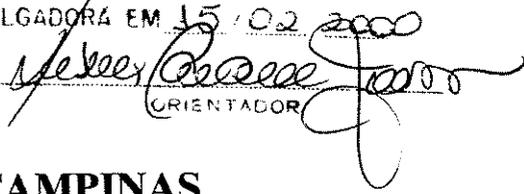


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR GISELA MARTINELLI
ROCHA MELLO E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 15/02/2000


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Transformações de Fases e Características Microestruturais de Ligas Ti-Al e Ti-Nb

Autora: Gisela Martinelli Rocha Mello

Orientador: Rubens Caram Junior

03/2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

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

Transformações de Fases e Características Microestruturais de Ligas Ti-Al e Ti-Nb

Autora: Gisela Martinelli Rocha Mello

Orientador: Rubens Caram Junior

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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

Campinas, 2000

S. P. – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE 13C
N.º CHAMADA:
UNICAMP
R. 582t
V. Ex.
TOMBO BC/ 41103
PROC. 278/00
C D
PREÇO R. \$ 11,00
DATA 15-06-00
N.º CPD

CM-00142738-3

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

R582t

Rocha Mello, Gisela Martinelli

Transformações de fases e características
microestruturais de ligas Ti-Al e Ti-Nb / Gisela
Martinelli Rocha Mello.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Rubens Caram Junior

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Análise térmica. 3.
Microestrutura. I. Caram Junior, Rubens. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

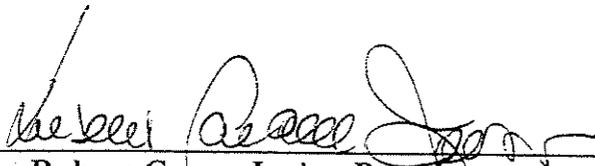
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

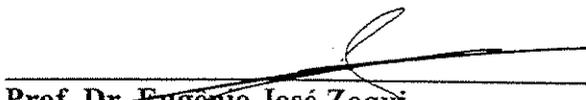
**Transformações de Fases e Características
Microestruturais de Ligas Ti-Al e Ti-Nb**

Autora: Gisela Martinelli Rocha Mello

Orientador: Rubens Caram Junior



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Eugênio José Zoqui
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Necésio Gomes Costa
Escola Federal de Engenharia de Itajubá – Instituto de Engenharia Mecânica

Campinas, 15 de fevereiro de 2000



Campinas, 15 de fevereiro de 2000

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, por todo amor, carinho, amizade, dedicação, companheirismo e respeito que eles têm por suas filhas.



Agradecimentos

Agradeço sinceramente a todas as pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho, porém algumas merecem meu respeito e um agradecimento especial:

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Junior, pela orientação, apoio e dedicação que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Ricardo Risso Chaves pelas discussões e colaboração em todas as horas.

Ao Carlos Rios Triveños pela grande colaboração na realização dos experimentos.

À Rita Helena B. Jacon e Cláudia S. C. Aoki, pela atenção e auxílio na caracterização das amostras.

Aos meus meninos, Fábio Gatamorta, Carmo Roberto Pellicieri de Lima, Srdjan Milenkovic e Maurício Antonio Jaime pelo apoio, amizade e ajuda nas mais diversas tarefas.

À Gisele Puime Pires pela amizade e apoio.

Ao CNPq e à Fapesp, pelo apoio financeiro.

À minhas irmãs, Glylse e Gilsa, e aos meus sobrinhos, Lucas e Rafael, pelo amor, carinho e compreensão nos momentos em que precisei estar ausente.



Resumo

ROCHA MELLO, Gisela Martinelli, *Transformações de Fases e Características Microestruturais de Ligas Ti-Al e Ti-Nb*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 99 p. Dissertação (Mestrado)

As características que tornam o titânio e suas ligas adequadas à aplicação como biomateriais já são conhecidas há muito tempo. Entretanto, como o titânio puro apresenta baixa resistência mecânica, seu uso em próteses sujeitas a elevados esforços mecânicos não é aconselhável. O problema pode ser contornado pela adição de elementos de ligas, o que confere uma melhora significativa na sua resistência mecânica. As propriedades de uma liga de titânio são fortemente dependentes da composição da liga e dos processos aos quais a mesma é submetida. O desenvolvimento do presente trabalho está associado à preparação e ao processamento de ligas de titânio contendo alumínio e nióbio. Como forma de aprofundar o conhecimento sobre tal sistema, foram analisadas as ligas Ti-Al e Ti-Nb. O trabalho foi desenvolvido a partir da preparação de ligas com as composições: Ti-4Al, Ti-6Al, Ti-8Al, Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-7Nb, Ti-9Nb e Ti-11Nb. Após a obtenção das ligas, foi determinada, via análise térmica, as temperaturas de transformações de fases. A influência da microestrutura no desempenho de um implante é um dos fatores que devem ser cuidadosamente analisados e, para isso, foi estudada a relação entre a taxa de resfriamento de ligas de titânio (com alumínio e nióbio) e a microestrutura resultante. As análises permitiram avaliar o efeito das condições de tratamento térmico na formação de fases metaestáveis. Finalmente, a conclusão do trabalho envolveu a avaliação da microdureza das amostras obtidas sob diversas condições.

Palavras-chave: Ligas de titânio, Transformações de fases, Microestrutura



Abstract

ROCHA MELLO, Gisela Martinelli, *Phases Transformations and Microstructural Characteristics of Ti-Al and Ti-Nb Alloys*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 99 p. Dissertação (Mestrado)

The characteristics which make the titanium and its alloys adequate for the application as biomaterials have already been known for a long time. However, due to the poor mechanical properties of pure titanium its use in fabrication of prosthesis submitted to high mechanical loads is not recommended. The problem may be solved by alloying, which usually improves significantly mechanical properties of the material. Properties of a titanium alloy are strongly dependent on the composition and the processes to which it was submitted. The present work is related to the preparation and processing of the titanium alloys containing aluminum and niobium. In order to broaden the knowledge about this ternary system, binary Ti-Al and Ti-Nb alloys were analyzed. Alloys of following compositions were prepared by arc melting: Ti-4Al, Ti-6Al, Ti-8Al, Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-7Nb, Ti-9Nb e Ti-11Nb. Subsequently, the phase transformation temperatures were determined by using thermal analysis. Since the influence of the microstructure on the performance of an implant is an issue that must be analyzed carefully, the relation between cooling rate and resulting microstructure was investigated as well. In addition, the effect of the heat treatment on the metastable phase formation was evaluated. The final part of the work included microhardness measurements of the samples obtained under different conditions.

Keywords: Titanium alloys, Phases transformations, Microstructure



Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
Nomenclatura	viii
1. Introdução	1
1.1 – Introdução	1
1.2 – Objetivos do Presente Trabalho	4
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1 Introdução	6
2.2 Transformações de Fases em Ligas de Titânio	7
2.3 Classificação das Ligas de Titânio	8
2.4 Propriedades das Ligas de Titânio	15
2.5 Aplicações das Ligas de Titânio	17
2.6 Microestruturas	18
2.7 Fase ω	21
2.8 O Processo de Têmpera	22
2.9 Transformação Martensítica em Ligas de Titânio	23
2.10 Estrutura das Martensitas	26
2.11 O Diagrama TTT	30



3. Procedimento Experimental	32
3.1 Preparação das Ligas de Titânio	32
3.2 Tratamento Térmico das Ligas de Titânio	34
3.3 Caracterização das Amostras	34
3.3.1 Preparação para Análise Microestrutural	34
3.3.2 Microscopia Óptica	35
3.3.3 Difração de Raios-X	35
3.3.4 Ensaaios de Microdureza	37
3.3.5 Análise Térmica	38
4. Resultados e Discussões	44
4.1 Introdução	44
4.2 Avaliação do Procedimento de Preparação das Ligas	44
4.3 Análise Térmica	45
4.3.1 Análise Microestrutural	58
4.3.2 Difração de Raios-X	82
4.4 - Ensaio de Microdureza	85
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	88
5.1 Conclusões	88
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	89
Referências Bibliográficas	90
Anexos	95
Anexo I	95



Lista de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril	2
Figura 1.2 - Exemplo de haste de prótese de quadril, elaborada com liga de titânio	3
Figura 2.1 - Transformações alotrópicas do titânio puro	8
Figura 2.2 – Diagrama de fases representativo do sistema Ti-Al	9
Figura 2.3 – Diagrama de fases representativo do sistema Ti-Nb	10
Figura 2.4 - Seção esquemática vertical para ligas ternárias de titânio contendo estabilizadores α e β	11
Figura 2.5 – Representação esquemática da ocorrência das estruturas martensíticas, α' e α'' e a fase ω em ligas Ti-MT	21
Figura 2.6 - Exemplo de martensita maciça em amostra da liga Ti-1,78Cu resfriada rapidamente a partir de 900 °C, (a) largas colônias vistas por microscopia óptica,(b) plaquetas no interior das colônias observadas em microscópio eletrônico	25
Figura 2.7 - Formação da martensita acicular na liga Ti-12V resfriada rapidamente a partir de 900 °C, (a) vista em microscópio óptico, (b) vista em microscópio eletrônico mostrando plaquetas de forma lenticular	26
Figura 2.8 - Um exemplo de fase α Widmanstätten: (a) a região escura mostra a falta de uma estrutura na forma de plaquetas, (b) a região clara mostra plaquetas de α separadas pela matriz β	27
Figura 2.9 – Representação esquemática dos fatores que controlam a forma da curva TTT	31
Figura 3.1 – Forno de fusão a arco e seu diagrama esquemático	33
Figura 3.2 – Esquema do aparelho de DTA	40
Figura 3.3 – Equipamento utilizado para análise térmica diferencial	40



Figura 3.4 – Representação esquemática de uma curva de DTA	41
Figura 4.1 - Análise térmica diferencial do titânio puro (taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.)	48
Figura 4.2.a - Análise térmica diferencial da liga Ti-3Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	49
Figura 4.2.b - Análise térmica diferencial da liga Ti-5Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	50
Figura 4.2.c - Análise térmica diferencial da liga Ti-7Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	51
Figura 4.2.d - Análise térmica diferencial da liga Ti-9Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	52
Figura 4.2.e - Análise térmica diferencial da liga Ti-11Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	53
Figura 4.3.a - Análise térmica diferencial da liga Ti-4Al com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	54
Figura 4.3.b - Análise térmica diferencial da liga Ti-6Al com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	55
Figura 4.3.c - Análise térmica diferencial da liga Ti-8Al com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10 °C/min., (b) 30 °C/min. e (c) 40 °C/min	56
Figura 4.4 – Diagrama de fases parcial do sistema Ti-Nb	57
Figura 4.5 – Diagrama de fases parcial do sistema Ti-Al	58
Figura 4.6 - Micrografia da liga Ti-3Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min	60
Figura 4.7 - Micrografia da liga Ti-3Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min	61



Figura 4.8 - Micrografia da liga Ti-3Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min	61
Figura 4.9 - Micrografia da liga Ti-5Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min	62
Figura 4.10 - Micrografia da liga Ti-5Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min	62
Figura 4.11 - Micrografia da liga Ti-5Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min	63
Figura 4.12 - Micrografia da liga Ti-7Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min	63
Figura 4.13 - Micrografia da liga Ti-7Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min	64
Figura 4.14 - Micrografia da liga Ti-7Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min	64
Figura 4.15 - Micrografia da liga Ti-9Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min	65
Figura 4.16 - Micrografia da liga Ti-9Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min	65
Figura 4.17 - Micrografia da liga Ti-9Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min	66
Figura 4.18 - Micrografia da liga Ti-11Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min	66
Figura 4.19 - Micrografia da liga Ti-11Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min	67
Figura 4.20 - Micrografia da liga Ti-11Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min	67
Figura 4.21 - Micrografia da liga Ti-3Nb, temperada em óleo	68
Figura 4.22 - Micrografia da liga Ti-3Nb, temperada em água	69
Figura 4.23 - Micrografia da liga Ti-5Nb, temperada em óleo	69
Figura 4.24 - Micrografia da liga Ti-5Nb, temperada em água	70
Figura 4.25 - Micrografia da liga Ti-7Nb, temperada em óleo	70
Figura 4.26 - Micrografia da liga Ti-7Nb, temperada em água	71
Figura 4.27 - Micrografia da liga Ti-9Nb, temperada em óleo	71
Figura 4.28 - Micrografia da liga Ti-9Nb, temperada em água	72
Figura 4.29 - Micrografia da liga Ti-11Nb, temperada em óleo	72
Figura 4.30 - Micrografia da liga Ti-11Nb, temperada em água	73
Figura 4.31 - Micrografia da liga Ti-4Al, com taxa de resfriamento de 10 °C/min	74
Figura 4.32 - Micrografia da liga Ti-4Al, com taxa de resfriamento de 30 °C/min	75
Figura 4.33 - Micrografia da liga Ti-4Al, com taxa de resfriamento de 40 °C/min	75
Figura 4.34 - Micrografia da liga Ti-6Al, com taxa de resfriamento de 10 °C/min	76
Figura 4.35 - Micrografia da liga Ti-6Al, com taxa de resfriamento de 30 °C/min	76



Figura 4.36 - Micrografia da liga Ti-6Al, com taxa de resfriamento de 40 °C/min	77
Figura 4.37 - Micrografia da liga Ti-8Al, com taxa de resfriamento de 10 °C/min	77
Figura 4.38 - Micrografia da liga Ti-8Al, com taxa de resfriamento de 30 °C/min	78
Figura 4.39 - Micrografia da liga Ti-8Al, com taxa de resfriamento de 40 °C/min	78
Figura 4.40 - Micrografia da liga Ti-4Al, temperada em óleo	79
Figura 4.41 - Micrografia da liga Ti-4Al, temperada em água	80
Figura 4.42 - Micrografia da liga Ti-6Al, temperada em óleo	80
Figura 4.43 - Micrografia da liga Ti-6Al, temperada em água	81
Figura 4.44 - Micrografia da liga Ti-8Al, temperada em óleo	81
Figura 4.45 - Micrografia da liga Ti-8Al, temperada em água	82
Figura 4.46 - Difratoograma da liga Ti-9Nb, com taxa de resfriamento de 10 °C/min	83
Figura 4.47 - Difratoograma da liga Ti-6Al temperada em água	84
Figura 4.48 - Influência do teor de nóbio na microdureza das ligas do sistema Ti-Nb, obtidas sob diversas taxas de resfriamento	87
Figura 4.49 - Influência do teor de alumínio na microdureza das ligas do sistema Ti-Al, obtidas sob diversas taxas de resfriamento	87



Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Classificação e composição química das ligas estudadas	45
Tabela 4.2 – Resultados das análises térmicas das ligas Ti-Nb	57
Tabela 4.3 – Resultados das análises térmicas das ligas Ti-Al	57
Tabela 4.4 - Medidas de Microdureza para o sistema Ti-Nb, com diferentes taxas de resfriamento	86
Tabela 4.5 - Medidas de Microdureza para o sistema Ti-Al, com diferentes taxas de resfriamento	86



Nomenclatura

Letras Latinas

Mi – linha de transformação da martensita inicial

Mf – linha de transformação da martensita final

hc – hexagonal compacta

ccc – cúbica de corpo centrado

n – ordem de difração

d – distância entre os planos

t – tempo [s]

HV – dureza

P – carga [Kg]

L – comprimento médio das diagonais [mm]

T – temperatura [°C]

Letras Gregas

α - fase α

β - fase β

ω - fase ω

α^m – estrutura martensítica



α' – estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

α'' – estrutura martensítica de arranjo ortorrômbica

ΔT – diferença de temperatura [°C]

β_i – temperatura de início de transformação $\beta/\alpha+\beta$

θ - ângulo de difração [graus]

λ - comprimento de onda [Å]

Abreviações

MT – metais de transição

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

DTA – análise térmica diferencial (differential thermal analysis)

DIC – contraste por interferência diferencial

ASTM – American Standard Testing Materials

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

VHN ou VPH – dureza Vickers



Capítulo 1

Introdução

1.1 - Introdução

É inegável que uma das áreas de maior importância na aplicação dos “novos materiais”, refere-se à medicina, e em particular, aos biomateriais utilizados em implantes ortopédicos. Como resultado de acidentes, doenças, ou desgaste natural, partes do corpo humano podem necessitar de substituição. Em tal situação, o problema pode ser resolvido ou amenizado, pelo uso de implantes de materiais estranhos ao corpo.

De acordo com Ratner [Ratner, 1996], a área de biomateriais é muito recente para que a história da mesma seja elaborada. Porém, segundo o mesmo autor, os romanos, os chineses e os astecas já utilizavam o ouro há milhares de anos em reparos dentais. Apesar desses relatos, o desenvolvimento dos biomateriais, dentro de padrões científicos, apenas se iniciou no século passado, com a realização de experimentos com animais, onde fios metálicos eram implantados e a resposta aos mesmos, analisada. Mais tarde, com a deflagração das duas grandes guerras, e com a necessidade de tratar feridos, o campo de estudos ligados à concepção de materiais utilizados em implantes teve evolução importantíssima. Destaca-se nesse período, o uso dos aços inoxidáveis em implantes ortopédicos. Na década de 50, um passo notável e que persiste até os dias de hoje, foi a introdução do titânio puro ou na forma de ligas no reparo ou substituição de ossos fraturados.

Um exemplo de utilização com sucesso dos biomateriais, são os implantes ortopédicos na recomposição de funções exercidas por ossos e articulações, como as próteses totais de quadril. Algumas ocorrências podem levar à lesão de articulações de quadril, obrigando o cirurgião a remover parte de tecido humano, inserindo em seguida, dispositivos metálicos, cerâmicos ou poliméricos. A Figura 1.1 mostra um diagrama da implantação de uma prótese total de quadril. Caso a articulação do quadril sofra danos, a cabeça do fêmur é seccionada. No fêmur é elaborado um orifício, onde é introduzida uma haste metálica, como a mostrada na Figura 1.2. Tal haste é utilizada juntamente com dispositivos cerâmicos e poliméricos e permite a restauração do movimento do indivíduo.

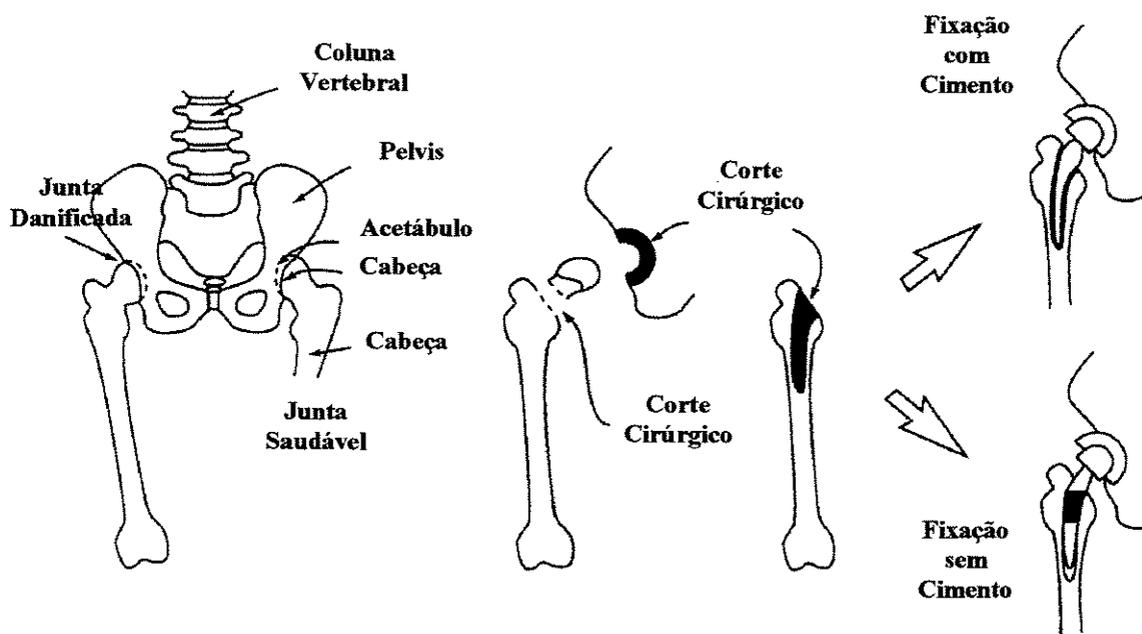


Figura 1.1 - Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril. [Shackelford, 1996]

Dentre os materiais mais utilizados na fabricação da haste de uma prótese total de quadril destacam-se as ligas de titânio. O titânio puro exibe resistência à corrosão excelente. Porém, sua resistência mecânica não é considerada elevada quando se trata de implantes ortopédicos sujeitos a elevados níveis de sollicitação mecânica, tais como as próteses totais de quadril. Nesse caso, com o objetivo de modificar propriedades mecânicas, outros elementos são adicionados ao titânio, o que permite modificar suas propriedades de forma marcante. Esse fato foi muito explorado pela indústria aeronáutica a partir da Segunda Grande Guerra e uma das ligas mais

utilizadas desde aquela época refere-se a Ti-6Al-4V. Tal liga, definida como tipo $\alpha+\beta$, em função de suas excelentes propriedades mecânicas e de sua disponibilidade, tornou-se largamente empregada na fabricação de próteses ortopédicas.

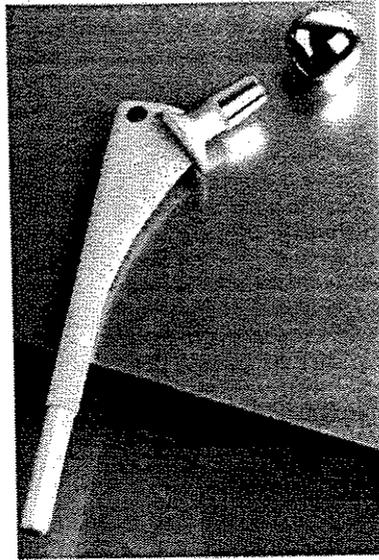


Figura 1.2 - Exemplo de haste de prótese de quadril, elaborada com liga de titânio.

Como características principais da liga Ti-6Al-4V podem ser citadas sua boa trabalhabilidade a quente e alta resistência mecânica em baixas temperaturas, o que é obtido através da estabilização apropriada das fases α e β . Atualmente, essa liga é intensamente empregada na fabricação de dispositivos para implantes. Porém, pesquisas recentes indicam que o vanádio utilizado na estabilização da fase β dessa liga, gera, óxidos nocivos ao corpo humano. [Niinomi, 1999]

Essa toxicidade do vanádio tem estimulado a busca por materiais alternativos à liga Ti-4Al-6V e um dos possíveis materiais a serem utilizados em sua substituição refere-se à liga de titânio contendo nióbio, que a princípio, apresenta características semelhantes à primeira. O titânio, em baixas temperaturas, exibe a forma alotrópica α (estrutura HC), enquanto o aumento de sua temperatura leva à forma β (estrutura CCC). A adição de elementos de liga ao titânio permite a mudança de equilíbrio termodinâmico das fases α e β . Dessa maneira, pode-se obter uma liga de titânio do tipo $\alpha+\beta$ utilizando o alumínio para estabilizar a fase α em altas

temperaturas, enquanto o nióbio seria usado para estabilizar a fase β em baixas temperaturas. Além da composição, tratamentos térmicos das ligas do tipo $\alpha+\beta$ permitem obter uma ampla gama de variações microestruturais, o que certamente repercute em suas propriedades. Por exemplo, quando uma liga do tipo $\alpha+\beta$ é resfriada rapidamente, a partir de altas temperaturas, estruturas martensíticas podem ser formadas, ou ainda, dependendo da composição e condições de tratamento térmico, microestruturas refinadas ou grosseiras podem ser obtidas.

No tocante à liga Ti-Al-Nb, alguns dados indicam que o conteúdo desses elementos, indicados para uma estabilização adequada das fases α e β , deve envolver 6% em peso de Al e 7% em peso de Nb [Niinomi, 1999]. Por outro lado, estudos que avaliem o efeito de diferentes teores de tais elementos, nas características metalúrgicas dessas ligas, não estão disponíveis na literatura. Tal quadro sugere que o desenvolvimento do conhecimento sobre a metalurgia das ligas Ti-Al-Nb necessariamente passa pelo exame minucioso do efeito individual do alumínio e do nióbio nessas ligas.

1.2 - Objetivos do Presente Trabalho

Com o propósito de conhecer aspectos ligados à preparação e processamento de ligas de titânio contendo alumínio e nióbio, dimensionou-se como objetivo principal do presente trabalho, a análise das transformações de fases das ligas Ti-Al e Ti-Nb. Tal objetivo será alcançado a partir da realização dos seguintes itens:

- a. Obtenção de um conjunto de ligas de Ti-Al e Ti-Nb, em forno a arco-voltáico, envolvendo composições que permitam estudar o efeito individual desses elementos nas características das ligas de titânio;
- b. Análise térmica das ligas obtidas visando a confirmação dos diagramas de fases parciais das ligas Ti-Al e Ti-Nb;
- c. Análise do efeito da taxa de resfriamento junto às curvas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ $\beta/\alpha+\beta$;

- d. Análise microestrutural das ligas obtidas, visando avaliar o efeito da composição e taxas de resfriamento na morfologia e tipos de fases resultantes;
- e. Determinação das fases estabilizadas das ligas obtidas utilizando a técnica de difração de raios-X;
- f. Caracterização mecânica das ligas obtidas usando ensaios de microdureza Vickers.



Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O titânio foi identificado como elemento metálico em 1791 na Inglaterra, por W. Gregor, que lhe deu o nome de “menacanita”. Vários anos mais tarde, M. H. Klaproth, na Alemanha, descobriu um novo metal contido no rutilo e chamou-o de titânio. Mais tarde foi concluído que os metais descobertos por Gregor e Klaproth eram o mesmo. Uma vez que o nome titânio já havia sido adotado internacionalmente, o mesmo foi conservado. [Betner, 1985], [Collings, 1984]

O titânio puro é um metal branco, brilhante e de boa ductilidade; possui massa específica de $4,45 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de cerca de $1672 \text{ }^\circ\text{C}$ e sua ebulição ocorre a $3260 \text{ }^\circ\text{C}$. Ele é o quarto elemento mais abundante da litosfera. Entretanto, apesar da abundância do metal, o custo de sua obtenção é relativamente elevado, devido à complexidade do processo de redução e purificação que envolve a sua produção. [Betner, 1985] Seus minérios mais importantes são a ilmenita e o rutilo.

Os processos de produção do titânio utilizados hoje são: a) o processo Kroll, que usa magnésio metálico como redutor do tetracloreto de titânio (TiCl_4); b) o processo Hunter, que

utiliza o sódio metálico como redutor, c) o processo Dow-Howmet, que é uma redução eletrolítica que tem sido realizada tanto em laboratório como em escala piloto. O produto reduzido é chamado de titânio esponja ou metal esponja devido aos seus poros e a sua aparência de esponja. O titânio esponja é convertido em titânio metálico através de várias operações de fusão. [Betner, 1985], [Collings, 1984]

A combinação de fatores, tais como, baixa densidade associada à elevada resistência mecânica, excelente resistência à fadiga, boas propriedades criogênicas e excepcional resistência à corrosão tornaram as ligas de titânio, desde o início da década de 50, um material indispensável à indústria aeroespacial. O uso do titânio tem-se expandido nos últimos anos para aplicações que vão, desde reatores de usinas nucleares, processadores de alimentos, trocadores de calor de refinarias até próteses ortopédicas, apesar dos custos relativamente elevados para sua obtenção. [Newman, 1988], [Costa e Silva, 1988]

2.2 Transformações de Fases em Ligas de Titânio

Uma das características mais importantes do titânio é a transformação alotrópica que ele sofre a 882,5 °C, quando muda sua estrutura cristalina hexagonal compacta (denominada fase α) para uma estrutura cúbica de corpo centrado (denominada fase β). A Figura 2.1 esquematiza as transformações alotrópicas do titânio puro. [Donachie, 1982], [Flower, 1990]

A temperatura de transformação é função do conteúdo da liga e, é fortemente influenciada por elementos intersticiais. Metais simples dos grupos III A e IV A (por exemplo, Al, Ga e Sn) e os elementos intersticiais (B, C, O e N) são denominados elementos α -estabilizadores (ou alfa-gênicos) e, quando adicionados ao titânio puro, promovem o aumento da temperatura de transformação da fase α para a fase β . Já a adição de metais, tais como Mo, V, Mn, Fe, Cu, Cr, Nb e Ta diminuem a temperatura desta transformação e, estes elementos são denominados β -estabilizadores (ou beta-gênicos). A influência da adição de elementos α e β -estabilizadores é exemplificada nas Figuras 2.2 e 2.3 através dos sistemas Ti-Al e Ti-Nb, respectivamente.

É, basicamente, na manutenção de uma ou outra fase em equilíbrio termodinâmico que se baseia a adição de elementos de liga. Através de tratamentos térmicos ou termomecânicos pode-se obter grandes variações microestruturais e, conseqüentemente, alterar de maneira significativa suas propriedades.

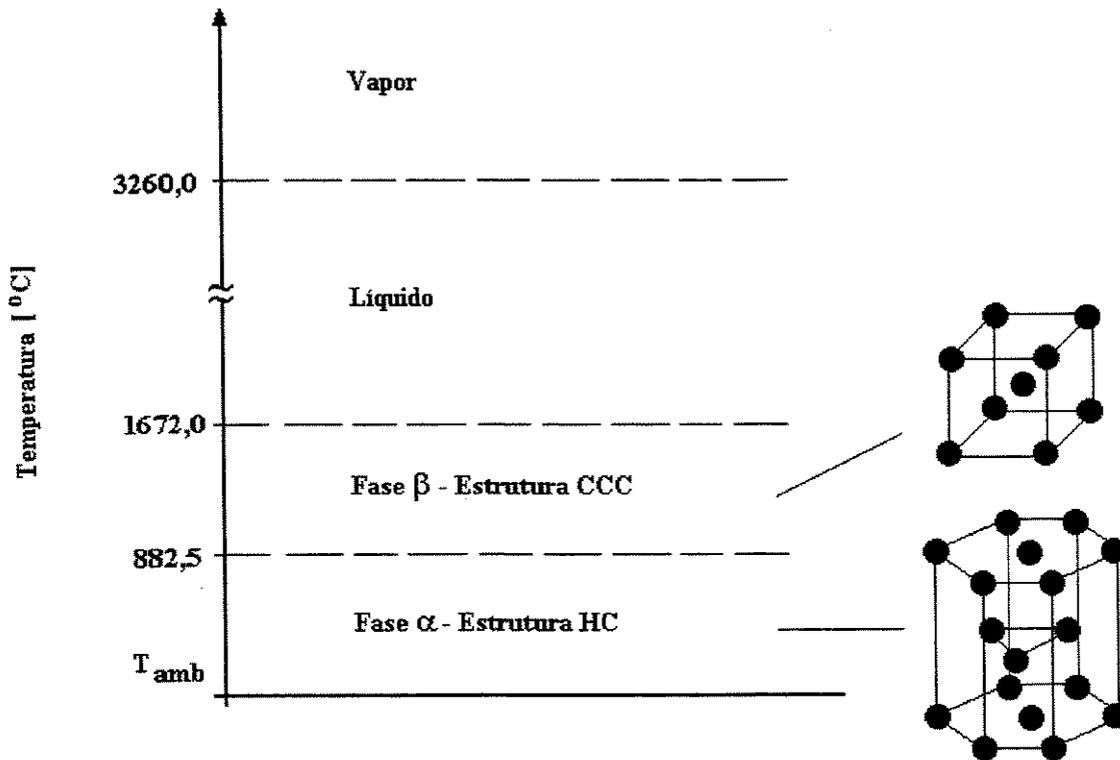


Figura 2.1 - Transformações alotrópicas do titânio puro. [Collings, 1984]
[Shackelford,1996]

2.3 Classificação das Ligas de Titânio

Uma classificação muito ampla das ligas de titânio é feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial (Mi) e final (Mf), que são, geralmente, muito próximas ou quase coincidentes. Assim, de acordo com a Figura 2.4 as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes, sempre relacionadas com a retenção de β à temperatura ambiente, que são:

- ligas α

- ligas near- α
- ligas $\alpha+\beta$
- ligas near- β
- ligas β

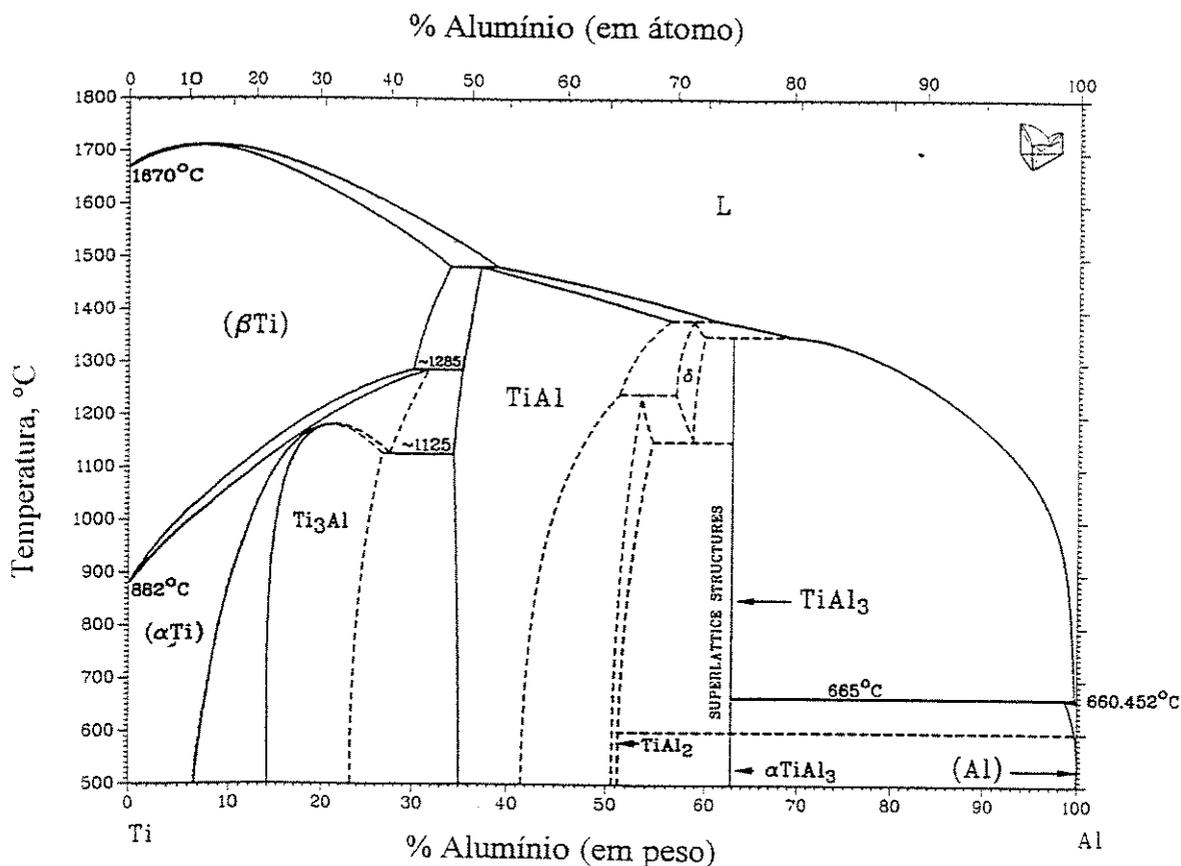


Figura 2.2 – Diagrama de fases representativo do sistema Ti-Al. [Murray, 1986]

LIGAS α

As ligas α são aquelas em que qualquer retenção da fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. A presença de elementos estabilizadores da fase α , como soluto na matriz de titânio elevam as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que, mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à

esquerda da linha Mi/Mf à temperatura ambiente, sendo, então, termodinamicamente instável, transformando-se em α .

