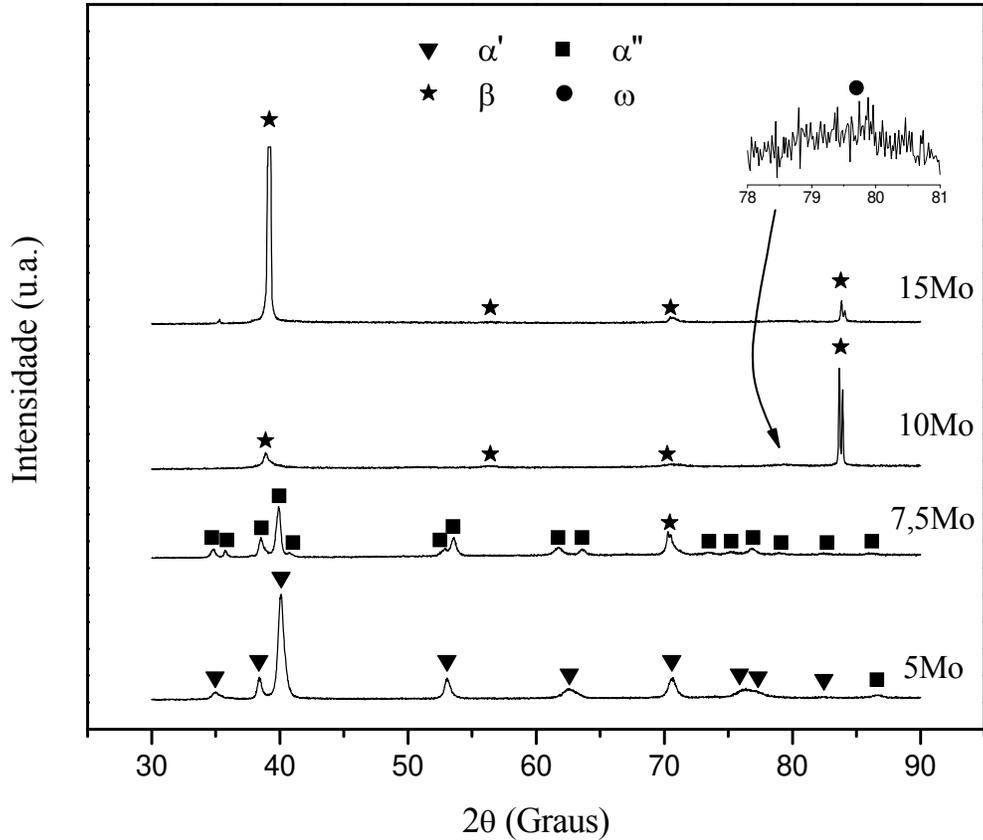


Figura 4.14. Difratoigramas de raios-X das ligas laminadas, tratadas e resfriadas em água.

A pesquisa bibliográfica revelou que 5% em átomos, ou seja, aproximadamente 9,5% em peso de Mo são suficientes para inibir a formação da fase α' durante o resfriamento rápido [Dobromyslov, 2001]. Porém, Laheurte (2005) sugere que a concentração mínima de Mo para estabilizar a fase β é de 11% (em peso) e não 10% (em peso) como mencionam outros autores [Ho, 1999]; [Davis, 1979]. De qualquer forma, é razoável supor que a amostra Ti-10Mo se encontra no limite de concentração para que a fase β se torne estável. A presença da fase β foi confirmada na liga Ti-10Mo laminada, porém seu difratograma de raios-X mostrou picos que coincidem com os planos (1 1 1) e (1 1 2) da fase ω .

Nas ligas Ti-3Mo e Ti-6Mo, como esperado, as estruturas obtidas após resfriamento rápido foram as fases α' e α'' , respectivamente, como pode ser visto na figura 4.15.

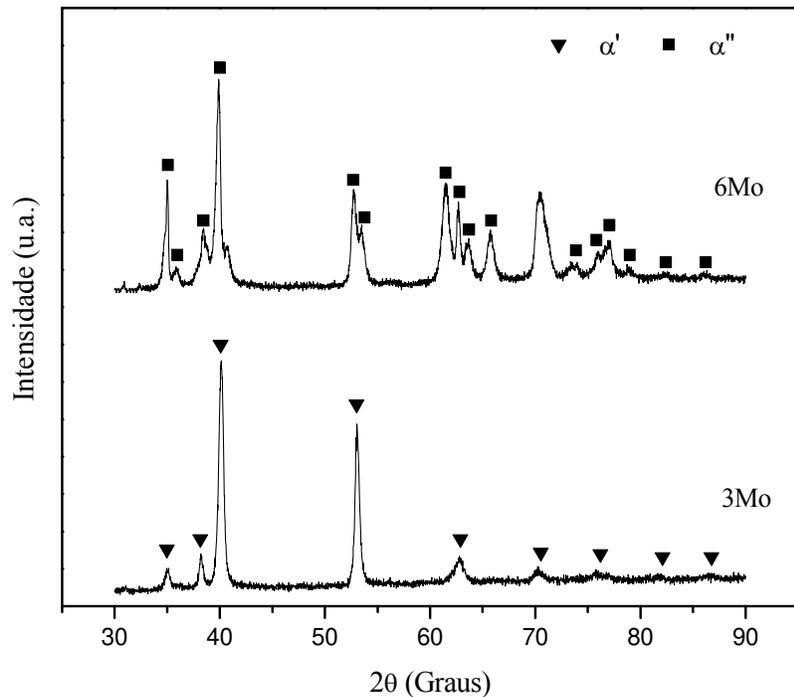


Figura 4.15. Difratomogramas de raios-X da ligas laminadas, tratadas e resfriadas em água.

As microestruturas das amostras Ti-3Mo e Ti-6Mo laminadas, obtidas via MO são mostradas na figura 4.16, enquanto que outras obtidas via microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na figura 4.17. Segundo a literatura, a martensita com estrutura hexagonal apresenta morfologia massiva e acicular [Williams, 2003]. Para o sistema Ti-Mo, a transição de martensita hexagonal massiva para acicular ocorre com 4% de elemento de liga [Davis, 1979]. A martensita massiva é formada por regiões irregulares, de 50 μm a 100 μm de diâmetro, sem características internas visíveis através de microscopia ótica [Williams, 2003]. Essas informações fazem concluir que a amostra Ti-3Mo apresentou microestrutura formada por martensita hexagonal, com morfologia massiva. A liga Ti-5Mo, por sua vez, apresentou alguma quantidade da fase martensítica α' com morfologia acicular.

A figura 4.17.b revela a presença de placas primárias (α_P'') e secundárias (α_S'') de martensita, conforme observado e relatado por Ahmed (1996) para o sistema Ti-Nb.

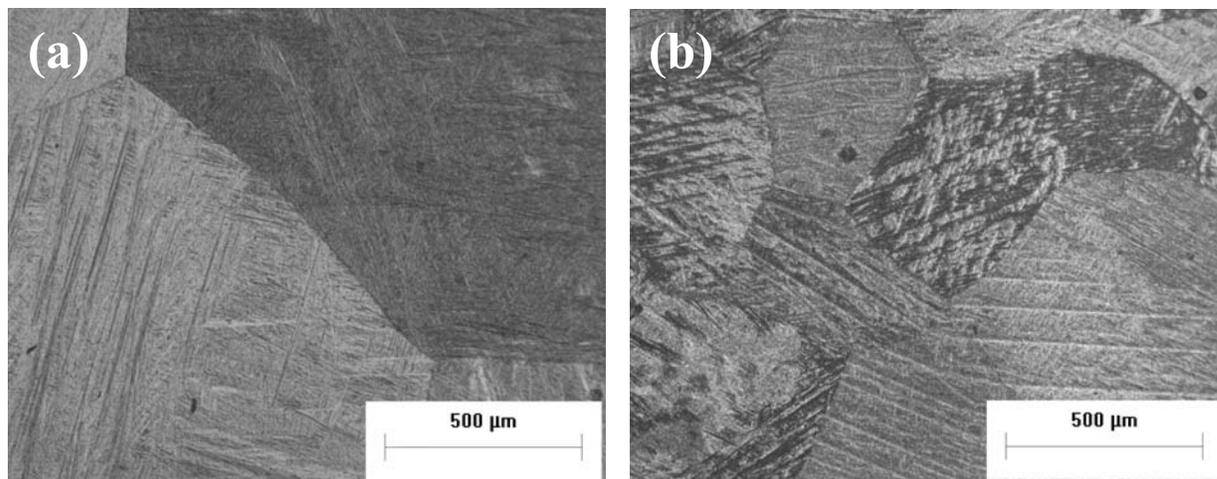


Figura 4.16. Micrografias (MO) das amostras laminadas, tratadas e resfriadas em água: (a) Ti-3Mo e (b) Ti-6Mo.

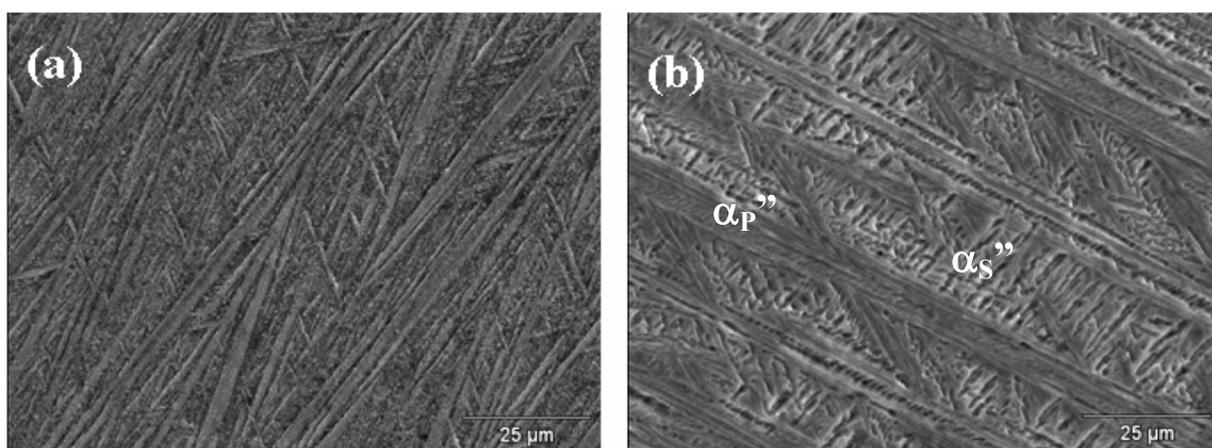


Figura 4.17. Micrografia (MEV) das amostras laminadas, tratadas e resfriadas em água: (a) Ti-3Mo, (b) Ti-6Mo.

Tendo em vista que as estruturas obtidas nas amostras Ti-7,5Mo e Ti-10Mo forjadas e laminadas foram diferentes, é possível afirmar que para essas composições a espessura da amostra influenciou diretamente na taxa de extração de calor e conseqüentemente, na formação da microestrutura sob resfriamento rápido.

Ensaio de dureza Vickers das amostras laminadas foram implementados e os valores obtidos podem ser vistos na figura 4.18. A dureza da amostra Ti-3Mo (292 HV) foi um

pouco menor que a da liga Ti-6Mo (297 HV), o que não está de acordo com Davis (1979). Esse autor relata que a dureza da fase metaestável α'' é menor que a da fase α' , tendo em vista que a formação da fase ortorrômbica envolve tensões de cisalhamento menores que aquelas necessárias à formação da fase α' . De acordo com Ho (1999), a estrutura α'' da liga Ti-7,5Mo apresenta dureza ainda menor que a da fase β . Porém, tal resultado não pode ser confirmado a partir da análise das ligas Ti-7,5Mo e Ti-15Mo no presente trabalho. Provavelmente, as dimensões da microestrutura afetaram tais medidas.

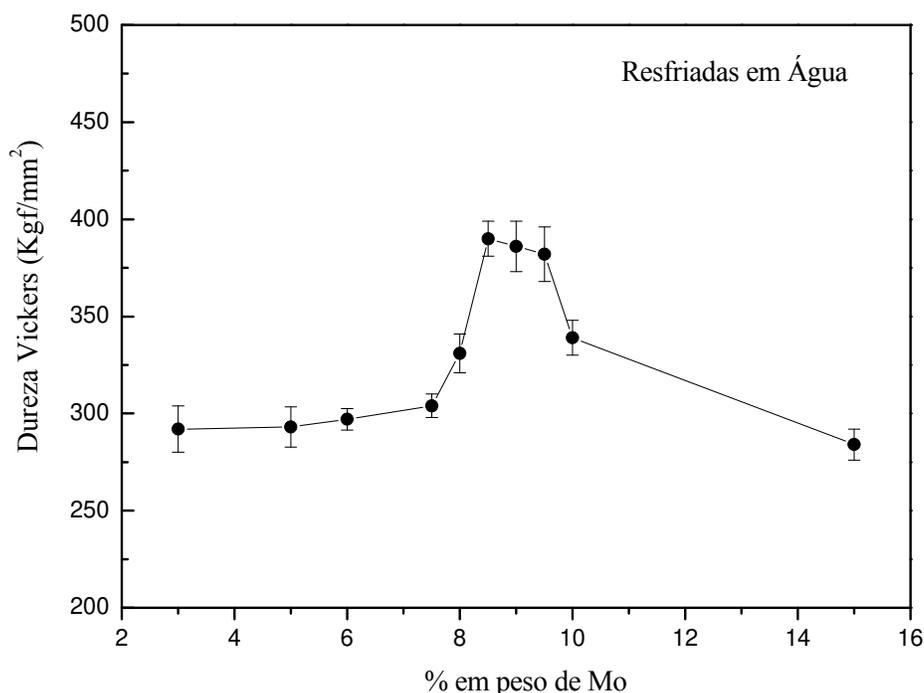


Figura 4.18. Durezas das ligas laminadas e resfriadas em água.