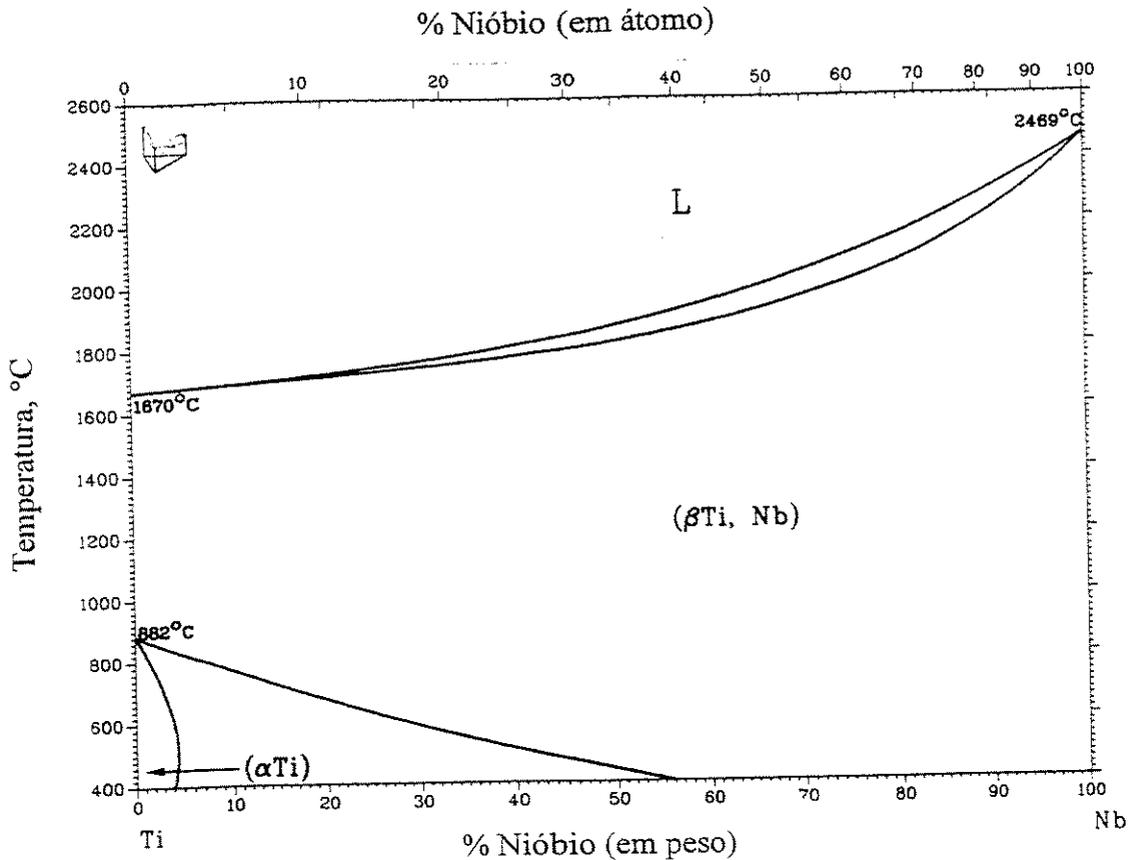


Figura 2.3 – Diagrama de fases representativo do sistema Ti-Nb. [Murray, 1986]

A principal variável microestrutural das ligas α diz respeito ao tamanho e/ou formato do grão. Estas ligas podem apresentar dois tipos de microestruturas: grãos equiaxiais de α , que são obtidos a partir do resfriamento no campo α , ou então, grãos muito grandes de α (β -transformado), que são obtidos quando estas são resfriadas no campo β . Assim sendo, a morfologia microestrutural destas ligas depende tanto da composição quanto da taxa de resfriamento. [Collings, 1984]

Como propriedades, estas ligas se caracterizam por apresentarem boa resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e soldabilidade, porém de baixa conformabilidade. Por terem estrutura hc (hexagonal compacta), não apresentam transição dúctil-frágil, sendo apropriadas para

aplicações criogênicas. Por não apresentarem transformação martensítica, não são tratáveis termicamente. Geralmente, são apenas recozidas ou recristalizadas para eliminar tensões residuais. Logo, suas propriedades mecânicas só podem ser alteradas pela adição de α -estabilizadores, que causam endurecimento por solução sólida.

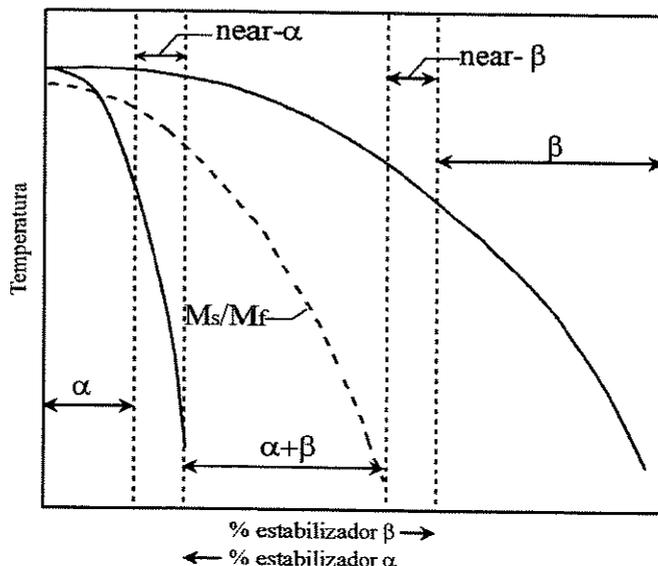


Figura 2.4 - Seção esquemática para ligas ternárias de titânio contendo estabilizadores α e β .

LIGAS NEAR- α

As ligas near- α (ou lean- α ou super- α) também contém elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β .

A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente; permitindo assim, a transformação martensítica de β em α' (que é a martensita de estrutura hc) dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$.

Quanto ao aspecto microscópico, a morfologia microestrutural das ligas near- α depende da taxa de resfriamento, da composição e da temperatura de recozimento. Para ligas resfriadas da região β (aproximadamente 1100 °C) em óleo, ou mesmo em condições um pouco menos severas, um pequeno volume de β metaestável fica retido nos contornos dos grãos de α . Em ligas tratadas no campo $\alpha+\beta$, verifica-se um volume ainda menor de β e, no caso de ocorrer transformação martensítica, pode-se observar a presença de α' nos contornos de α .

Quanto às propriedades mecânicas, as ligas near- α apresentam um comportamento ligeiramente superior ao das ligas α , principalmente no que se refere à resistência à fluência e à soldabilidade, particularmente quando contêm teores de silício. São indicadas para componentes empregados em temperaturas muito elevadas (acima de 600 °C).

As ligas near- α respondem melhor ao tratamento térmico do que as ligas α devido à presença de β -estabilizadores, mesmo em pequenas quantidades.

LIGAS $\alpha+\beta$

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

Com relação às linhas M_i e M_f (isto é, fora do equilíbrio), verifica-se na Figura 2.3 que a faixa de composição de β para a qual há a retenção de β e de estruturas martensíticas α^m (α' e α'') é muito pequena. No resfriamento rápido, a fase β pode ser transformada completamente em martensita ou ficar retida na forma metaestável. A fase metaestável pode conter o precipitado ω , que se forma atermicamente durante o resfriamento.

A estabilidade de α e β à temperatura ambiente, para uma mesma composição química, permite obter uma variedade muito grande de microestruturas através de tratamentos térmicos. A variedade de propriedades que pode ser encontrada nas ligas $\alpha+\beta$ é resultado do tratamento

térmico e da quantidade de elementos de liga. De modo geral, possuem boa resistência mecânica em qualquer faixa da temperatura acima da ambiente, boas condições de conformabilidade e usinabilidade, razoável soldabilidade, além de boa resistência à corrosão.

LIGAS NEAR- β

Também chamadas lean- β , são ligas com elementos estabilizadores da fase β (isto é, metais de transição) em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a linha $\beta/\alpha+\beta$ -*transus* fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Estas ligas podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α e assim podem ser trabalhadas dentro do campo β à 800 °C. A cinética da nucleação e crescimento da fase estável α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem necessidade de resfriamento rápido.

Em casos de deformação induzida, a temperatura de início de transformação martensítica por deformação (M_d) ocorre acima da temperatura ambiente, possibilitando o crescimento de estrutura martensítica por trabalho mecânico à temperatura ambiente.

As ligas near- β são tratáveis termicamente por envelhecimento dentro do campo $\alpha+\beta$, podendo ocorrer a formação da fase ω metaestável e eliminação da estrutura martensítica obtida por deformação. Podem ser temperadas ou, simplesmente, apresentar uma mistura estável de α e β , com α precipitando-se nos contornos de grão de β .

É nesta classe de ligas que se verificam os maiores níveis de resistência mecânica. As ligas near- β tem boa conformabilidade, mas baixa soldabilidade. São frágeis em temperaturas criogênicas e não são indicadas para uso acima de 350 °C, pois a fase β não lhes permite alta resistência à fluência.

LIGAS β

A princípio, são ligas com concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento de α tão baixa que não há a ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β metaestável após os tratamentos térmicos convencionais. Na prática, nas ligas β comerciais, há sempre algum grau de precipitação de α durante o envelhecimento. [Donachie, 1982]

São ligas para trabalho a frio, com alta conformabilidade. Apresentam boa resistência mecânica (superior às ligas α), principalmente até 350 °C, mas não são indicadas para aplicações a baixas temperaturas por apresentarem transição dúctil-frágil, como outros metais de estrutura cúbica de corpo centrado. As principais desvantagens das ligas β em comparação com as ligas $\alpha+\beta$ são a alta densidade, a baixa resistência à fluência e a baixa ductilidade quando estas se encontram na condição envelhecida. Apesar disso, geralmente apresentam, uma tenacidade à fratura superior àquela de ligas $\alpha+\beta$ também envelhecida e de limite de resistência similar. Na condição solubilizada, onde 100% da fase β está retida, estas ligas são de boa ductilidade e tenacidade.

As ligas de titânio também são descritas na literatura, de forma mais geral, através de duas classes principais quanto às propriedades mecânicas, que são:

- Ligas resistentes à corrosão
- Ligas estruturais

Na classe das ligas resistentes à corrosão encontram-se, basicamente, o titânio comercialmente puro e as ligas α , que são empregadas em ambientes quimicamente agressivos e/ou de elevada temperatura. Por apresentarem somente a fase α em equilíbrio possuem ainda, boa soldabilidade e fácil adaptação aos processos de fabricação, como usinagem e fundição.

Já as ligas estruturais são aquelas em que o comportamento mecânico pode ser otimizado com a presença da fase β metaestável, que ocorre nas ligas near- α , $\alpha+\beta$, near- β e β .

2.4 Propriedades das Ligas de Titânio

As propriedades mecânicas das ligas de titânio são influenciadas, principalmente, por suas composições químicas, processos de deformação e tratamentos térmicos a que são submetidas. Logo, a microestrutura destas ligas afeta o comportamento mecânico das mesmas.

O titânio puro tem excepcional resistência à corrosão. Esta característica também é conferida em suas ligas, embora as ligas não sejam tão resistentes quanto o titânio puro. O titânio e sua ligas possuem excelente relação resistência/peso, propriedades em altas temperaturas e resistência à corrosão. Eles também possuem alta relação rigidez/peso, boa resistência à fadiga e, em alguns casos, excelentes propriedades criogênicas.

O titânio e suas ligas têm boa ductilidade e podem ser conformadas a quente em uma grande variedade de formas. As propriedades mecânicas de maior interesse em ligas de titânio correspondem à resistência mecânica, ductilidade e tenacidade à fratura. A influência da microestrutura dessas ligas afeta, significativamente, o comportamento mecânico das mesmas.

RESISTÊNCIA MECÂNICA

O limite de resistência à tração das ligas de titânio pode variar desde 500 MPa, para o caso de titânio comercialmente puro, até 1500 MPa para ligas β endurecidas; para as ligas intermediárias $\alpha+\beta$ tem-se um valor entre 900 a 1300 MPa.

Os aspectos microestruturais que mais influenciam o limite de resistência à tração estão associados aos processos de envelhecimento por precipitação da fase β ou têmpera martensítica. Ainda que o encruamento da fase β seja o caminho mais efetivo para um aumento de resistência, a têmpera martensítica pode causar um aumento substancial de resistência.

No forjamento de uma secção espessa, em que esta possua uma velocidade crítica de resfriamento para a formação da martensita, a mesma não poderá ser realizada de maneira uniforme ao longo da secção inteira, pois como a espessura é grande, há diferenças de temperatura ao longo desta secção. Estas diferenças de temperatura resultarão, também, em diferenças na

transformação da martensita ao longo da espessura da secção; conseqüentemente, a resistência irá variar em função desta espessura.

As ligas β possuem maior endurecibilidade devido a menor taxa de resfriamento requerida para induzir a transformação por difusão de β . Portanto, a fase β pode ser retida em secções mais espessas e o endurecimento produzido é mais uniforme ao longo da secção.

O aspecto microestrutural, particularmente o relativo à soma das fases α e β presentes, também afeta a resistência. Apenas uma fração da fase presente é necessariamente relativa à composição química, devendo, portanto, ser levado em consideração o grau da homogeneidade da distribuição dos solutos nas fases e a estabilidade da fase β .

DUCTILIDADE

O aspecto de maior influência na ductilidade está ligado à variação microestrutural resultante ao se processar a liga no campo β ao invés do campo $\alpha+\beta$. Para as ligas processadas no campo $\alpha+\beta$, a redução de área na fratura é reduzida para a metade em relação às ligas processadas no campo β . Isto reflete o substancial aumento no tamanho de grão no conjunto de microestruturas como um todo, resultando num rápido crescimento de grão no campo β . Estudos sobre deformação plástica das ligas $\alpha+\beta$ mostram que, ao se eliminar os vazios da nucleação, aumenta-se a ductilidade, que é obtido da redução no tamanho do grão.

TENACIDADE À FRATURA

Para uma ampla faixa de ligas de titânio, a tenacidade à fratura pode ser aumentada por um tratamento no campo β para uma microestrutura que contenha uma morfologia de placas α . Isto é atribuído ao caminho tortuoso da trinca associado com a microestrutura e com a alta incidência de múltiplas fissuras, do que quando compara-se apenas com o processamento no campo $\alpha+\beta$.

As interfaces α/β são importantes no caminho de deflexão da trinca. Porém, as vantagens que se obtém do processamento em β são perdidas se a velocidade de resfriamento é suficientemente alta para produzir martensita, que está associada com a baixa tenacidade:

resfriamento ao ar ou têmpera em óleo (para ligas near- α) são comumente empregados industrialmente.

Quando as placas de α formam colônias de orientação paralela, trincas podem rapidamente cruzar a colônia e as interfaces entre as placas não são eficientes para deter a fratura. O desvio da trinca irá ocorrer apenas quando houver um desvio de uma colônia para outra.

DEFORMAÇÃO

A maneira pela qual um metal deforma-se, após seu limite de elasticidade ter sido excedido pela tensão aplicada, depende de muitos fatores. Os parâmetros que controlam o processo de deformação incluem: a composição da liga, sua classe (isto é, se é α , $\alpha+\beta$ ou β), sua condição (isto é, se é temperada, $\alpha+\beta$ recozida, envelhecida a baixas temperaturas, etc.), e a taxa e temperatura na qual a deformação é realizada.

Uma das maiores desvantagens associada a liga Ti-6Al-4V é a sua baixa capacidade de deformação à temperatura ambiente – especificamente a baixa flexibilidade de tubos sem costura de grande diâmetro. A melhor ductilidade para dobramento de titânio comercialmente puro, o qual é bem mais dúctil que a liga Ti-6Al-4V, é obtida a temperaturas elevadas. Porém, temperaturas acima de 500 °C seriam prejudiciais e causariam problemas mais complexos associados com a formação de α -case (ou seja, fase α estabilizada pela presença de oxigênio intersticial; devido à impossibilidade de controlar a atmosfera do forno utilizado no aquecimento destas amostras) e sua subsequente limpeza ou a necessidade de uma atmosfera controlada, incluindo gás inerte ou vácuo. [Hur, 1999]

2.5 Aplicações das Ligas de Titânio

O titânio puro é utilizado em grande variedade de equipamentos em função da excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e fácil fabricação, sendo empregado na indústria química, pois resiste à maior parte dos ácidos minerais e cloretos, na indústria de papel e celulose, pois resiste ao cloro e seus compostos que são utilizados no branqueamento, ambientes marinhos em condensadores de usinas nucleares.

As ligas near- α são utilizadas principalmente, quando a resistência à fluência em altas temperaturas é desejada.

As ligas β são preferidas quando é necessário uma resistência mecânica elevada em temperaturas baixas. [Costa e Silva, 1988]

As ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V-ELI (extra-low-interstitial), ligas do tipo $\alpha+\beta$ são amplamente aplicadas na indústria aeronáutica em discos e paletas de turbinas dos aviões, componentes estruturais de fuselagens; também são empregadas em implantes ortopédicos de alta resistência e processadores químicos. [Costa e Silva, 1988] [Betner, 1985]

Os materiais a base de titânio podem ser processados de várias maneiras, tais como: fundição, laminação, extrusão, forjamento ou ainda, processados por metalurgia do pó. Possuem alta ductilidade à quente e apresentam deformação a frio limitada. Como produtos tem-se: chapas, placas, barras, tubos, engrenagens, blocos de motor, paletas e cilindros hidráulicos.

O uso de titânio tem expandido muito nos últimos anos; entretanto, o alto custo de componentes à base de ligas de titânio pode limitar o seu uso. A tendência atual, nestas ligas, é o desenvolvimento de ligas especiais para aplicações específicas. [Newman, 1988] [Costa e Silva, 1988]

2.6 Microestruturas

Como visto anteriormente, a morfologia microestrutural em ligas à base de titânio é fortemente dependente de sua composição química e dos processos térmicos aos quais a liga foi submetida, a posição dentro dos campos de fases antes do resfriamento, a taxa de resfriamento e a possíveis processamentos mecânicos.

As ligas α não podem ser tratadas termicamente e sua estrutura apresenta grãos equiaxiais de fase α , quando trabalhadas dentro do campo de fase α ; caso contrário, apresentam grãos grosseiros.

Ligas near- α podem apresentar estrutura formada por grãos de fase α originados da transformação de grãos grandes de β e, em situações onde toma lugar um resfriamento mais lento, é possível que uma pequena parcela de fase β metaestável apareça retida nos contornos da fase α . Se essas ligas forem processadas dentro do campo $\alpha+\beta$, os grãos primários da fase β serão de tamanho bem menores e uma pequena fração de fase α primária permanecerá presente após deformação. [Flower, 1990]

Considerando as ligas near- α e $\alpha+\beta$, por exemplo, é necessário mostrar que um resfriamento brusco a partir do campo β , através da região de equilíbrio $\alpha+\beta$, resulta em uma estrutura martensítica; embora um resfriamento com uma taxa mais lenta, da mesma temperatura inicial, dê oportunidade para a nucleação e crescimento da fase α ocorrer, dando origem à estrutura Widmanstätten. Já a estrutura das ligas α -estabilizadas temperadas em água ou em óleo a partir do campo β é martensítica; quando são resfriadas de um ponto abaixo da linha de transição $\alpha/\alpha+\beta$, elas apresentam as mesmas estruturas congeladas do resfriamento realizado previamente.

As ligas $\alpha+\beta$ podem apresentar uma enorme quantidade de microestruturas, uma vez que a proporção entre as fases α e β é dependente da temperatura. Assim, como a distribuição dos solutos nas fases varia com a temperatura, a presença de fase β metaestável, à temperatura ambiente, também se torna variável. Logo, pode ocorrer fase β rica em solutos no caso do processamento a baixas temperaturas dentro do campo $\alpha+\beta$. Por outro lado, a fase β pode ser decomposta por precipitação da fase α ou da estrutura martensítica.

Como as temperaturas de início e final de transformação martensítica são muito próximas, só é possível obter estruturas contendo martensita juntamente com a fase β para um intervalo muito pequeno de composição, sendo que, de modo geral, toda fase β será transformada em martensita ou permanecerá na forma metaestável.

A fase β retida também pode conter a fase ω , de transição, que se forma atermicamente durante o resfriamento. Pode-se ainda precipitar fase ω isotérmica no envelhecimento, ou provocar a separação da fase β em duas outras, uma rica e outra pobre em soluto. Para ambos os casos, a continuidade do processo levará à formação da fase $\alpha+\beta$. Se o envelhecimento for realizado em

temperaturas mais elevadas, é possível evitar as fases metaestáveis, que provocam fragilização. [Collings, 1984], [Coyne, 1978], [Krishnamohanrao, 1986]

Em caso de deformações ocorridas dentro do campo β , os grãos primários desta fase são grandes e neles ocorre o crescimento da fase α ou da estrutura martensítica, dependendo da taxa de resfriamento. Já as deformações e tratamentos térmicos realizados dentro do campo $\alpha+\beta$ produzem grãos bastante pequenos. Isto se deve à limitação que os grãos primários de α impõem ao crescimento da fase β . [Flower, 1990]

A estrutura assumida pelas ligas Ti-MT (metais de transição) temperadas a partir do campo β são mostradas na Figura 2.5. Abaixo da temperatura inicial, M_i , a estrutura ccc inicia uma transformação alotrópica espontânea. Através de um complicado processo de cisalhamento ela se torna uma estrutura conhecida como martensita ϵ , é denominada por α' ou α'' (genericamente designada apenas por α^m), dependendo se o produto da transformação for hc ou ortorrômbico. [Collings, 1984]

A transformação martensítica, é precedida por um regime de variações estruturais chamadas de fase ω . [Collings, 1984] A fase ω , como mostra a Figura 2.5, é o resultado de um resfriamento muito rápido, existindo como um precipitado cristalino mais um componente variável que aparece dentro de uma faixa muito estreita de composição, nos contornos da martensita. A martensita α^m (α' ou α'') possui energia livre menor que a fase ω . Assim, durante a transformação, as agulhas de martensita consomem todos os possíveis precipitados de fase ω existentes no seu caminho.

Caso as ligas $\alpha+\beta$ sofram um resfriamento muito lento, a fase α pode formar camadas contínuas nos contornos da fase β primária, formando uma estrutura lamelar onde a fase rica em soluto (fase β retida) separa as placas de fase α . Com taxas de resfriamento um pouco mais rápidas, a fase α forma colônias de placas em planos diferenciados dentro dos grãos da fase β . A estrutura formada por várias colônias dessas placas, com orientações diferentes, recebe o nome de cesta (“basketweave”).

Já no caso das ligas near- α ou $\alpha+\beta$, geralmente existe entre as placas uma fina camada de fase β . O aparecimento das colônias é favorecido por taxas de resfriamento relativamente lentas e se dá principalmente após um trabalho mecânico não intenso dentro do campo de fase β , através da diminuição da estabilidade da fase β ou do aumento da temperatura de tratamento, ou pelo tempo de tratamento, fazendo com que os grãos de β fiquem maiores.

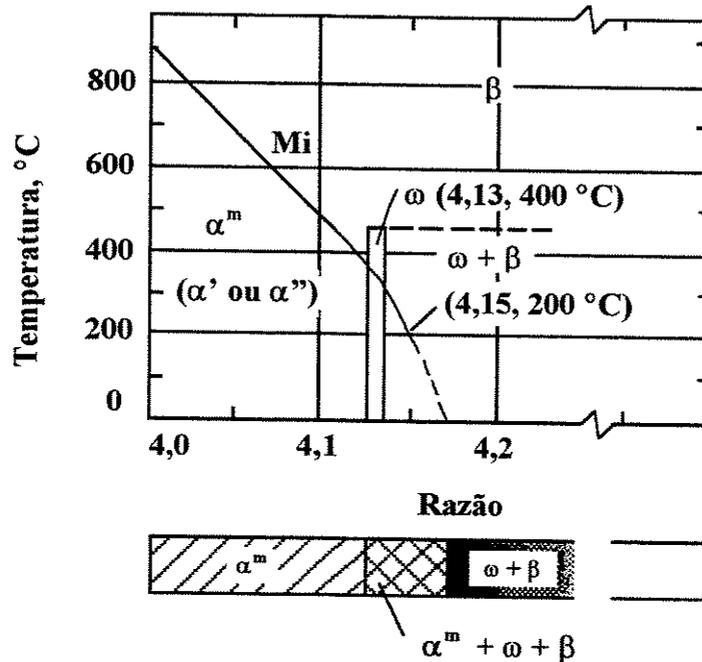


Figura 2.5 – Representação esquemática da ocorrência das estruturas martensíticas, α' e α'' e a fase ω em ligas Ti-MT. [Collings, 1984]

Os resfriamentos submetidos à altas taxas promovem uma precipitação mais fina da fase α , resultando na estrutura Widmanstätten e, chegando estas taxas de resfriamentos a patamares mais elevados, a difusão atômica será inibida gerando uma estrutura martensítica. [Flower, 1990]

Nos tratamentos térmicos, as taxas de resfriamento escolhidas são fortemente dependentes da composição das ligas, e o processo de resfriamento escolhido depende dos coeficientes de difusão dos solutos da liga. [Collings, 1984], [Coyne, 1978]

2.7 Fase ω

A fase ω é resultado do resfriamento rápido, sendo um precipitado de estrutura hexagonal ou trigonal, e ocorre por vibração da rede cristalina ccc da fase β . Essa vibração na rede cristalina é causada pela instabilidade da fase β , decorrente do processo de resfriamento. Muitas vezes, é uma fase em transição da fase β para α , formada pelos processos de nucleação e crescimento. Ela aparece em ligas com fase β metaestável e pode levar à fragilização.

A fase ω pode ser atérmica ou difundida. A transformação da fase β em fase ω atérmica ocorre independentemente da difusão atômica e, como tal, não pode ser suprimida em função da taxa de resfriamento ou de aquecimento do material; sendo este um processo totalmente reversível. [De Fontaine, 1971] [Collings, 1984] O emprego da denominação atérmica representa o mecanismo de instabilidade estrutural na rede cristalina cuja ativação é independente da temperatura. [Cook, 1973]

Como mostrado na Figura 2.5, a fase ω aparece atermicamente em uma estreita faixa durante o resfriamento rápido a partir do campo β . Essa fase pode ocorrer também como um precipitado da fase β , durante o envelhecimento isotérmico em temperaturas moderadas, em torno de 400 °C e é denominada ω isotérmica. [Collings, 1984], [Coyne, 1978], [Flower, 1990]

A fase ω também pode ser induzida por deformação nas ligas β metaestáveis. Neste caso, a fase ω é tida como uma estrutura intermediária na transformação induzida por deformação de β na martensita α' .

2.8 O Processo de Têmpera

No estudo de microestruturas temperadas, meta importante, mas nem sempre realizada, é o controle e a quantificação da taxa de resfriamento. Se o resfriamento for muito lento, o processo de difusão intervém no resultado. Quando o objetivo primário é estudar a microestrutura (antes da produção do material para teste de propriedades físicas ou mecânicas), as taxas de resfriamento devem ser as mais rápidas possíveis.

É claro que algumas discrepâncias podem ser esperadas entre os resultados microestruturais obtidos de uma chapa fina e de uma amostra mais volumosa, temperadas nas mesmas condições.

A temperatura de transformação medida, M_i , para uma dada composição da liga é uma função da taxa de resfriamento. Jepson, Brown e Gray [Jepson, 1970] notaram que na liga Ti-5 at%Nb, a temperatura M_i diminuiu de 760 °C para 710 °C quando a taxa de resfriamento aumentou de 10^{-3} para 10 °C/s, mas uma vez que a taxa crítica de resfriamento (32 °C/s) foi excedida, M_i tornou-se independente da taxa de resfriamento. O início crítico era uma função da composição da liga e diminuiu de 200 °C/s para aproximadamente 0,4 °C/s quando o teor de Nb aumentou de 0 para 15 at%. [Collings, 1984]

Nos tratamentos térmicos em ligas Ti-MT, a taxa de resfriamento necessária para realizar a transformação estrutural enquanto preserva a homogeneidade composicional é fortemente dependente da constituição da liga e o processo de resfriamento escolhido depende dos coeficientes de difusão dos solutos da liga.

2.9 Transformação Martensítica em Ligas de Titânio

A palavra martensita, criada pelo Professor A. Martens, foi originalmente adotada pelos metalurgistas para definir a estrutura acicular de aços-carbonos temperados, que era responsável por sua excepcional dureza.

Enquanto que se verifica a transformação alotrópica da estrutura ccc da fase β para a estrutura hc de α no titânio puro, durante o seu resfriamento a partir de temperaturas superiores à temperatura de transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$ (882,5 °C), a presença de elementos de ligas modifica este equilíbrio entre os campos α e β , implicando no aparecimento da região $\alpha+\beta$. [Collings, 1984]

Esta região e a temperatura de transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha^m$, denominada M_i , são dependentes da composição da liga. Nas ligas α -estabilizadas, M_i ocorre abaixo da linha transus $(\alpha+\beta)/\alpha$; já nas ligas β -estabilizadas, esta linha aparece dentro do campo $\alpha+\beta$.

Ao contrário dos processos de nucleação e crescimento típicos da mudança de fase que contam com a difusão atômica termicamente ativada, a transformação martensítica se desenvolve com um movimento cooperativo dos átomos, resultando em uma transformação

microscopicamente homogênea da rede cristalina. O processo martensítico ideal por si só não é termicamente ativado e ocorre em altas temperaturas – velocidades independentes, mas, na prática, uma separação nítida dos processos de transformação em “nucleação e crescimento” e “martensítico”, geralmente não é possível. [Collings, 1984] Como já mencionado, as estruturas martensíticas dependem da composição e da taxa de resfriamento, de maneira tal que os processos de transformação sejam concorrentes por cisalhamento ou difusão. Desta forma, é possível obter várias estruturas que vão desde martensita acicular a estrutura Widmanstätten.

Embora seja verificado o caráter atérmico na transformação martensítica do titânio puro, com a adição de solutos, o mecanismo deste processo torna-se mais complexo.

A presença de átomos de soluto causa uma deformação da rede cristalina, resultando em uma modificação dos parâmetros de rede, inibindo a maclação e, com isto, alterando as condições propícias para a transformação atérmica (isto é, martensítica). [Polmear, 1995] Tal fato é denominado efeito de longo alcance de introdução dos átomos de soluto. Já no fenômeno denominado efeito de curto alcance, há uma maior dificuldade na movimentação dos planos atômicos, implicando em menores distâncias interatômicas e na redução da velocidade de transformação, o que favorece os mecanismos de nucleação e crescimento na competição com o processo martensítico. [Collings, 1984]

A presença de elementos betagênicos influi, ainda, na relação entre M_i e a taxa de resfriamento crítica, sendo que, para uma dada temperatura de transformação martensítica, r_c diminui com o aumento do teor de soluto.

No caso das ligas Ti-MT (Metais de Transição) verifica-se que o processo de transformação é controlado pelo teor de soluto, que inibe a velocidade de transformação, favorecendo a difusão na competição com o mecanismo de cisalhamento atérmico na formação da martensita. Assim, o teor de elementos betagênicos influi na morfologia das estruturas martensíticas.

Quando as condições são particularmente favoráveis, a transformação de β para α^m para ligas com baixas concentrações de soluto observa-se uma estrutura martensítica com considerável

coerência estrutural em larga escala, denominada martensita maciça ou grosseira, que consiste em grandes regiões irregulares subdivididas em finas plaquetas paralelas com a ausência da fase β retida no seu interior. A falta da fase β retida na martensita maciça impede a determinação direta do plano de hábito. A Figura 2.6 mostra um exemplo desta formação em uma amostra no sistema Ti-Cu.

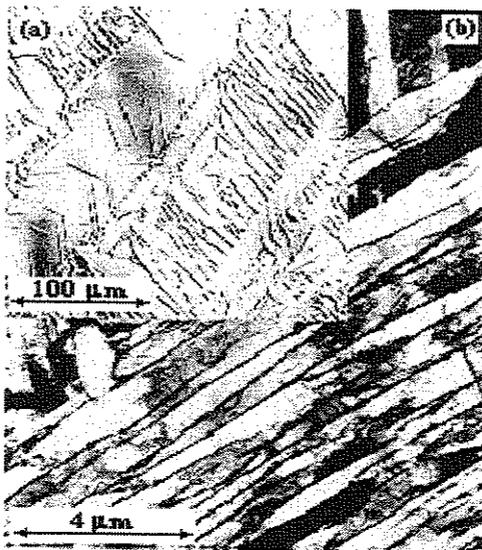


Figura 2.6 - Exemplo de martensita maciça em amostra da liga Ti-1,78Cu resfriada rapidamente a partir de 900 °C, (a) largas colônias vistas por microscopia ótica, (b) plaquetas no interior das colônias observadas em microscópio eletrônico. [Collings, 1984]

Um aumento do teor de soluto da liga diminui a coerência entre as plaquetas, que se apresentam de maneira muito desordenada ao microscópio, formando o arranjo denominado martensita acicular, Figura 2.7. Aumentando ainda mais o teor de estabilizadores da fase β , a transformação completa da fase β em martensita α^m é dificultada, e a fase β mantém-se de forma metaestável entre as plaquetas de martensita acicular, permitindo que a determinação direta dos planos de hábito seja acompanhada.

Com mais soluto, como no caso das ligas near- α e $\alpha+\beta$, verifica-se a formação de estruturas de Widmanstätten, que consistem em grupos de agulhas da fase α com os eixos principais

alinhados aos planos $\{110\}$ da matriz β retida, Figura 2.8. A formação da estrutura de Widmanstätten é um sinal da ocorrência de processos de difusão, por haver a nucleação e crescimento da fase α .

Teores muito elevados de elementos betagênicos, obviamente, implicam em uma estrutura completamente formada pela fase β .



Figura 2.7 - Formação da martensita acicular na liga Ti-12V resfriada rapidamente a partir de 900 °C, (a) vista em microscópio ótico, (b) vista em microscópio eletrônico mostrando plaquetas de forma lenticular. [Collings, 1984]

2.10 Estrutura das Martensitas

A estrutura cristalina das martensitas α' e α'' , genericamente denominadas α^m , também é função do teor de elementos betagênicos. A estrutura transformada assumida pelo titânio puro e pelas ligas Ti-MT com baixa concentração destes solutos é, em geral, uma estrutura hexagonal compacta, que após um resfriamento rápido, é denominada α' . No caso de ligas com maior quantidade de estabilizadores da fase β , tem-se a presença de uma estrutura martensítica com arranjo ortorrômbico, denominada α'' . [Collings, 1984]

Como visto anteriormente, em ligas α -estabilizadas, a temperatura de transformação M_i aumenta com o aumento do teor de soluto; em ligas β -estabilizadas, ela diminui. Assim, se a transformação tem um componente difusional (dependente da temperatura), este responderá diferentemente ao aumento no teor de soluto nestas duas classes de ligas à base de titânio. A transformação martensítica é caracterizada, fenomenologicamente, pela designação de várias temperaturas: M_i , o início da transformação martensítica durante a têmpera, e M_f , seu final; β_i , o início da reversão $\alpha^m \rightarrow \beta$ em pré-têmpera; T_0 , a temperatura na qual α^m e β estão em equilíbrio termodinâmico (isto é, têm a mesma energia livre).

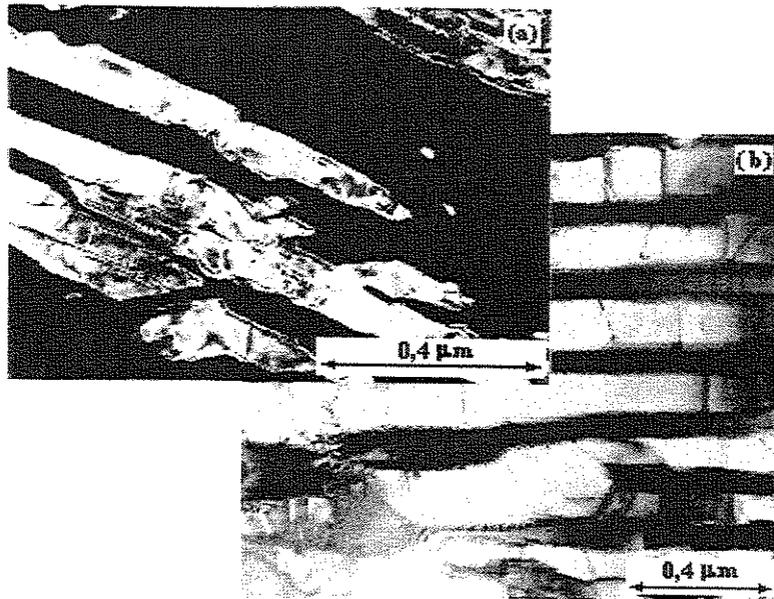


Figura 2.8 - Um exemplo de fase α Widmanstätten: (a) a região escura mostra a falta de uma estrutura na forma de plaquetas, (b) a região clara mostra plaquetas de α separadas pela matriz β . [Collings, 1984]

O sistema Ti-Al: Os estudos de Jepson, Brown e Gray [Jepson, 1970] sobre a transformação martensítica em Ti-Al e o efeito da taxa de resfriamento mostraram que, se a transformação martensítica fosse verdadeiramente atérmica, não haveria mudança de M_i com a mudança da taxa de resfriamento, mas o fato de M_i mudar na taxa de resfriamento ao redor de 5×10^4 °C/s indicou que a transformação estava termicamente ativada. A proximidade de M_i e β_i indicou que a força motriz para a transformação ocorrer era pequena. [Collings, 1984]

O sistema Ti-Nb: Jepson, Brown e Gray notaram que o aumento do teor de Nb não somente diminuía M_i , mas também tornava a transformação $\beta \rightarrow \alpha^m$ mais lenta.

O trabalho de Bibby e Parr [Bibby, 1964] sobre titânio puro mostra uma queda contínua na temperatura de transformação com taxas de resfriamento. A maior parte dos sistemas de ligas mostram uma quebra (interrupção) aguda na curva temperatura de transformação versus taxa de resfriamento no início da transformação martensítica. Para explicar esta anomalia, tem sido sugerido que a transformação martensítica no titânio e suas ligas é uma mistura de transformação atérmica e isotérmica. Entretanto, o conceito geralmente aceito de transformação martensítica leva à conclusão que deveria existir alguma descontinuidade. [Jepson, 1970]

Jepson, Brown e Gray mostraram que ocorre uma descontinuidade nas curvas em baixas taxas de resfriamento e maior quantidade de soluto. Notaram que:

- para ligas Ti-Al e Ti-Nb, a taxa de resfriamento, na qual há uma mudança dos processos de nucleação e crescimento para uma transformação por cisalhamento, diminui com o aumento do teor de soluto e, no caso das ligas Ti-Nb, esta mudança é dependente da difusão;
- a mudança para uma transformação por cisalhamento está acompanhada por um desvio na temperatura de transformação que aumenta com o aumento do teor da liga;
- a temperatura de transformação, M_i , varia com a taxa de resfriamento, ou seja, para altas taxas de resfriamento há uma diminuição de M_i . No caso das ligas Ti-Nb pode-se impedir a transformação de $\beta \rightarrow \alpha'$. Em ambos sistemas de ligas, a transformação martensítica parece ser termicamente ativada. [Jepson, 1970]

O aumento do teor de Nb torna a transformação martensítica mais lenta. Se esta transformação fosse atérmica não haveria mudança da temperatura de transformação M_i com a mudança da taxa de resfriamento. Poderia parecer então, que esta transformação martensítica ocorre isotermicamente e, se isto é verdade, seria possível construir uma curva TTT (transformação tempo - temperatura) e esta teria a forma típica de "C".

Detalhes cristalográficos da transformação $\beta \rightarrow \alpha^m$ em ligas de titânio foram estudados por Otte, Hammond e Kelly e Williams. Eles estudaram a influência dos vários sistemas de cisalhamento no plano de hábito da estrutura transformada, com o objetivo de determinar quais deslocamentos estavam consistentes com os resultados das medidas de orientação dos planos de hábito e, conseqüentemente, quais deslocamentos dominam o mecanismo de transformação da martensita em ligas de titânio. [Collings, 1984]

Segundo Otte [Otte, 1970], os sistemas de cisalhamento mais prováveis para o processo de transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ (ccc para hc) eram:

$$[1\ 1\ 1]_{\beta} (1\ 1\ \bar{2})_{\beta} \equiv [2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 3]_{\alpha'} (\bar{2}\ 1\ 1\ 2)_{\alpha'}$$

e

$$[1\ 1\ 1]_{\beta} (\bar{1}\ 0\ 1)_{\beta} \equiv [2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 3]_{\alpha'} (\bar{1}\ 0\ 1\ 1)_{\alpha'}$$

Foi estabelecido que a transformação de β para α' é caracterizada pelo plano de hábito próximo de $\{334\}_{\beta}$ e que a relação de orientação de Burgers é obedecida; dito em termos cristalográficos, isto implica em:

$$(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha'} // (0\ 1\ 1)_{\beta}$$

$$\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle_{\alpha'} \sim // \langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle_{\beta}$$

A cristalografia da martensita ortorrômbica, α'' , como formada na liga Ti-20 at%Nb temperada, segundo Hatt e Rivlin [Collings, 1984] está sob a seguinte relação de orientação (exatidão $\pm 0,5^{\circ}$):

$$[1\ 0\ 0]_{\alpha''} 2^{\circ} \text{ a partir de } \langle 0\ 0\ 1 \rangle_{\beta},$$

$$[0\ 1\ 0]_{\alpha''} 2^{\circ} \text{ a partir de } \langle 1\ 1\ 0 \rangle_{\beta},$$

$$[0\ 0\ 1]_{\alpha} \sim // \langle 1\ \bar{1}\ 0 \rangle_{\beta},$$

2.11 O Diagrama TTT

A descrição tradicional da cinética da transformação é o diagrama transformação–tempo–temperatura (TTT) no qual os limites de fase são plotados de maneira semi-logarítmica junto a temperatura e tempo. Tais diagramas, montados em forma tipicamente C, são comumente obtidos pela observação de transformações isotérmicas em amostras que tenham sido temperadas a partir de campos de temperatura elevada até a temperatura de observação.

A forma C característica do diagrama TTT (Figura 2.9) se deve a estudos microestruturais de amostras temperadas de várias regiões do diagrama temperatura-tempo que indicam que a altas temperaturas, a transformação se inicia nos defeitos da rede cristalina tais como contornos de grão e cresce para dentro dos grãos (precipitação descontínua), enquanto que a baixas temperaturas a precipitação tende a ocorrer uniformemente em todos os grãos (precipitação contínua). Uma vez nucleado, a taxa de crescimento do precipitado aumenta com a temperatura; conseqüentemente, a taxa de transformação, que é proporcional ao produto das taxas de nucleação e de crescimento, é máxima a uma temperatura intermediária.

A separação da curva C em uma região de baixa temperatura cuja nucleação está controlada e uma região de alta temperatura cujo crescimento está controlado conduz a um entendimento da maneira na qual a tensão, a deformação e os átomos intersticiais influenciam sua forma.

O resultado da combinação da taxa de nucleação com uma taxa de crescimento que aumenta com a temperatura é o deslocamento da curva C para a esquerda, em direção ao eixo da temperatura, como mostra a Figura 2.9.

Os pares de dados (tempo, temperatura) do material transformado podem ser obtidos para cada temperatura usando técnicas tais como dilatometria ou de medidas de resistência elétrica e, para a interpretação da estrutura temperada, técnicas tais como dureza e metalografia. [Collings, 1984]

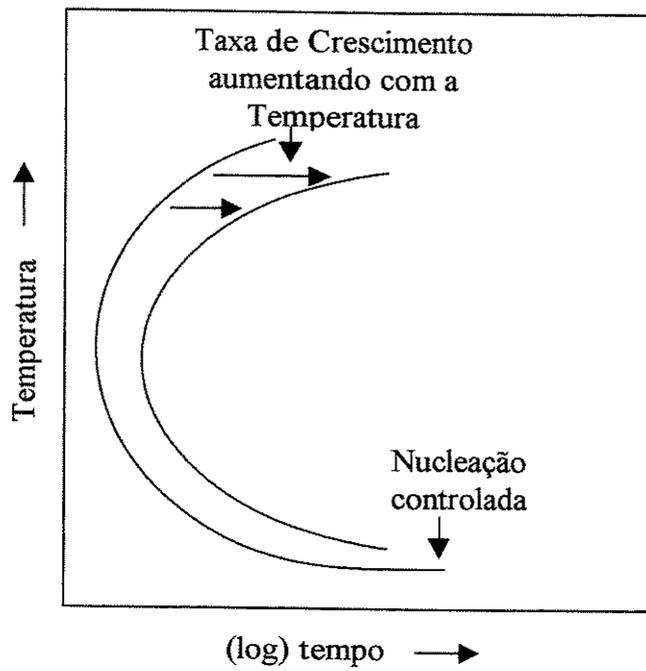


Figura 2.9 – Representação esquemática dos fatores que controlam a forma da curva TTT.
[Collings, 1984]

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Preparação das Ligas de Titânio

As ligas a base de titânio utilizadas para este trabalho foram preparadas em forno a arco com eletrodo não consumível. O princípio de funcionamento deste equipamento é o mesmo utilizado na soldagem a arco voltáico (Figura 3.1). Estas ligas foram confeccionadas em escala laboratorial na forma de lingotes, que tinham em média 15 gramas, que foram fundidos em cadinho de cobre refrigerado à água. Argônio pré-purificado foi utilizado como atmosfera do forno. Foram realizadas cinco fusões, sendo que o lingote foi girado de uma fusão para outra, para assegurar a completa homogeneização dos constituintes da liga. Após as fusões, as amostras foram novamente pesadas para verificar possíveis perdas de massa, principalmente do alumínio, que exibe ponto de fusão inferior ao do titânio.

As matérias-primas utilizadas para a fusão eram metais de pureza química elevada que, após passarem por um processo de decapagem, foram pesados em balança analítica, na proporção adequada para se atingir a composição química desejada. O processo de decapagem consiste na imersão do metal puro em uma solução por aproximadamente 10 segundos ou até a superfície do metal ficar livre de impurezas. Foram utilizadas as seguintes soluções de decapagem:

- para o alumínio: solução 10% NaOH (em volume);
- para o nióbio: solução (em volume) - 1 parte água destilada, 2 partes de H₂SO₄ concentrado, 2 partes de HNO₃ concentrado e 2 partes de HF concentrado;
- para o titânio: solução (em volume) - 1 parte de água destilada, 1 parte de HF concentrado e 1 parte de HNO₃ concentrado.

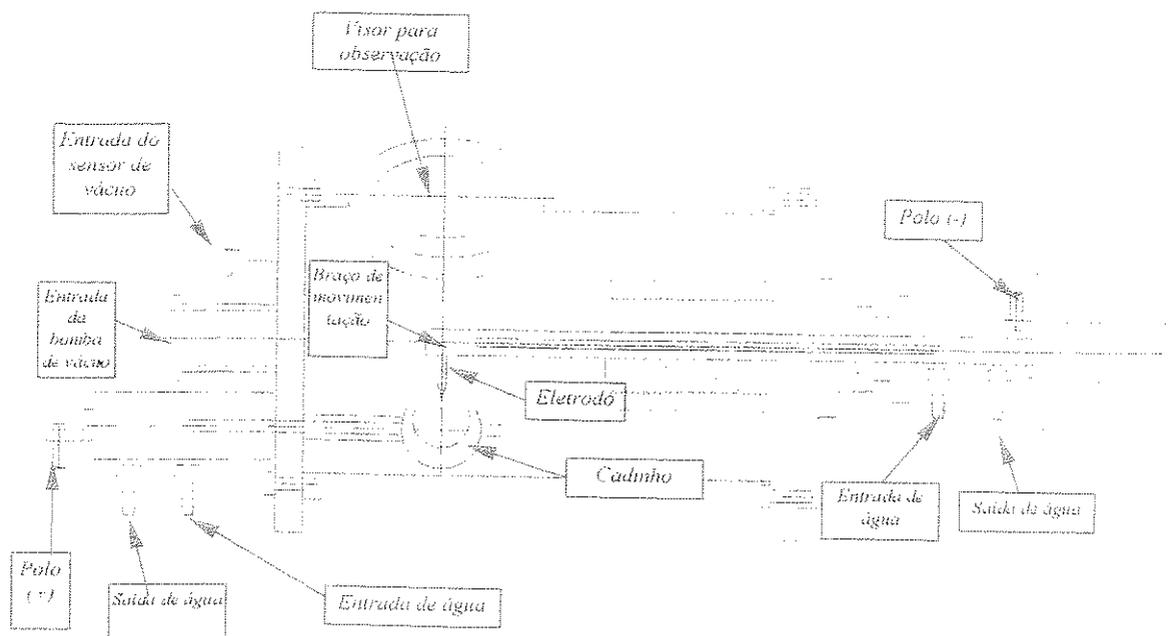
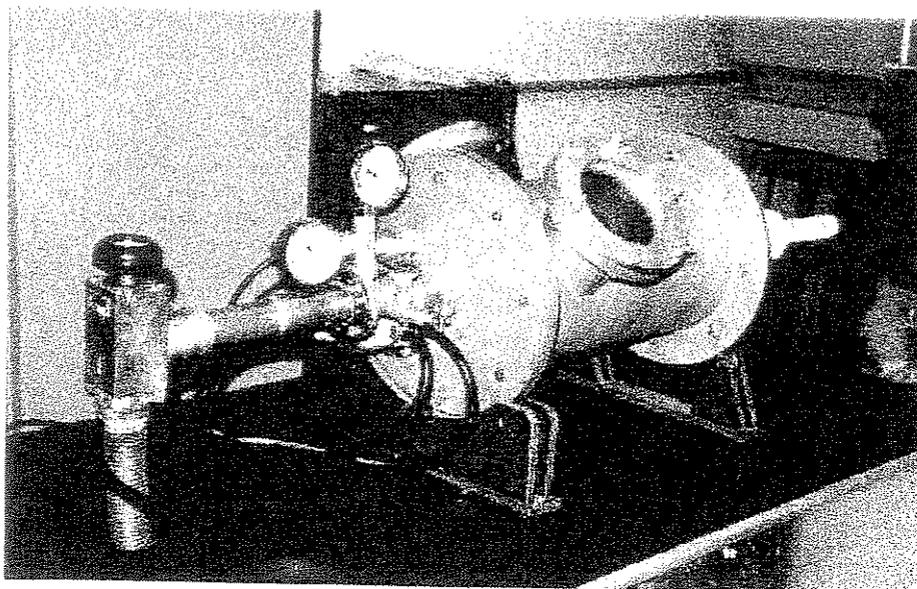


Figura 3.1 – Forno de fusão a arco e seu diagrama esquemático.

As análises químicas das ligas utilizadas neste trabalho foram feitas por espectrometria de fluorescência de raios-X no Centro de Tecnologia da UNICAMP e na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A classificação de cada liga analisada e sua respectiva composição química está apresentada na tabela 4.1 (página 44). A escolha destas ligas se deve ao fato que, através delas, é possível analisar, separadamente, o efeito da adição de elementos α e β -estabilizadores (alumínio e nióbio, respectivamente).

3.2 Tratamento Térmico das Ligas de Titânio

O tratamento térmico realizado dividiu-se em dois procedimentos: o primeiro realizado em um forno resistivo de um analisador térmico diferencial (DTA). A escolha do forno deste equipamento foi feita para permitir um controle da taxa de aquecimento e de resfriamento, bem como da atmosfera de seu interior, que neste caso foi preenchido com hélio. As amostras tratadas por este procedimento foram envolvidas por uma folha de tântalo para evitar possíveis reações com o cadinho de alumina (Al_2O_3). Após aquecidas à temperatura de $1200^\circ C$, as amostras foram estabilizadas por cinco minutos nesta temperatura e resfriadas, em seguida, com taxas de resfriamento de $10^\circ C/min$, $30^\circ C/min$ e $40^\circ C/min$.

No segundo procedimento, procurou-se determinar o efeito da têmpera nas ligas estudadas. As ligas foram temperadas em água e em óleo com agitação à temperatura ambiente, empregando-se um forno resistivo da marca EDG, com controle da temperatura e um sistema de aquisição de temperaturas. Neste caso, não houve um controle da atmosfera do interior do forno. As ligas foram aquecidas e estabilizadas a $1100^\circ C$ por 20 minutos, sofrendo a têmpera em seguida. O óleo utilizado tinha a especificação LIS-460 da Petronasa.

3.3 Caracterização das Amostras

3.3.1 Preparação para Análise Microestrutural

A análise metalográfica envolveu a preparação adequada das amostras de acordo com algumas regras e normas padronizadas (ASTM E 3 – 95), para que os resultados obtidos pudessem ser comparados com os resultados da literatura. A seqüência na qual estas amostras foram preparadas foi:

a. Embutimento: em baquelite, com prensagem a quente. Embutidora: Tempopress, da Struers/Panambrá.

b. Polimento Mecânico: foram utilizadas lixas de grana 220, 320, 400, 600 e 1200. A mudança para uma lixa de grana maior foi feita após os riscos da lixa de menor grana desaparecerem. Após esta etapa, lavou-se a amostra com água e sabão e, tais amostras lixadas foram colocadas em um becker contendo álcool etílico e este em um equipamento de ultrassom Branson 220 durante alguns segundos, para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento.

Após o procedimento inicial, continuou-se o polimento mecânico com o uso de pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, em pano de nylon Struers DP - NAP lubrificado com álcool etílico absoluto, até a total eliminação de riscos.

c. Ataque Químico: Para o ataque químico das amostras polidas optou-se por uma solução contendo 85% de água destilada, 10% de ácido nítrico e 5% de ácido fluorídrico, pois esta revelava as diferentes fases através de variações na sua coloração. Este ataque foi escolhido por permitir uma maior distinção das fases, fazendo com que a fase α aparecesse clara e a fase β se apresentasse escura. O ataque foi feito deixando a peça imersa na solução por aproximadamente 15 segundos.

3.3.2 Microscopia Óptica

Após o preparo das amostras, as mesmas foram observadas no microscópio óptico NEOPHOT 32 - CARL ZEISS/JENA. Para facilitar a observação, buscando-se melhor definição e aumento do contraste, optou-se pelo uso de DIC (contraste por interferência diferencial).

O microscópio óptico auxiliou na observação do tamanho e na forma dos grãos e na quantidade de fases presentes, além de auxiliar na indentação para as medidas de microdureza.

3.3.3 Difração de Raios-X

Os métodos de difração (difração de raios-X, difração de nêutrons e difração de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural, pois estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. [Padilha, 1989]

Sabe-se que nos últimos anos a aplicação do raio-X tem sido extremamente ampla. Ele vem sendo empregado intensamente nos laboratórios de pesquisa, nas indústrias e nos hospitais.

A análise por difração de raios-X foi realizada no difratômetro modelo Geigerflex da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, no qual foram empregados para todos os ensaios uma tensão de 30 kV, corrente de 15 mA e a faixa de observação compreendida entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Foi utilizado um alvo de Cu - $K\alpha$ que fornece raios-X com comprimento de onda, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Na técnica de difração de raios-X, ondas eletromagnéticas de alta frequência são selecionadas para alcançar um comprimento de onda menor que o espaçamento interplanar dos cristais. Ao incidirem em cristais, estas ondas são difratadas de acordo com leis físicas e os ângulos de difração permitem descrever a estrutura dos cristais com alto grau de precisão e segurança. A partir da difração de raios-X, pode-se determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão. [Van Vlack, 1984]

Para a produção de raios-X para difração é necessária a aplicação de alta voltagem entre um cátodo e um ânodo, ambos colocados em vácuo. O cátodo é aquecido e elétrons são liberados por emissão termo-iônica e acelerados no vácuo devido à alta diferença de potencial entre o cátodo e o eletrodo. Quando os elétrons colidem com o alvo, há a emissão de raios-X. A aceleração dos elétrons provoca um aumento da energia cinética cuja maior porcentagem (aproximadamente 98%) é convertida em calor na colisão dos mesmos com o alvo, que necessita, portanto, de resfriamento externo.

Quando os raios-X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos dentro do cristal. O ângulo de difração “ θ ” depende do comprimento de onda “ λ ” dos raios-X e

da distância “d” entre os planos, de acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação:

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

onde n é a ordem de difração. Como na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, pode-se adotar n=1. [Van Vlack, 1984]

De posse dos ângulos de Bragg correspondentes e suas intensidades relativas, tem-se condições de determinar a estrutura cristalina e até mesmo identificar o material, consultando-se os arquivos cristalográficos do JCPDS existentes na literatura.

Todas as amostras obtidas nas diferentes etapas do trabalho foram submetidas à difração de raios-X. A finalidade desta análise foi detectar o eventual aparecimento de fases e/ou compostos intermetálicos. As amostras utilizadas para a difração de raios-X foram as mesmas que foram preparadas para microscopia ótica.

3.3.4 Ensaios de Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados através de um dispositivo especial do microscópio óptico Neophot 32 – Carls Zeiss/ Jena. O penetrador contém ponta de diamante piramidal de base quadrada e a carga utilizada foi de 40 gramas. Os ensaios foram realizados em amostras das ligas em seu estado bruto de fusão e em amostras que foram tratadas em diferentes taxas de resfriamento. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM E 384 - 89.

As medições de microdureza visaram determinar modificações na resistência mecânica das microestruturas em relação ao teor de soluto e nas taxas de resfriamento.

A baixa carga utilizada nos testes de microdureza requer um cuidado extremo em todos os estágios do ensaio. A superfície deve ser cuidadosamente preparada, sendo necessário o polimento metalográfico, pois o encruamento da superfície durante o polimento pode influenciar nos resultados. [Dieter, 1981]

O número de dureza Vickers (VHN ou VPH) é definido como a carga dividida pela área superficial da penetração. Na prática, essa área é calculada a partir de medidas microscópicas do comprimento das diagonais de impressão. O DPH pode ser calculado pela seguinte equação:

$$DPH = 1,854 P / L^2$$

onde P → carga aplicada, kg

L → comprimento médio das diagonais, mm.

Foram realizadas cinco medidas de microdureza Vickers em cada amostra, sendo que, as impressões foram feitas aproximadamente no meio das amostras e os resultados representam a média das cinco impressões. Foram utilizadas, para as medidas de microdureza, as mesmas amostras preparadas para a análise metalográfica.

3.3.5 Análise Térmica

De modo geral, a análise térmica pode ser definida como a ciência que estuda as propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos materiais em função da temperatura. Como exemplo dessas propriedades pode-se citar:

- **Propriedades físicas:** fluorescência, resistividade elétrica, radioatividade, supercondutividade, etc.
- **propriedades químicas:** pH, solubilidade, etc.
- **propriedades termodinâmicas:** temperatura, pressão, volume, calor latente, etc.

Os materiais que podem ser estudados por análise térmica vão desde elementos puros ou compostos inorgânicos até materiais orgânicos. De maneira geral, pode-se dizer que a análise térmica é o resultado de mudanças físicas e reações químicas induzidas pela mudança de temperatura no material estudado.

As técnicas de análise térmica podem ser divididas em:

- As **gravimétricas**, sensíveis à mudança de massa.

- As **calorimétricas**, sensíveis à mudança de entalpia; ou seja, sensíveis ao calor de reações e às mudanças de calor específico.
- As **gasométricas**, sensíveis a reações envolvendo gases, como adsorção ou dessorção de gases, reações com gases ativos, emissão de sub-produtos de reações gasosas.
- As **dilatométricas**, sensíveis a mudanças dimensionais.

Para este trabalho foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial (calorimétricas). Para ligas de titânio, a determinação da temperatura de transição entre as fases é de suma importância, uma vez que esta temperatura é fortemente dependente da composição da liga.

A Análise Térmica Diferencial, comumente abreviada por DTA (Differential Thermal Analysis), é uma técnica que consiste em medir a diferença de temperatura no aquecimento (ou resfriamento) entre uma substância (amostra) e de um material de referência, ambos a uma taxa constante. O registro desta diferença de temperatura entre a amostra e a referência, é então monitorado e plotado em função, ou da temperatura, ou do tempo. Neste caso, a referência utilizada foi o cadinho vazio de alumina, pois esta não sofre reações na faixa de temperatura utilizada, que no caso, foi até 1200 °C. Essa taxa de aquecimento é pré-fixada pelo operador do equipamento. A Figura 3.2 mostra um esquema do forno de um analisador térmico diferencial, a amostra (A) e a substância de referência (R) estão contidas em pequenos cadinhos de alumina que estão localizados junto aos termopares da amostra e da referência. Geralmente este forno é projetado para permitir a circulação de um gás inerte. Alguns sistemas também tem a capacidade de operar tanto em altas quanto em baixas pressões. [Skoog, 1992]

O equipamento utilizado para a obtenção da temperatura de transformação das ligas estudadas foi o de marca Netzsch, modelo STA 404, apresentado na Figura 3.3.

Uma curva de DTA pode ser de dois tipos: $\Delta T \times T$, onde ΔT é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, e T é a temperatura, ou $\Delta T \times t$, onde t é o tempo. Se o material é termicamente ativo, a curva DTA mostra um pico ou uma série de picos correspondentes às reações térmicas do material estudado à medida que a temperatura do mesmo é alterada. A

posição do pico revela a temperatura da reação e a sua área, a energia envolvida na mesma, como mostra a Figura 3.4.