Levando-se em conta o desvio da medida é possível concluir que não ocorreram alterações relevantes nos valores de microdureza das amostras Ti-3Mo, Ti-5Mo e Ti-6Mo. Tais amostras apresentaram microestruturas formadas por fases martensíticas. Além disso, não foi possível confirmar que a martensita ortorrômbica α'' apresenta dureza menor que a da fase β , conforme citado por Ho (1999).

A liga Ti-10Mo laminada e resfriada em água apresentou alta dureza provavelmente devido à precipitação de ω isotérmica e por esse motivo foram preparadas, da maneira já

relatada anteriormente, amostras contendo 8,0, 8,5, 9,0 e 9,5% em peso de Mo. As ligas contendo entre 8% e 9,5% de Mo foram laminadas e resfriadas em água e suas microestruturas são vistas na figura 4.19.

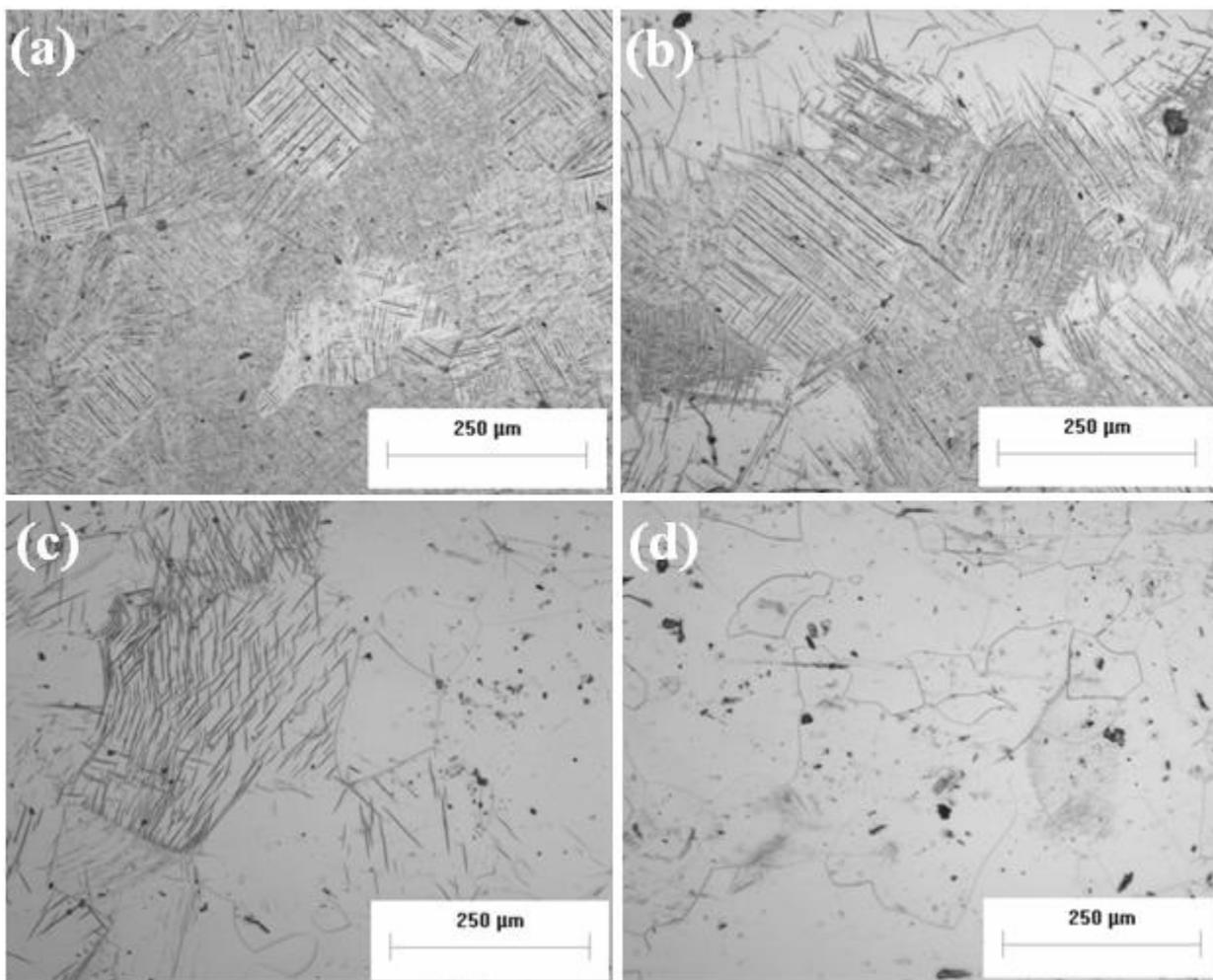


Figura 4.19. Microestruturas da amostras laminadas e resfriadas em água: (a) Ti-8Mo, (b) Ti-8,5Mo, (c) Ti-9Mo e (d) Ti-9,5Mo.

Os difratogramas de raios-X mostrados na figura 4.20 indicam para todas as composições pico de difração correspondente ao plano (1 1 2) da fase ω . Como essa reflexão não coincide com nenhuma outra fase é razoável admitir que ocorreu precipitação da fase ω atérmica para as composições citadas, o que justifica as durezas mais elevadas dessas amostras (figura 4.18). Na literatura não são encontrados, em volume, estudos sobre

a fase ω . Sabe-se que o resfriamento a partir do campo β pode gerar microestruturas formadas pelas fases $\beta + \alpha''$ ou $\beta + \omega$, dependendo da taxa de resfriamento e da composição [Moffat, 1988]. Em ligas Ti-xMo resfriadas rapidamente a fase ω pode se formar quando são adicionados $\sim 7,7\%$ em peso de elemento de liga, nesse caso chamada de atérmica. A fase ω isotérmica pode surgir quando a liga apresenta composição entre $7,7 - 26,1\%$ em peso e sofre tratamento de precipitação em baixas temperaturas ($250^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$) [Anken, 1999].

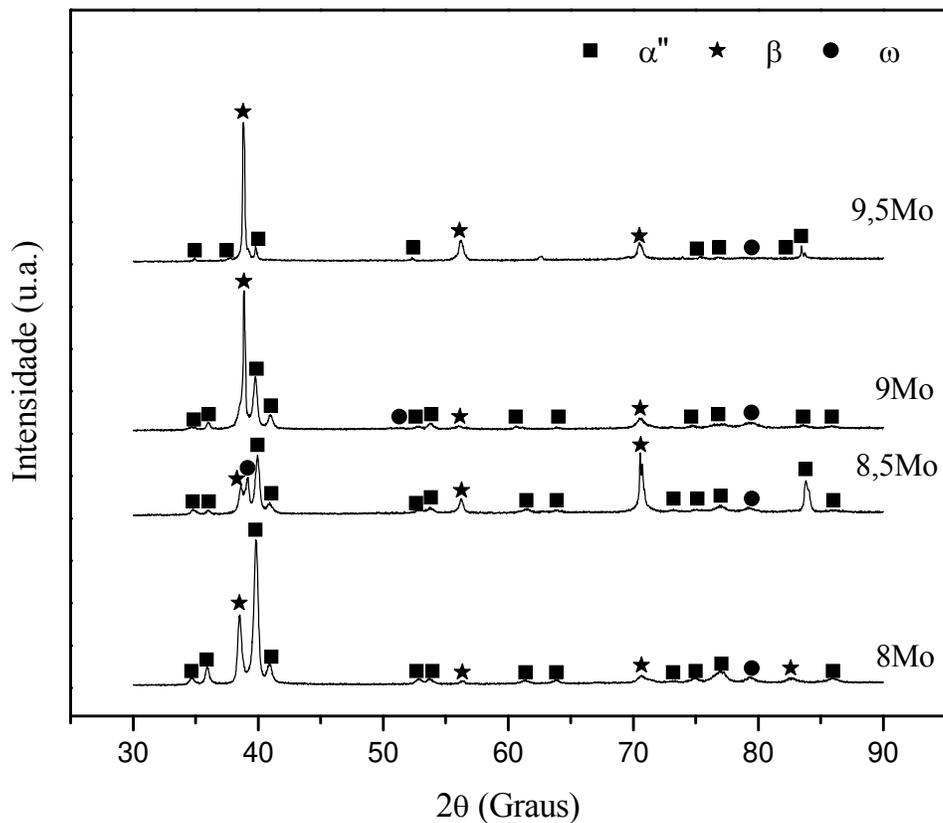


Figura 4.20. Difratogramas de raios-X das amostras contendo entre 8% e 9,5% de Mo, laminadas e resfriadas em água.

4.5. Módulo de Elasticidade

Conforme citado anteriormente, o módulo de elasticidade de uma liga depende diretamente do módulo das fases presentes e da quantidade relativa das mesmas. Sabe-se

que o módulo das ligas $\alpha+\beta$ comerciais é de aproximadamente 115 GPa [Williams, 2003]. Entre as amostras resfriadas ao forno, a liga Ti-10Mo apresentou o menor módulo, 103 GPa e a liga Ti-5Mo o maior valor, 112 GPa, valores coerentes com a literatura. Deve-se lembrar que a liga Ti-15Mo apresentou o maior percentual de fase β , mas também precipitação da fase metaestável ω , que justifica o valor mais alto de módulo encontrado para essa composição.

Entre as amostras resfriadas ao ar, as amostras Ti-10Mo e Ti-15Mo apresentaram módulo de elasticidade bastante elevado, 128 GPa e 134 GPa respectivamente, também associado à precipitação da fase ω . A liga Ti-7,5Mo apresentou o menor módulo entre as amostras resfriadas ao ar, 98 GPa. A figura 4.21 e as tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 mostram os valores de módulo de elasticidade das ligas resfriadas em óleo, ao forno e ao ar.

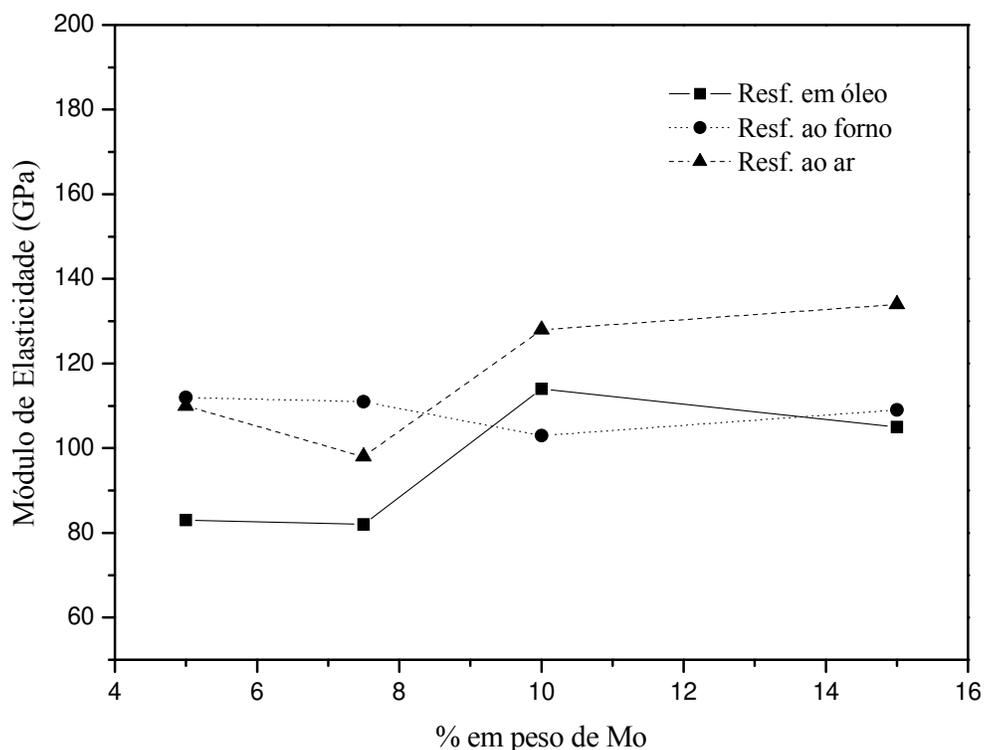


Figura 4.21. Módulos de elasticidade obtidos após resfriamento em óleo, ao forno e ao ar.

Sabe-se que o módulo das ligas de titânio tipo β é relativamente baixo, porém, segundo Ho (1999), para o sistema Ti-Mo, a martensita α'' apresenta módulo de

elasticidade ainda menor. O difratograma de raios-X das ligas resfriadas em óleo (figura 4.8) indica a presença de alguma quantidade dessa fase em todas as amostras. As ligas Ti-5Mo e Ti-7,5Mo apresentam maior fração de α'' e menor módulo quando comparadas à amostra Ti-10Mo, resultados aparentemente coerentes com a literatura. Porém, apesar do difratograma da liga Ti-15Mo indicar somente picos de β e α'' , o módulo dessa amostra não foi baixo.

Tabela 4.3. Módulos de elasticidade das amostras cilíndricas resfriadas em óleo.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-5Mo	83
Ti-7,5Mo	82
Ti-10Mo	114
Ti-15Mo	105

Tabela 4.4. Módulos de elasticidade das amostras cilíndricas resfriadas ao forno.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-5Mo	112
Ti-7,5Mo	111
Ti-10Mo	103
Ti-15Mo	109

Tabela 4.5. Módulos de elasticidade das amostras cilíndricas resfriadas ao ar.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-5Mo	110
Ti-7,5Mo	98
Ti-10Mo	128
Ti-15Mo	134

Os módulos de elasticidade de todas as amostras laminadas e resfriadas em água também foram determinados e os valores são apresentados na tabela 4.6 e na figura 4.22.

A liga Ti-3Mo cujo difratograma de raios-X indica somente a presença da fase α' apresentou valor de módulo consideravelmente alto (91 GPa), já a liga Ti-6Mo cuja microestrutura é composta apenas pela fase α'' , apresentou o menor módulo das ligas resfriadas em água. A liga Ti-7,5Mo, apesar de ter apresentado, segundo os ensaios de difração de raios-X, apenas a fase α'' e um pico da fase β , apresentou valor de módulo

razoavelmente alto (82 GPa), possivelmente devido à precipitação de fase ω , mesmo em baixa quantidade.