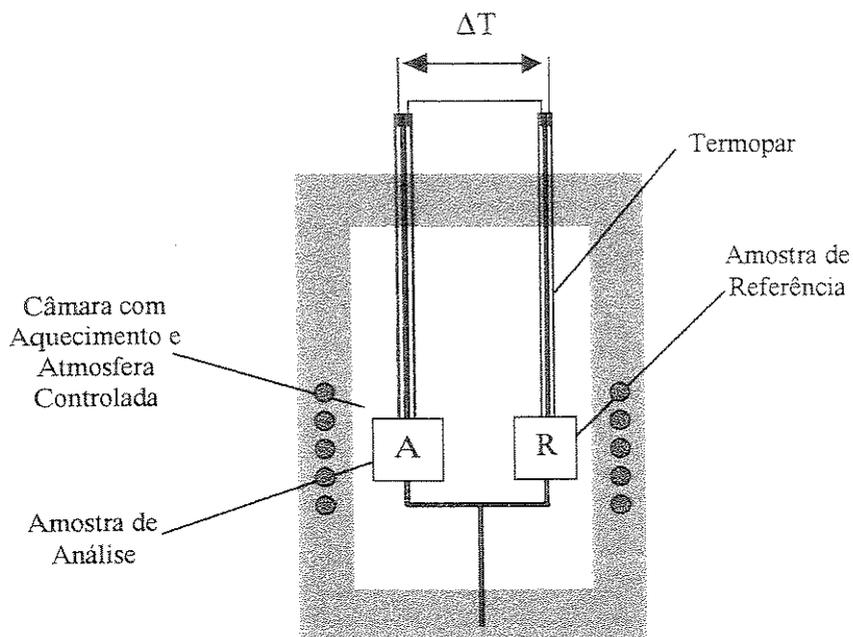


Figura 3.2 – Esquema do aparelho de DTA.

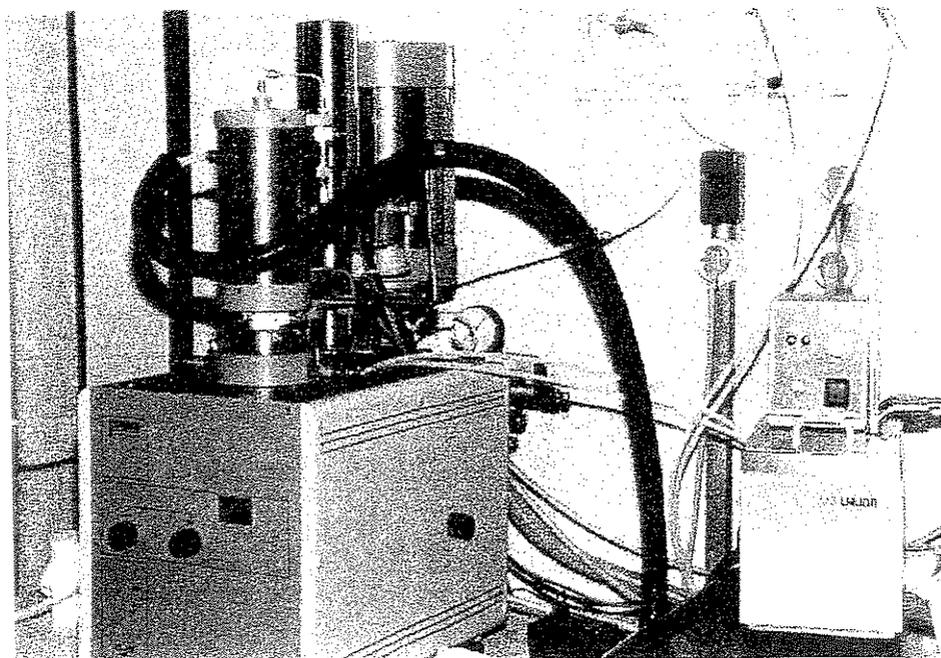


Figura 3.3 – Equipamento utilizado para análise térmica diferencial.

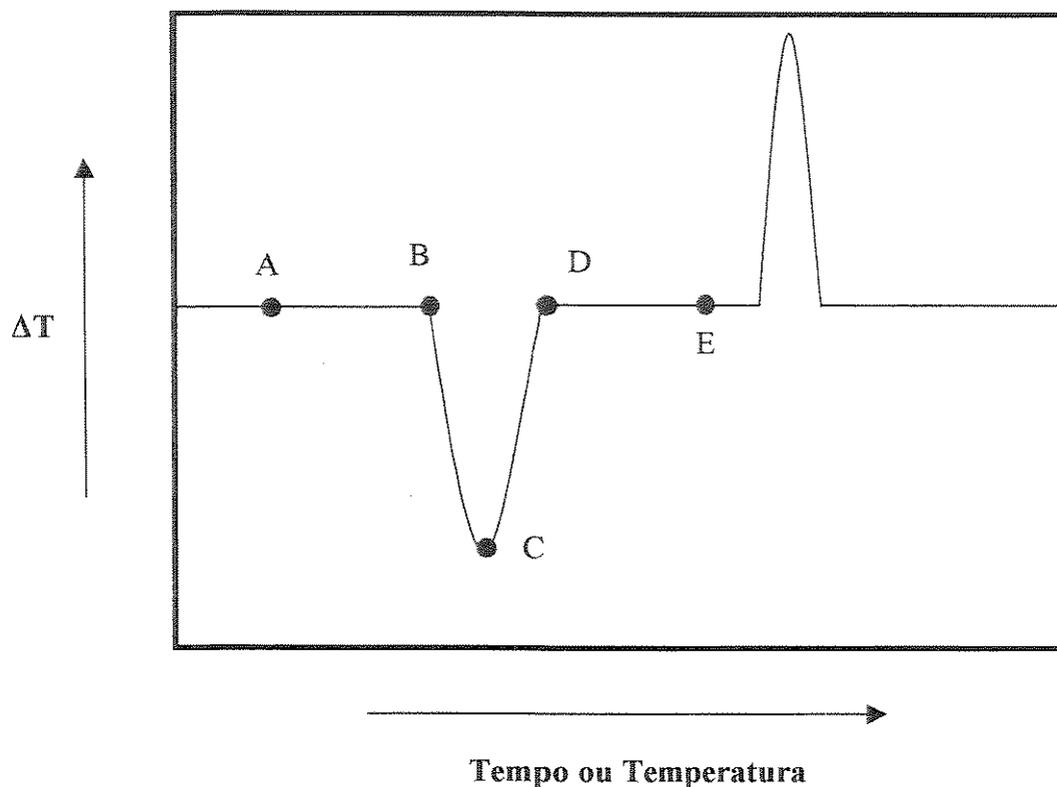


Figura 3.4 – Representação esquemática de uma curva de DTA.

A Figura 3.4 apresenta algumas características da curva, que são:

- Os segmentos AB e DE, onde $\Delta T = 0$, são chamados de linha de base da curva de DTA;
- O ponto B corresponde ao início da formação do pico e o ponto D é o seu final;
- O ponto C é a temperatura do pico;
- A área delimitada por BCDB corresponde à área do pico.

No ponto C, a amostra pára de absorver mais calor do que a referência, porém isso não indica que a reação endotérmica termina exatamente em C, pois ela deve terminar em algum ponto entre C e D.

Para se obter a linha base ($\Delta T = 0$) em todo intervalo de temperatura de interesse, é necessário que a amostra e a referência possuam as mesmas características para a transmissão e a

absorção de calor, isto é, difusividades térmicas idênticas em todo intervalo de temperatura, e que ambas estejam sob regimes térmicos idênticos.

Sabe-se que o calor específico da amostra antes da reação é diferente do calor específico da amostra depois da reação, e esse efeito desloca a linha base da curva de DTA.

Alguns fatores, tais como: posicionamento dos termopares (o ponto B da Figura 3.4 só indica o início da reação se o termopar estiver sobre a amostra ou dentro da mesma), tipo de reação, taxas de aquecimento (ou resfriamento) e tamanho da amostra devem ser observados durante o preparo do experimento.

Qualquer reação que envolva uma mudança de energia ou de calor específico na amostra pode ser analisada com o auxílio da técnica de DTA. Tais mudanças podem ser classificadas como:

Transformações de fase (do tipo sólido-líquido)

Transformações de fase no estado sólido ($Fe \alpha - Fe \gamma$)

Reações de gases ativos (reações de superfície)

Reações de decomposição (reações químicas)

Transições de Segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia \Rightarrow transições magnéticas). [Santos, 1997]

Uma curva de DTA é bastante dependente de fatores tanto relacionados ao equipamento quanto ao procedimento experimental, logo sua reprodutibilidade experimental pode ser um problema. Em geral, as medidas de DTA são precisas em relação à determinação das temperaturas dos fenômenos térmicos. Porém, o uso do DTA para medidas quantitativas das energias envolvidas nas transformações não é conveniente. Deve-se, para isso, recorrer a outros tipos de equipamentos, como calorímetros ou aparelhos de calorimetria diferencial de varredura.

Para efetuar-se a leitura dos eventos térmicos, utiliza-se o sistema padrão de determinação de temperaturas de reações em análises térmicas, na qual a temperatura da reação é tomada como

sendo a temperatura da amostra no instante de tempo em que a reta tangente da curva que antecede a reação térmica intercepta a reta tangente da curva na qual ocorre a reação térmica.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Introdução

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar com profundidade as transformações de fase em ligas Ti-Nb e Ti-Al e relacionar o efeito da taxa de resfriamento nas características dessas ligas. Esses estudos foram realizados a partir de técnicas de análise térmica, de análises microestruturais envolvendo metalografia e difração de raios-X e também, ensaios de microdureza.

Os resultados apresentados neste capítulo estão associados às análises das ligas apresentadas na tabela 4.1. Inicialmente, são apresentados os resultados relativos a preparação das ligas, no tocante à composição obtida, seguida da análise térmica e da análise microestrutural. O estudo é finalizado com a apresentação de uma comparação entre o comportamento mecânico das várias ligas, obtido através dos ensaios de dureza.

4.2 Avaliação do Procedimento de Preparação das Ligas

Na preparação das ligas de titânio, conforme descrito anteriormente, foi utilizado um forno a arco voltaico de eletrodo não consumível. Embora a temperatura de fusão dessas ligas seja inferior a 1.600 °C, tal forno atinge temperaturas bem mais elevadas durante o processo de fusão.

Tal fato leva à evaporação e perda de parte do alumínio presente na liga, o que pode alterar a composição desejada. Essa ocorrência resultou na necessidade de realizar análise de composição em todas as amostras processadas. A tabela 4.1. mostra os resultados obtidos através da técnica de fluorescência de raios-X, incluindo os valores nominais das ligas. A observação desses resultados mostra que as variações de composição estão dentro de uma faixa de valores aceitável, ficando a diferença máxima abaixo de 0,4 pontos percentuais.

Tabela 4.1 - Classificação e composição química das ligas estudadas.

Classificação	Composição Química (% em peso)		
	Ti	Al	Nb
Ti-4Al	95,9	4,1	---
Ti-6Al	94,3	5,7	---
Ti-8Al	92,4	7,6	---
Ti-3Nb	97,2	---	2,8
Ti-5Nb	95,2	---	4,8
Ti-7Nb	92,6	---	7,4
Ti-9Nb	91,2	---	8,8
Ti-11Nb	89,0	---	11,0

4.3 Análise Térmica

A análise térmica foi elaborada visando dois objetivos distintos. O primeiro esteve relacionado à determinação das temperaturas de transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$ e $\beta/(\alpha+\beta)$, ou ainda, α/β , no caso de amostras de titânio puro. Essa avaliação justifica-se, pois a literatura não exhibe dados consistentes sobre o tema. O segundo objetivo relaciona-se à determinação do efeito das taxas de resfriamento na microestrutura das ligas. Para esse último objetivo, além da análise térmica diferencial, foi também utilizada a têmpera das amostras em água e em óleo, tendo como fim a obtenção de altas taxas de resfriamento. Os resultados relativos às microestruturas obtidas serão tratados no item 4.4.

A determinação das temperaturas de transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$ e $\beta/(\alpha+\beta)$ foi atingida, na maioria dos casos. A Figura 4.1 apresenta o termograma do titânio puro, com ciclos de aquecimento e resfriamento iguais a 10 °C/min. A avaliação desses termogramas levou a uma temperatura de transformação α/β correspondente a 881,0 °C, muito próxima de valores citados na literatura, que é de 882,5 °C. [Murray, 1986]

Os termogramas apresentados na Figura 4.2 e Figura 4.3 são relativos aos sistemas Ti-Nb e Ti-Al, respectivamente, com taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 10, 30 e 40 °C/min. A determinação das temperaturas de interesse não é simples e direta, e necessita de um procedimento padrão. Quando qualquer dessas curvas é analisada, nota-se que, na etapa de aquecimento, o pico inicia-se junto à temperatura de transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$, o que permite identificar a mesma com facilidade. Por outro lado, a identificação da temperatura $\beta/(\alpha+\beta)$ não é obtida com a mesma clareza, pois o pico relativo à mesma confunde-se com o primeiro pico. Esse fato leva ao uso da curva resfriamento na determinação da segunda temperatura, pois nessa etapa, o primeiro pico a ser evidenciado corresponde à temperatura $\beta/(\alpha+\beta)$.

A primeira observação obtida pela análise das Figuras 4.2 e 4.3 refere-se aos efeitos dos elementos alumínio e nióbio. Nota-se que esses elementos agem de forma diferente quanto às temperaturas de transformação; enquanto o primeiro tende a elevar estas temperaturas, o segundo tende a abaixá-las. Tal fato é confirmado ao comparar-se as curvas de aquecimento e resfriamento para a liga Ti-Nb. Os picos obtidos das curvas na Figura 4.2.a mostram temperaturas superiores às mostradas na Figura 4.2.b, e da mesma forma, para as Figuras 4.2.c, 4.2.d e 4.2.e. Esse fato comprova o efeito de estabilização da fase β que o nióbio exibe em ligas de titânio. Conseqüentemente, ao adicionar-se nióbio ao titânio, surge um campo bifásico ($\alpha+\beta$) que projeta-se na direção de baixas temperaturas à medida que o teor desse elemento é aumentado. Da mesma forma, o efeito do alumínio leva à ocorrência de um campo ($\alpha+\beta$), porém, esse projeta-se em direção a altas temperaturas, mostrando que esse elemento leva à estabilização da fase α em altas temperaturas. Tal fato é comprovado quando avalia-se as curvas mostradas na Figura 4.3.a, em comparação com 4.3.b, e de forma semelhante, a Figura 4.3.c.

As tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados dos valores obtidos dos resultados das análises térmicas para cada uma das ligas nos sistemas Ti-Nb e Ti-Al, respectivamente. As curvas de aquecimento foram empregadas na obtenção da temperatura de transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$. Por outro lado, as curvas de resfriamento permitiram obter a temperatura de transformação $\beta/(\alpha+\beta)$. Os dados relativos às colunas T_1 , T_2 e T_3 referem-se, respectivamente, às taxas de 10 °C/min, 30 °C/min e 40 °C/min.

Os resultados obtidos em um ensaio de análise térmica merecem uma avaliação bastante cuidadosa, pois diversos fatores, tais como, a composição da amostra, além de fatores externos como a vibração imposta ao equipamento, podem influenciar de maneira significativa os resultados obtidos. Em alguns casos, podem ocorrer super-resfriamentos ou superaquecimentos do material em relação a alguns tipos de transformação, o que pode resultar em diferenças de até centena de graus entre a temperatura real de transformação e a observada em um termograma. Portanto, quando o objetivo da análise térmica é a determinação das temperaturas de transformação de fases para a construção de um diagrama de fases, é necessário repetir experimentos, de forma a evitar a ocorrência de erros, o que pode levar a resultados bastante distintos dos encontrados na literatura.

O exame dos diversos termogramas das ligas Ti-Nb revelou um fato curioso. Enquanto que os termogramas relativos a baixos teores de nióbio apresentaram, claramente, os picos esperados, ao se aumentar a concentração de nióbio, o pico relativo à transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$ deixou de ocorrer de maneira totalmente evidente. Esse fenômeno, ao ser confrontado com dados do diagrama Ti-Nb [Murray, 1986] mostrou que a curva de transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$ projeta-se em direção a baixas temperaturas com razão muito rápida que a razão observada junto à curva $\beta/(\alpha+\beta)$.

Dessa maneira, os valores de temperatura de transformação $\alpha/(\alpha+\beta)$ relativos às ligas Ti-7Nb, Ti-9Nb e Ti-11Nb, deixaram de ser considerados. Por outro lado, com relação à curva $\beta/(\alpha+\beta)$, todos os valores obtidos foram considerados, pois os mesmos mostraram coerência.

Com o objetivo de construir parte dos diagramas de fases dos sistemas Ti-Nb e Ti-Al, os experimentos relativos à taxa de aquecimento e resfriamento igual a 10 °C/min foram repetidos, e

os dados apresentados na tabela citada correspondem a uma média das temperaturas obtidas. Essa taxa de aquecimento/resfriamento foi escolhida, pois o aumento da mesma pode inibir a ocorrência de picos relativos às duas transformações ($\alpha/(\alpha+\beta)$ e $\beta/(\alpha+\beta)$).

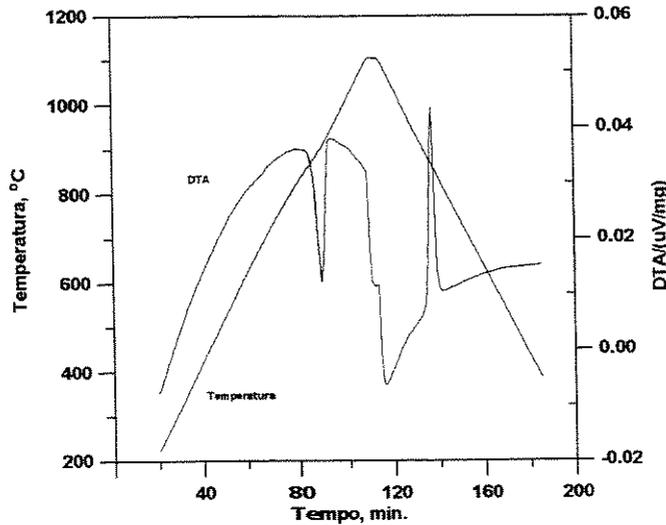
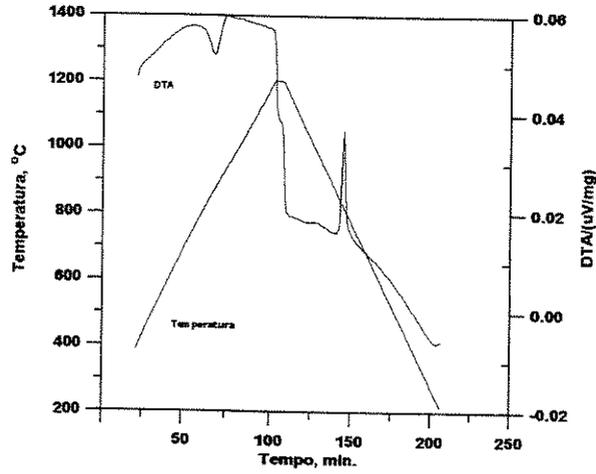


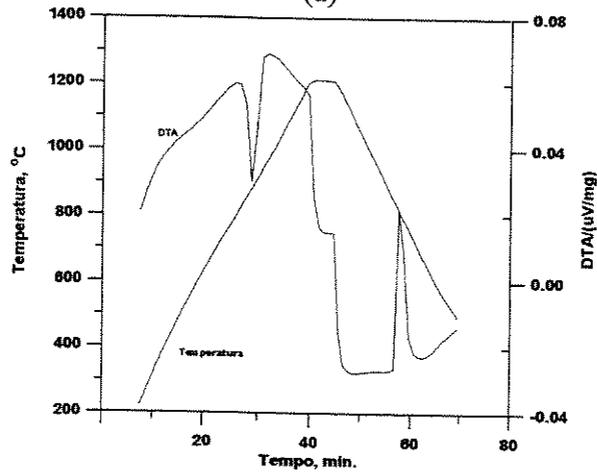
Figura 4.1 - Análise térmica diferencial do titânio puro (taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min.).

Utilizando tais resultados foi possível obter as curvas exibidas Figura 4.4 e na Figura 4.5. Desses diagramas pode-se observar a tendência de decréscimo das temperaturas de transformação com o aumento do teor de nióbio, e o acréscimo destas temperaturas com o aumento do teor de alumínio. As curvas mostradas ($\alpha/(\alpha+\beta)$ e $\beta/(\alpha+\beta)$) foram obtidas com taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Os resultados relativos às taxas de 30 e 40 °C/min também foram incluídas nessas ilustrações. Entretanto, o aumento dessa taxa inibiu as diferenças entre as duas temperaturas de transformação. Esse fato poderia estar ligado à resposta do equipamento ou ainda, devido à variações na temperatura real de transformação do material, com resultado do aumento das taxas.

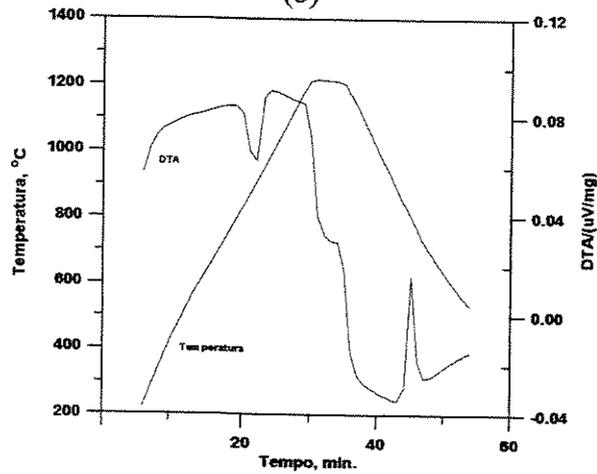
Quanto ao sistema Ti-Al, ambas as curvas de transformação foram obtidas para as três composições estudadas. Para taxas de aquecimento e resfriamento elevadas, da mesma forma observada no caso das ligas Ti-Nb, as diferenças de temperatura entre as duas transformações foram sensivelmente reduzidas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2.a - Análise térmica diferencial da liga Ti-3Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.

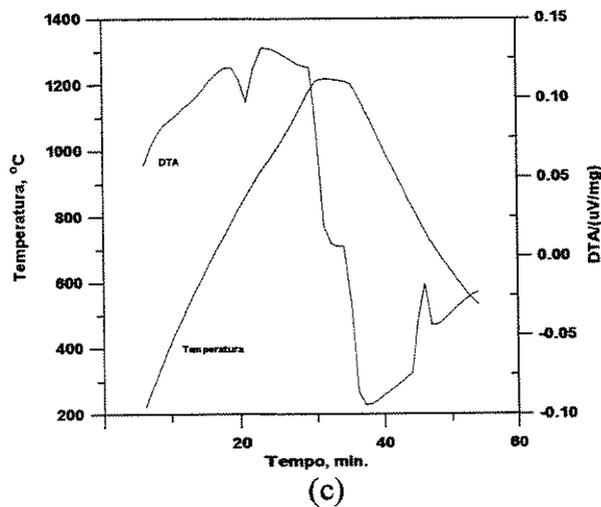
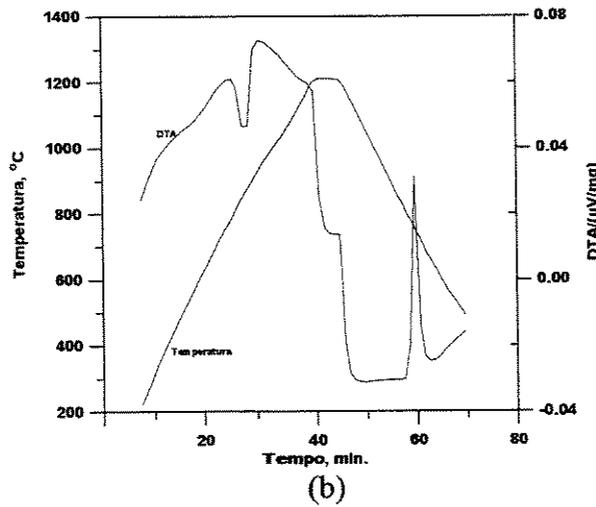
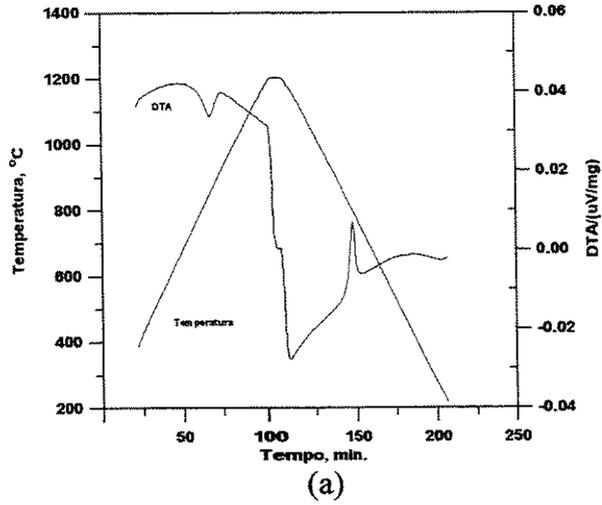
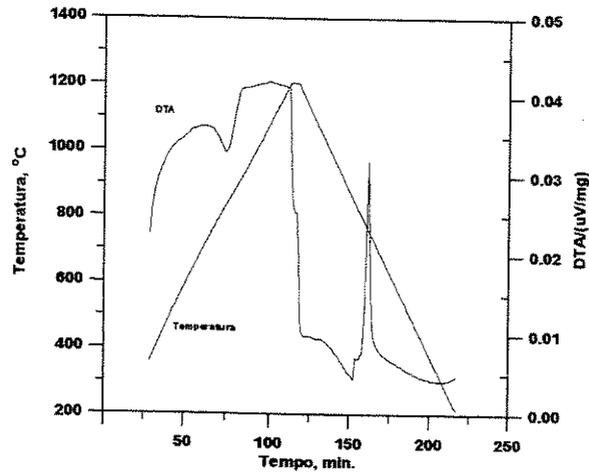
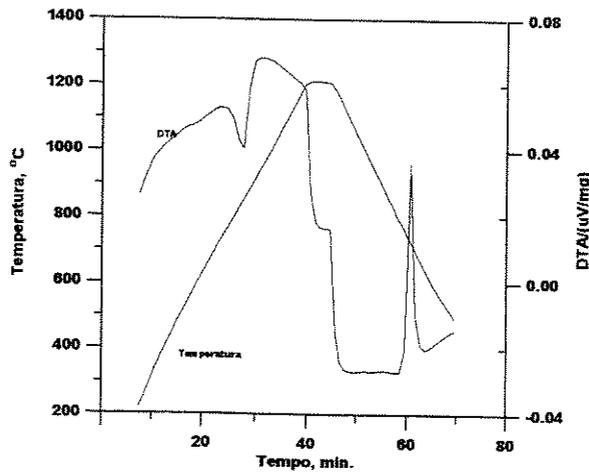


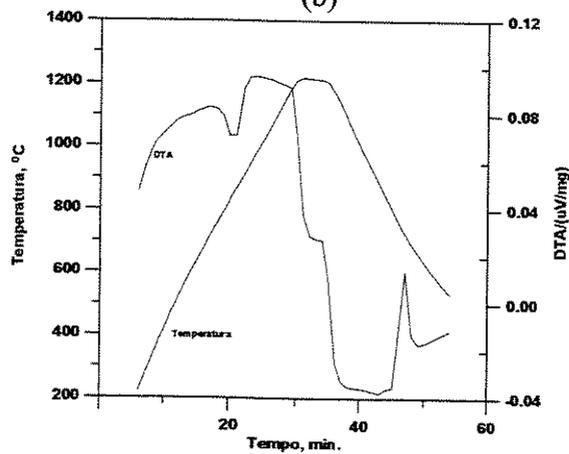
Figura 4.2.b - Análise térmica diferencial da liga Ti-5Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.



(a)

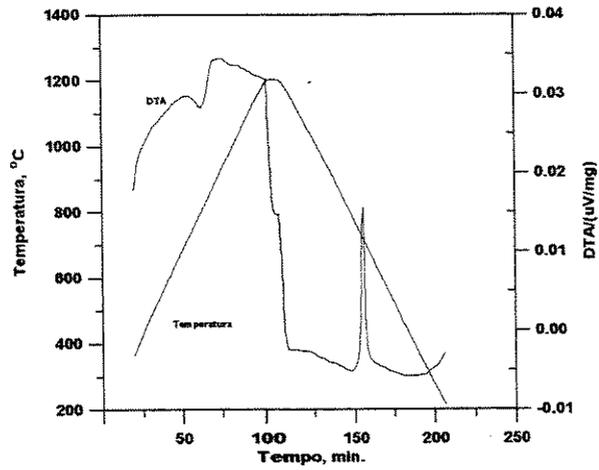


(b)

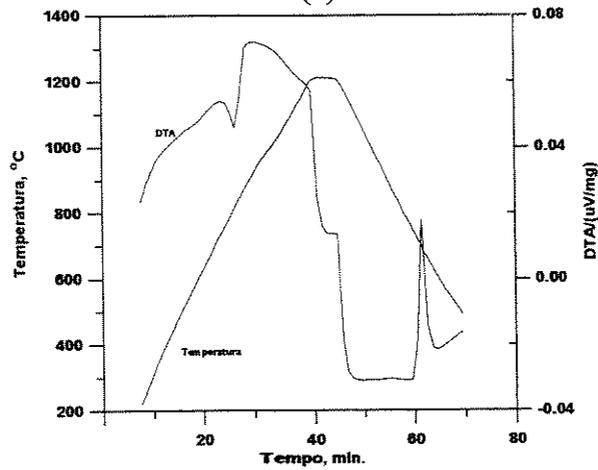


(c)

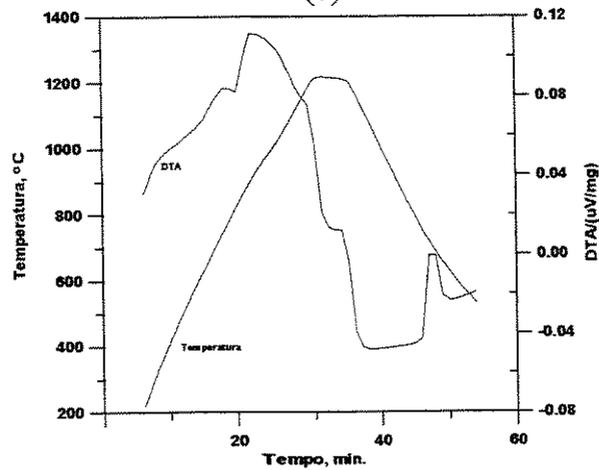
Figura 4.2.c - Análise térmica diferencial da liga Ti-7Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, (b) $30^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ e (c) $40^{\circ}\text{C}/\text{min.}$



(a)

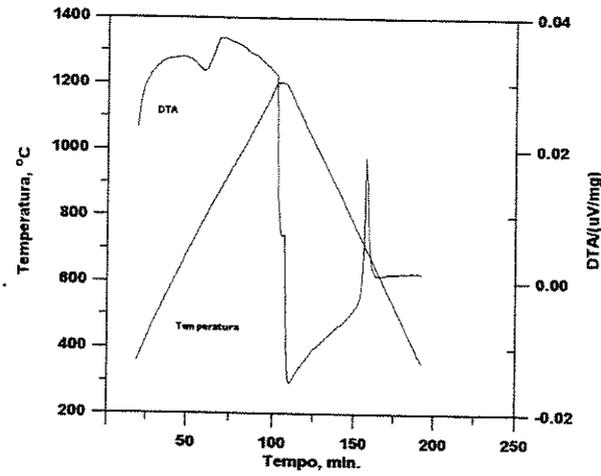


(b)

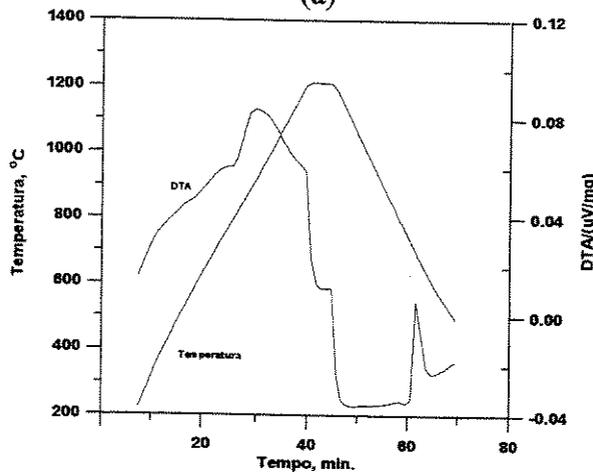


(c)

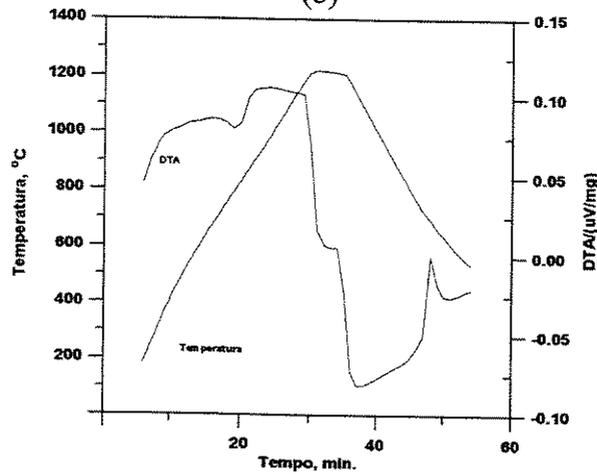
Figura 4.2.d - Análise térmica diferencial da liga Ti-9Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.



(a)

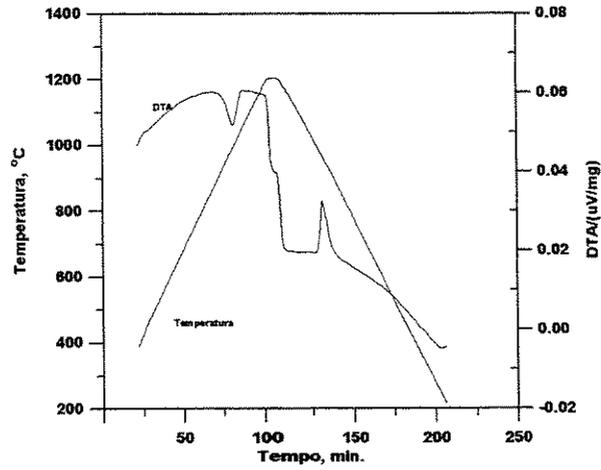


(b)

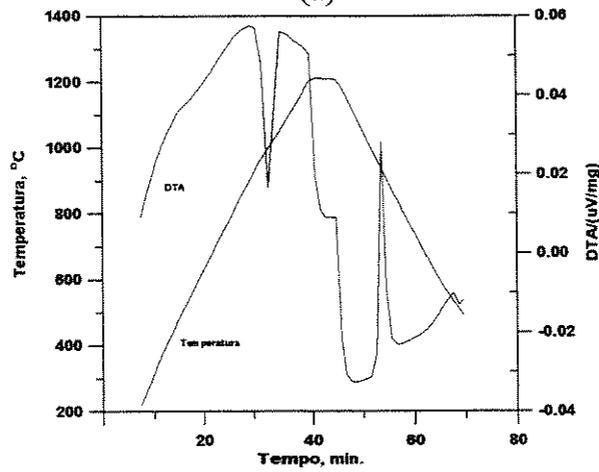


(c)

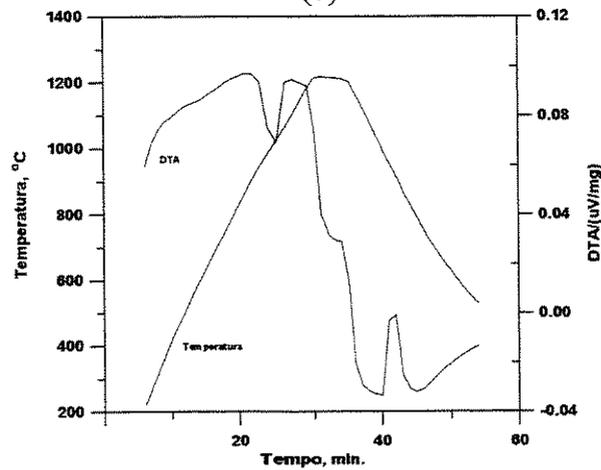
Figura 4.2.e - Análise térmica diferencial da liga Ti-11Nb com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.



(a)

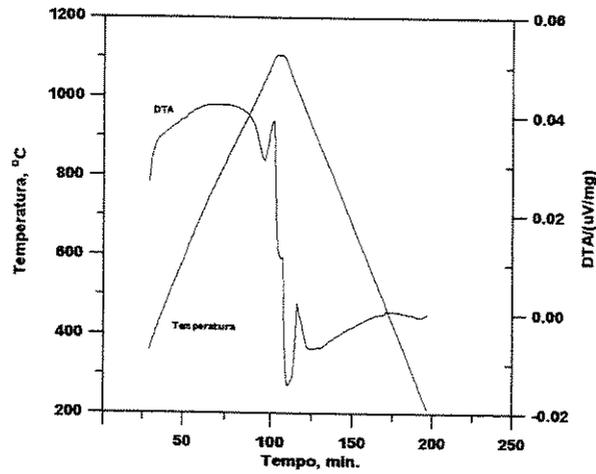


(b)

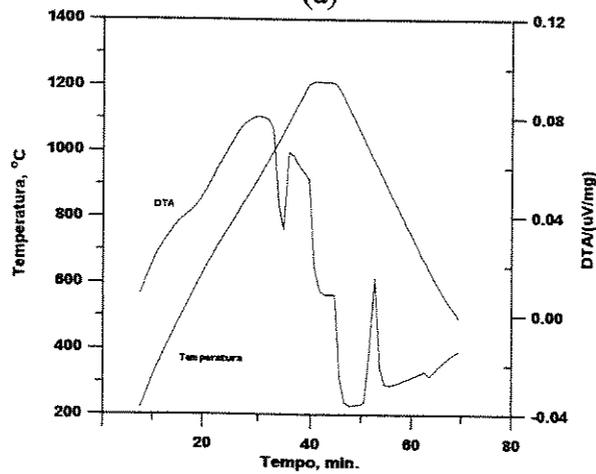


(c)

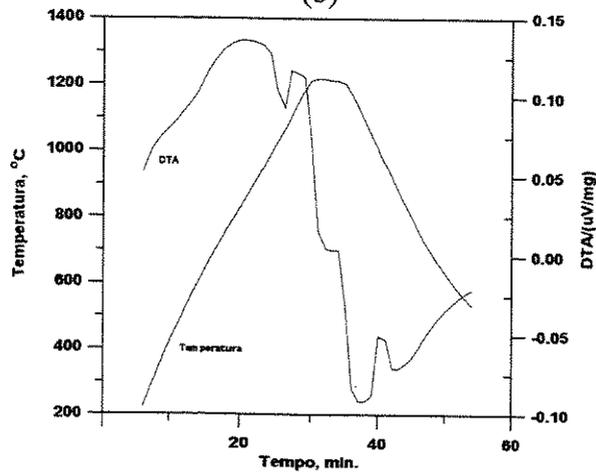
Figura 4.3.a - Análise térmica diferencial da liga Ti-4Al com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.



(a)

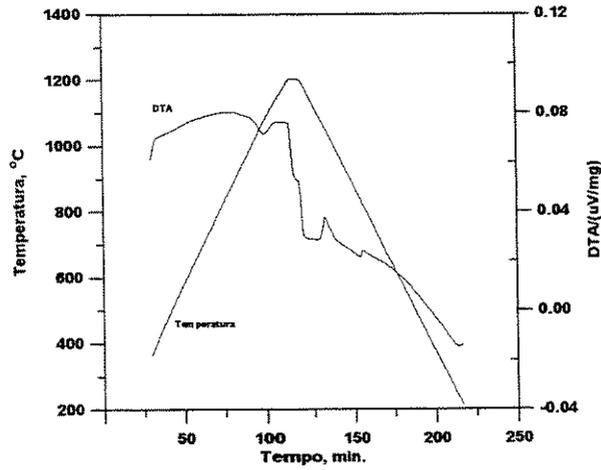


(b)

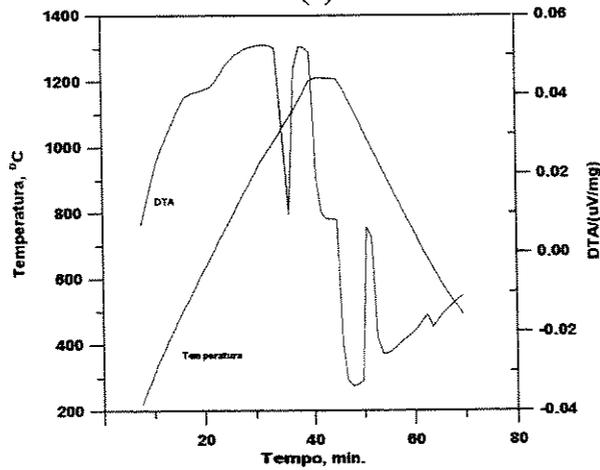


(c)

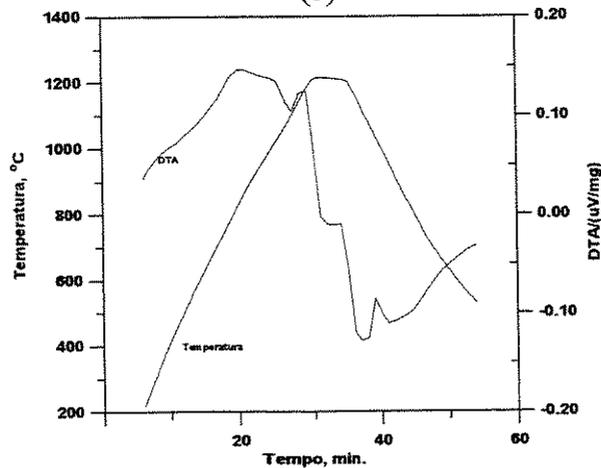
Figura 4.3.b - Análise térmica diferencial da liga Ti-6Al com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3.c - Análise térmica diferencial da liga Ti-8Al com taxas de aquecimento/resfriamento de: (a) 10°C/min., (b) 30°C/min. e (c) 40°C/min.0

Tabela 4.2 – Resultados das análises térmicas das ligas Ti-Nb.

Liga	T ₁ (10 °C/min)		T ₂ (30 °C/min)		T ₃ (40 °C/min)	
	Aquec.	Resfr.	Aquec.	Resfr.	Aquec.	Resfr.
Ti-3Nb	810,3	842,3	842.1	834.4	832.5	837.5
Ti-5Nb	759,6	840,0	805.7	789.0	797.7	809.5
Ti-7Nb	---	780,7	---	755.5	---	767.3
Ti-9Nb	---	740,3	---	730.1	---	738.7
Ti-11Nb	---	719,5	---	712.7	---	713.2

Tabela 4.3 – Resultados das análises térmicas das ligas Ti-Al.

Liga	T ₁ (10 °C/min)		T ₂ (30 °C/min)		T ₃ (40 °C/min)	
	Aquec.	Resfr.	Aquec.	Resfr.	Aquec.	Resfr.
Ti-4Al	925.3	989.1	959.2	967.5	951.5	981.4
Ti-6Al	964.1	1036.9	1001.1	1007.0	994.4	1022.4
Ti-8Al	1009.8	1079.5	1042.7	1046.2	1039.3	1074.3

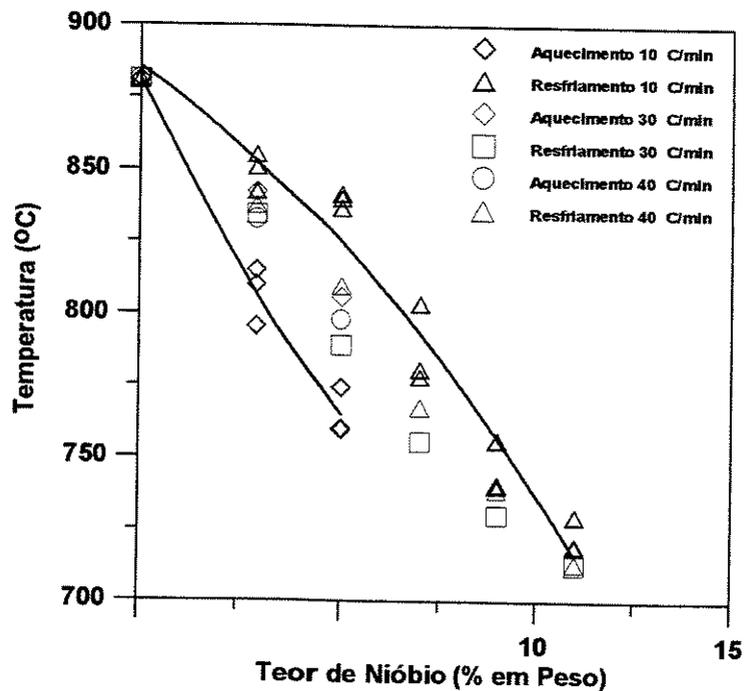


Figura 4.4 – Diagrama de fases parcial do sistema Ti-Nb.

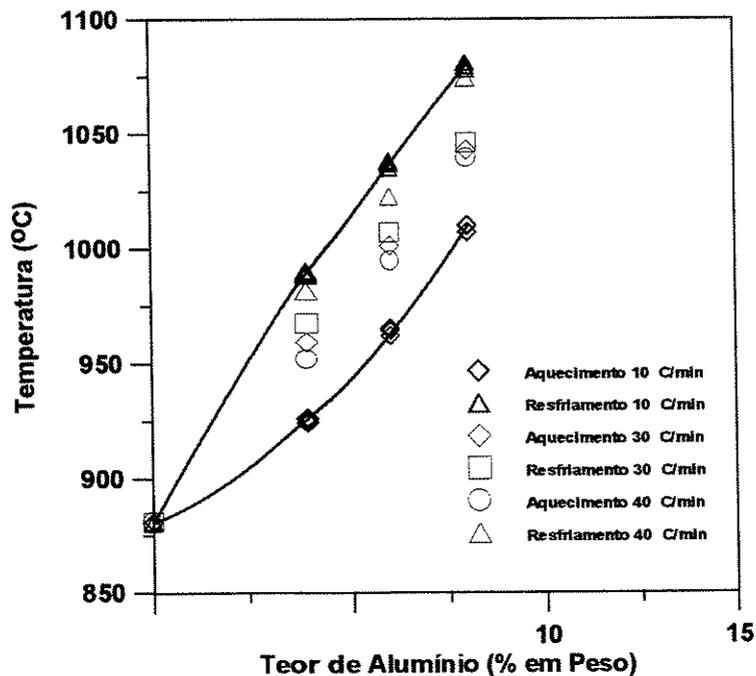


Figura 4.5 – Diagrama de fases parcial do sistema Ti-Al.

Com relação à influência da adição de elemento β -estabilizador na temperatura de transformação, cabe ainda citar que o aumento do teor de nióbio tende a diminuir a temperatura de transformação com o aumento das taxas de resfriamento, o que mostra que tal transformação não deve ser atérmica, pois caso contrário, não haveria mudança da temperatura de transformação com variações da taxa de resfriamento.

Na tabela 4.3, observa-se a influência da taxa de resfriamento nas temperaturas de transformação para o sistema Ti-Al. Da mesma forma observada anteriormente, os dados também mostram uma diminuição da temperatura de transformação com o aumento das taxas, porém a diferença entre os valores das temperaturas de transformação nas taxas de 30 e 40 °C/min foi mais significativa do que para o sistema Ti-Nb.

4.3.1 Análise Microestrutural

A microscopia ótica revelou um grande número de mudanças microestruturais, tanto com a mudança da taxa de resfriamento, quanto com o aumento do teor de soluto.

Observando-se as micrografias apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.20, nota-se claramente que as microestruturas das ligas Ti-Nb consistem de fase β (fase escura) contendo fase α acicular transformada (fase clara e alongada), que ocorre durante o resfriamento a partir do campo β .

Comparando-se as microestruturas das ligas Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-7Nb, Ti-9Nb e Ti-11Nb com taxa de resfriamento igual a 10 °C/min (micrografias apresentadas nas Figuras 4.6, 4.9, 4.12, 4.15 e 4.18, respectivamente), pode-se observar que a fase α acicular tende a formar uma estrutura lamelar onde a fase β retida intercala as placas de fase α . Observa-se também, que a fase α foi formada inicialmente nos contornos de grão da fase β . Nota-se nestas micrografias que as ligas com baixos teores de nióbio apresentaram grãos (agulhas) de fase α mais grosseiros do que aquelas com maiores teores de nióbio, estas agulhas grosseiras podem ser observadas claramente na microestrutura da liga Ti-3Nb com taxa de resfriamento igual a 10 °C/min apresentada na Figura 4.6. Já a Figura 4.15, que mostra a morfologia microestrutural da liga Ti-9Nb, para a mesma taxa de resfriamento, permite observar que as agulhas de fase α apresentam-se bem mais curtas e refinadas.

Com o aumento da taxa de resfriamento observa-se, pelas micrografias apresentadas nas Figuras 4.7, 4.10, 4.13, 4.16 e 4.19, para taxa de resfriamento igual a 30 °C/min, e nas Figuras 4.8, 4.11, 4.14, 4.17 e 4.20, para taxa de resfriamento igual a 40 °C/min (ligas Ti-3Nb, Ti-5Nb, Ti-7Nb, Ti-9Nb e Ti-11Nb, respectivamente em ambos os casos), que a fase α formou colônias de placas separadas por uma fina camada de fase β , resultando na formação de α acicular em uma disposição conhecida como “basketweave”, ou cesta trançada (Figura 4.14). Essa morfologia é semelhante à estrutura Widmanstätten.

Com relação à influência do teor de soluto, pode-se concluir que o aumento do teor de nióbio tende a formar estruturas cada vez mais finas de agulhas de fase α , o que pode ser observado nitidamente pelas micrografias das ligas Ti-5Nb (Figura 4.11) e Ti-9Nb (Figura 4.17), resfriadas com taxa igual a 40 °C/min.

Quando comparadas com as estruturas obtidas em taxas de resfriamento menores, observa-se que a fase α , resultante do resfriamento à 40 °C/min, apresenta-se mais curta e refinada,

indicando uma maior atividade de nucleação devido a maior taxa de resfriamento. Tal processo é acompanhado de uma redução do tempo de crescimento, por difusão, destas fases, como mostra as micrografias da liga Ti-11Nb apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20, com taxa de resfriamento igual a 30 e 40 °C/min, respectivamente.

Apesar de apresentarem evidências da presença de martensita α' , as taxas de resfriamento até 40 °C/min ainda foram lentas o suficiente para permitir a transformação, por difusão, da fase β em fase α acicular.

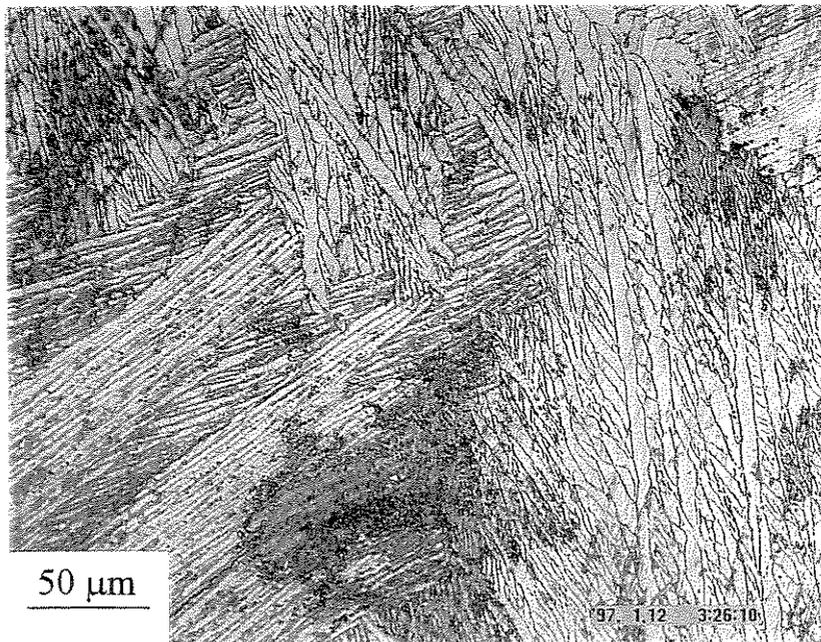


Figura 4.6 - Micrografia da liga Ti-3Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min.

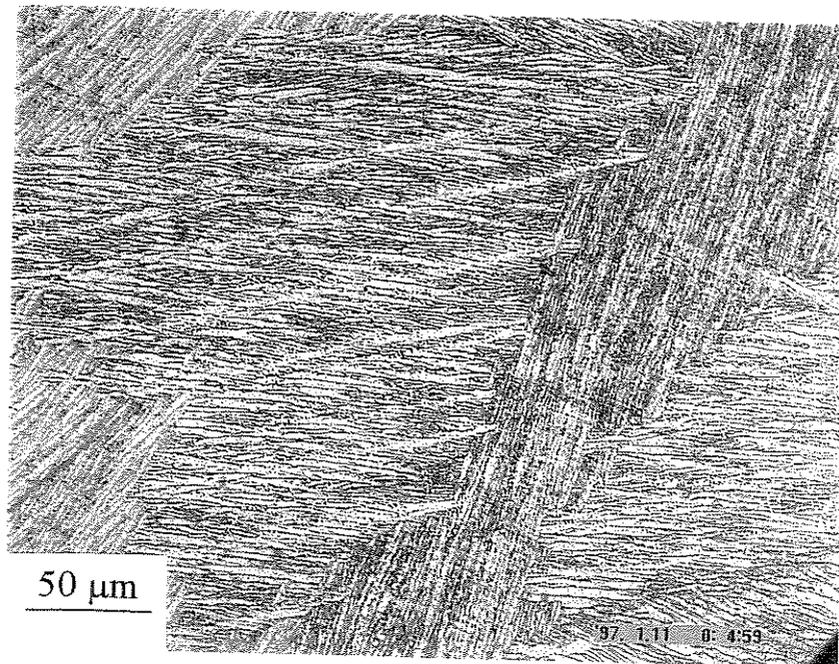


Figura 4.7 - Micrografia da liga Ti-3Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min.

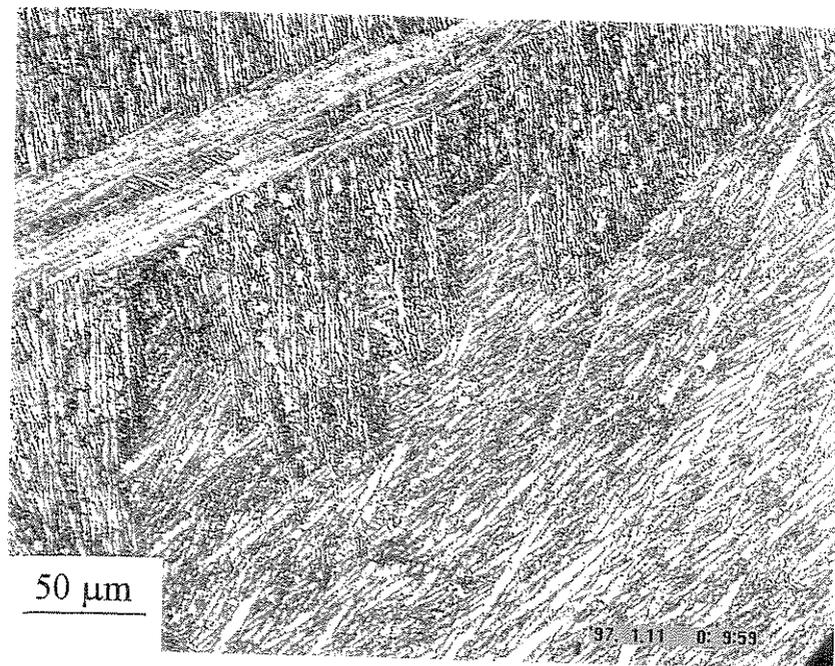


Figura 4.8 - Micrografia da liga Ti-3Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min.

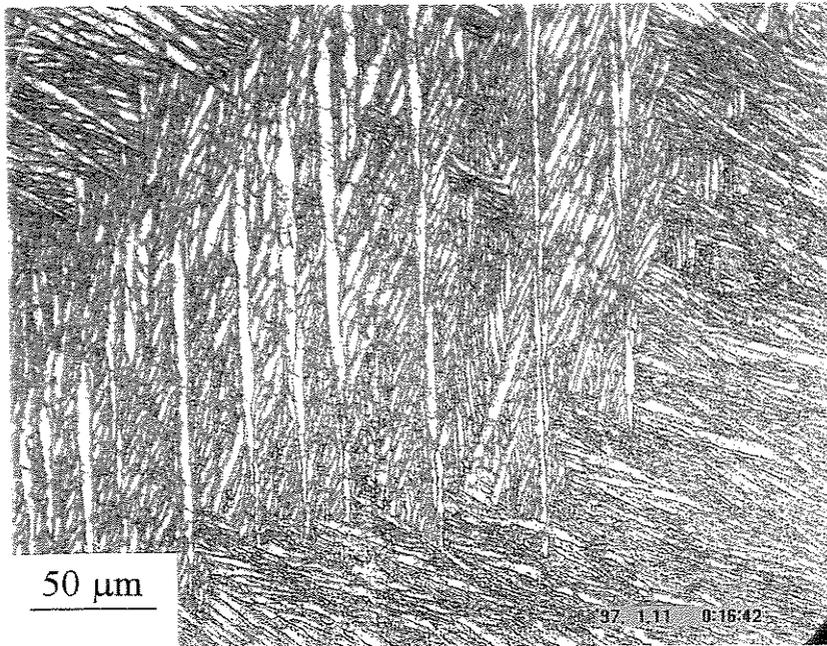


Figura 4.9 - Micrografia da liga Ti-5Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min.

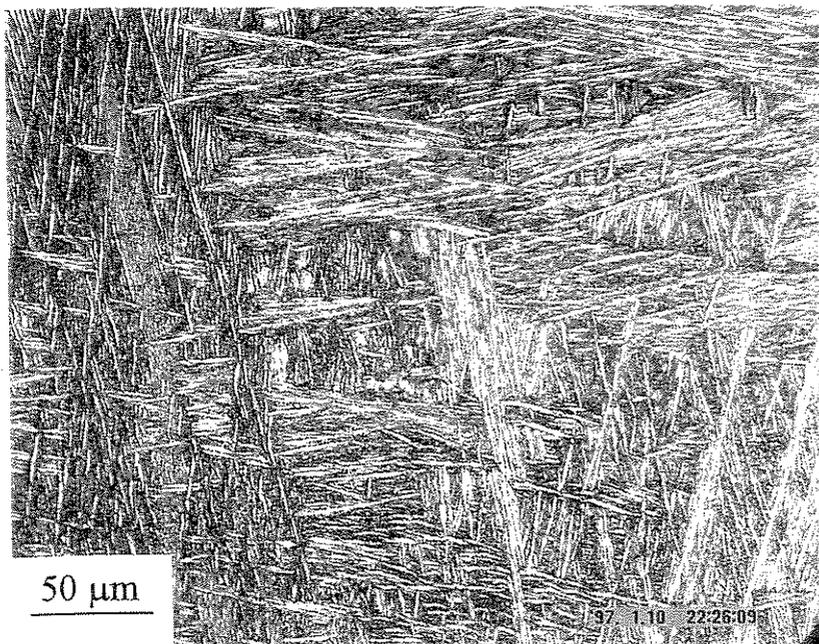


Figura 4.10 - Micrografia da liga Ti-5Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min.

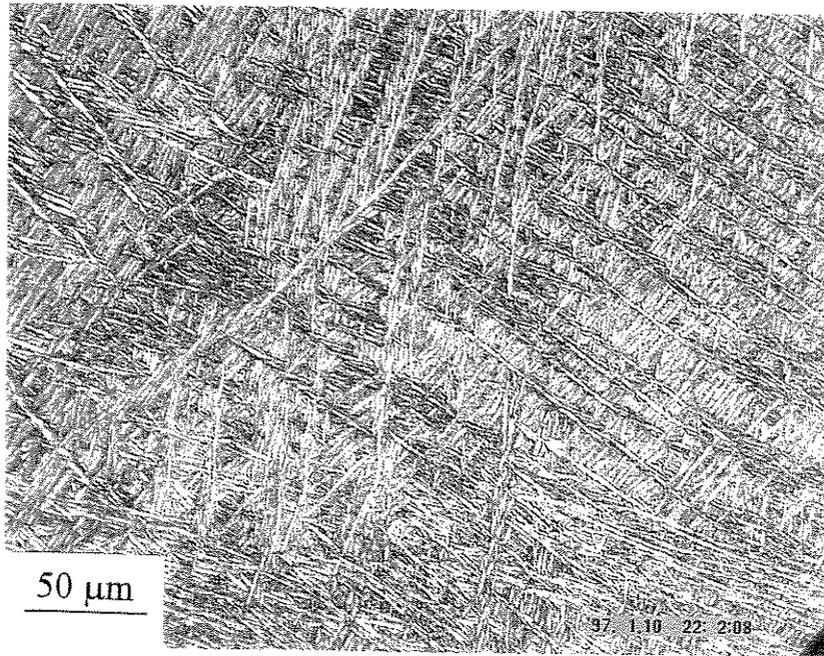


Figura 4.11 - Micrografia da liga Ti-5Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min.

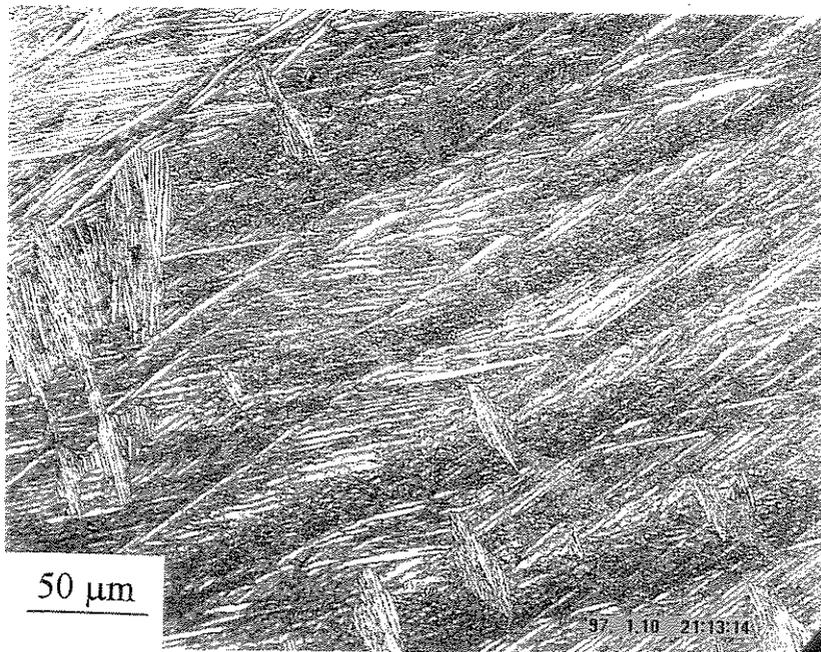


Figura 4.12 - Micrografia da liga Ti-7Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min.

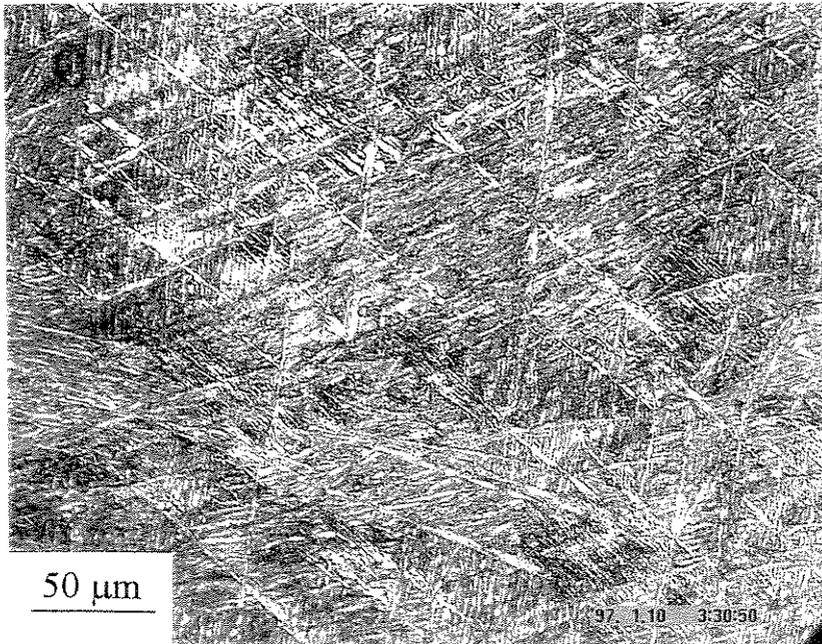


Figura 4.13 - Micrografia da liga Ti-7Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min.