Tabela 4.6. Módulos de elasticidade das amostras laminadas e resfriadas em água.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-3Mo	91
Ti-5Mo	80
Ti-6Mo	75
Ti-7,5Mo	82
Ti-8Mo	89
Ti-8,5Mo	94
Ti-9Mo	93
Ti-9,5Mo	113
Ti-10Mo	101
Ti-15Mo	96

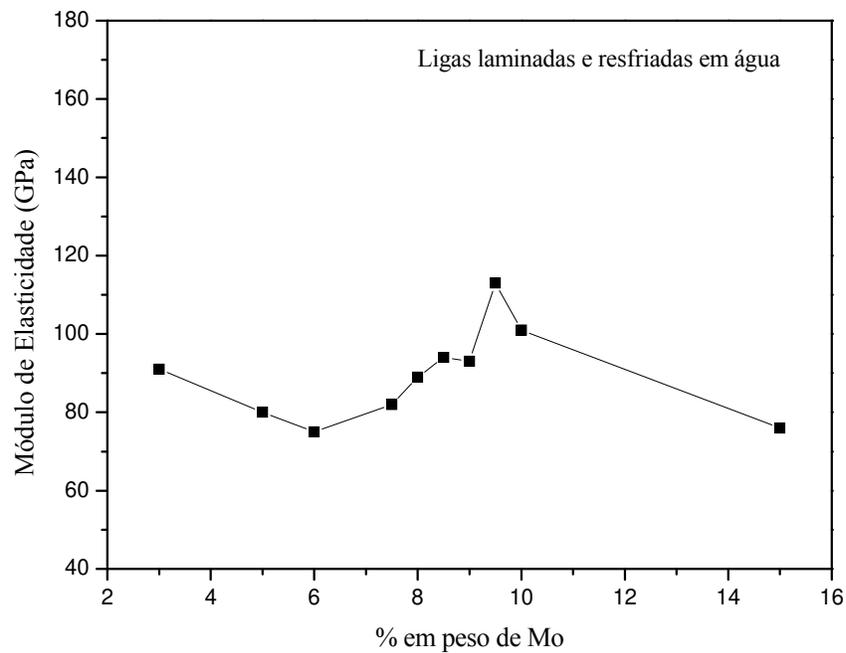


Figura 4.22. Módulos de elasticidade das amostras laminadas e resfriadas em água em função do teor de Mo.

A formação da fase metaestável ω na liga Ti-8Mo conduz ao aumento do módulo. Os difratogramas de raios-X das amostras Ti-8,5Mo e Ti-9Mo também indicam a presença da

fase ω e como a fração volumétrica da fase martensítica diminui com o aumento da quantidade de elemento de liga, o módulo de elasticidade aumentou. A liga contendo 9,5 % de Mo apresentou o maior valor de módulo (113 GPa) e a menor quantidade de fase α' . A liga Ti-10Mo que tem sua microestrutura composta pelas fases β e ω apresentou o menor módulo de elasticidade entre as amostras onde a fase ω precipitou. Esse fato se deve provavelmente a uma menor fração volumétrica da fase ω na liga.

Apesar de algumas ligas β apresentarem valores de módulo próximo de 50 GPa [Yang, 2005], o módulo de elasticidade da amostra Ti-15Mo laminada e resfriada em água foi de 76 GPa. Conforme já relatado, a literatura cita que o módulo da fase α' é ainda menor que o da fase β para o sistema Ti-Mo [Ho, 1999], hipótese confirmada pelos resultados do presente trabalho.

4.6. Envelhecimento

Ligas contendo 5%, 7,5%, 10% e 15% de Mo, homogeneizadas a 1000°C por 24 h e posteriormente laminadas foram solubilizadas a 1000°C por 1 hora e resfriadas em água. Após serem lixadas para retirada da camada de óxido, formada durante o resfriamento rápido, essas amostras foram envelhecidas a 250, 300, 350 e 450°C, variando-se o tempo de tratamento de 5 minutos até 100 horas. Os principais parâmetros de um tratamento térmico de envelhecimento de ligas metálicas referem-se ao tempo e à temperatura de trabalho.

Nos experimentos realizados ao longo do presente trabalho foram estabelecidas as temperaturas já descritas. O período de tempo de tratamento foi escolhido de maneira a se mostrar suficiente para que as possíveis transformações de fase se efetivassem. Dessa maneira, amostras tratadas em temperaturas mais elevadas envolveram períodos de tempo de tratamento menores. Para evitar oxidação durante o envelhecimento, os corpos de prova foram encapsulados em tubo de quartzo sob atmosfera parcial de argônio.

Com relação ao forno de aquecimento de tratamento térmico, foi observado que a temperatura nominal do mesmo não se mantinha em toda a extensão de sua câmara (tubo de

alumina). Dessa maneira, com o auxílio de um termopar do tipo K, foi delimitada uma região do forno de tratamento térmico onde a temperatura correspondia à escolhida para o envelhecimento. Além disso, as amostras foram inseridas no forno somente após a estabilização da temperatura (1 hora). Após o tratamento de envelhecimento as amostras foram lixadas, polidas e fotografadas. Suas durezas foram determinadas e com o objetivo de identificar as fases presentes ao final dos tratamentos de precipitação, foi utilizada a técnica de difração de raios -X. As figuras 4.23 a 4.26 mostram as microestruturas obtidas após o tempo total de envelhecimento.

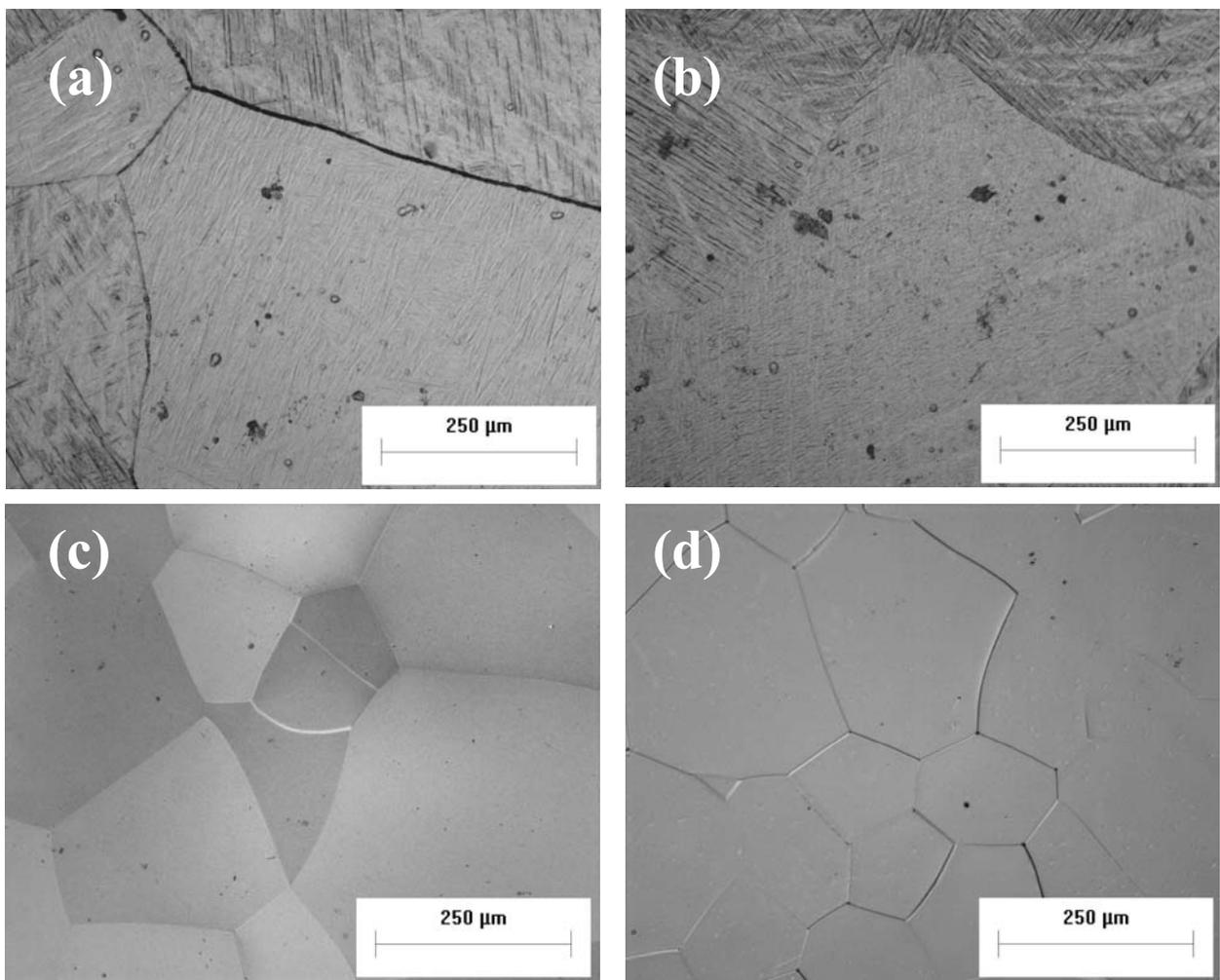


Figura 4.23. Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 250°C durante 104 horas: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

A figura 4.24 exibe as microestruturas obtidas após envelhecimento à temperatura de 300°C por 80 horas. Em princípio, sob tratamento térmico, a martensita ortorrômbica pode se transformar nas fases α e β [Mantani, 2006]; [Mantani, 2004]. Em comparação com as amostras obtidas após o resfriamento em água, não se observam grandes alterações através da microscopia óptica. Isso, entretanto, não significa que parte da fase metaestável α' não se decompõe. Com relação à martensita hexagonal presente nas amostras de menor teor de Mo, estudos indicam que sob tratamento térmico, essa fase pode também se transformar na fase α e na fase β [Zeng, 2005]. Entretanto, a partir das microestruturas obtidas via MO, nada pode ser afirmado.

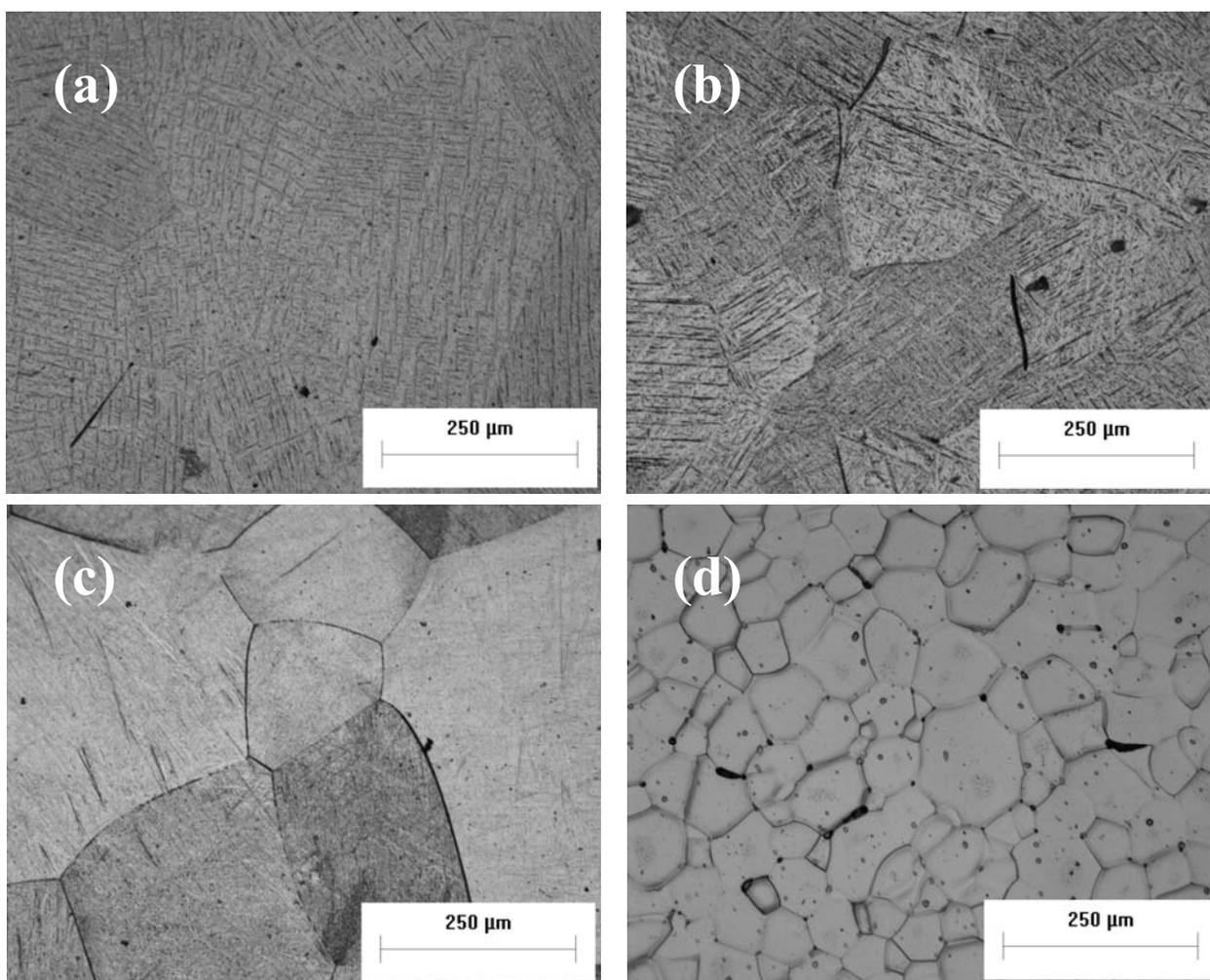


Figura 4.24. Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 300°C durante 80 horas: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

As figuras 4.25 e 4.26 apresentam, respectivamente, as microestruturas obtidas após os envelhecimentos a 350°C durante 40 horas e 450°C por 28 horas. O exame das microestruturas revela que envelhecimentos realizados resultaram na precipitação de pequena quantidade da fase β para a liga Ti-7,5Mo. Possivelmente, para todas as condições de tratamento térmico, para a liga Ti-5Mo, a martensita com estrutura hexagonal (α') se decompõe formando a fase α e uma pequena fração volumétrica de β , a qual não foi possível ser identificada através da difração de raios-X. Sabe-se que para a liga Ti-6Al-4V após envelhecimento a 500°C durante 4 horas, ocorre a transformação $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ e/ou $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \beta$ [Zeng, 2005].