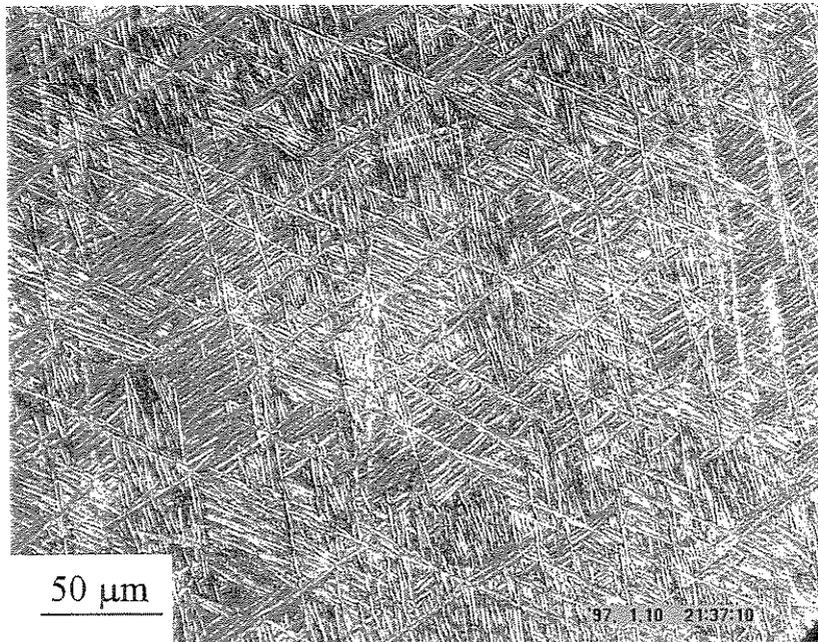


Figura 4.14 - Micrografia da liga Ti-7Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min.

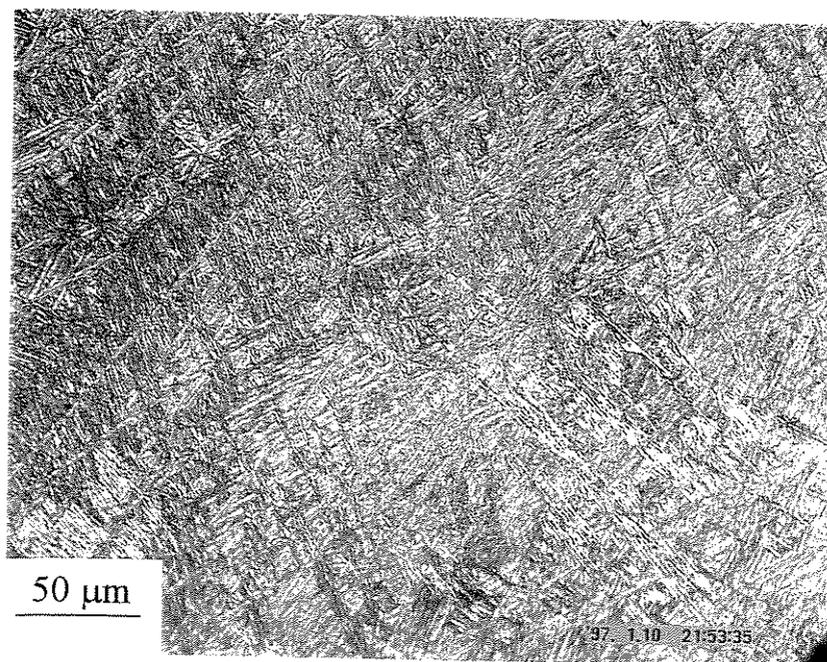


Figura 4.15 - Micrografia da liga Ti-9Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min.

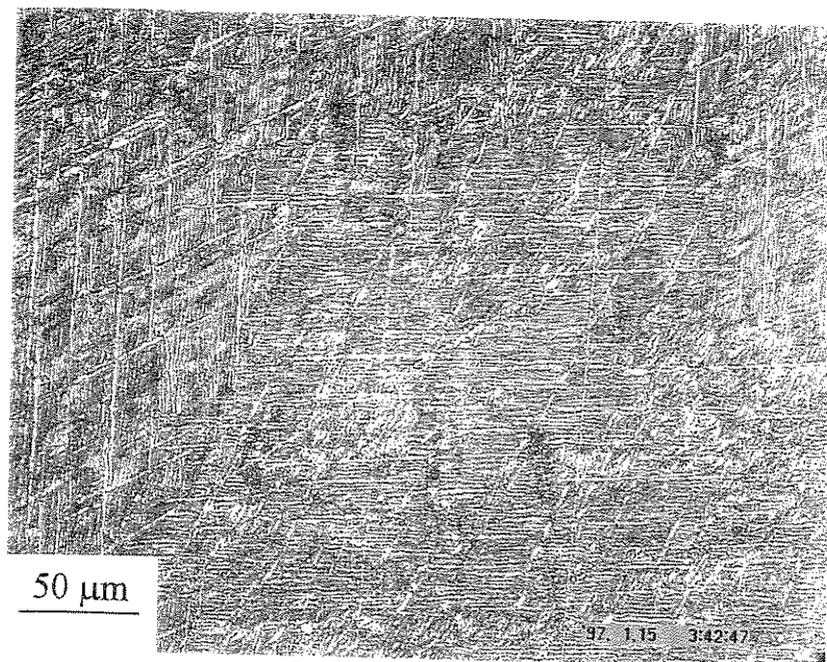


Figura 4.16 - Micrografia da liga Ti-9Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min.

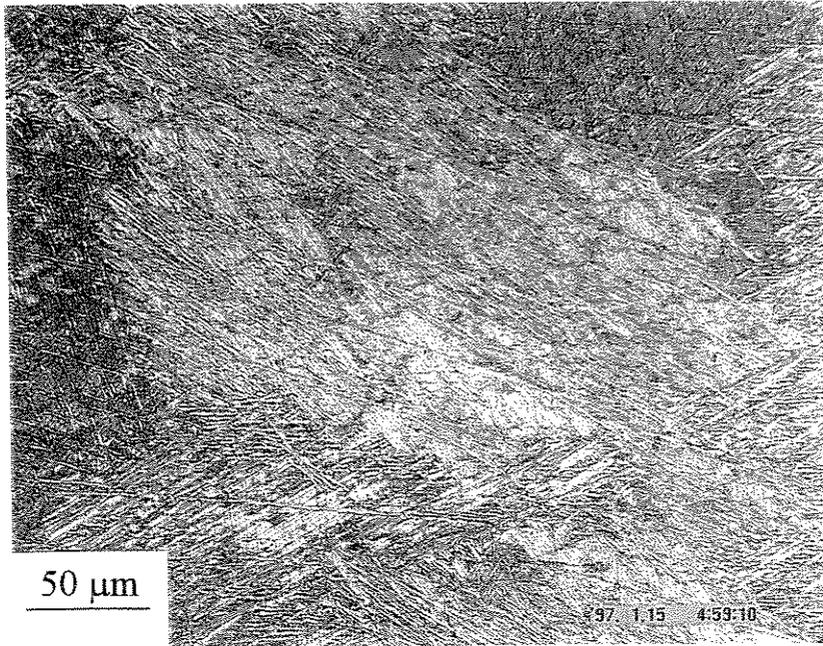


Figura 4.17 - Micrografia da liga Ti-9Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min.

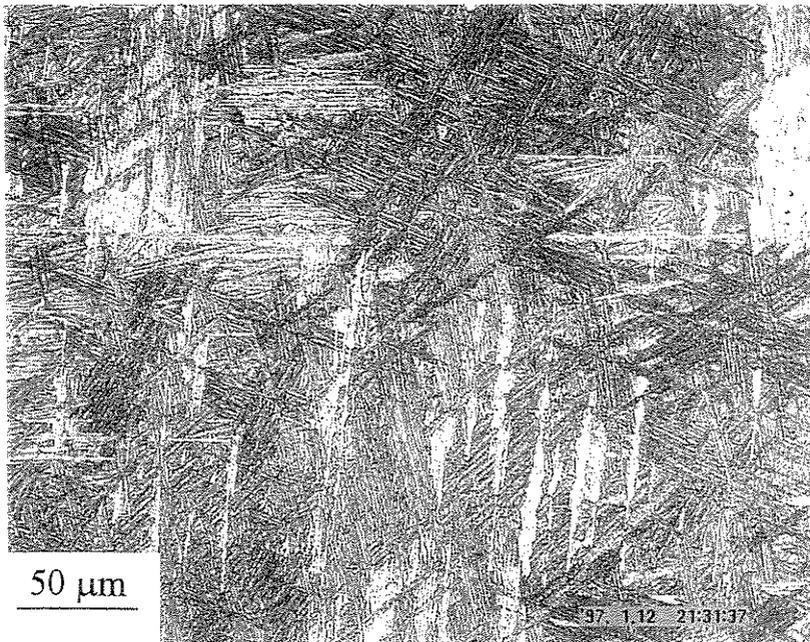


Figura 4.18 - Micrografia da liga Ti-11Nb, taxa de resfriamento 10 °C/min.

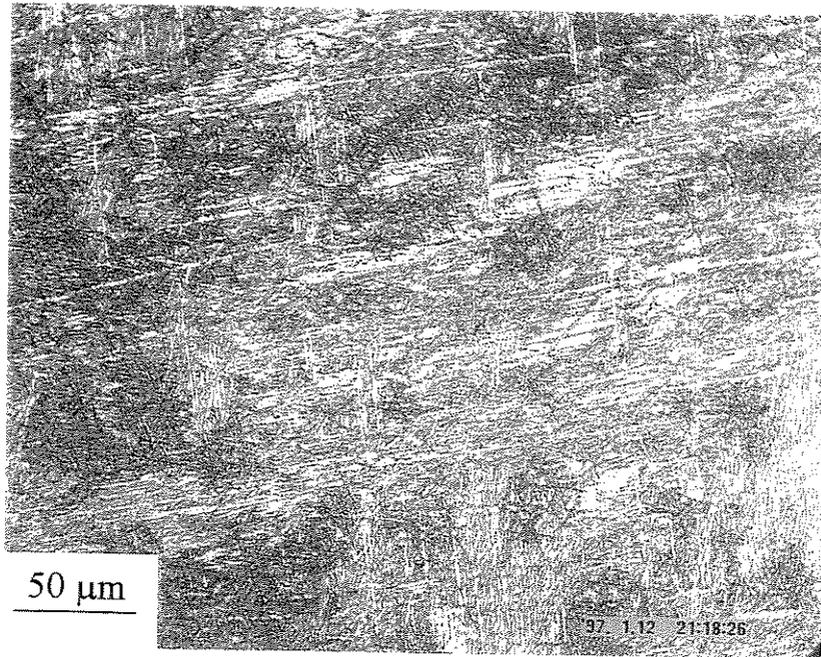


Figura 4.19 - Micrografia da liga Ti-11Nb, taxa de resfriamento 30 °C/min.

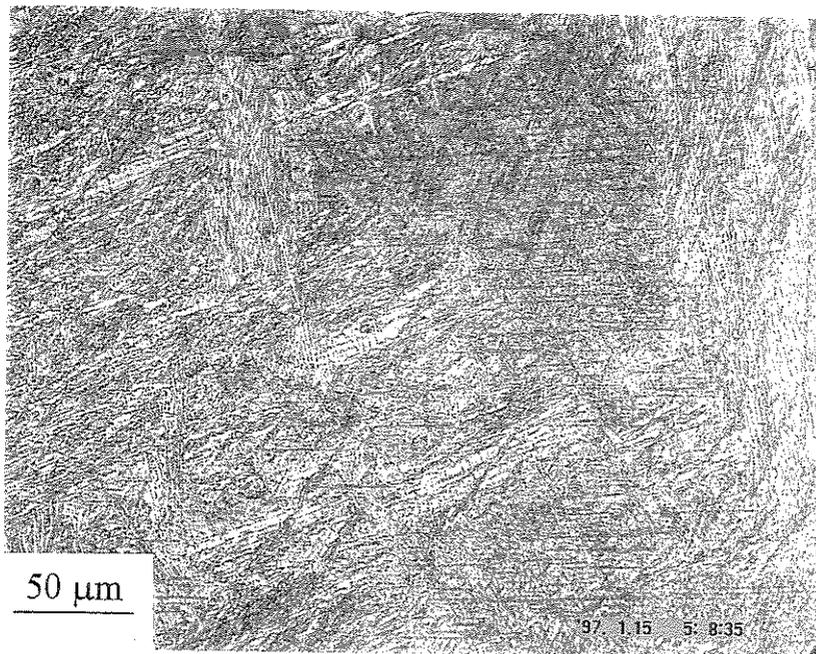


Figura 4.20 - Micrografia da liga Ti-11Nb, taxa de resfriamento 40 °C/min.

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.21 a 4.30 mostram as microestruturas das cinco ligas do sistema Ti-Nb temperadas em óleo e em água. Estas figuras mostram uma estrutura martensítica típica. Pode-se notar nestas micrografias que o processo de têmpera provocou uma mudança significativa das microestruturas, quando comparadas com as amostras resfriadas com taxas de até 40 °C/min. Observando-se as microestruturas das amostras da liga Ti-9Nb, temperadas em óleo e em água, apresentadas pelas Figuras 4.27 e 4.28, respectivamente, nota-se claramente a presença de martensita acicular α' , além da fase β retida nos contornos de grão. O maior refinamento das estruturas apresentado após a têmpera em água, provavelmente é devido a atividade de nucleação imposta pela maior taxa de resfriamento, que é acompanhada de uma redução do tempo de crescimento, por difusão, destas fases. Isto pode ser observado ao se comparar as microestruturas apresentadas nas Figuras 4.25 e 4.26 da liga Ti-7Nb temperadas em óleo e em água, respectivamente. Apesar de representar uma menor taxa de resfriamento, a têmpera em óleo apresentou uma maior quantidade de fase β metaestável (retida). Foi observado também que em ambas as têmperas, as amostras apresentaram uma camada superficial constituída de “ α -case”, ou seja, fase α estabilizada pela presença de oxigênio intersticial, devido à impossibilidade de controlar a atmosfera do forno utilizado no aquecimento destas amostras.

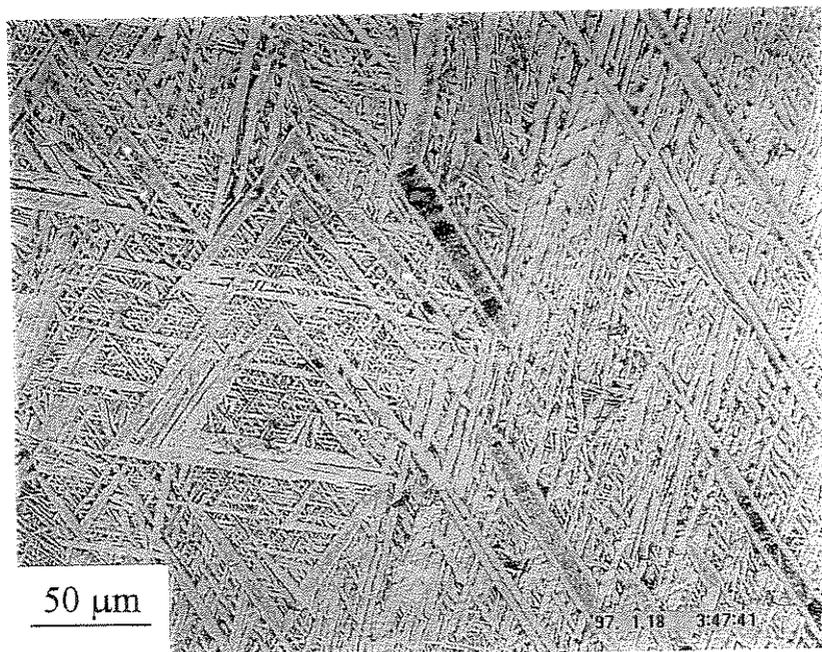


Figura 4.21 - Micrografia da liga Ti-3Nb, temperada em óleo.

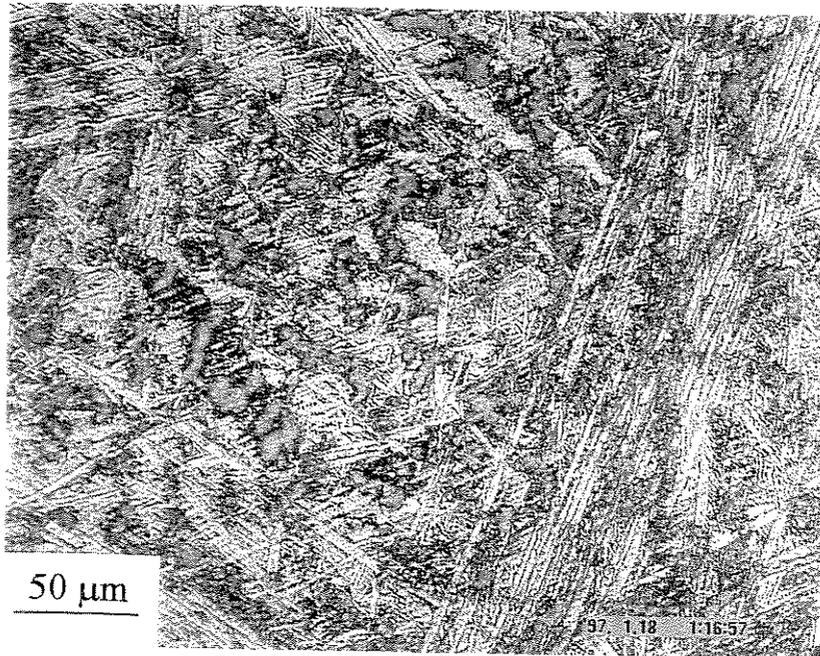


Figura 4.22 - Micrografia da liga Ti-3Nb, temperada em água.

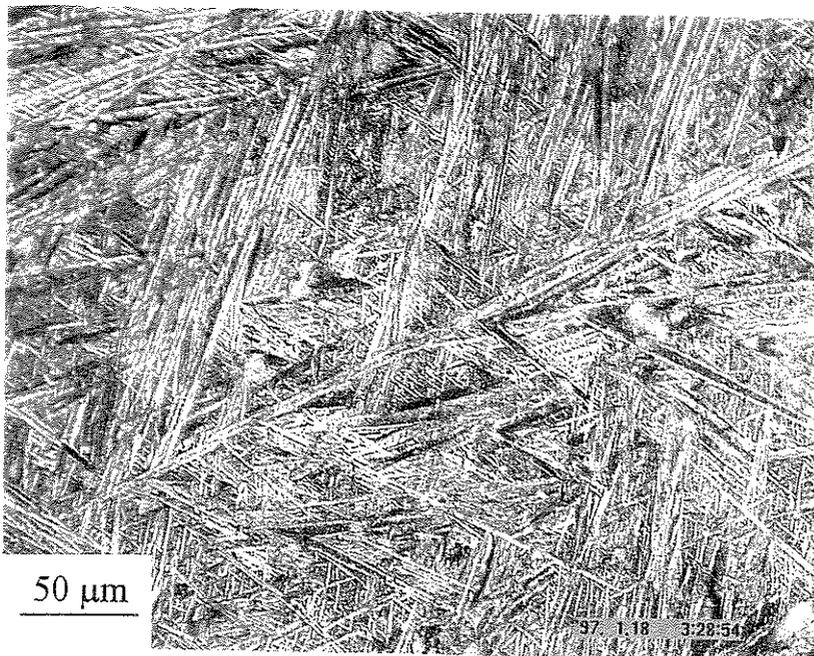


Figura 4.23 - Micrografia da liga Ti-5Nb, temperada em óleo.

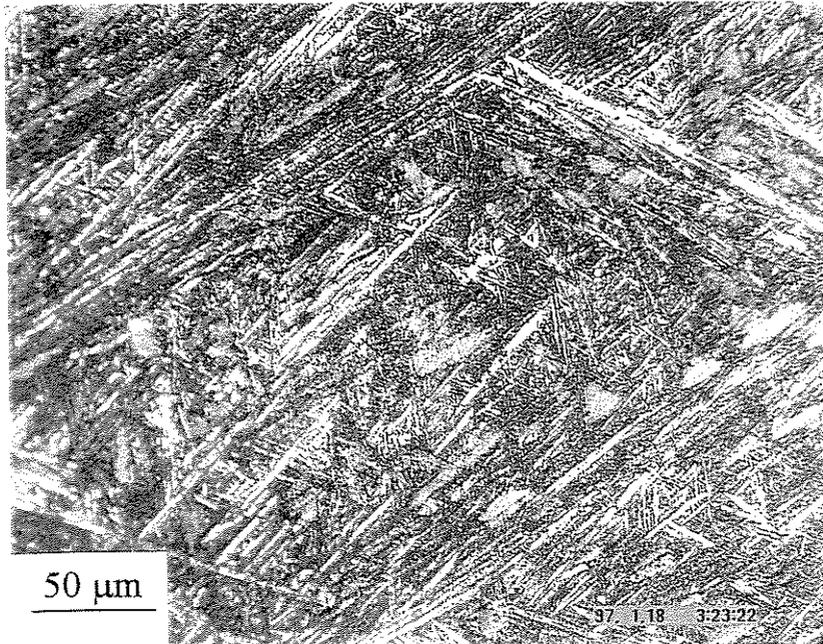


Figura 4.24 - Micrografia da liga Ti-5Nb, temperada em água.

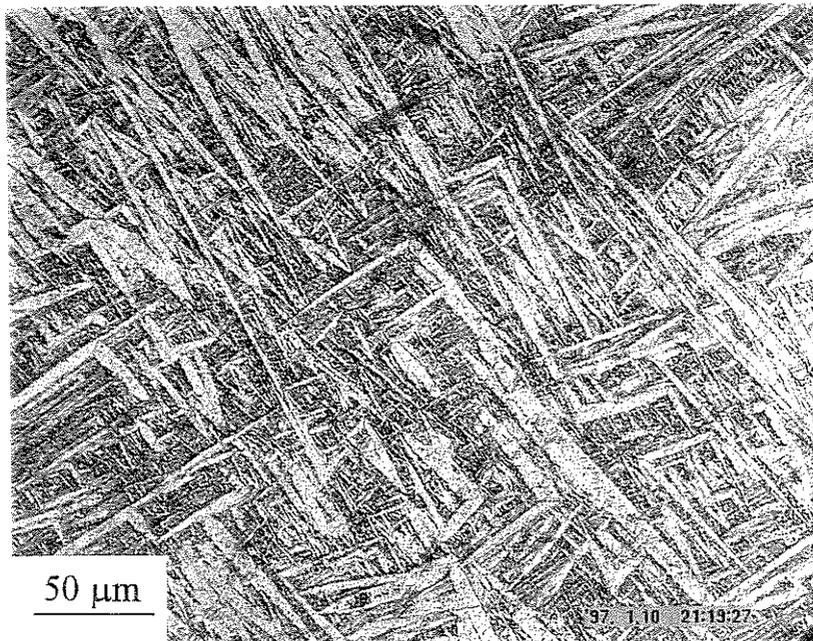


Figura 4.25 - Micrografia da liga Ti-7Nb, temperada em óleo.

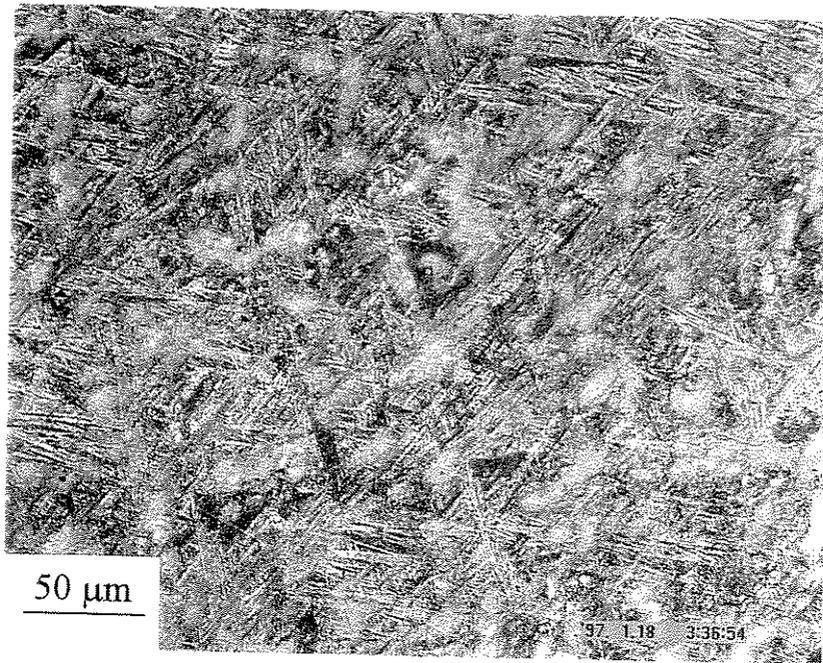


Figura 4.26 - Micrografia da liga Ti-7Nb, temperada em água.

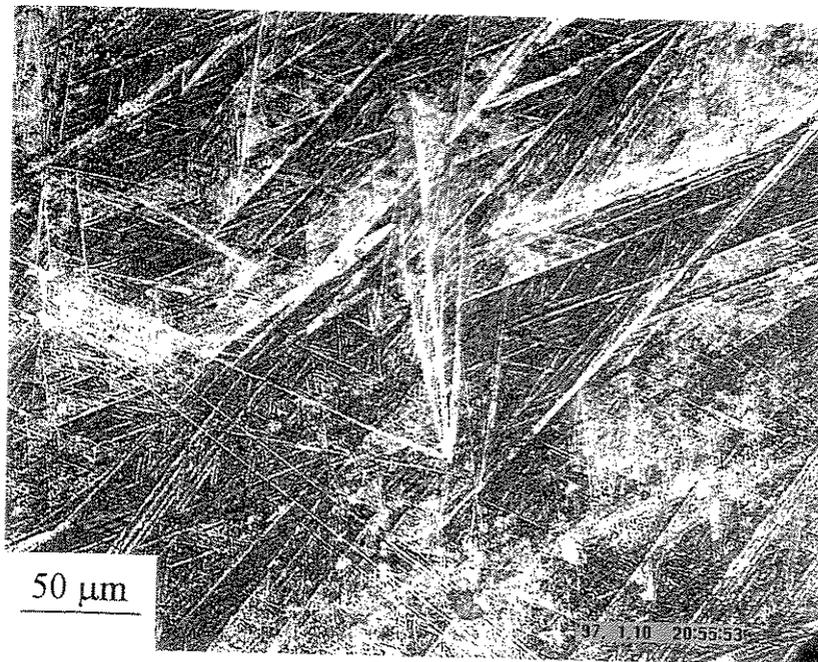


Figura 4.27 - Micrografia da liga Ti-9Nb, temperada em óleo.

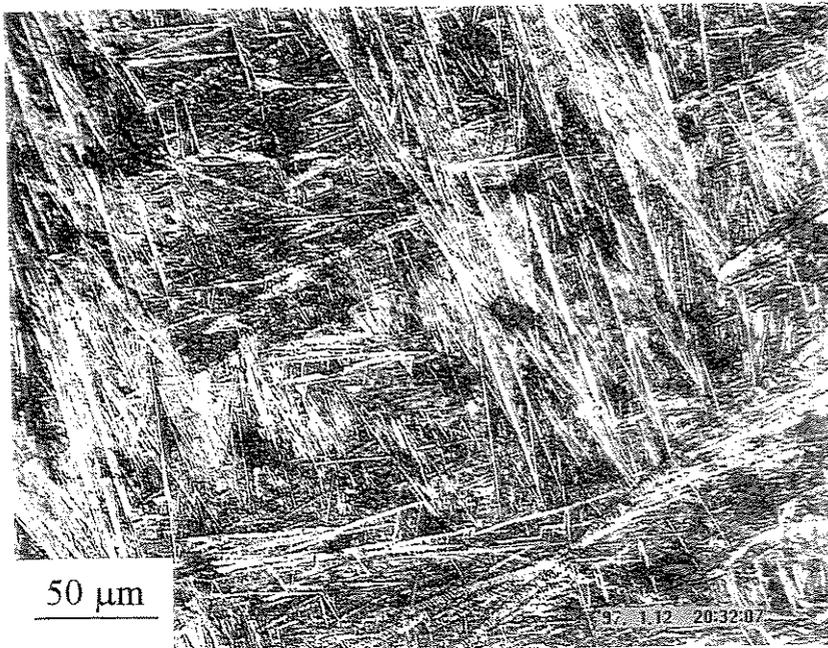


Figura 4.28 - Micrografia da liga Ti-9Nb, temperada em água.

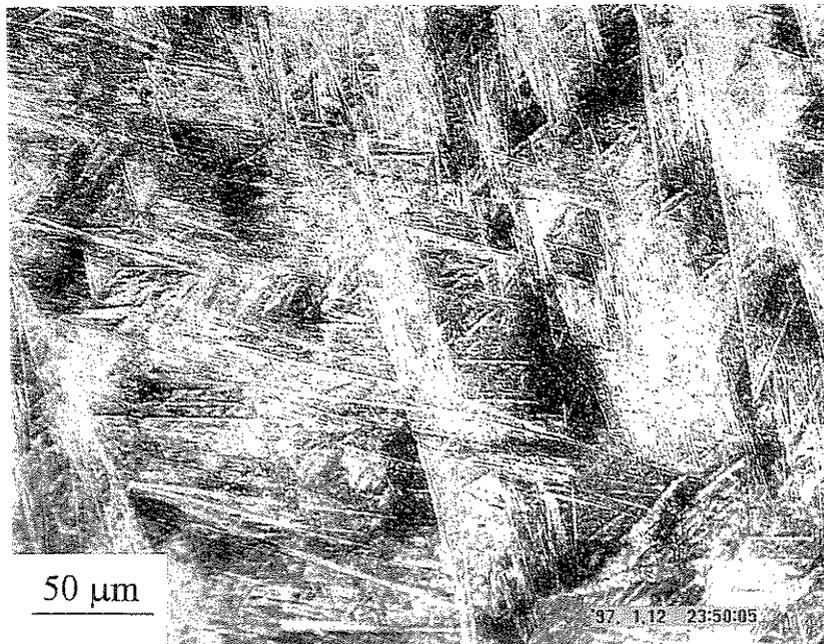


Figura 4.29 - Micrografia da liga Ti-11Nb, temperada em óleo.

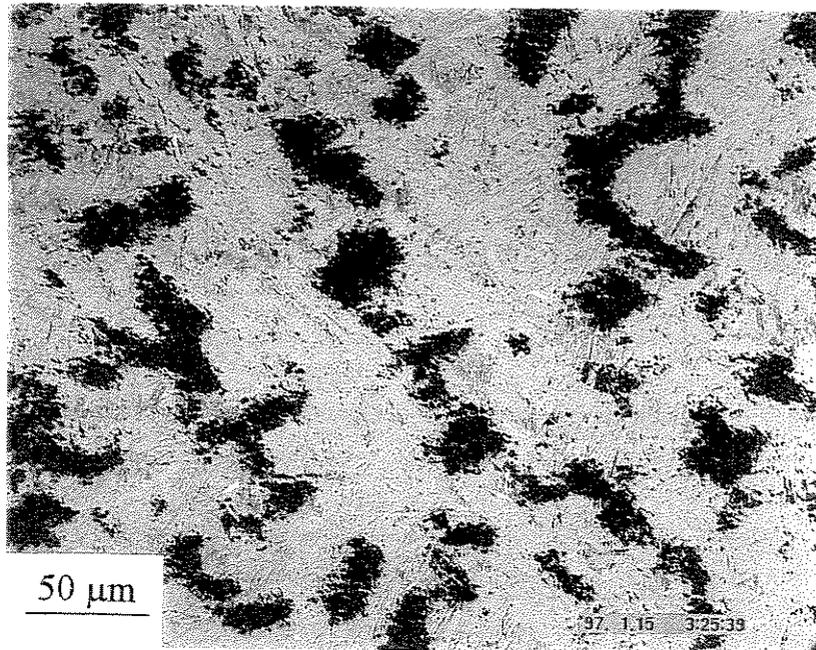


Figura 4.30 - Micrografia da liga Ti-11Nb, temperada em água.

As Figuras 4.31 a 4.39 mostram as micrografias das três ligas do sistema Ti-Al, para as três taxas de resfriamento adotadas, de onde pode-se observar que as microestruturas das mesmas consistem de grãos grosseiros da fase α e da fase β que forma-se no resfriamento a partir do campo β . É importante ressaltar que nas microestruturas aqui exibidas, a fase α corresponde à fase clara e a fase β , à fase escura.

Através da comparação das Figuras 4.31, 4.32, 4.33, para a liga Ti-4Al e taxas de resfriamento iguais a 10, 30 e 40 °C/min, respectivamente e das Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 para a liga Ti-6Al e taxas de resfriamento iguais a 10, 30 e 40 °C/min, respectivamente, pode-se afirmar que a influência das taxas de resfriamento utilizadas nestas ligas não foi muito significativa. Nota-se apenas um ligeiro aumento da quantidade da fase β retida nos contornos de grão da fase α . Por outro lado, pode-se observar nas micrografias da liga Ti-8Al (Figuras 4.37, 4.38 e 4.39, para as taxas de resfriamento iguais a 10, 30 e 40 °C/min, respectivamente) que esta liga

apresentou uma tendência de refinamento da fase α , tornando o formato das placas de α mais estreito. Isto provavelmente se deve à nucleação e a difusão, que são os mecanismos dominantes no crescimento de fases.

Quanto à influência do aumento da concentração de α -estabilizador, a comparação das micrografias das amostras Ti-4Al e Ti-8Al para uma mesma taxa de resfriamento (Figuras 4.31 e 4.37 ou 4.32 e 4.38 ou 4.39) permite verificar que estas apresentaram um ligeiro aumento da quantidade da fase β .

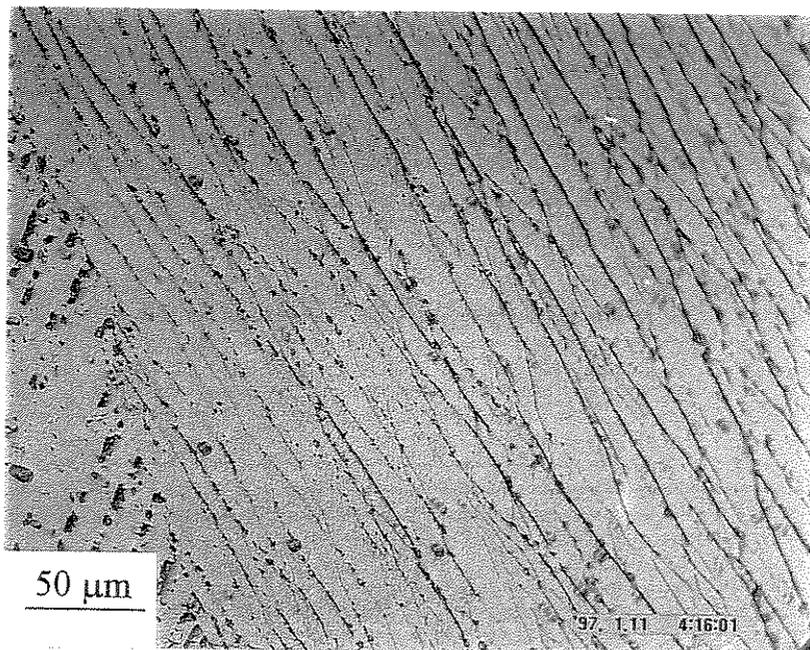


Figura 4.31 - Micrografia da liga Ti-4Al, com taxa de resfriamento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

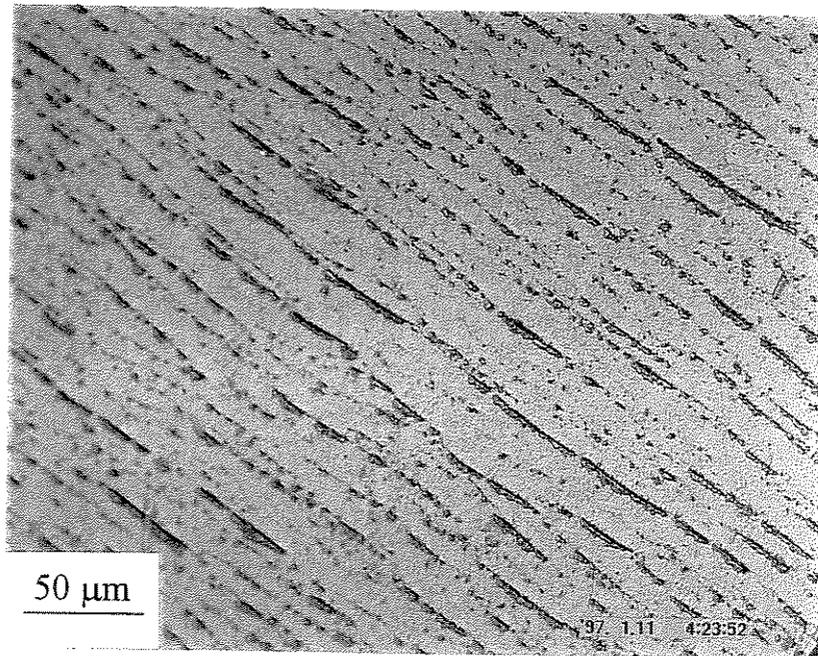


Figura 4.32 - Micrografia da liga Ti-4Al, com taxa de resfriamento de 30 °C/min.

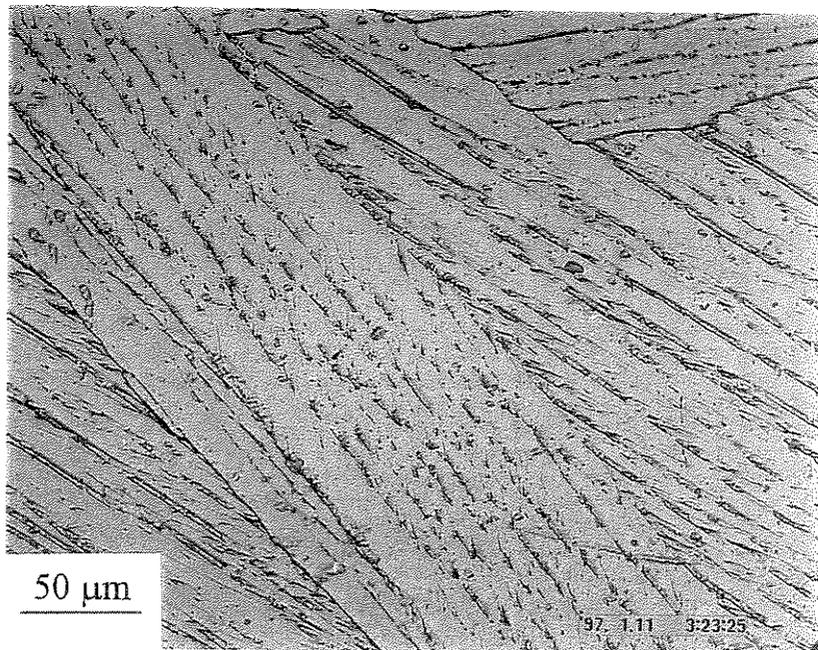


Figura 4.33 - Micrografia da liga Ti-4Al, com taxa de resfriamento de 40 °C/min.

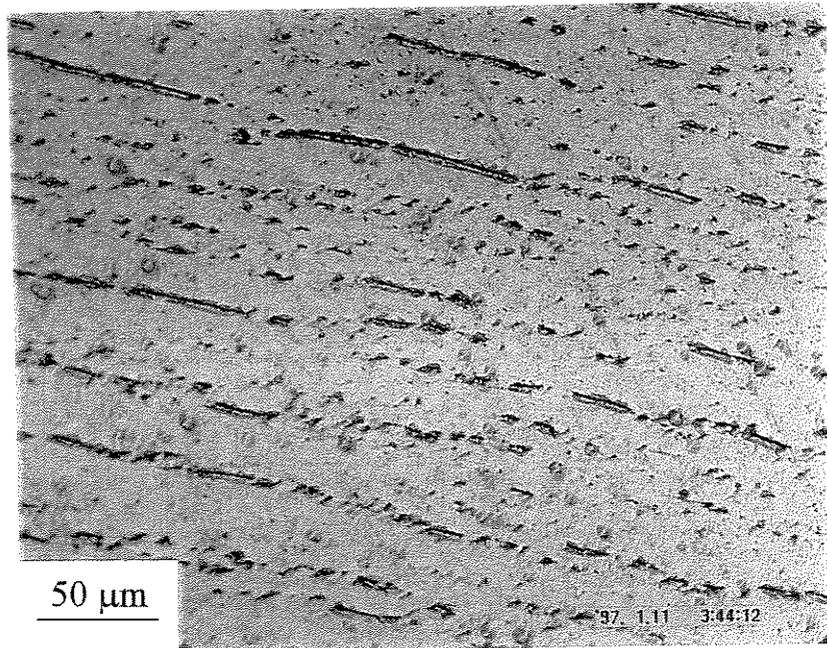


Figura 4.34 - Micrografia da liga Ti-6Al, com taxa de resfriamento de 10 °C/min.

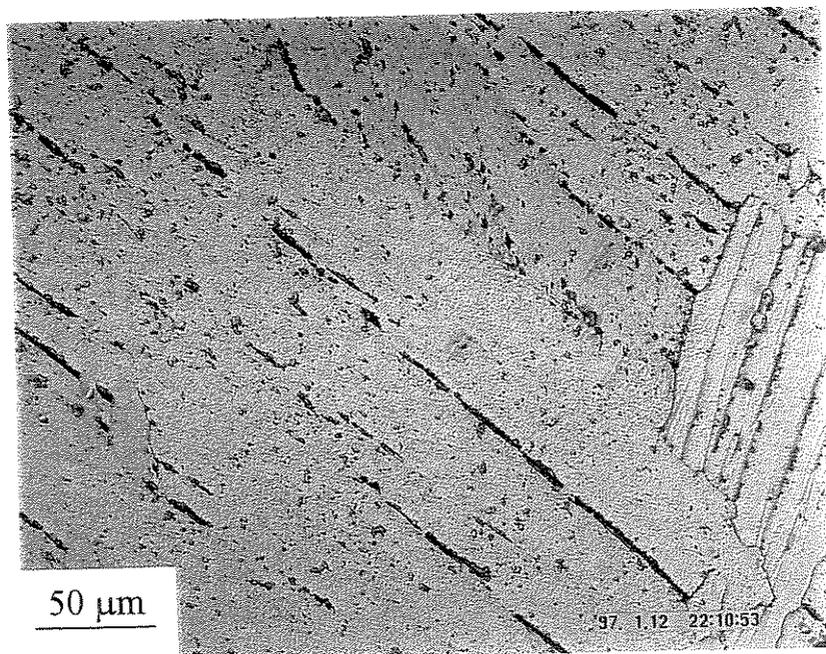


Figura 4.35 - Micrografia da liga Ti-6Al, com taxa de resfriamento de 30 °C/min.

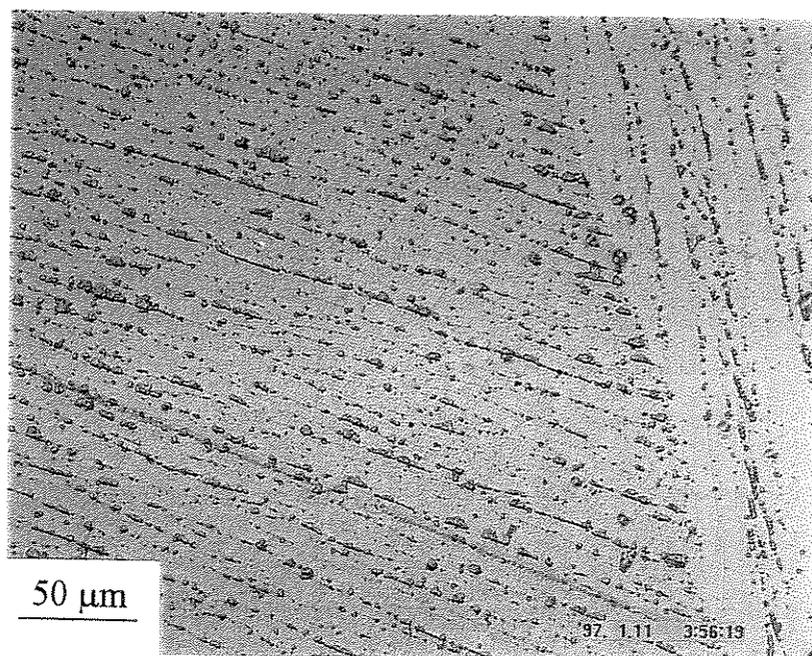


Figura 4.36 - Micrografia da liga Ti-6Al, com taxa de resfriamento de 40 °C/min.

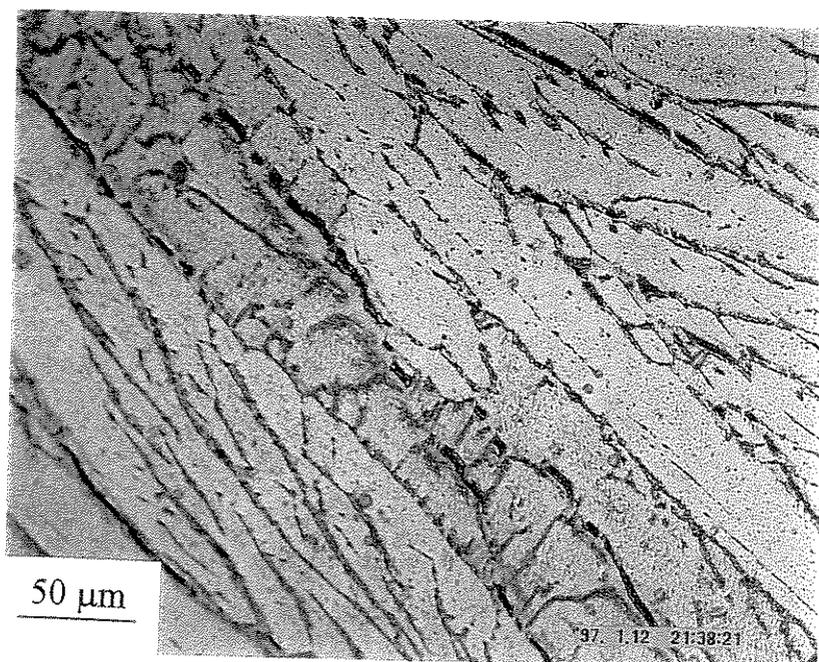


Figura 4.37 - Micrografia da liga Ti-8Al, com taxa de resfriamento de 10 °C/min.

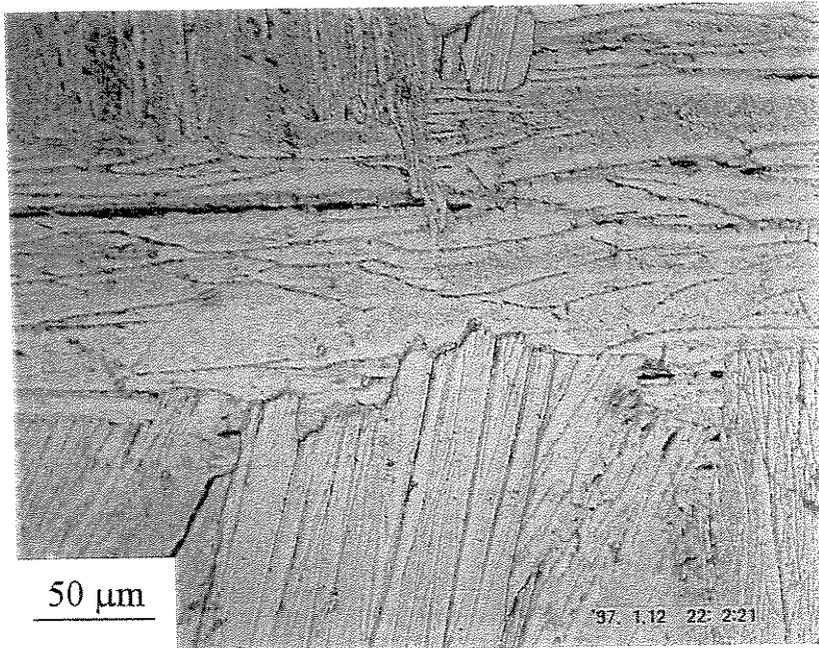


Figura 4.38 - Micrografia da liga Ti-8Al, com taxa de resfriamento de 30 °C/min.

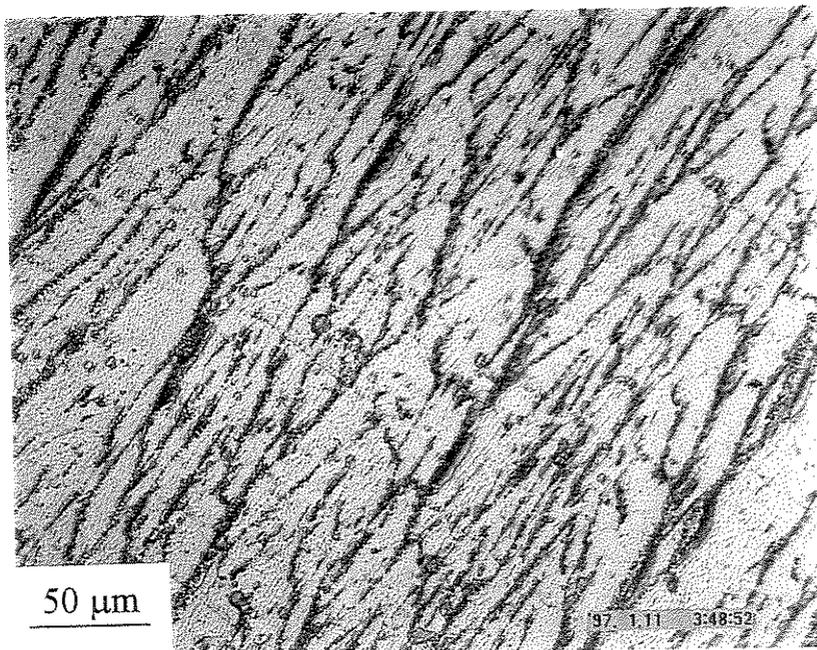


Figura 4.39 - Micrografia da liga Ti-8Al, com taxa de resfriamento de 40 °C/min.

Nas Figuras 4.40 a 4.45, são apresentadas as micrografias das três ligas do sistema Ti-Al temperadas em óleo e em água. Essas amostras apresentaram mudanças significativas em suas microestruturas, quando comparadas às amostras resfriadas com taxas de até 40 °C/min. Observando-se estas microestruturas, apresentadas nas Figuras 4.40 e 4.41 para a liga Ti-4Al e Figuras 4.42 e 4.43 para a liga Ti-6Al, nota-se claramente a presença de martensita acicular ou estrutura de Widmanstätten, além da fase β retida, que formou-se do resfriamento a partir do campo β . Isto provavelmente deve-se à mudança do processo de nucleação e crescimento para transformação por cisalhamento. A microestrutura apresentada pela liga Ti-8Al, temperada em óleo e em água, (Figuras 4.44 e 4.45, respectivamente) é caracterizada por grãos alongados de fase α primária.

Novamente, devido à impossibilidade de controlar a atmosfera do forno utilizado no aquecimento das amostras, as amostras das ligas do sistema Ti-Al também apresentaram uma camada superficial constituída de α -case.

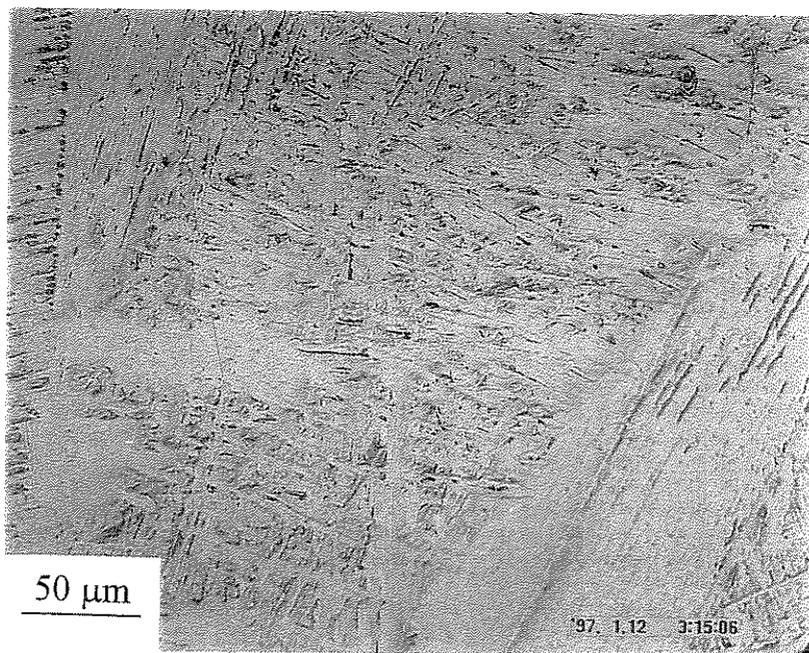


Figura 4.40 - Micrografia da liga Ti-4Al, temperada em óleo.

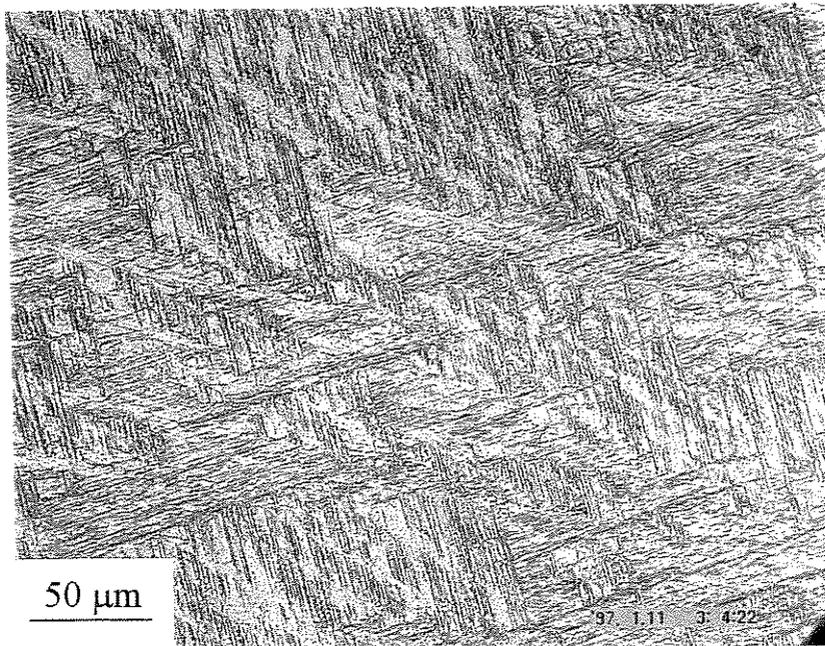


Figura 4.41 - Micrografia da liga Ti-4Al, temperada em água.

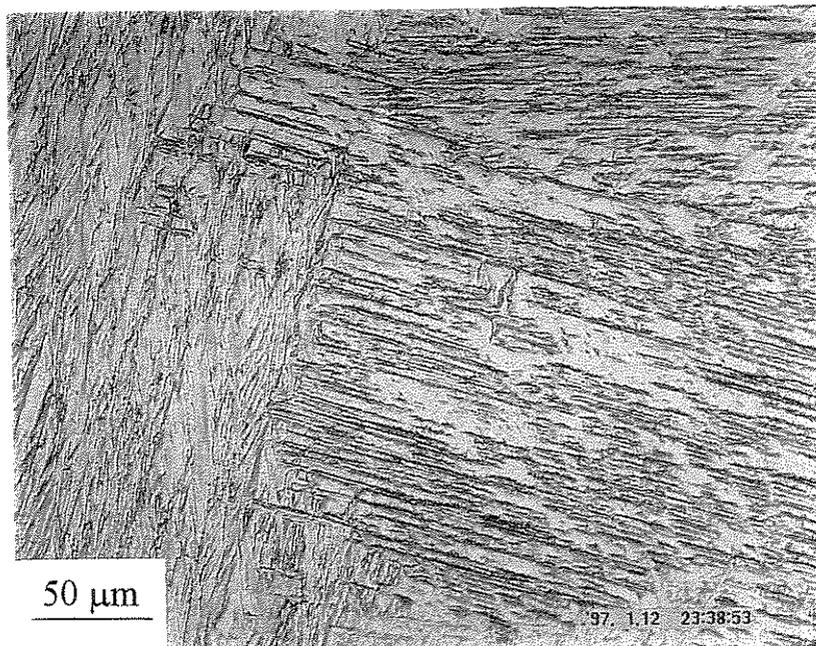


Figura 4.42 - Micrografia da liga Ti-6Al, temperada em óleo.

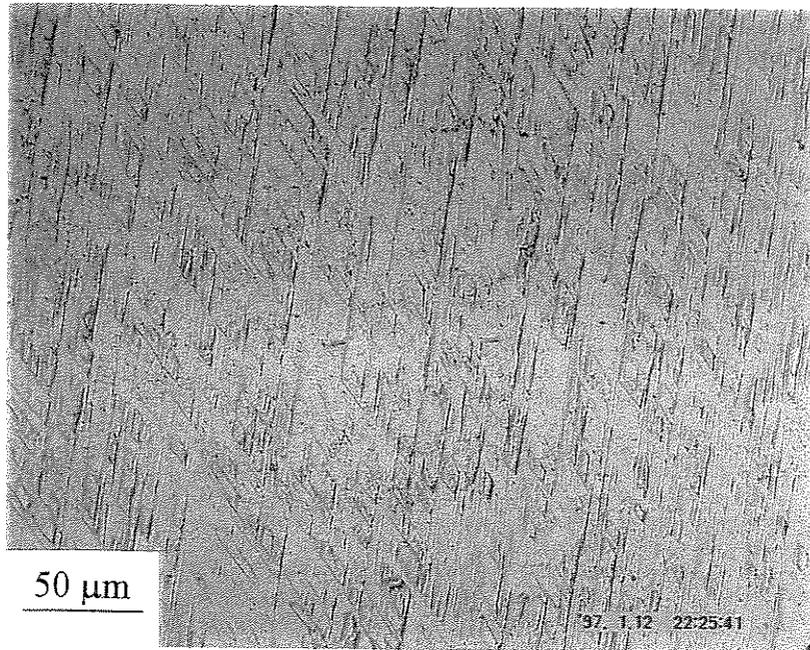


Figura 4.43 - Micrografia da liga Ti-6Al, temperada em água.

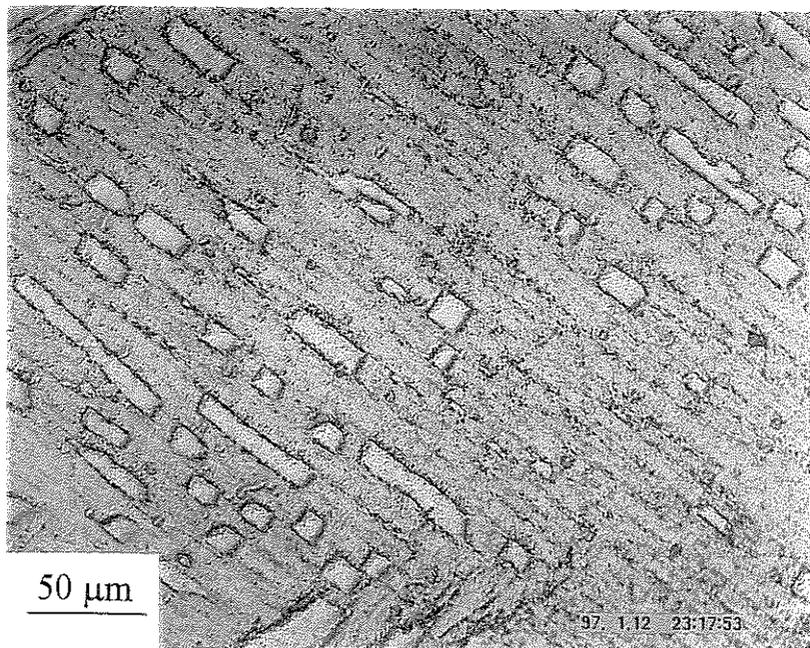


Figura 4.44 - Micrografia da liga Ti-8Al, temperada em óleo.

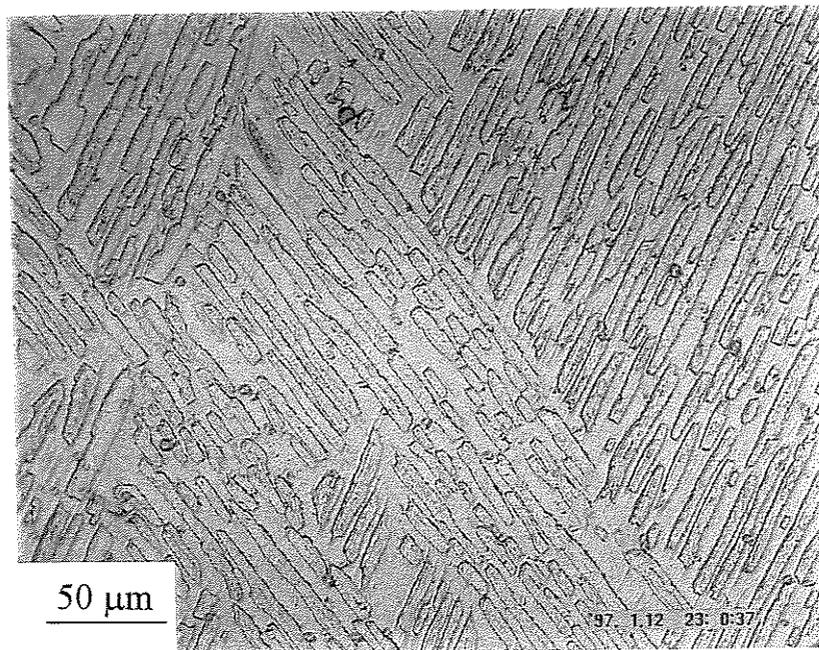


Figura 4.45 - Micrografia da liga Ti-8Al, temperada em água.

4.3.2 Difração de Raios-X

Por meio da análise de difração de raios-X, foi detectada a presença de fase α e de fase β em todas as amostras das ligas do sistema Ti-Nb, submetidas às diferentes taxas de resfriamento. A Figura 4.46 mostra o difratograma da liga Ti-9Nb resfriada a 10 °C/min. Foi observado que este representa um difratograma típico para as ligas do sistema Ti-Nb aqui investigadas, nas diversas taxas de resfriamento; uma vez que estes permaneceram os mesmos, apenas com a intensidade relativa variando de amostra para amostra.

A fase α , de estrutura hexagonal, conforme carta 44-1294 (Anexo I) da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) foi identificada através dos ângulos 2θ iguais a 35,1°, 38,4°, 40,1°, 53°, 70,6°, 74,1° e 77,3°, que correspondem aos planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (2 0 1), respectivamente. A ordem de intensidade desses picos não foi

a mesma daquela que encontra-se na carta 44-1294. Isto provavelmente deve-se ao fato das análises não terem sido feitas com amostras na forma em pó. Assim, de acordo com os difratogramas obtidos, as distâncias interplanares para estes picos são: $d = 2,557 \text{ \AA}$, $d = 2,342 \text{ \AA}$, $d = 2,244 \text{ \AA}$, $d = 1,726 \text{ \AA}$, $d = 1,332 \text{ \AA}$, $d = 1,276 \text{ \AA}$, $d = 1,247 \text{ \AA}$ e $d = 1,233 \text{ \AA}$, respectivamente.