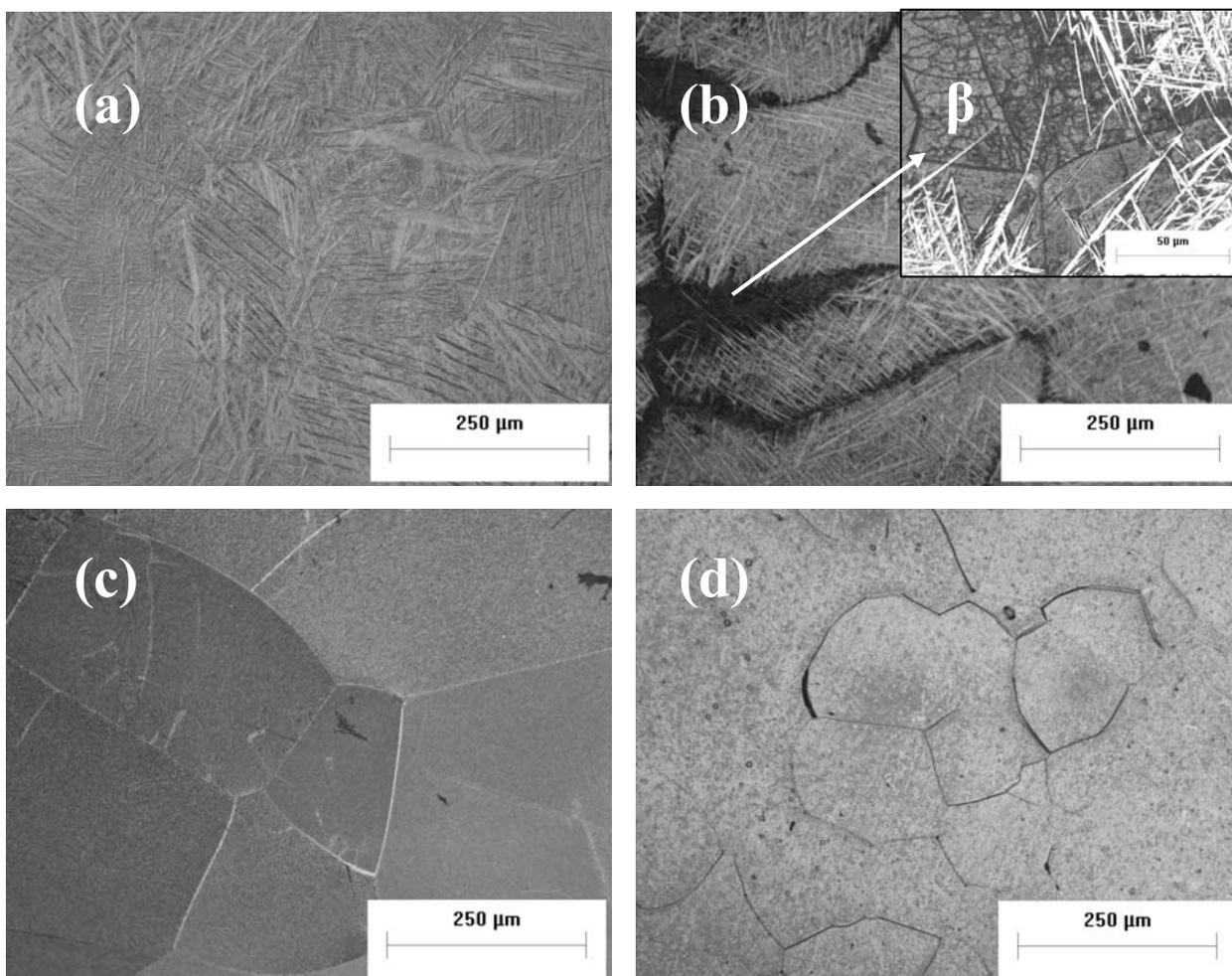


Figura 4.25. Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 350°C durante 40 horas. (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

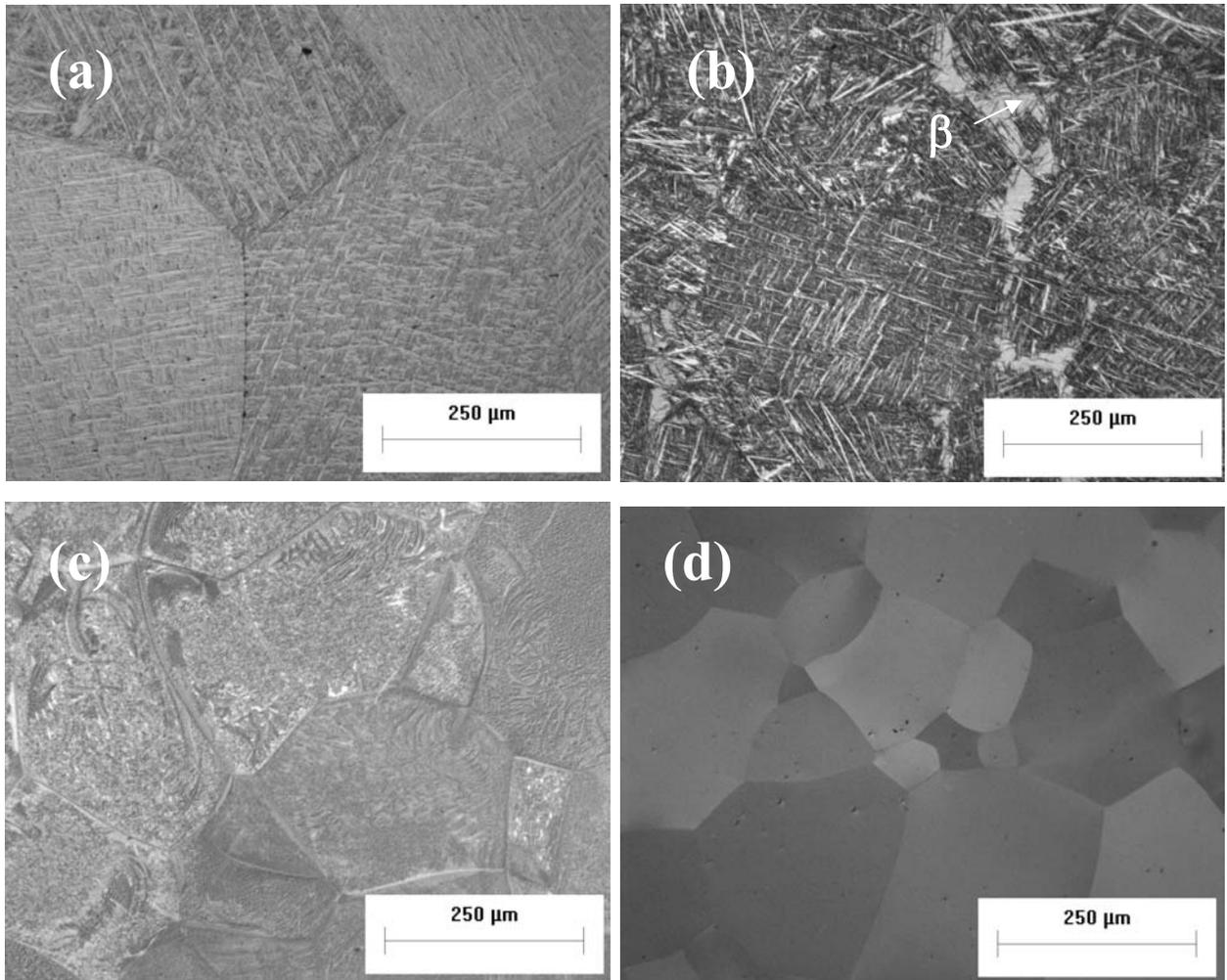


Figura 4.26. Microestruturas obtidas após tratamento de envelhecimento a 450°C durante 28 horas: (a) Ti-5Mo, (b) Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo e (d) Ti-15Mo.

Como já afirmado, o exame das amostras por meio de microscopia óptica não permite distinguir com clareza as fases precipitadas durante o tratamento térmico de amostras de ligas de titânio. Apenas quando tal precipitação é intensa é possível chegar a conclusões satisfatórias. Nesse caso, uma alternativa é a aplicação da técnica de difração de raios-X, que também tem seus resultados dependentes do volume de fase existente em uma microestrutura. O exame das amostras por meio de difratometria de raios-X e seus respectivos resultados são apresentados nas figuras 4.27 a 4.30.

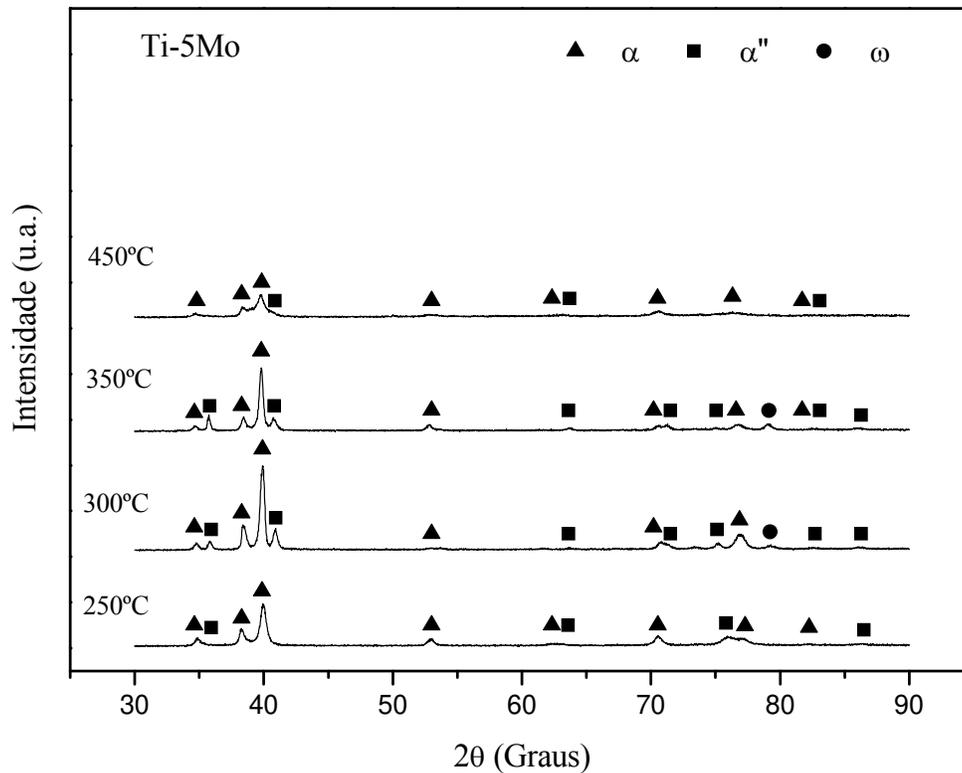


Figura 4.27. Difratogramas de raios-X das amostras Ti-5Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.

A análise da liga Ti-5Mo, mostrada na figura 4.27, indica para todas as temperaturas de tratamento a presença das fases α e α'' . Na análise pela mesma técnica realizada antes dos tratamentos, essa liga mostrou a presença dos dois tipos de martensita (hexagonal e ortorrômbica). Possivelmente, a martensita hexagonal (α') transformou-se em fase α . É importante salientar que os ângulos correspondentes aos picos de difração das fases α , α' e α'' são bastante próximos e por esse motivo é difícil identificar com precisão a que fases correspondem os picos. No entanto, após os tratamentos de envelhecimento constata-se que ocorreu o desaparecimento da fase α' , com a manutenção da fase α'' de maneira independente da temperatura de tratamento. Nota-se ainda que à medida que a temperatura de envelhecimento aumenta, os picos de difração da fase α se acentuam. Apesar dos difratogramas apresentados das amostras da liga Ti-5Mo indicarem basicamente as presenças das fases α e α'' para todas as temperaturas de envelhecimento, resultados relativos à dureza, que serão tratados a seguir, indicam aumento dessa medida, o que

poderia estar relacionado à presença da fase ω . Ao se focar a análise por DRX na formação dessa fase, constatou-se que a mesma possivelmente formou-se após os envelhecimentos às temperaturas de 300 e 350°C. Entretanto, apenas um pico relativo à difração do plano (1 1 2) ($2\theta=79,5^\circ$) foi detectado.

A figura 4.28 exibe difratogramas de raios-X da amostra Ti-7,5Mo solubilizada em altas temperaturas, resfriada em água e tratada termicamente em diversas temperaturas por períodos de tempo diferentes e já citados anteriormente. Antes do tratamento térmico, essa amostra apresentava evidências da presença das fases martensita ortorrômbica e da fase β . Após tal tratamento térmico, verificou-se a precipitação das fases α e ω e manutenção parcial das fases anteriormente detectadas.

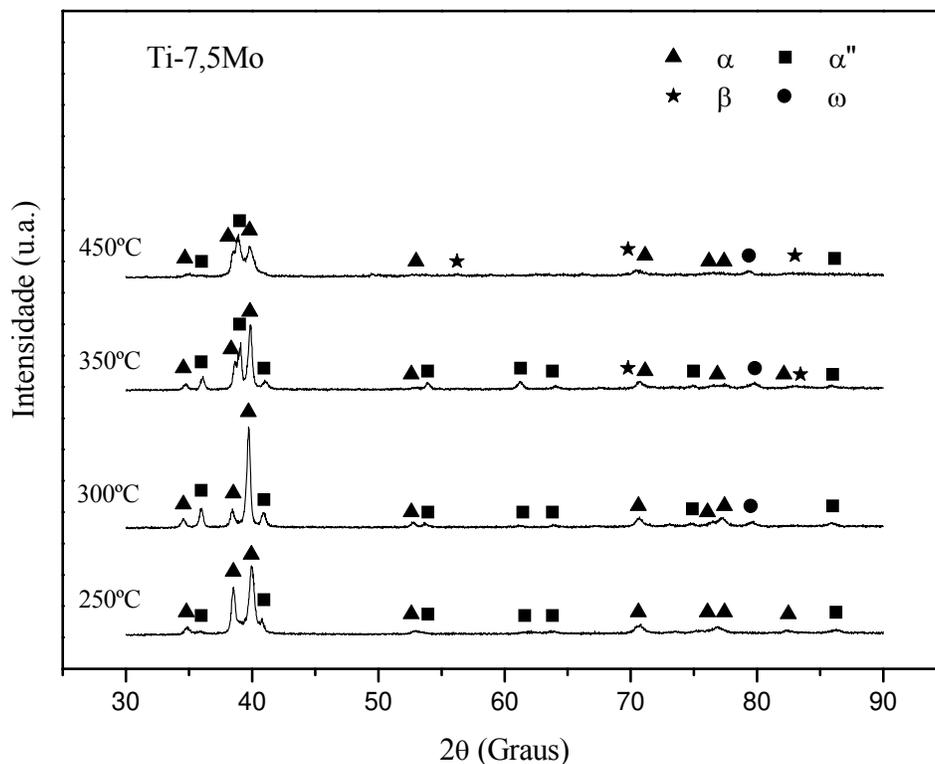


Figura 4.28. Difratogramas de raios-X das amostras Ti-7,5Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.

A decomposição parcial da fase α'' em ligas Ti-Nb e Ti-Mo foi observada anteriormente por Mantani e co-autores [Mantani, 2006], [Mantami, 2004]. Segundo tais

autores, a martensita ortorrômbica poderia levar à formação de fase α , β e ω em temperaturas próximas a 400°C.

Amostras da liga Ti-10Mo resfriadas em água exibiam a presença da fase β e da fase ω . Os difratogramas de raios-X mostrados na figura 4.29 correspondem às análises de amostras da liga Ti-10Mo envelhecidas nas diferentes condições. Nota-se que além das fases existentes anteriormente, os tratamentos térmicos, em particular aqueles realizados em temperaturas mais elevadas, propiciaram a precipitação da fase α . Certamente, a origem da fase α está associada à transformação da fase β metaestável. Outra observação a salientar é o desaparecimento da fase ω com o aumento da temperatura. Provavelmente, o que ocorreu é que essa fase não foi detectada nas amostras tratadas por existir em baixos volumes.

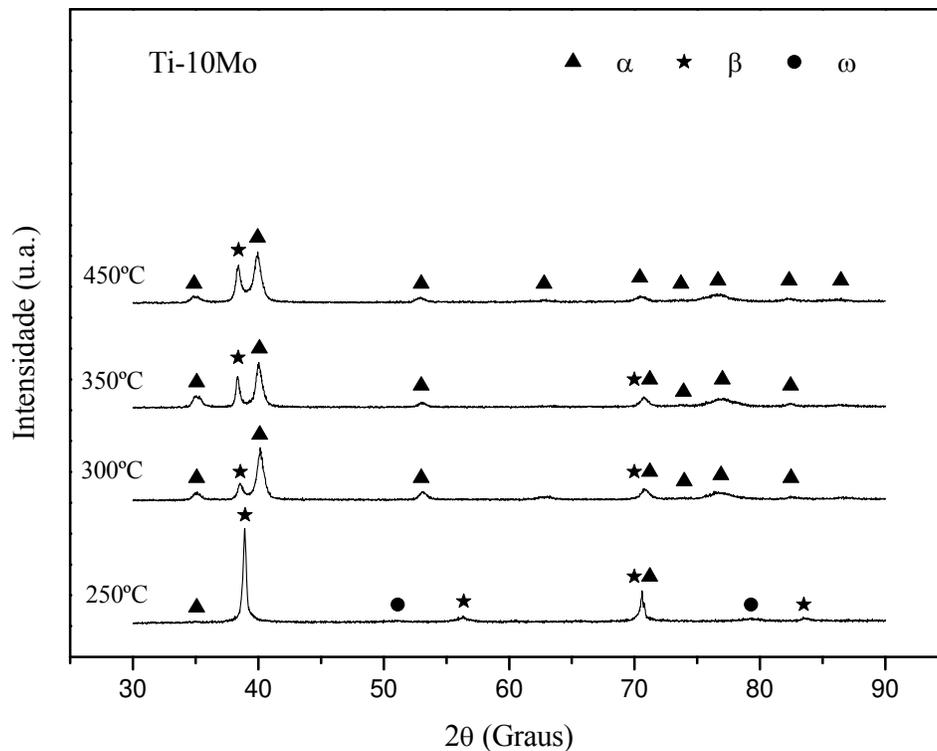


Figura 4.29. Difratogramas de raios-X das amostras Ti-10Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.

A formação da fase α durante envelhecimento foi observada anteriormente. Qazi (2005) constatou que o aumento da temperatura de tratamento térmico de envelhecimento

de 427°C para 482°C resultou na intensificação da precipitação de fase α em ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0,46O e 0,68O resfriadas rapidamente. De forma semelhante, fenômeno similar ocorreu com a liga Ti-10Mo tratada à temperatura de 450°C. Nesse caso, os difratogramas revelaram picos de difração correspondentes aos (1 1 0), (2 0 0) e (2 0 2) da fase α .

A figura 4.30 apresenta os resultados da difratometria de raios-X da amostra Ti-15Mo, que foi solubilizada no campo β , resfriada em água e tratada termicamente em diversas temperaturas. Antes do tratamento térmico de envelhecimento, as amostras da liga Ti-15Mo apresentavam apenas a fase β (figura 4.14). Após tal tratamento térmico, verificou-se a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ em todas as condições de envelhecimento. A precipitação da fase α foi mais intensa quando as amostras foram tratadas à temperatura de 450°C. Esse aumento na fração volumétrica da fase é comprovado pelo surgimento dos picos (1 0 1) e (2 0 0) correspondentes à fase α .

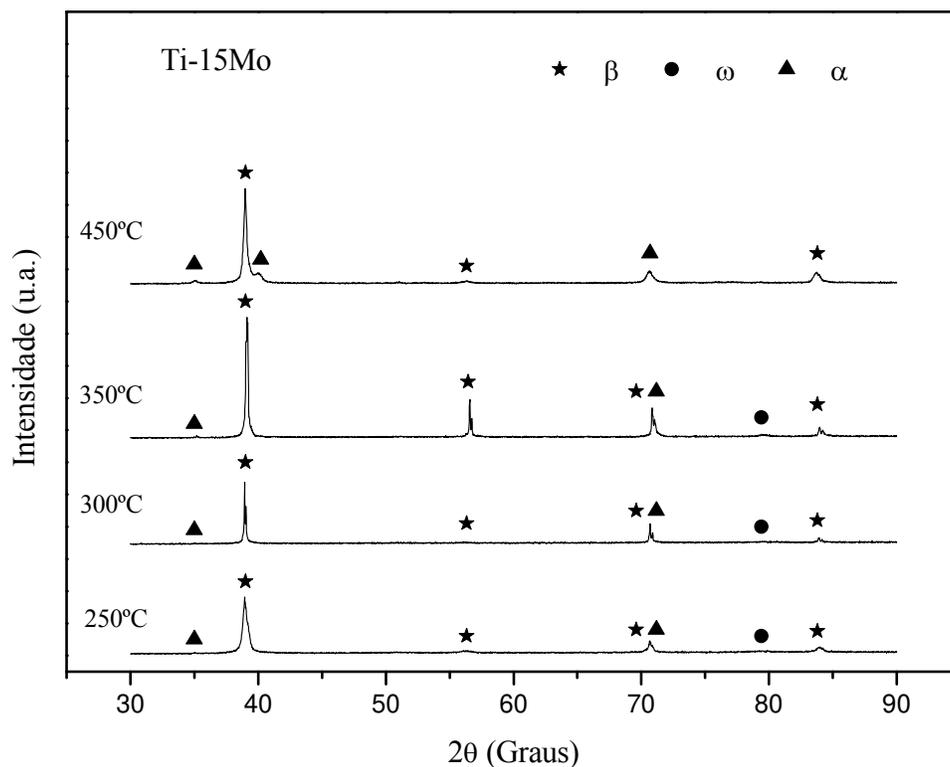


Figura 4.30. Difratogramas de raios-X das amostras Ti-15Mo envelhecidas entre 250 e 450°C.

Além da precipitação da fase α , constata-se também a formação da fase ω nos tratamentos térmicos realizados nas temperaturas menores. Para a temperatura de envelhecimento de 450°C não foram identificados picos correspondentes à fase ω . A tabela 4.3 apresenta de maneira resumida a precipitação de fases nas diversas condições de tratamento térmico impostas às amostras das ligas Ti-Mo.

Tabela 4.7. Fases e condições de tratamento térmico para ligas do sistema Ti-Mo.

Amostra	Têmpera	250°C/104 h	300°C/80 h	350°C/40 h	450°C/28 h
Ti-5Mo	α' , α''	α , α''	α , α'' , ω	α , α'' , ω	α , α''
Ti-7,5Mo	α'' , β	α , α''	α , α'' , ω	α , α'' , ω	α , α'' , β , ω
Ti-10Mo	β , ω	α , β , ω	α , β	α , β	α , β
Ti-15Mo	β	α , β , ω	α , β , ω	α , β , ω	α , β

Em trabalho recente, Nag e co-autores [Nag, 2005] constataram que amostras da liga Ti-15Mo exibiram precipitação da fase ω quando envelhecidas por curtos intervalos de tempo em temperaturas próximas a 600°C. No presente trabalho, amostras da liga Ti-15Mo foram envelhecidas a 450°C e analisadas via DRX após 5 minutos de tratamento, 4 horas e 12 horas. Os difratogramas obtidos são mostrados na figuras 4.31. Observa-se que a fase ω precipita nos momentos iniciais. Essa fase foi identificada a partir do pico de difração detectado em $2\theta=79,5^\circ$, que corresponde ao plano (1 1 2). Como tal pico de difração não coincide com nenhuma outra fase, é provável que tenha ocorrido precipitação de ω isotérmico para a temperatura citada. A figura 4.31 indica ainda que após 4 horas de tratamento a 450°C ainda foi possível identificar o pico de difração correspondente à fase ω . O mesmo não ocorreu no final de 12 horas de envelhecimento.

Como constatado por meio da análise por difração de raios-X, as ligas Ti-Mo com estrutura metaestável e submetidas a tratamentos de envelhecimento podem formar as fases α , β e ω [Yang, 2005], [Zhou, 2004]. Esse fenômeno conduz a variações de dureza e conseqüentemente, da resistência mecânica. Em contrapartida, precipitação intensa da fase ω pode fragilizar a liga [Ping, 2006]. Com o objetivo de verificar a variação da dureza nos diversos estágios de envelhecimento, a dureza das amostras Ti-Mo foi medida antes e durante o envelhecimento.

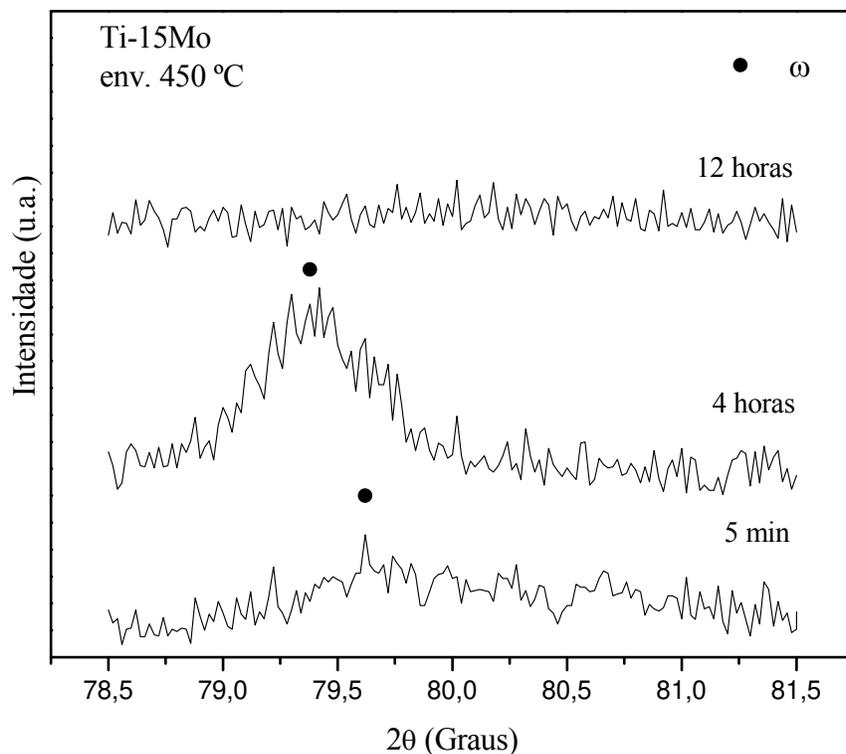


Figura 4.31. Difratoformas parciais da amostra Ti-15Mo envelhecida a 450 °C.

A figura 4.32 mostra a variação da dureza das ligas Ti-5Mo durante os envelhecimentos. O tratamento térmico efetuado a 250°C praticamente não alterou a dureza da amostra. Para essa temperatura, a resistência aumentou somente de (293 ± 7) HV para um máximo de (323 ± 14) HV. Os envelhecimentos realizados a 300 e 350°C de amostras da liga Ti-5Mo resultaram em aumento da dureza devido à formação da fase α , de forma dispersa, e também da fase metaestável ω . Após atingir um máximo valor de dureza, a resistência das amostras diminuiu gradualmente. A queda da dureza pode ser resultado do crescimento exagerado dos precipitados da fase α , como já foi observado anteriormente para a liga Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn [Froes, 1980], ou pela diminuição da fração volumétrica da fase ω [Mantani, 2006]; [Nag, 2005]. De acordo com Mantani e co-autores [Mantani, 2006], a dureza da liga Ti-30Nb, submetida a processo de envelhecimento a 450°C, aumentou gradualmente devido à formação da fase ω . Entretanto, com o passar do tempo, essa amostra teve redução em sua dureza. A decomposição da fase ω é tida como a responsável pela diminuição da dureza dessa liga.

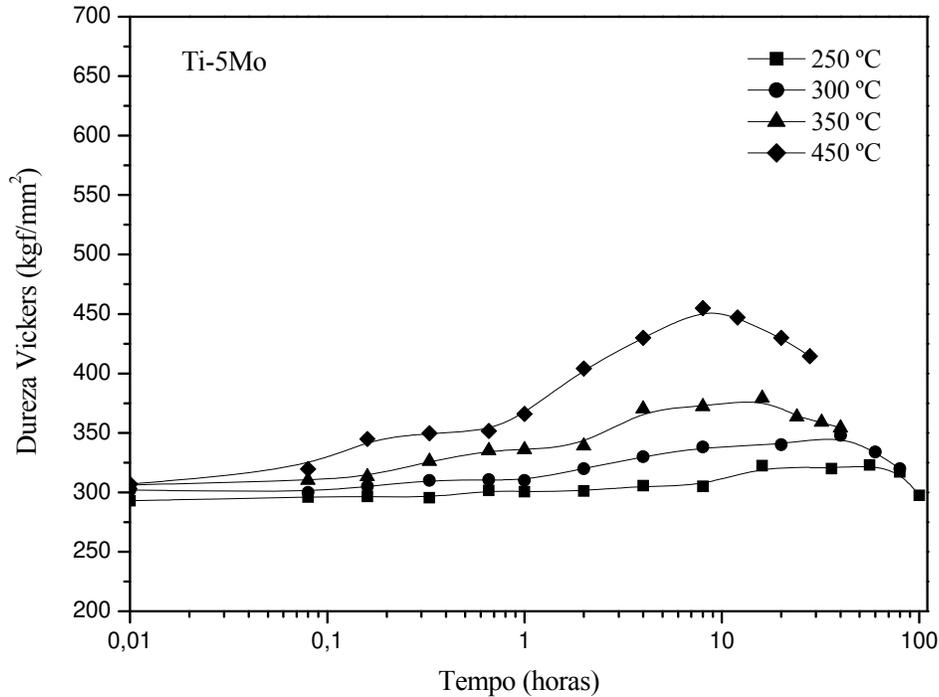


Figura 4.32. Variação da dureza da liga Ti-5Mo durante os tratamentos de envelhecimento.

Em termos da influência das fases ω e α na dureza, é importante salientar que a fase metaestável ω apresenta um papel importante no endurecimento de ligas Ti-Mo, porém, sua influência no endurecimento de ligas Ti-Mo-Zr-Fe não é igualmente pronunciada [Nag, 2005]. No caso de ligas Ti-Mo-Zr-Fe e Ti-V [Nag, 2005], a fase ω atua como um local de nucleação da fase α . O mesmo não ocorre para os sistemas Ti-Mo [Nag, 2005] e Ti-Nb [Moffat, 1988].

A dureza da amostra Ti-5Mo envelhecida a 300°C aumentou de (302 ± 4) HV para (348 ± 6) HV após 40 horas de tratamento. Quando a temperatura de envelhecimento foi aumentada para 350°C, o aumento de dureza foi maior, passando de $(306 \pm 4,5)$ HV para (379 ± 7) HV após 16 horas de envelhecimento, o que se deve, possivelmente, a maior intensidade de precipitação da fase ω . Vale salientar que apenas os difratogramas das ligas Ti-5Mo envelhecidas a 300 e 350°C mostraram picos que coincidem com o plano (1 1 2) da fase ω . Isso mostra que a transformação $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ e posteriormente $\beta \rightarrow \omega$ pode ter ocorrido para essas amostras.

A amostra contendo 5% de Mo envelhecida a 450°C apresentou a maior variação na dureza, aumentando de (307 ± 7) HV para (455 ± 16) HV após 8 horas de tratamento térmico de envelhecimento. Nesse caso, o exame da microestrutura por meio da técnica de difratometria indicou somente as presenças das fases α e α' . Sabe-se que as ligas de titânio são normalmente endurecidas pela precipitação da fase α [Ma, 1998]; [Yang, 2005]; [Zhou, 2004] e ω [Zhou, 2004]; [Kobayashi, 2002], mas os valores mais altos de dureza podem ser atribuídos também à precipitação da fase ω .

É necessário lembrar que os tratamentos térmicos de envelhecimento foram interrompidos apenas quando ocorreu o decréscimo na curva de dureza. Além disso, as análises por meio de difração de raios-X foram realizadas apenas após o período total de tratamento térmico. Dessa maneira, é possível que a fase ω tenha precipitado durante o envelhecimento a 450°C, promovendo sensível aumento na dureza da liga. Com o aumento do tempo de tratamento, a diminuição na fração volumétrica ou total dissolução da fase ω pode ter ocorrido, causando o decréscimo na curva de dureza.

A figura 4.33 mostra a variação da dureza das amostras da liga Ti-7,5Mo envelhecidas em diferentes condições. Como no caso da liga Ti-5Mo, o envelhecimento realizado à temperatura de 250°C não resultou em aumento relevante de dureza da liga Ti-7,5Mo, uma vez que houve um aumento de (302 ± 8) HV para $(329,5 \pm 12)$ HV após 56 horas de tratamento térmico. Por outro lado, variações significativas de dureza foram observadas quando as amostras contendo 7,5% de Mo foram tratadas a 300, 350 e 450°C. Para essas temperaturas de tratamento, a fase ω , identificada através da difração de raios-X pode ter sido a causa desse aumento.

A figura 4.34 mostra a variação da dureza das ligas Ti-10Mo durante os tratamentos térmicos de envelhecimentos. Conforme já relatado anteriormente, as fases β e ω foram identificadas na liga Ti-10Mo após o resfriamento das amostras em água. Ao contrário das amostras contendo 5 e 7,5% de Mo, a liga Ti-10Mo se mostrou sensível ao envelhecimento realizado a 250°C. Nesse caso, a dureza aumentou de (350 ± 6) HV para (439 ± 14) HV após 80 horas de tratamento. Esse aumento da dureza está associado à precipitação das

fases ω e α . A figura 4.35 mostra a variação da dureza das ligas Ti-15Mo durante os envelhecimentos. Para as ligas Ti-15Mo envelhecidas a 250, 300 e 350°C, foi possível observar variações consideráveis na dureza após a primeira hora de tratamento. Esse aumento de dureza para as temperaturas de envelhecimento, foi proporcionado pela precipitação das fases α e ω na matriz β , confirmado pelos respectivos difratogramas de raios-X mostrados anteriormente.

A amostra envelhecida a 450°C sofreu grande aumento de dureza logo nos primeiros 5 minutos de tratamento. Uma elevação da dureza em um intervalo de tempo muito pequeno (15 minutos) também foi observada a 600°C para a mesma composição devido a uma intensa precipitação da fase ω [Nag, 2005]. Nesse caso, à medida que o tempo de tratamento aumentou, as partículas da fase ω se dissolveram e após 4 horas de tratamento somente foi possível observar uma precipitação fina da fase α na matriz β [Nag, 2005].

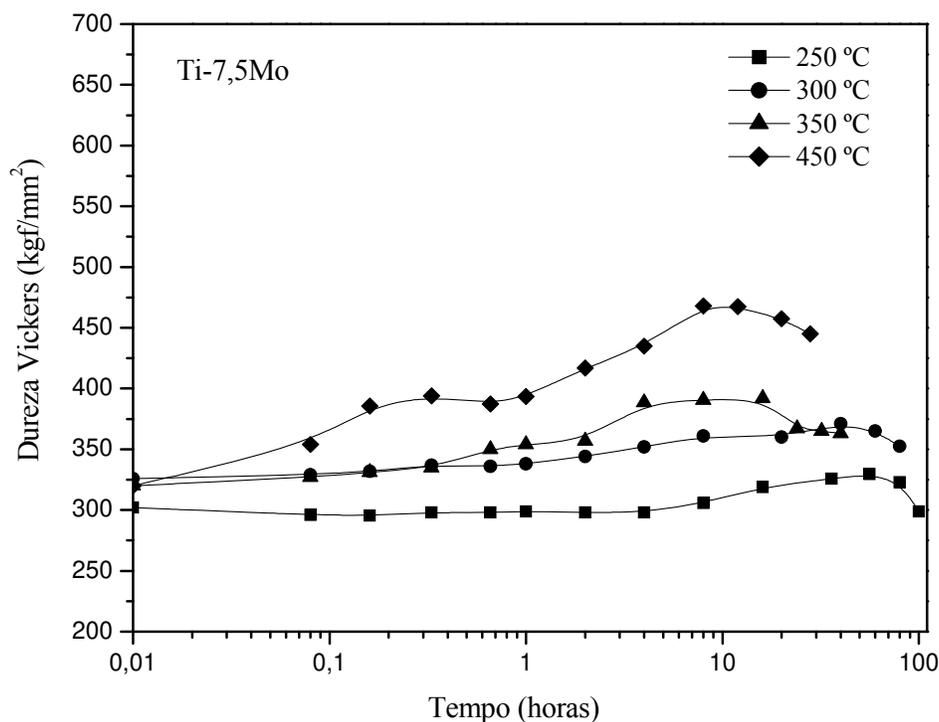


Figura 4.33. Variação da dureza da liga Ti-7,5Mo durante os tratamentos de envelhecimento.

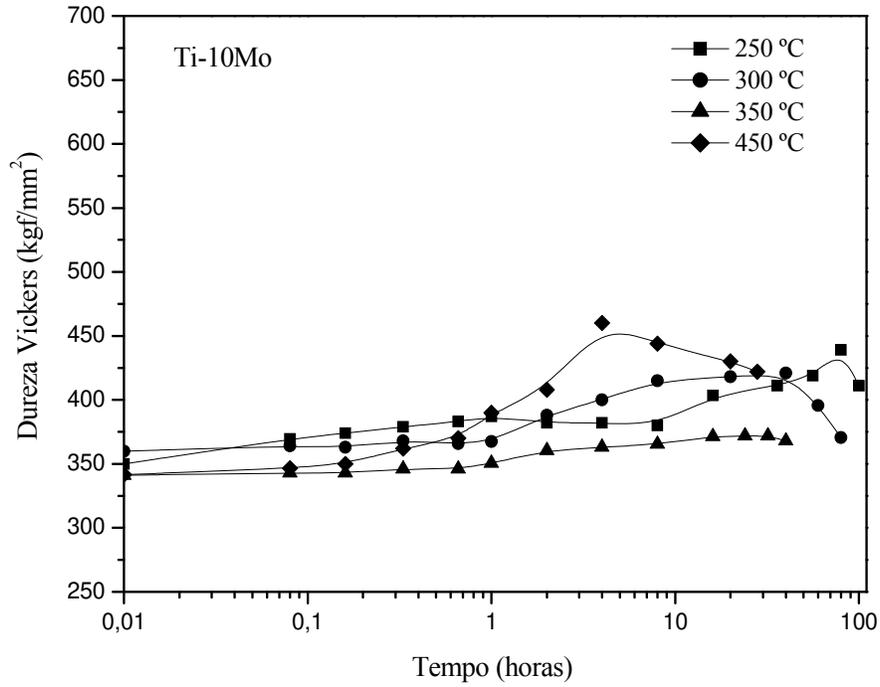


Figura 4.34. Variação da dureza da liga Ti-10Mo durante os tratamentos de envelhecimento.

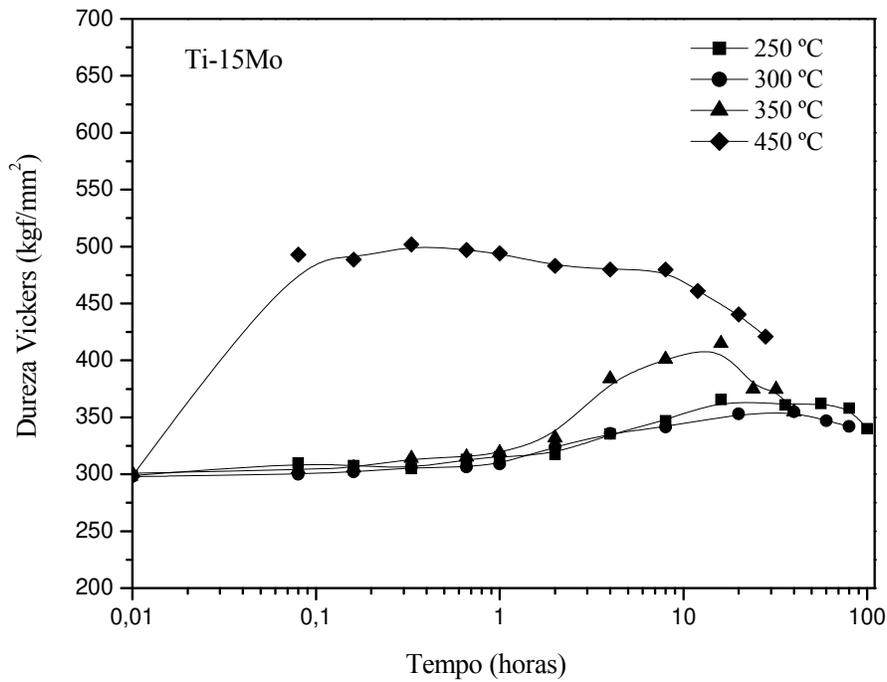


Figura 4.35. Variação da dureza da liga Ti-15Mo durante os tratamentos de envelhecimento.

4.7. Avaliação da Liga Ti-10Mo-8Zr

Nos estudos realizados foi comprovado que a precipitação da fase ω ocorre em algumas condições específicas. Como forma de evitar tal precipitação, adicionou-se Zr à liga Ti-10Mo. A preparação da amostra Ti-10Mo-8Zr se deu da forma já relatada anteriormente e assim como para as ligas resfriadas em água optou-se por laminar as amostras contendo Zr. As microestruturas da amostra Ti-10Mo-8Zr obtidas após diferentes tratamentos térmicos são mostradas na figura 4.36. A liga contendo 8% de Zr na condição bruta de fusão mostra através da microestrutura o efeito da taxa de resfriamento mais elevada durante a solidificação.

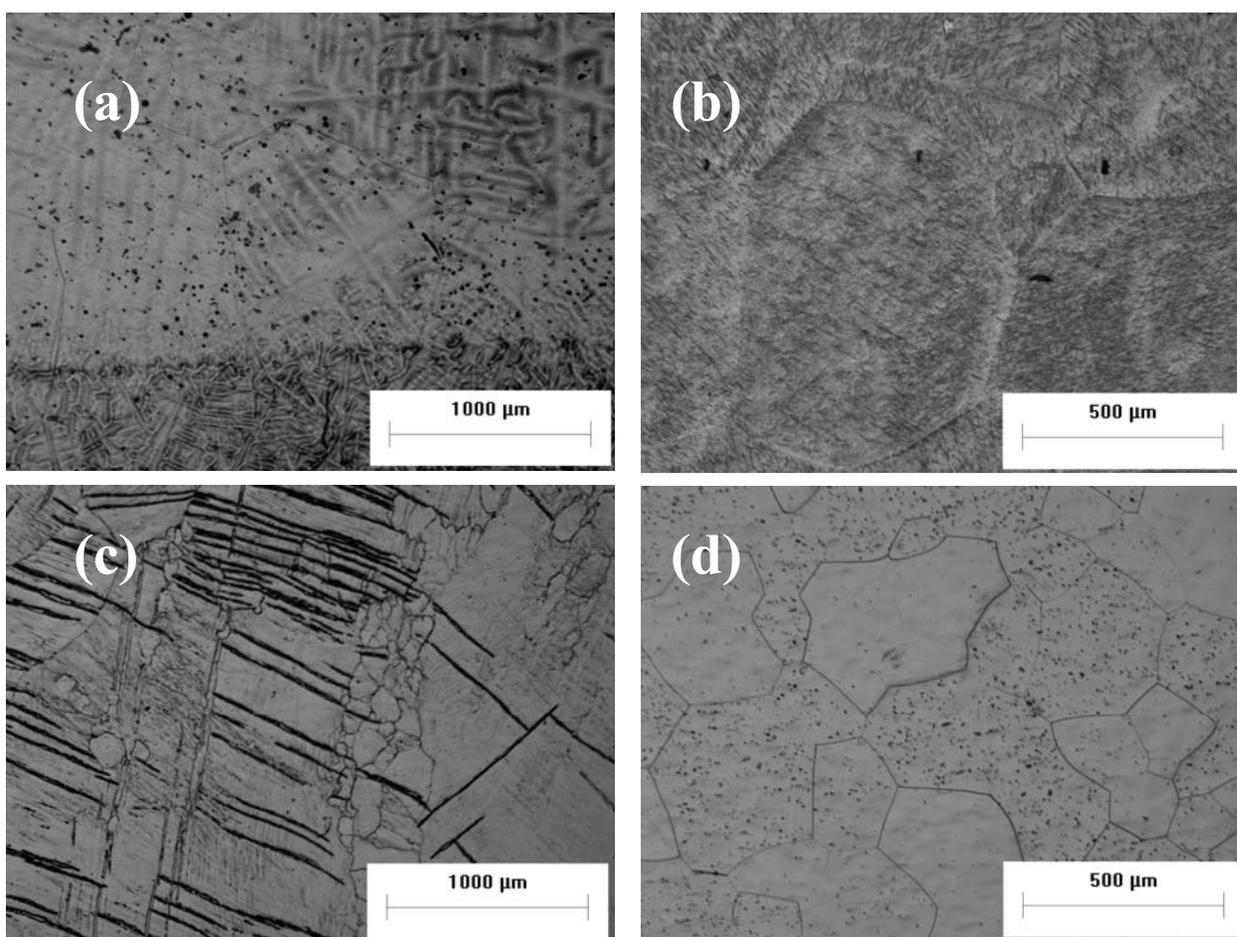


Figura 4.36. Microestruturas da liga Ti-10Mo-8Zr nas condições: (a) bruta de fusão, (b) homogeneizada, (c) laminada e (d) solubilizada e resfriadas em água.

Após tratamento térmico de homogeneização essa amostra exibiu grãos da fase β com precipitação bastante uniforme da fase α . Na condição laminada, a microestrutura revela a presença de bandas de deslizamento. Após tratamento térmico de solubilização durante 1 hora a 1000°C e resfriamento em água, como esperado, a microestrutura não revelou a presença de estrutura martensítica. Após resfriamento em água, a amostra Ti-10Mo-8Zr foi envelhecida de maneira já relatada a 400°C e 450°C durante 4 horas. O objetivo desses tratamentos térmicos foi verificar o efeito da adição de Zr na supressão da formação da fase ω . As microestruturas obtidas após os tratamentos de precipitação são mostradas na figura 4.37 e não foi possível observar nenhuma modificação relevante.

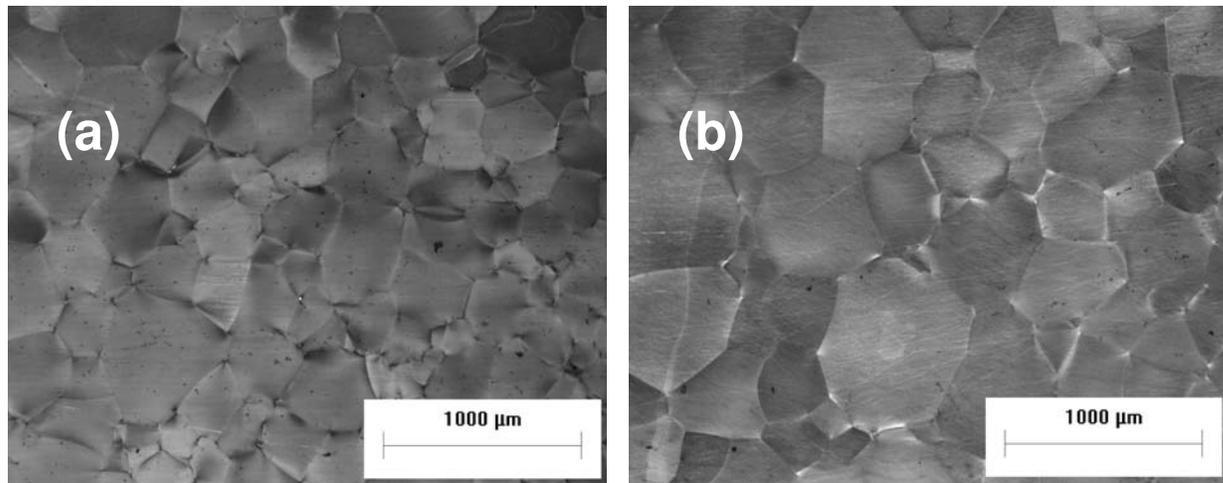


Figura 4.37. Microestruturas da liga Ti-10Mo-8Zr envelhecida a: (a) 400°C e (b) 450°C.

Os valores de dureza obtidos após os tratamentos térmicos de homogeneização, solubilização e envelhecimento são mostrados na tabela 4.4. A amostra Ti-10Mo-8Zr na condição homogeneizada apresentou maior dureza que a liga sem Zr (266 ± 10) provavelmente devido ao endurecimento por solução sólida. Quando a liga contendo 8% de Zr foi resfriada em água a dureza foi menor que àquela obtida para a amostra sem Zr devido à supressão da formação da fase ω durante o resfriamento. Quando envelhecida a 400°C, a amostra apresentou alta dureza devido à precipitação da fase ω isotérmica. A dureza dessa amostra envelhecida a 450°C foi inferior àquela obtida para a amostra Ti-

10Mo (460 ± 10) HV, envelhecida nas mesmas condições devido a supressão na formação da fase ω .

Tabela 4.8. Valores de dureza da amostra Ti-10Mo-8Zr.

Condição da amostra Ti-10Mo-8Zr	Dureza Vickers
Homogeneizada	$313,5 \pm 9$
Resfriada em água	$308 \pm 3,5$
Envelhecida a 400°C	$448 \pm 3,5$
Envelhecida a 450°C	408 ± 16

Os difratogramas de raios-X da liga Ti-10Mo-8Zr mostrados na figura 4.38 confirmaram que a adição de 8% de Zr foi suficiente para inibir a precipitação da fase ω atérmica durante resfriamento rápido e também, a formação da fase ω isotérmica durante o envelhecimento a 450°C por 4 horas. No entanto, a adição de Zr não foi suficiente para evitar a precipitação da fase ω durante o tratamento térmico de envelhecimento a 400°C durante 4 horas.

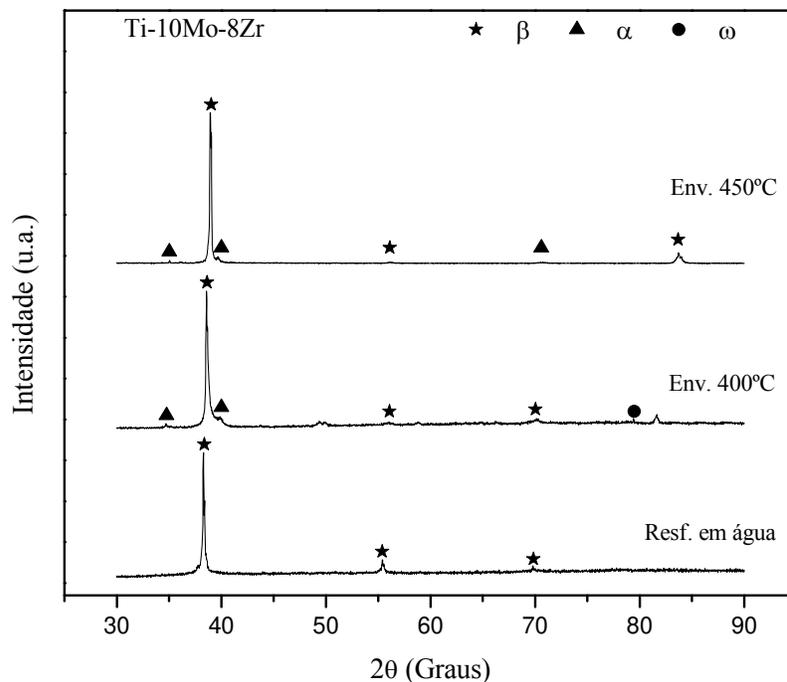


Figura 4.38. Difratogramas de raios-X da liga Ti-10Mo-8Zr submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

A tabela 4.9 mostra valores do módulo de elasticidade da liga contendo Zr resfriada em água. É possível concluir que a supressão da fase ω não causou alteração significativa no valor do módulo de Young quando comparado ao obtido para a amostra sem Zr.

Tabela 4.9. Valores de módulo de elasticidade da amostra Ti-10Mo-8Zr.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-10Mo	102
Ti-10Mo-8Zr	98

4.8. Análise Térmica

Em análise térmica, os picos observados em um termograma podem estar associados a transformações de fases. Transformações exotérmicas são indicadas por picos com concavidade voltada para cima e transformações endotérmicas são indicadas por picos com a concavidade voltada para baixo. A figura 4.39 mostra o resultado da análise de calorimetria diferencial de varredura realizada para a liga Ti-8Mo na condição solubilizada em altas temperaturas e resfriada em água, onde são observados diversos picos associados a eventos térmicos.

Durante o aquecimento, foram observados dois picos exotérmicos. O primeiro pico observado a temperatura próxima de 500°C possivelmente está relacionado a transformações de fases metaestáveis. Para essa composição foram identificadas através de difração de raios-X as fases de não-equilíbrio ω e α'' (figura 4.20). Provavelmente, a primeira transformação observada está relacionada principalmente a decomposição martensítica devido à fase α'' apresentar maior fração volumétrica (figura 4.19(a)) e também porque esse pico não foi observado na curva de resfriamento.

Um estudo recente a respeito de ligas Ti-Nb [Mantani, 2006] mostra que a decomposição de fases metaestáveis ocorre em temperaturas mais elevadas com a redução do teor de Nb. Considerando que o mesmo ocorre para o sistema Ti-Mo, pode-se afirmar que a manutenção da fase α'' ao final dos envelhecimentos para as composições Ti-5Mo e

Ti-7,5Mo, se deve ao fato dos tratamentos térmicos terem sido realizados a temperaturas abaixo da temperatura de decomposição martensítica. O segundo pico endotérmico observado na figura 4.39 está relacionado a temperatura β transus.

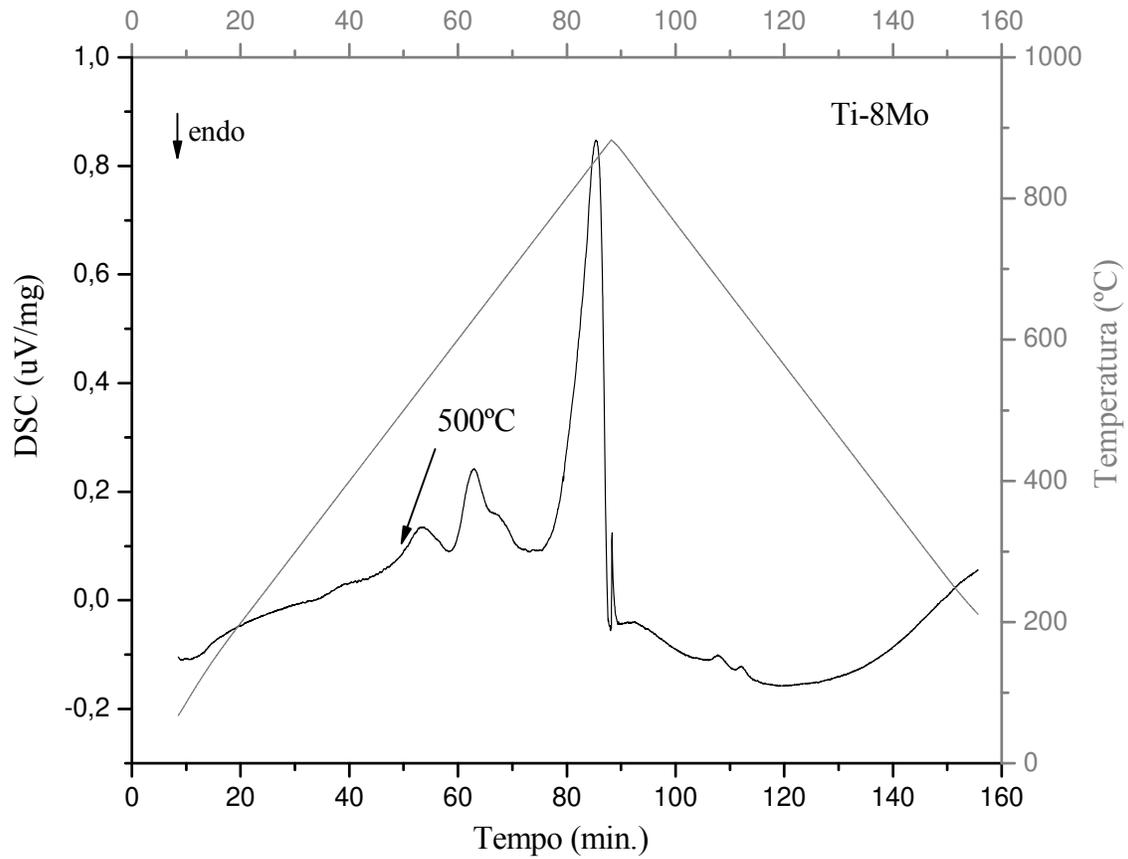


Figura 4.39. Termograma da liga Ti-8Mo obtido com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Capítulo 5

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar ligas do sistema Ti-Mo-Zr em relação à estabilidade de fases, visando a fabricação de implantes ortopédicos. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- a. O procedimento experimental empregado na preparação de ligas Ti-Mo-Zr utilizando fusão através de arco voltaico foi eficiente, permitindo obter amostras com homogeneidade química elevada e com composição próxima aos valores planejados;
- b. O teor de Mo é fundamental na definição da microestrutura. Sob baixas taxas de resfriamento (resfriamento ao forno), as amostras exibiram basicamente microestruturas formadas pelas fases α e β . Ao se elevar tal taxa (resfriamento ao ar), amostras de todas as composições exibiram novamente microestrutura com fases α e β . Porém, as composições intermediárias apresentaram adicionalmente precipitação da fase ω . Ao se aplicar resfriamento em óleo, a microestrutura final apresentou combinação de martensitas α' e α'' e de fase ω para a liga contendo 5% de Mo. Ao se aumentar o teor de Mo para 7,5%, a fase martensítica hexagonal desapareceu, prevalecendo apenas a fase martensítica ortorrômbica. O aumento do teor para 10% resultou no quase desaparecimento da estrutura martensítica, prevalecendo as fases ω e β . A amostra contendo 15% de Mo evidenciou, basicamente, a

presença da fase β . Finalmente, as amostras resfriadas em água revelaram microestruturas formadas pelas fases martensíticas α' e α'' para a liga contendo 5% de Mo. Quando o teor de Mo foi elevado para 7,5%, detectou-se a ocorrência das fases α'' e β . A microestrutura da liga contendo 10% de Mo revelou ter as mesmas fases α'' e β e também a precipitação da fase ω . Ao se elevar o teor para 15%, obteve-se microestrutura formada essencialmente pela fase β , com a supressão completa da formação de martensita;

c. A dureza Vickers e o módulo de elasticidade dependem diretamente das fases presentes na microestrutura. Vale salientar que tais características estão intimamente ligadas à precipitação da fase metaestável ω . Em se tratando de dureza, ligas de todas as composições, resfriadas ao forno e formadas pelas fases α e β , apresentaram valores de dureza semelhantes, exceto quando ocorreu formação da fase ω . À medida que a taxa de resfriamento se elevou, composições intermediárias apresentaram também a precipitação da fase ω , resultando em aumento significativo da dureza. O resfriamento em óleo permitiu a formação de martensita nas amostras com baixo teor de Mo, que apresentaram valores de dureza semelhantes. Quando o teor de Mo elevou-se, a presença da fase β na microestrutura levou à diminuição da dureza. Em relação ao módulo de elasticidade, alguns aspectos observados em relação à dureza são também válidos. A presença da fase ω redundou no aumento do módulo de elasticidade. Além disso, amostras com a fase α também resultaram em valores de módulo mais elevados. Assim, pode-se afirmar que baixas taxas de resfriamento resultaram em altos módulos de elasticidade, enquanto que resfriamentos mais rápidos produziram microestruturas formadas pela fase β e α'' , que exibiram menores módulos. Os menores valores obtidos referem-se a amostras onde predominou a presença da fase β (76 GPa);

d. Os tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados a ligas resfriadas rapidamente evidenciaram a decomposição de fases martensíticas e formação das fases α , β e ω . Tal transformação depende, além da composição da liga, da temperatura e do tempo de tratamento. Para a liga com 5% de Mo, a fase martensítica hexagonal α' , sob tratamento térmico de envelhecimento, transforma-se essencialmente na fase α . Além disso,

temperaturas intermediárias levam à precipitação da fase ω . Para a liga Ti-7,5%Mo, a fase martensítica ortorrômbica α'' transformou-se através do envelhecimento em fase α , em fase ω sob temperaturas intermediárias e finalmente, na fase β na temperatura mais elevada. A liga contendo 10% de Mo e resfriada rapidamente exibiu essencialmente a fase β , com pequena fração de fase ω . Sob tratamento térmico de envelhecimento, tal amostra apresentou precipitação da fase α , enquanto a fase ω foi solubilizada em temperaturas de tratamento mais elevadas. Finalmente, a liga contendo 15% de Mo, que exibia inicialmente apenas a fase β , exibiu após o envelhecimento a fase α e a fase ω em temperaturas intermediárias. Essa fase ω foi solubilizada na temperatura mais elevada. Assim, também pode-se concluir que temperaturas de envelhecimento elevadas tendem a reduzir a presença da fase ω . Finalmente, resultados obtidos através de análise térmica permitem confirmar que a fase martensítica se decompõe;

e. A adição de Zr a liga Ti-10Mo foi suficiente para inibir a precipitação da fase ω atérmica durante resfriamento rápido e também, a formação da fase ω isotérmica durante os tratamentos térmicos de envelhecimento.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

As informações obtidas ao longo do desenvolvimento do presente trabalho permitem sugerir futuros estudos que poderão colaborar com o desenvolvimento de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas como biomaterial ortopédico, quais sejam:

- a. Avaliar o efeito de elementos intersticiais na estabilização de fases de ligas Ti-Mo-Zr;
- b. Avaliar o comportamento mecânico a partir de ensaios de tração de ligas Ti-Mo-Zr e investigar o efeito do Zr nas propriedades mecânicas;
- c. Avaliar a resistência à fadiga de ligas Ti-Mo-Zr, investigando o efeito do Zr nessa propriedade;
- d. Avaliar o comportamento eletroquímico de ligas Ti-Mo-Zr e investigar o efeito do Zr na resistência à corrosão.

Referências Bibliográficas

Aleixo, Giorgia T. **Estabilidade e Metaestabilidade de fases em Ligas Ti-Nb**. 2006. 85 f. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM, 1996.

Anken, S., Greene, C.A., Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys, **Materials Science & Engineering A**, V.263 (1999), pp.127-131.

Ahmed, T. e Rack, H. J. Martensitic transformation in Ti-(16-26 at%)Nb alloys. **Journal of materials Science** 31 (1996), pp. 4267-4276.

Banerjee, R., Nag, S., Stechschulte, J., Fraser, H.L., Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys, **Biomaterials**, 25 (2004), pp.3413-3419.

Callister, William D. *Ciência e engenharia de materiais*. Editora LTC, 2002 pp 175,176.

Davis, R., Flower, H.M. e West, D.R.F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, 14 (1979); pp 712-722.

Dobromyslov, A.V. e Elkin, V.A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups. **Material Science and Engineering A**. Article in Press, 2006.

Dobromyslov, A.V. e Elkin, V.A. Martensitic Transformation and Metaestable β -Phase in Binary Titanium Alloys With d-Metals of 4-6 Periods. **Scripta Materialia**, 44 (2001); pp 905-910.

Ferrandini, P.L., Cardoso, F.F., Souza, S.A., Afonso, C.R. and Caram, R. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 433 (2007); pp 207-210.

Froes, F.H., Yolton, C. F., Capenos, J.M., wealls, M.G.H. and Williams, J.C. The Relationship Between Microstructure and Age Hardening Response in the metastable Beta Titanium Alloy Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (Beta III). **Metallurgical Transactions A**, volume 11^a (1980), pp. 21-31.

Hickman, B. S., **J. Materials. Science**. 4 (1969), pp. 554-563.

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

Huang, Y., Jialin, G., Qing, L. e Yanzhang, L.. Study of δ -hydrides in Ti-2Al-2.5Zr and Ti-4Al-2V alloys. **Rare Metals**, Vol. 25, N^o. I, Fev. 2006, pp. 16

Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Yu.V., Deformation behavior of beta-titanium alloys, **Materials Science & Engineering A**, V.354 (2003), pp.121-132.

Kobayashi, S., Nakagawa, S., Nakai, K., Ohmori, Y., **Materials. Transactions**. V.43, n.12 (2002), pp. 2956-2963.

Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, **Materials Science & Engineering A**, V.243 (1998), pp.244-249.

Laheurte, P., Eberhardt, A. e Philippe, M.J.. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Material Science and Engineering A** 396 (2005); pp 223-230.

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

Leyens, C, e Peters, M. **Titanium and Titanium alloys, Fundamentals and Applications**. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley – VCH, Koln, Germany, 2003.

Li, S.J., Niinomi, M., Akahori, T., Kasuga, T., Yang, R., Hão, Y.L., Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical application, **Biomaterials**, V.25 (2004), pp.3369-3378.

Lin, D.J., Chern Lin, J.H. e Ju, C.P. Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys. **Biomaterial**, vol. 23 (2002), pp. 1723-1730.

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

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

Ma, J., Wang, Q., Aging characterization and application of Ti–15–3 alloy. **Materials Science and Engineering A** 243 (1998), pp 150-154.

Mantani, Y. e Tajima, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A** 438-440 (2006), pp 315-319.

Mello, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. 2004. 131 f. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

Moffat, D.L., Larbalestier, D.C., The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys, **Metallurgical Transactions A**, V.19 (1998), pp.1677-1686.

Nag, S., Banerjee, R. e Fraser, H.L.. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-Mo biocompatible alloys. **Materials Science e Engineering C** 25 (2005) 357-362.

Narayanam, G. H., Archbold, T. F., **Metallurgical Transactions**. 1 (1970), pp 2281-2290.

Niinomi, M., Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, **Science and Technology of Advanced Materials**, V.4 (2003), pp.445-454.

Nishizawa, H., Sukedai, E, Liu, W. e Hashimoto, H. Effect oh applied Stress on Formation of ω -phase in β -Ti Alloys. **Materials Transactions, JIM**, vol. 39, nº 5 (1998), pp. 609-612.

Oliveira, Volney Matos. **Obtenção e caracterização da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em próteses ortopédicas**, 1995, 123 f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., e Hanada, S. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. **Materials Transactions**, vol. 45, nº 8 (2004), pp. 2776-2779.

Ping, D.H., Cui, C.Y., Yin, F.X. Yamabe-Mitarai. TEM Investigations On Martensite In A Ti-Nb-Based Shape Memory Alloy. **Scripta Materialia**, 54 (2006); pp 1305-1310.

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

Pureur, Paulo. Estado Sólido. Instituto de Física – UFRGS, Porto Alegre, 2001.

Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, J.F. e Lemons, E.J. *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in medicine*. Elsevier Academic Press, 2004, pp. 137, 143, 148 e 149.

Soares, Gloria de Almeida; Fórum de Biotecnologia Biomateriais, 2005. UFRJ. Disponível em: http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr10_biomateriais.pdf. Pesquisado em 17/02/2007 às 16:45 h.

Taksali, S., Gruer, J.N. e Vaccaro, A. R. Materials considerations for intervertebral disc replacement implants, **The Spine Journal** 4 (2004), pp. 231S-238S

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 (2000), pp.1805-1811.

Xu L. J., Chen, Y.Y., Liu, Zh. G., Kong, F.T. The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application. **Journal of Alloys and Compounds**, article in press.

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

Zeng, L. e Bieler, T.R. Effects of working, heat treatment and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti-6Al-4V wire . **Materials Science and Engineering A** 392 (2005), pp 403-414.

Williams, J. e Lütjering, C. **Titanium**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

Yang, G., Zhang, T. Phase transformation and mechanical properties of the $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{30}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible. **Journal of alloys and Compounds** 392 (2005), pp 291-294.