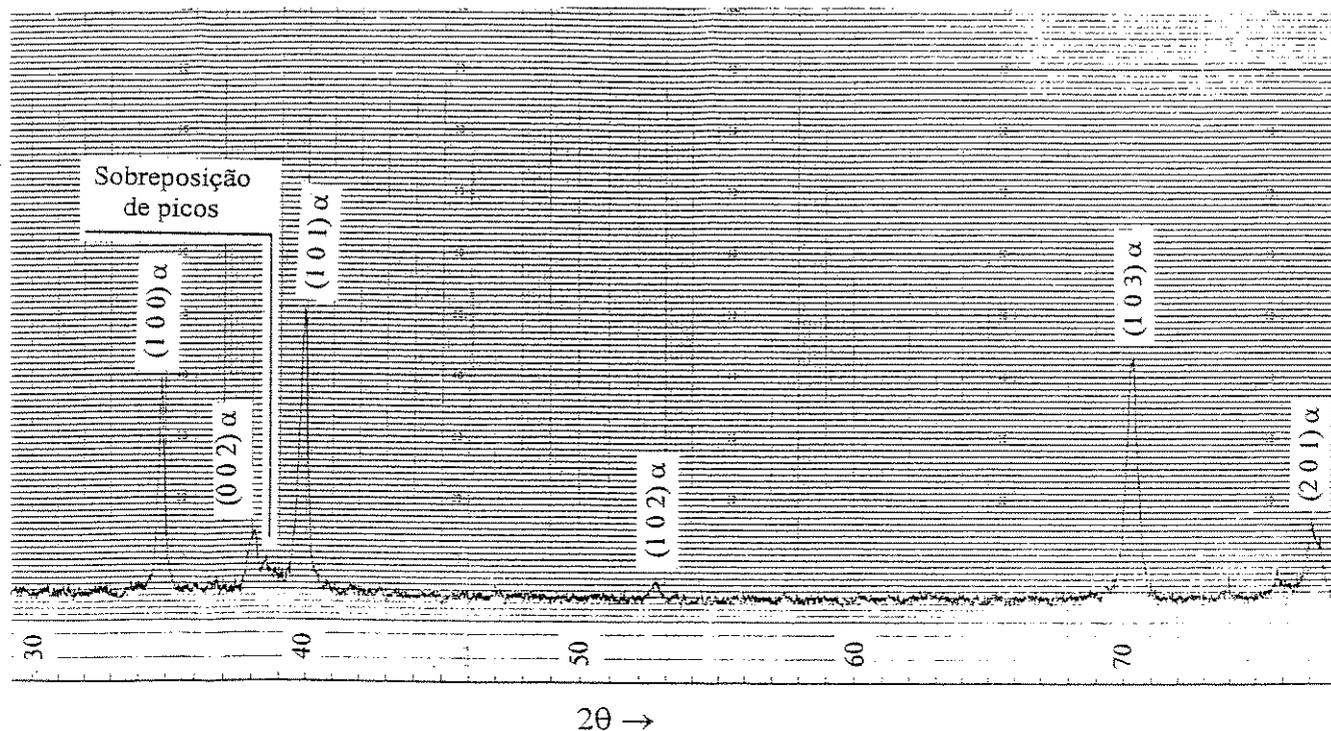


Figura 4.46 – Difratograma da liga Ti-9Nb, com taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A identificação da fase β foi mais complexa que a identificação da fase α . De acordo com os dados da carta 44-1288 (Anexo I) da JCPDS, na fase β , cuja estrutura é cúbica, a distância interplanar do plano (1 1 0) desta fase é de $2,3375 \text{ \AA}$, que corresponde à ocorrência de um plano em 2θ igual a $38,48^\circ$. Desse modo, entre 38° e 41° , deveriam ocorrer picos relativos aos planos (0 0 2) e (1 0 1) da fase α e ao plano (1 1 0) da fase β . A proximidade destes picos e as características de formação da fase α podem levar a uma sobreposição de picos, típica da fase β . [Oliveira, 1995]. Segundo Hiltz (1957), como a precipitação da fase α ocorre a partir da fase β , a existência de precipitados no interior do grão da fase β poderia resultar no aparecimento de dois picos associados a um mesmo plano; sendo o primeiro, relativo ao plano da fase β que não tem sua distância interplanar afetada pelo precipitado e o segundo pico, também relativo a este

mesmo plano, mas que tem sua distância interplanar alterada pela presença do precipitado. Observando-se o difratograma apresentado na Figura 4.48, é possível constatar a presença do citado pico com valor próximo a $38,5^\circ$, porém não foram identificados outros picos da fase β . Em todos os casos analisados, a identificação da fase β só foi possível através da presença da sobreposição de planos.

Através da análise por difração de raios-X foi possível detectar a presença de fase α em todas as amostras das ligas do sistema Ti-Al, submetidas às diferentes taxas de resfriamento. A Figura 4.47 mostra o difratograma da liga Ti-6Al temperada em água; tal difratograma representa um resultado típico para as ligas do sistema Ti-Al aqui investigadas.

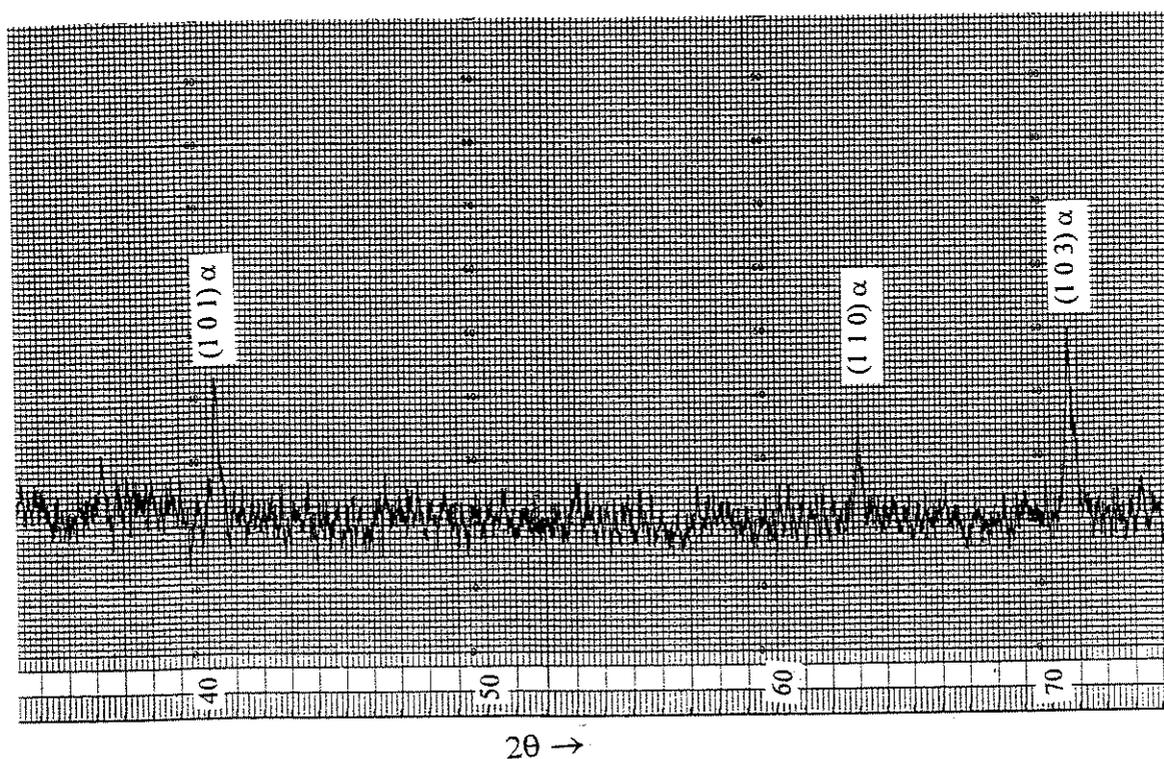


Figura 4.47 – Difratograma da liga Ti-6Al temperada em água.

A fase α , de estrutura hexagonal, foi detectada em todas as ligas do sistema Ti-Al aqui estudadas, com diferentes taxas de resfriamento. Esta fase foi identificada através dos picos com ângulo 2θ igual a $40,1^\circ$, $62,9^\circ$ e $70,6^\circ$, que correspondem aos planos $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ 0\ 3)$,

respectivamente. Entretanto, a ordem de intensidade desses picos não foi a mesma daquela que se encontra na carta 44-1294 (Anexo I) da JCPDS. Isso, novamente, deve-se ao fato das análises não terem sido realizadas na forma em pó.

O pico presente no ângulo 2θ igual a $36,2^\circ$ pode corresponder tanto ao composto Ti_3Al (carta 14-451 da JCPDS – Anexo I), quanto ao composto $Ti_{3,3}Al$ (carta 16-867 da JCPDS – Anexo I), pois ambos, de estrutura hexagonal, apresentam este ângulo em suas cartas e, em nenhum outro difratograma das amostras estudadas, nas diversas taxas de resfriamento, notou-se a presença de outro pico que pudesse fazer a distinção entre os compostos.

4.4 - Ensaio de Microdureza

Buscando dar melhor apresentação aos resultados, de tal modo que favorecesse comparações entre as diversas taxas de resfriamento utilizadas e o aumento do teor de soluto, a análise dos resultados dos ensaios de dureza foi apresentada na forma de gráficos, baseados nas tabelas 4.4 e 4.5, para o sistema Ti-Nb e Ti-Al, respectivamente. As medidas de microdureza foram realizadas nas mesmas amostras que foram analisadas por microscopia ótica. É importante ressaltar que devido às dimensões das fases α e β , as medidas de dureza apresentaram alguns valores incoerentes, pois provavelmente a dureza de uma fase interferiu na dureza da outra fase.

Os resultados dos ensaios de microdureza com amostras das ligas contendo nióbio como soluto mostraram que, para as composições aqui investigadas, a microdureza destas ligas aumentou com o aumento do teor de soluto em todas as taxas de resfriamento estudadas (Figura 4.48). Este fato está relacionado com o aumento na quantidade de fase β , que apresenta dureza superior à fase α , que foi provocado pelo aumento do teor de nióbio.

Com relação à influência da taxa de resfriamento, observa-se na Figura 4.48, que a microdureza aumentou à medida que se aumentou a taxa de resfriamento, apesar de tais diferenças não serem significativas. Tal aumento de dureza é devido ao refinamento das microestruturas destas ligas, o que mostra que o tratamento térmico permite obter estruturas totalmente diferentes e, conseqüentemente, com propriedades mecânicas diferenciadas.

Tabela 4.4 - Medidas de Microdureza para o sistema Ti-Nb, com diferentes taxas de resfriamento.

Liga	Microdureza Vickers (HV)				
	10 °C/min	30 °C/min	40 °C/min	Têmpera em óleo	Têmpera em água
Ti-3Nb	325,75	317,28	369,42	386,13	398,50
Ti-5Nb	323,18	322,32	382,81	360,72	360,07
Ti-7Nb	383,36	374,69	405,80	421,02	413,10
Ti-9Nb	385,58	419,33	413,72	417,87	419,75
Ti-11Nb	407,61	418,70	429,76	424,21	467,22

Tabela 4.5 - Medidas de microdureza para o sistema Ti-Al, com diferentes taxas de resfriamento.

Liga	Microdureza Vickers (HV)				
	10 °C/min	30 °C/min	40 °C/min	Têmpera em óleo	Têmpera em água
Ti-4Al	494,30	421,87	418,20	596,64	551,25
Ti-6Al	443,68	459,21	442,99	572,77	523,27
Ti-8Al	474,73	410,64	487,91	506,63	515,98

No tocante à influência da taxa de resfriamento para as ligas do sistema Ti-Al (Figura 4.49), nota-se que as mesmas apresentaram um aumento significativo na medida de dureza quando temperadas em óleo e em água, porém este comportamento não é observado com taxas de resfriamento mais baixas. Sob tais condições, os valores de microdureza são bastante próximos. Este aumento de dureza provavelmente é devido a presença da martensita nas microestruturas das amostras temperadas, o que comprova que o tratamento térmico é etapa fundamental na otimização das propriedades mecânicas das mesmas.

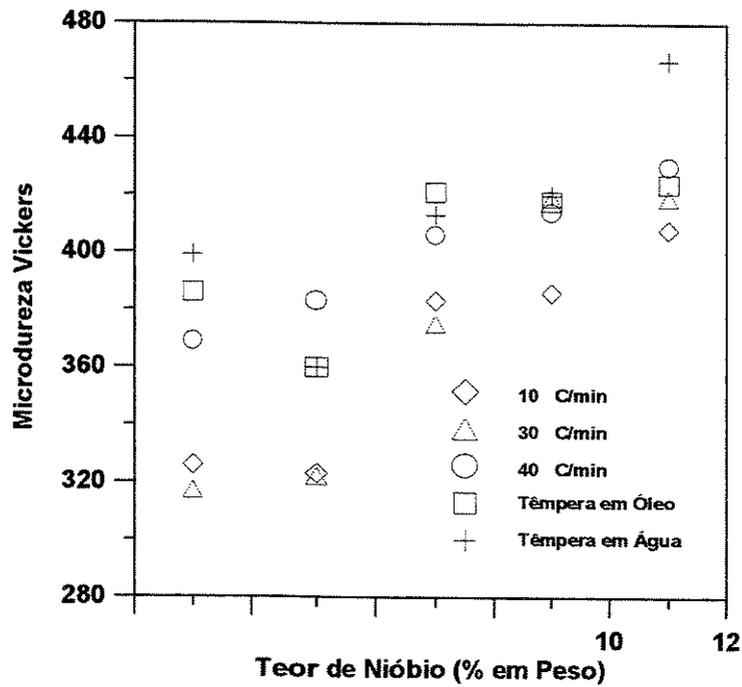


Figura 4.48 - Influência do teor de nóbio na microdureza das ligas do sistema Ti-Nb, obtidas sob diversas taxas de resfriamento.

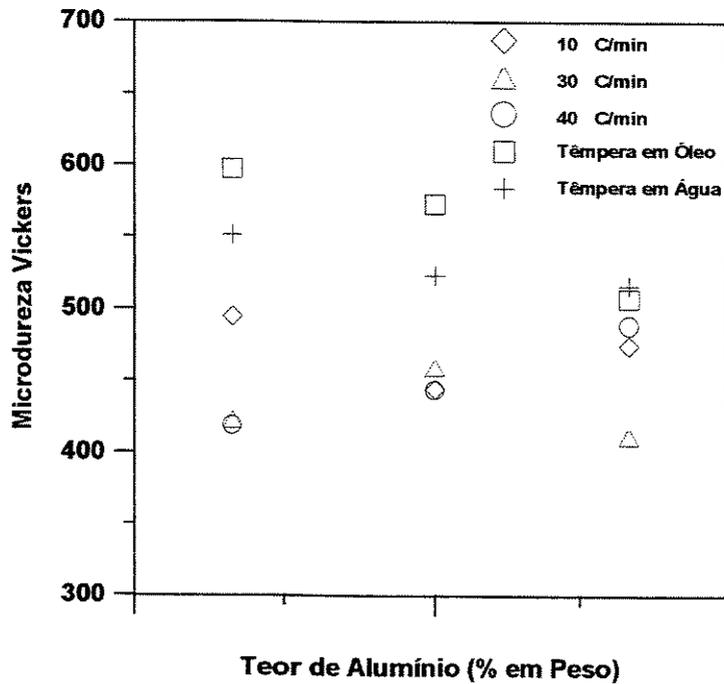


Figura 4.49 - Influência do teor de alumínio na microdureza das ligas do sistema Ti-Al, obtidas sob diversas taxas de resfriamento.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Após o desenvolvimento do presente trabalho, que teve como objetivo principal o estudo das transformações de fase para ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Al, e, com base nas informações contidas nos trabalhos pesquisados, a análise dos resultados obtidos permite afirmar que:

- a. A preparação das ligas em forno a arco, pela fusão de elementos puros em alta temperatura, mostrou ser eficaz em escala laboratorial; a composição das ligas após a preparação permanece dentro dos valores esperados;
- b. Foi possível conhecer a faixa de temperatura de transformação de fases de cada uma das ligas estudadas. Conforme esperado, foi observada uma redução desta temperatura com a adição de nióbio nas ligas do sistema Ti-Nb, assim como um aumento desta com o acréscimo do teor de alumínio nas ligas do sistema Ti-Al;
- c. Embora a alteração na microestrutura seja menos sensível para baixas taxas de resfriamento, as altas taxas de resfriamento proporcionadas pelo tratamento de têmpera em água e em óleo são capazes de alterar significativamente essas estruturas, levando inclusive à formação de martensita. Quanto ao tipo de soluto, as ligas β -estabilizadas apresentaram maior

susceptibilidade à variação da taxa de resfriamento que as ligas α -estabilizadas. Por outro lado, o aumento do teor de nióbio nas ligas β -estabilizadas tornou a microestrutura mais refinada, e com maior fração volumétrica da fase β ;

- d. A análise de difração de raios-X permitiu constatar a presença das fases α e β , assim como a presença de compostos intermetálicos, no caso das ligas Ti-Al. Apesar de envolver dificuldades mais elevadas, a identificação da fase β somente foi possível a partir do estudo da formação da fase α , que no caso das ligas Ti-Nb é nucleada no interior da fase β ;
- e. Finalmente, a avaliação do comportamento mecânico das ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Al aqui estudadas através de ensaios de microdureza permite afirmar que o tratamento térmico é etapa essencial na otimização das propriedades mecânicas das mesmas.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

O aprofundamento do conhecimento dos sistemas Ti-Nb e Ti-Al é necessário, uma vez que a aplicação das ligas Ti-6Al-7Nb em próteses ortopédicas está em franca evolução. O conhecimento sobre o sistema Ti-Al-Nb poderia ser aprofundado pela elaboração dos seguintes trabalhos:

- a. Análise detalhada de ligas do sistema Ti-Al-Nb, utilizando técnicas de análise térmica, visando o estabelecimento do diagrama de fases parcial do mesmo;
- b. Utilizando ensaios de têmpera, estabelecer as linhas de transformação martensíticas (M_i e M_f) para ligas do sistema Ti-Al-Nb;
- c. Avaliação dos processos de tratamentos termomecânicos do sistema Ti-Al-Nb, visando a otimização das propriedades mecânicas de ligas nesse sistema;
- d. Análise aprofundada de ligas do sistema Ti-Al-Nb, visando estabelecer a resistência mecânica, tenacidade à fratura, ductilidade, módulo de elasticidade em função do teor de alumínio e nióbio e condições de obtenção das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Askeland, 1996] ASKELAND, D. R.. *The Science and Engineering of Materials*. 3rd edition. London: 1996. Chapter 13: Nonferrous Alloys. p. 424 - 429.
- [ASTM, 1989] *ASTM E 384-89*, American Society for testing and Materials. *Standard Test Method for Microhardness of Materials*, 1989.
- [Betner, 1985] BETNER, D. R., et. al.. *Introduction to Titanium and Its Alloys*. 9th Edition. Ohio: Metals Handbook, American Society for Metals, 1985. v. 3, p. 353 - 360.
- [Bibby, 1964] BIBBY, M. J., PARR, J. G.. *The $\beta \rightarrow \alpha$ Transformation in Titanium*. J. Inst. Metals 92, p. 341 - 355, 1964.
- [Chen, 1980] CHEN, C. C., SPARKS, R. B.. *DTA - Determination of Phase Change Temperature for Titanium Alloys*. In: Int. Conf. on Titanium, 4th, 1980, Kyoto. p. 2929 - 2939.
- [Collings, 1984] COLLINGS, E.W.. *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*. Ohio: American Society for Metals. Metals Park, 1984. 261 p.
- [Cook, 1973] COOK, H. E.. *On the Nature of the Omega Transformation*. Acta Metallurgica, v. 21, n. 10, p. 1445 - 1449, 1973.

- [Costa e Silva, 1988] COSTA E SILVA, A. L.; MEI, P. R. *Aços e Ligas especiais*. 2ª edição. Sumaré: Eletrometal S. A., 1988. Cap. 7: Metais e Ligas Especiais. p. 315 - 337.
- [Coyne, 1978] COYNE, J. E.. *Microstructural Control in Titanium and Nickel-Base Forgings – An Overview, Forging and Properties of Aerospace Materials*. Proceedings of International Conference Organized by The Metals Society, 1978.
- [Davis, 1979] DAVIS, R., FLOWER, H. M. e WEST, D. R. F.. *Martensitic Transformation in Ti-Mo Alloys*. Journal of Materials Science, v. 14, p. 712 - 722, 1979.
- [Davis, 1979] DAVIS, R., FLOWER, H. M. e WEST, D. R. F.. *The Decomposition of Ti-Mo Alloy Martensites by Nucleation and Growth and Spinodal*. Acta Metallurgica, v. 27, p. 1041 - 1052, 1979.
- [De Fontaine, 1971] DE FONTAINE, D., PATON, N. E., WILLIAMS, J. C.. *The Omega Phase Transformation in Titanium Alloys as an Example of Displacement Controlled Reactions*. Acta Metallurgica, v. 19, n. 11, p. 1153 – 1162, 1971.
- [Dieter, 1981] DIETER, G. E.. *Metalurgia Mecânica*. 2ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1981. 653 p.
- [Donachie, 1982] DONACHIE, M. J.. *Titanium and Titanium Alloys*. 1ª Edition. Ohio: Source Book ASM Metals Park, 1982. Section 1: Overview. p. 3 - 15.
- [Flower, 1976] FLOWER, H. M., DAVIS, R., WEST, D. R. F.. *Martensite Formation and Decomposition in Alloys of Titanium Containing β -Stabilizing Elements*. In: Int. Conf. on Titanium, 3rd, 1976, Moscow. v. 3, p. 1703 – 1715.
- [Flower, 1990] FLOWER, H. M.. *Microstructural Development in Relation to Hot Working of Titanium Alloys*. Materials Science and Technology, London, v. 6; n. 11, p. 1082 - 1092, Nov. 1990.

- [Hammond, 1970] HAMMOND, C., KELLY, P. M.. *Martensitic Transformation in Titanium Alloys*. In: First Int. Conf. On Titanium, 1970, London. Pergamon Press, p. 659 – 676.
- [Hiltz, 1957] HILTZ, R. H. Jr, LOPATA, S. L.. *Quantitative Phase Analysis in Titanium by X-Ray Diffraction*. Edited by William M. Mueller, Proceedings of the 6th Annual conference on Applications of X-Ray Analysis, v. 1, p.39, 1957.
- [Hur, 1999] HUR, S., PARK, J. S.. *THE 360° Cold Bending of Ti-6Al-4V Large-Diameter Seamless Tube*. JOM – The Minerals, Metals & Materials Society, v. 51, n. 6, p. 28 – 30, 1999.
- [JCPDS, 1973] JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Powder Diffraction File Search Manual - Inorganic Compounds*, Publ. SMA-23, Park Lane, 1973.
- [Jepson, 1970] JEPSON, K. S., BROWN, A. R. G., GRAY, J. A.. *The Effect of Cooling Rate on the Beta Transformation in Titanium-Niobium and Titanium-Aluminum Alloys*. In: First Int. Conf. On Titanium, 1970, London. Pergamon Press, p. 677 – 690.
- [Krishnamohanrao, 1986] KRISHNAMOHANRAO, Y., KUTUMBARAO, V. V.. *Fracture Mechanism Maps for Titanium and Its Alloys*. Acta Metallurgica, v. 34, n. 9, p. 1783 – 1805, 1986.
- [Mackenzie, 1957] MACKENZIE, J. K., BOWLES, J. S.. *The Crystallography of Martensite Transformations – IV Body-Centred Cubic to Orthorhombic Transformations*. Acta Metallurgica, v. 5, p. 137 – 149, 1957.
- [McQuillan, 1963] McQUILLAN, M. A.. *Phase Transformation in Titanium and Its Alloys*. Metallurgical Reviews, v. 8, n. 29, p. 41 – 104, 1963.
- [Metals Handbook, 1979] METALS HANDBOOK. *Properties and Selection - Non-Ferrous Metals and Pure Alloys*. 8th Edition. ASM, Metals Park, v. 2, p. 1147 - 1156, 1979.
- [Murray, 1986] MURRAY, J. L., BENNET, L. H., BAKER, H.. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals. Metals Park, Ohio, 1986, v. 1. p. 173 – 176.

- [Murray, 1986] MURRAY, J. L., BENNET, L. H., BAKER, H.. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals. Metals Park, Ohio, 1986, v. 2. p. 1699 – 1703.
- [Newman, 1988] NEWMAN, J. R., EYLON, D., THORNE, J. K.. *Titanium and Titanium Alloys*. 9th Edition. In: Metals Handbook. American Society for Metals, v. 15, p. 824 - 835, 1988.
- [Niinomi, 1999] NIINOMI, M., KURODA, D., et al.. *Corrosion Wear Fracture of New β Type Biomedical Titanium Alloys*. 2nd Edition. Materials Science and Engineering A, v. 263 (2), p. 193 – 199, 1999.
- [Oliveira, 1995] OLIVEIRA, V. M.. *Obtenção e Caracterização da Liga Ti-6Al-7Nb para Aplicação em Próteses Ortopédicas*. Campinas, SP, Unicamp, 1995. 83 p. Dissertação (Mestrado)
- [Otte, 1970] OTTE, H. M.. *Mechanism of the Martensitic Transformation in Titanium and Its Alloys*. In: First Int. Conf. On Titanium, 1970, London. Pergamon Press, p. 645 – 657.
- [Padilha, 1989] PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F.. *Técnicas de Análise Microestrutural*. 1^a edição. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 1989. Cap. 2: Difração de Raios X. p. 45 – 75.
- [Polmear, 1995] POLMEAR, I. J.. *Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals*. 3rd Edition. London: Arnold Ed., 1995. Chapter 6: Titanium Alloys. p. 248 - 315.
- [Ratner, 1996] RATNER, B. D.. *Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor*. Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine. Academic Press Ltd, p. 1 – 8, 1996.
- [Santos, 1997] SANTOS, I. A.. *Estudos dos Sistemas Binários Fe-Pr e Fe-Nd em torno das suas Respectivas Regiões Eutéicas*. Campinas: Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, 1997. 105 p. Dissertação (mestrado)

- [Savrun, 1989] SAVRUN, C. E., POLONID, D. H. *Precipitation and Reversion Processes in a β -Ti Alloy*. Materials Science and Engineering. p. 135 - 145 , 1989.
- [Shackelford, 1996] SHACKELFORD, J. F.. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 4th Edition. New Jersey, Prentice Hall, 1996. 670 p.
- [Skoog, 1992] SKOOG, D. A., LEARY, J. J.. *Principles of Instrumental Analysis*. 4th edition. Saunders College Publishing. 1992. 700 p.
- [Van Vlack, 1984] VAN VLACK, L. H. *Princípio da Ciência e Tecnologia dos Materiais*. 4^a Edição. Rio de Janeiro: Editora Campos, 1984. Cap. 3: Ordenação Atômica nos Sólidos. p. 91 - 127.



Anexos

Anexo I

Cartas de Difração de Raios-X

<p>44-1294 Ti</p> <p>Titanium</p> <hr/> <p>Rad: CuKα Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Diff. Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer I/Icor: 0.9 Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993)</p> <hr/> <p>Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194) a: 2.9505(1) b: c: 4.6826(3) A: C: 1.5871 A: B: C: Z: 2 mp: Ref: Ibid.</p> <p>Dx: 4.506 Dm: SS/FOM: F17=387(.003,17)</p> <hr/> <p>Color: Gray Peak height intensities. Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. CAS no.: 7440-32-6. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Mg type. Si used as internal standard. PSC: hP2. Validated by calculated pattern. To replace 5-682. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2-theta</th> <th>Int.</th> <th>h k l</th> <th>2-theta</th> <th>Int.</th> <th>h k l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>35.093</td> <td>25</td> <td>1 0 0</td> <td>114.278</td> <td>3</td> <td>1 1 4</td> </tr> <tr> <td>38.421</td> <td>30</td> <td>0 0 2</td> <td>119.256</td> <td>1</td> <td>2 1 2</td> </tr> <tr> <td>40.170</td> <td>100</td> <td>1 0 1</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>53.004</td> <td>13</td> <td>1 0 2</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>62.949</td> <td>11</td> <td>1 1 0</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>70.660</td> <td>11</td> <td>1 0 3</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>74.157</td> <td>1</td> <td>2 0 0</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>76.218</td> <td>9</td> <td>1 1 2</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>77.368</td> <td>6</td> <td>2 0 1</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>82.290</td> <td>1</td> <td>0 0 4</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>86.759</td> <td>1</td> <td>2 0 2</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>92.729</td> <td>1</td> <td>1 0 4</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>102.361</td> <td>2</td> <td>2 0 3</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>105.798</td> <td>1</td> <td>2 1 0</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>109.042</td> <td>4</td> <td>2 1 1</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Strong lines: 2.24/X 2.34/3 2.56/3 1.73/1 1.48/1 1.33/1 1.25/1 1.23/1</p>	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	35.093	25	1 0 0	114.278	3	1 1 4	38.421	30	0 0 2	119.256	1	2 1 2	40.170	100	1 0 1				53.004	13	1 0 2				62.949	11	1 1 0				70.660	11	1 0 3				74.157	1	2 0 0				76.218	9	1 1 2				77.368	6	2 0 1				82.290	1	0 0 4				86.759	1	2 0 2				92.729	1	1 0 4				102.361	2	2 0 3				105.798	1	2 1 0				109.042	4	2 1 1			
2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l																																																																																												
35.093	25	1 0 0	114.278	3	1 1 4																																																																																												
38.421	30	0 0 2	119.256	1	2 1 2																																																																																												
40.170	100	1 0 1																																																																																															
53.004	13	1 0 2																																																																																															
62.949	11	1 1 0																																																																																															
70.660	11	1 0 3																																																																																															
74.157	1	2 0 0																																																																																															
76.218	9	1 1 2																																																																																															
77.368	6	2 0 1																																																																																															
82.290	1	0 0 4																																																																																															
86.759	1	2 0 2																																																																																															
92.729	1	1 0 4																																																																																															
102.361	2	2 0 3																																																																																															
105.798	1	2 1 0																																																																																															
109.042	4	2 1 1																																																																																															

44-1288 β-Ti	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
Titanium	38.481	100	1 1 0			
	55.541	12	2 0 0			
	69.605	17	2 1 1			
Rad: CuKα Lambda: 1.540598	82.444	4	2 2 0			
Filter: d-sp: Calculated	94.924	5	3 1 0			
Cutoff: Int: Calculated I/Cor:						
8.679						
Ref: Calvert, L., Lakes Entrance, Victoria, Australia, Private Communication, (1993)	107.624	1	2 2 2			
	121.303	6	3 2 1			
	137.455	1	4 0 0			
	162.548	4	4 1 1			
Sys: Cubic S.G.: Im3m (229)	Strong lines: 2.34/X 1.35/2 1.65/1 0.88/1 1.05/1					
a: 3.3065 b: c: A: C:	1.17/1 0.78/1 0.95/1					
A: B: C: Z: 2						
mp:						
Ref: Eppelsheimer, D., Perman, R., Nature (London), 166 960 (1950)						
Dx: 4.401 Dm: SS/FOM:						
F9=66(.015,9)						
High temperature phase, stable above 1153 K. W type. PSC: cI2. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 36.15.						

14-451 Al ₃ Ti						
Aluminum Titanium	26.346	4	1 0 1	112.761	18	4 2 1
	31.026	2	1 1 0	117.084	18	2 2 4
Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter:	35.921	20	2 0 0	123.606	4	4 2 2
Ni d-sp:	39.010	25	0 0 2	125.101	10	2 0 5
Cutoff: Int: Diffractometer I/Cor:	41.166	100	2 0 1	135.584	25	6 0 0
Ref: Goldak, Parr, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 221 639 (1961)	53.921	18	2 0 2	145.757	40	4 2 3
	64.677	18	2 2 0	159.317	18	6 0 2
Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc	72.030	30	2 0 3			
(194)	76.154	2	4 0 0			
a: 5.77 b: c: 4.62 A: C: .8007	77.923	30	2 2 2			
A: B: C: Z: 2 mp:	79.549	18	4 0 1			
Ref: Ibid.	83.569	4	0 0 4			
Dx: 4.255 Dm:	88.997	4	4 0 2			
SS/FOM:F22=2(.133,72)	94.496	4	2 0 4			
ea: nwB: ey: Sign: 2V:	105.141	10	4 0 3			
Ref:						
No superlattice reflections were observed at temperatures above 600 C. Ni ₃ Sn type. PSC: hP8. Mwt: 170.68. Volume[CD]: 133.21.	Strong lines: 2.19/X 1.31/3 1.23/3 0.81/4 2.31/3 0.83/3 2.50/2 1.70/2					

16-867 Ti ₃ Al	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
Aluminum Titanium	15.132	40	1 1 0	79.391	80	3 3 3
	17.688	40	2 0 0	83.392	60	1 0 4
Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter: Ni	21.341	40	1 0 1	88.895	60	8 0 2
d-sp:	22.842	20		94.143	80	4 0 4
Cutoff: Int: Visual I/Cor:	26.426	60	2 0 1	104.529	80	5 1 4
Ref: Ence, Margolin, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 221 151 (1961)	31.026	20	2 2 0	109.712	20	8 4 0
	36.312	60	4 0 0	112.023	80	8 3 2
Sys: Hexagonal S.G.: P	37.899	40	3 1 1	116.467	80	9 2 2
a: 11.52 b: c: 4.65 A:	39.027	100	3 2 0	122.640	60	8 5 0
C: .4036	41.304	100	4 1 0	124.098	80	4 0 5
A: B: C: Z: 2 mp:	48.157	20	4 2 0	129.117	60	6 3 4
Ref: Ibid.	50.373	40	2 2 2	134.586	60	4 2 5
Dx: 1.150 Dm: SS/FOM:	52.228	40	4 2 1	144.403	100	4 3 5
F30=1(.148,208)	54.231	80	4 0 2	156.337	100	10 4 1
Ti 14.5 wt.% Al annealed at 1115 C and H2O quenched. High temperature. PSC: hP8.60. Mwt: 185.05. Volume[CD]: 534.43.	61.344	20	5 2 1	166.078	80	7 7 2
	62.585	20	3 3 2			
	64.526	60	6 1 1			
	71.903	100	4 0 3			
	76.226	60	8 0 0			
	77.923	100	4 4 2			
	Strong lines: 2.31/X 2.18/X 1.31/X 1.23/X 0.81/X 0.79/X 1.69/8 1.21/8					



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE