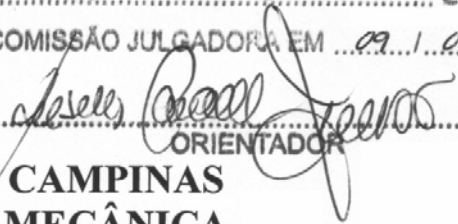


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR SANDRA ANDREIA
STWART DE ARAUJO SOUZA E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 09.1.09.2008


.....
ORIENTADOR

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

Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/ Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta

Autora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

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

**Transformações de Fases e Correlações
Microestrutura/ Propriedades de Ligas
Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**

Autora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

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

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008
S.P. – Brasil

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

So89t Souza, Sandra Andreia Stewart de Araujo
Transformações de fases e correlações
microestrutura/ propriedades de ligas biocompatíveis dos
sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta / Sandra Andreia Stewart de
Araujo Souza. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Metais -
Propriedades mecânicas. 4. Metalurgia física. I. Caram
Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Phase transformations and correlations between microstructure
and properties of biocompatible alloys of the Ti-Nb and Ti-Nb-
Ta systems

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Phase transformations, Elastic
modulus, Biomaterials

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Hélio Goldenstein, Carlos Angelo Nunes, Conrado Ramos
Moreira Afonso, Amauri Garcia

Data da defesa: 09/09/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

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

TESE DE DOUTORADO

**Transformações de Fases e Correlações
Microestrutura/ Propriedades de Ligas
Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**

Autora: **Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram Junior**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



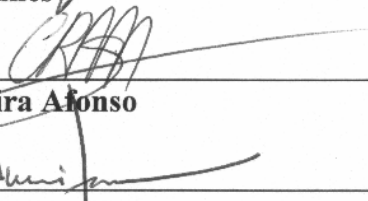
Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
DEMA/ FEM/ UNICAMP



Prof. Dr. Hélio Goldenstein
EP/ USP



Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes
DEMAR/ EEL/ USP



Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
LME/ LNLS



Prof. Dr. Amauri Garcia
DEMA/ FEM/ UNICAMP

Campinas, 09 de setembro de 2008.

Dedicatória:

Aos meus pais Miguel e Maria

Agradecimentos:

A Deus pelo dom da vida e oportunidade recebida nos caminhos da ciência.

Ao meu esposo Edvaldo Alves, pelo amor, ajuda e compreensão.

Aos meus irmãos Jorge, Carlos, Gladstone, Marcos, James, Cristina e Sandro, por se tornarem instrumentos da formação da minha personalidade.

Ao meu orientador Prof. Rubens Caram Jr., pela sugestão inicial do tema do trabalho e suporte necessário à realização do mesmo e pelo seu espírito sempre entusiasta e empreendedor.

Ao Peterson Luiz Ferrandini, pela amizade e apoio sempre constante durante toda a minha formação na Unicamp e pelas discussões e sugestões de inestimável valor.

Ao Renato Bortolozo Manicardi, pela amizade, dedicação e grande auxílio no desenvolvimento do trabalho.

À Danielle Quemel Martins, Flávia Farias Cardoso, Rodrigo José Contieri e Wilton Walter Batista, pela amizade e colaboração.

Ao Antonio José Ramirez Londono, por disponibilizar os laboratórios do LME para realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Conrado Ramos Moreira Afonso, pela ajuda na realização e interpretação das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Adelino Aguiar Coelho do IFGW, pelo apoio técnico na manutenção e construção dos equipamentos.

À Claudinete Leal, Rita H. B. Jacon, Emílcio Cardoso e José Luiz Lisboa pelo auxílio em várias etapas do trabalho experimental.

À FAPESP, pelo suporte financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelo uso das instalações.

“Sem a convicção de uma harmonia íntima do Universo, não poderia haver ciência. Essa convicção é, e continuará a ser, a base de toda a criação científica. Em toda a extensão de nossos esforços, nas lutas dramáticas entre as velhas e as novas concepções, entrevemos a ânsia eterna de compreensão, a intuição inabalável da harmonia universal, que se robustece na própria multiplicidade dos obstáculos que se oferecem ao nosso entendimento”.

Albert Einstein

Resumo

SOUZA, Sandra Andreia Stewart de Araujo. *Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/ Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 167 p. Tese (Doutorado).

Freqüentemente, os implantes femorais falham devido à transferência insuficiente de carregamento a partir da haste metálica para o osso adjacente. Este problema está relacionado à diferença de rigidez entre osso e prótese, que depende em parte de seus módulos de elasticidade. Dessa forma, ligas com módulos de elasticidade menores são desejáveis, a fim de melhorar a distribuição de tensões nos tecidos ósseos adjacentes. Adições de Nb e Ta ao titânio propiciam a redução do módulo de elasticidade, além de não provocarem reação alérgica nos tecidos ao redor do implante. Como as propriedades das ligas de titânio são fortemente dependentes de suas fases constituintes, este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da taxa de resfriamento sobre as transformações de fases das ligas Ti-(25; 30; 35)%Nb-(0; 2,5; 5; 7,5)%Ta (% em peso), com ênfase na identificação das relações entre propriedades e microestrutura. Assim, foi verificado que as adições desses elementos promoveram a formação das fases α'' , β -metaestável e ω em uma ampla faixa de taxas de resfriamento e que a dureza e o módulo de elasticidade das ligas foram fortemente influenciados pela precipitação da fase ω . Em geral, as ligas submetidas a altas taxas de resfriamento apresentaram limite de escoamento variando de 303 a 457 MPa e alongamento variando de 6 a 38%. As ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta foram também envelhecidas e os resultados obtidos mostraram que a liga Ti-35Nb-7,5Ta apresenta a melhor combinação entre alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade.

Palavras-Chave: ligas de titânio β ; transformações de fases; módulo de elasticidade; biomateriais

Abstract

SOUZA, Sandra Andreia Stewart de Araujo. *Phase transformations and Correlations between Microstructure and Properties of biocompatible alloys of the Ti-Nb and Ti-Nb-Ta Systems*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 167 p. Tese (Doutorado).

Life time of femoral implants is usually shortened by insufficient transfer of load from implant to adjacent bone; this problem is attributed to the different stiffness of bone and implant that partially depends on their elastic moduli. Therefore, alloys exhibiting lower values of elastic modulus are desirable in order to improve the distribution of stress in the adjacent bone tissue. On this purpose, additions of Nb and Ta to titanium permit to reduce the elastic modulus, not provoking allergic reactions. Since properties of titanium alloys are strongly dependent on their constituent phases, this study aims to evaluate the effect of cooling rates on the phase transformations of the Ti-(25; 30; 35)%Nb-(0; 2.5; 5; 7.5)%Ta (wt. %) alloys; the work is focused on identifying the microstructure-property relationship. Thus, it was observed that additions of the alloying elements led to the formation of α'' , β -metastable and ω phases in a wide range of cooling rates. Moreover, ω phase precipitation strongly influences hardness and elastic modulus. When cooled at high cooling rates the alloys presented yield strength ranging from 303 to 457 MPa and elongation ranging from 6 to 38%. Aging treatments were also applied to the Ti-35Nb and Ti-35Nb-7.5Ta alloys and the results show that the Ti-35Nb-7.5Ta alloy presents the best combination between high strength and low modulus.

Keywords: β titanium alloys; phase transformations; elastic modulus; biomaterials

Índice

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xix
Nomenclatura	xxi
1. Introdução	1
1.1 Considerações sobre Implantes Femorais e Tecido Ósseo	4
1.2 Objetivos	8
2. Características Gerais das Ligas de Titânio	9
2.1 Classificação das Ligas de Titânio	12
2.2 Ligas destinadas a Implantes Ortopédicos	13
2.3 Predições Teóricas para o Desenvolvimento de Ligas com Baixo Módulo de Elasticidade	17
3. Ligas de Titânio do Tipo β	
3.1 Fases Metaestáveis	22
3.1.1 Fases Martensíticas α' e α''	22
3.1.2 Fase β Metaestável	27
3.1.3 Fase ω	31
3.2 Tratamentos Térmicos de Envelhecimento	34
3.3 Adição de Nióbio e Tântalo ao Titânio	36

4. Materiais e Métodos

4.1	Obtenção das Amostras	
4.1.1	Fusão a Arco	40
4.1.2	Tratamentos Térmicos e Termo-Mecânicos	41
4.1.3	Tratamentos Térmicos com Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo	42
4.2	Técnicas de Caracterização	
4.2.1	Miscroscopia Óptica	47
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
4.2.4	Difração de Raios-X	48
4.2.5	Calorimetria Diferencial de Varredura	48
4.3	Determinação de Propriedades Físicas e Mecânicas	
4.3.1	Módulo de Elasticidade	49
4.3.2	Ensaio de Dureza	50
4.3.3	Ensaio de Tração	50

5. Resultados e Discussão

5.1	Investigações na Condição de Resfriamento em Forno	51
5.2	Efeito da Variação da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura das Amostras Aquecidas por Indução	65
5.3	Análise Complementar das Transformações de Fases em Ligas sob Resfriamento Contínuo	97
5.4	Transformações de Fases durante os Ciclos de Aquecimento e Resfriamento de Amostras com Resfriamento Prévio em Água	103
5.5	Relações entre Propriedades e Microestruturas de Ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta	111
5.6	Mecanismos de Deformação da Liga Ti-35Nb-7,5Ta	121
5.7	Investigações das Ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta na Condição Envelhecida	126
5.7.1	Pré-Envelhecimento a 260°C por 4h	126
5.7.2	Envelhecimento a 400, 450 e 500°C	128

5.7.3	Relações entre Propriedades e Microestruturas das Ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta Envelhecidas	136
6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros		
6.1	Conclusões	144
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	146
Referências Bibliográficas		147
Anexos		
	Fichas de Difração de Raios-X	159

Lista de Figuras

Figura 1.1	Imagens de próteses de quadril mostrando a evolução dos metais na artroplastia. (a) aço inoxidável; (b) Co-Cr; (c) Co-Cr com acetábulo de polímero; (d) Co-Cr com cabeça e acetábulo de cerâmica (Walter, 2007); (e) liga de titânio com componente acetabular interno de polímero (Li, Chu e Ding, 2004)	3
Figura 1.2	Compilação de investigações mostrando as porcentagens médias de sensibilidade aos metais Ni, Co e Cr entre a população e pacientes portadores de implantes em bom funcionamento e que apresentaram falhas (Ratner et al., 2004)	7
Figura 2.1	Elementos que atuam como estabilizadores de α ou β segundo Leyens e Peters (2004)	10
Figura 2.2	Influência dos elementos sobre os diagramas de fases em ligas de titânio (Lütjering e Williams, 2003)	11
Figura 2.3	Vetores dos elementos de liga na estrutura cristalina do Ti apresentados no diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$ (Abdel-Hady et al., 2007)	19
Figura 2.4	Diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$. Os valores entre parênteses correspondem ao módulo de elasticidade das ligas (Abdel-Hady, Hinoshita e Morinaga, 2006)	20
Figura 3.1	(a) Ilustração esquemática exibindo a correspondência entre as fases β e α'' na rede cristalina (Kim et al., 2006). Células unitárias observadas na fase α'' ortorrômbica. (b) C-centrada; (c) Ordenada de base centrada (Ahmed e Rack, 1996)	24
Figura 3.2	Curvas M_s de ligas binárias à base de titânio com os metais de transição dos períodos 4(a), 5(b) e 6(c) (Dobromyslov e Elkin, 2001)	25
Figura 3.3	Micrografia da liga Ti-9,87%V-1,78%Fe-3,2%Al (% em peso) resfriada em água a partir de 1.000°C mostrando placas da martensita α'' nucleadas nos contornos de grãos de β (Ohmori et al., 2001)	27
Figura 3.4	Dependência do parâmetro de rede β com a concentração de elementos de liga para os metais de transição dos períodos 4 (a), 5 (b) e 6 (c) (Dobromyslov e Elkin, 2001)	29
Figura 3.5	Representação de um diagrama de fases β isomorfo com seus campos metaestáveis. Em adição, são delimitadas as faixas de composições que classificam as ligas β -metaestáveis em pobres e ricas em soluto (Nag, 2008)	30

Figura 3.6	(a) Relação geométrica entre a representação hexagonal e a estrutura CCC. (b) Célula unitária da fase ω trigonal (Aurelio et al, 2002)	32
Figura 3.7	Micrografia TEM de campo escuro mostrando (a) precipitados de ω elipsóides na liga Ti-Mo (Blackburn e Williams, 1968) e (b) precipitados de ω cubóides na liga Ti-Fe (Williams, de Fontaine e Paton, 1973)	33
Figura 3.8	Fases produzidas durante o envelhecimento de ligas Ti-Nb (Moffat e Larbalestier, 1988 ^b)	35
Figura 3.9	Diagrama de Equilíbrio de Fases dos sistemas Ti-Nb (a) e Ti-Ta (b) (ASM, 1990)	38
Figura 3.10	Variação do Módulo de Elasticidade com o aumento da concentração de Nb e Ta para diferentes taxas de resfriamento e tratamentos térmicos. (a) Amostras resfriadas em água e envelhecidas (Ozaki, Watanabe e Hanada, 2004); (b) Amostras resfriadas no forno (Hon, Wang e Pan, 2003); (c) Amostras resfriadas em água (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004 ^a)	39
Figura 4.1	Fluxograma mostrando os procedimentos adotados na obtenção de amostras	43
Figura 4.2	Rota de processamento para o envelhecimento das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta	44
Figura 4.3	(a) Distância entre os orifícios da peça. (b) Ilustração em corte longitudinal mostrando detalhes do aparato experimental utilizado na obtenção de diferentes taxas de resfriamento. (c) Resfriamento em água na extremidade inferior da peça correspondente a posição 6. (d) Curva de resfriamento típica obtida pelo sistema de aquisição de dados. (e) Imagem do aparato experimental	45
Figura 5.1	Micrografias (MO) e dureza das fases de amostras submetidas a forjamento a quente, tratamento térmico a 1000°C por 1h e resfriamento em forno. (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2,5Ta, (c) Ti-25Nb-5Ta e (d) Ti-25Nb-7,5Ta	52
Figura 5.2	Difratogramas de raios-X das amostras resfriadas em forno. (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2,5Ta, (c) Ti-25Nb-5Ta e (d) Ti-25Nb-7,5Ta	53
Figura 5.3	Influência da concentração de Ta sobre os parâmetros de rede e volume das células unitárias das fases α e β na liga Ti-25Nb. (a) a_{α} ; (b) c_{α} ; (c) volume da célula unitária de α ; (d) a_{β} ; (e) volume da célula unitária de β	54
Figura 5.4	Micrografias (MO) e dureza das fases de amostras submetidas a forjamento a quente, tratamento térmico a 1000°C por 1h e resfriamento em forno. (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2,5Ta, (c) Ti-30Nb-5Ta e (d) Ti-30Nb-7,5Ta	55
Figura 5.5	Difratograma de raios-X das amostras resfriadas em forno. (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2,5Ta, (c) Ti-30Nb-5Ta e (d) Ti-30Nb-7,5Ta	57
Figura 5.6	Influência da concentração de Ta sobre os parâmetros de rede e volume das células unitárias das fases α e β na liga Ti-30Nb. (a) a_{α} ; (b) c_{α} ; (c) volume da célula unitária de α ; (d) a_{β} ; (e) volume da célula unitária de β	58
Figura 5.7	Micrografias (MO) e dureza das fases de amostras submetidas a	

	forjamento a quente, tratamento térmico a 1000°C por 1h e resfriamento em forno. (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2,5Ta, (c) Ti-35Nb-5Ta e (d) Ti-35Nb-7,5Ta	59
Figura 5.8	Difratograma de raios-X das amostras resfriadas em forno. (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2,5Ta, (c) Ti-35Nb-5Ta e (d) Ti-35Nb-7,5Ta	60
Figura 5.9	Influência da concentração de Ta sobre o parâmetro de rede e volume da célula unitária da fase β na liga Ti-35Nb. (a) a_{β} ; (b) volume da célula unitária de β	61
Figura 5.10	Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-5Ta resfriada em forno. (a) Imagem de campo escuro, (b) SADP mostrando as reflexões de ω e eixos de zona $[1\bar{1}0]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\omega}$, e (c) padrão de difração indexado	63
Figura 5.11	Micrografias (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em forno. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de campo escuro, (c) SADP mostrando as reflexões de ω vistas a partir do eixo de zona $[113]_{\beta}$ e (d) padrão de difração indexado	64
Figura 5.12	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb onde os termopares foram posicionados	66
Figura 5.13	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\blacklozenge \alpha''$ e $\nabla \beta$	67
Figura 5.14	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-2,5Ta onde os termopares foram posicionados	69
Figura 5.15	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-2,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\blacklozenge \alpha''$, $\nabla \beta$ e $\square \omega$	70
Figura 5.16	(a) Seqüência do modelo de formação da fase α : nucleação (A) e crescimento (B) de α dentro do contorno do grão de β ; nucleação (C) e crescimento (D) de α a partir do contorno (Appolaire, Hélicher e Aeby-Gautier, 2005). (b, c) Micrografias (MO) da seção transversal da peça referente ao termopar 1 de composição Ti-25Nb mostrando a mesma seqüência de eventos descritos no surgimento de α . (d) Micrografia (MO) da seção transversal correspondente ao termopar 1 de composição Ti-25Nb-2,5Ta. Em 1 e 2 são apresentadas as ampliações de duas diferentes regiões observadas	71
Figura 5.17	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-5Ta onde os termopares foram posicionados	73
Figura 5.18	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\blacklozenge \alpha''$, $\nabla \beta$ e $\square \omega$	74
Figura 5.19	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-7,5Ta onde os termopares foram posicionados	75
Figura 5.20	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de	

	composição Ti-25Nb-7,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\blacklozenge \alpha''$, $\square \omega$ e $\nabla \beta$	76
Figura 5.21	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb onde os termopares foram posicionados	78
Figura 5.22	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\nabla \beta$, $\square \omega$ e $\blacklozenge \alpha''$	79
Figura 5.23	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-2,5Ta onde os termopares foram posicionados	80
Figura 5.24	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-2,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\nabla \beta$, $\square \omega$ e $\blacklozenge \alpha''$	81
Figura 5.25	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-5Ta onde os termopares foram posicionados	83
Figura 5.26	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\nabla \beta$, $\blacktriangle \alpha$ e $\blacklozenge \alpha''$	84
Figura 5.27	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-7,5Ta onde os termopares foram posicionados	85
Figura 5.28	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-7,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\nabla \beta$ e $\blacklozenge \alpha''$	86
Figura 5.29	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-35Nb onde os termopares foram posicionados	87
Figura 5.30	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\nabla \beta$, $\blacktriangle \alpha$, $\square \omega$ e $\blacklozenge \alpha''$	88
Figura 5.31	Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-2,5Ta onde os termopares foram posicionados	89
Figura 5.32	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-2,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: $\nabla \beta$, $\square \omega$ e $\blacklozenge \alpha''$	90
Figura 5.33	Micrografias (MO) da seção transversal correspondente ao termopar 5 da amostra de composição Ti-35Nb-2,5Ta	91
Figura 5.34	Micrografias (MO) e dureza das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-5Ta onde os termopares foram posicionados	92
Figura 5.35	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-5Ta onde termopares foram posicionados. Fase identificada: $\nabla \beta$	93
Figura 5.36	Micrografias (MO) e dureza das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-7,5Ta onde os termopares foram posicionados	94

Figura 5.37	Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-7,5Ta onde termopares foram posicionados. Fase identificada: $\nabla \beta$	95
Figura 5.38	Micrografias (MO) das amostras resfriadas em água a partir de 1.000°C. (a) Ti-25Nb; (b) Ti-35Nb; (c) desenho ilustrativo da seção transversal da amostra Ti-35Nb, mostrando a retenção da fase β nas bordas, onde ocorre a maior extração de calor; (d) Ti-35Nb-2,5Ta; (e) Ti-35Nb-5Ta; (f) Ti-35Nb-7,5Ta	98
Figura 5.39	Localização das composições estudadas dentro do diagrama Bo-Md, que permite estimar as fases obtidas para amostras resfriadas rapidamente em água	99
Figura 5.40	Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-5Ta resfriada em água. (a) Imagem de campo claro, (b) SADP mostrando as reflexões de ω e eixos de zona $[\bar{1}12]_{\beta}$ e $[0001]_{\omega}$ e (c) padrão de difração indexado	101
Figura 5.41	Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em água. (a) Imagem de campo claro, (b) SADP mostrando as reflexões de ω e eixos de zona $[012]_{\beta}$ e $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_{\omega}$	102
Figura 5.42	Curvas DSC de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) de amostras resfriadas em água a partir de 1.000°C. (a) Ti-25Nb; (b) Ti-25Nb-2,5Ta; (c) Ti-25Nb-5Ta; (d) Ti-25Nb-7,5Ta	104
Figura 5.43	Curvas DSC de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) de amostras resfriadas em água a partir de 1.000°C. (a) Ti-30Nb; (b) Ti-30Nb-2,5Ta; (c) Ti-30Nb-5Ta; (d) Ti-30Nb-7,5Ta	106
Figura 5.44	Curvas DSC de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) de amostras resfriadas em água a partir de 1.000°C. (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Ta; (c) Ti-35Nb-5Ta; (d) Ti-35Nb-7,5Ta	108
Figura 5.45	Diagrama qualitativo de transformação em resfriamento contínuo (CCT). (a) Ti-(25;30) Nb-(0; 2,5; 5; 7,5)Ta e Ti-35Nb-(0; 2,5; 5)Ta; (b) Ti-35Nb-7,5Ta	110
Figura 5.46	Módulos de Elasticidade e durezas das composições estudadas para resfriamento em forno (a) e ao ar (b) com taxas de 0,05 e 11°C/s para uma faixa de temperaturas entre 700 e 500°C. Os valores apresentados à esquerda de cada figura correspondem às concentrações de nióbio e tântalo, respectivamente	112
Figura 5.47	Módulos de Elasticidade e durezas das composições estudadas para resfriamento em óleo (a) e água (b) com taxas de 130 e 200°C/s para uma faixa de temperaturas entre 700 e 500°C. Os valores apresentados à esquerda de cada figura correspondem às concentrações de nióbio e tântalo, respectivamente	113
Figura 5.48	Propriedades à tração de corpos de prova resfriados em óleo (a) e água (b) a partir de 1.000°C. As linhas pontilhadas em azul correspondem aos corpos de prova que tiveram reduções de área abaixo do esperado, como consequência da precipitação irregular da fase ω	116
Figura 5.49	Corpo de prova de composição Ti-25Nb-2,5Ta resfriado em água. (a) superfície de fratura; (b) micrografia (MO) e dureza da seção	

	transversal abaixo da superfície de fratura	118
Figura 5.50	Corpo de prova de composição Ti-25Nb-5Ta resfriado em água. (a) superfície de fratura; (b) Micrografia (MO) e dureza das fases; (c) Difrátogramas de raios-X da seção transversal e região periférica (detalhe acima) do corpo de prova	119
Figura 5.51	Corpo de prova de composição Ti-35Nb-5Ta resfriado em água. (a) superfície de fratura; (b) micrografia (MO) e dureza da seção transversal abaixo da superfície de fratura. O círculo pontilhado delimita a região com menor dureza	120
Figura 5.52	Micrografias (MO) e difratogramas de raios-X das seções longitudinais dos corpos de prova resfriados em óleo (a-b) e água (c-d) de composição Ti-35Nb-7,5Ta	122
Figura 5.53	Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em óleo. (a) Imagem de campo claro, (b) SADP mostrando o eixo de zona $[001]_{\beta}$ e (c) padrão de difração indexado	123
Figura 5.54	Região referente ao comprimento útil do corpo de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta resfriado em água. Os SADP correspondem aos eixos de zona $[1\bar{1}3]_{\beta}$ (a) e $[0001]_{\omega}$ (b). A soma das reflexões de (a) e (b) são apresentadas em (c). (d) Imagem de campo claro (MET), mostrando a macla de deformação. (e) Relações geométricas observadas entre a	124
Figura 5.55	matriz e a macla, onde o eixo de zona $[1\bar{1}3]_{\beta}$ = eixo de maclação	124
Figura 5.55	Imagem de campo claro (MET) do comprimento útil do corpo de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta resfriado em água, mostrando os precipitados de ω	125
Figura 5.56	Micrografias (MO) da liga Ti-35Nb solubilizada a 1.000°C por 1h e resfriada em água (a) e pré-envelhecida a 260°C por 15 min (b) e 4h (c)	127
Figura 5.57	Variação na dureza devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento a 400, 450 e 500°C para a composição Ti-35Nb. As curvas em vermelho correspondem às amostras que foram pré-envelhecidas a 260°C por 4h e as fases apresentadas para alguns intervalos de tempo foram identificadas por meio de difração de raios-X.	129
Figura 5.58	Diagrama esquemático das composições Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta segundo suas concentrações de Mo_{eq} . As regiões que delimitam ω_s , ω_{solv} e $\omega_{m\acute{a}x}$ foram traçadas com base nos estudos de Azimzadeh e Rack (1998) e no comportamento de envelhecimento das amostras estudadas.	130
Figura 5.59	Difrátogramas de raios-X da amostra Ti-35Nb pré-envelhecida a 260°C por 4 h e em seguida envelhecida a 500°C por 15min. Fases identificadas: $\nabla \beta$, $\square \omega$ e $\blacklozenge \alpha'$	132
Figura 5.60	Micrografias (MEV) da amostra Ti-35Nb envelhecida a 260°C/ 4h/ 500°C/ 60h. (a) Imagem de elétrons retroespalhados; (b) Imagem de elétrons secundários	133
Figura 5.61	Variação na dureza devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento a 400, 450 e 500°C para a composição Ti-35Nb-7,5Ta. As curvas em vermelho correspondem às amostras que foram pré-envelhecidas a 260°C por 4h e as fases apresentadas para alguns intervalos de tempo	

	foram identificadas por meio de difração de raios-X.	134
Figura 5.62	Micrografias (MEV) da amostra Ti-35Nb-7,5Ta envelhecida a 260°C/4h / 500°C/ 60h. (a-b) Imagens de elétrons retroespalhados.	135
Figura 5.63	Superfícies de fratura dos corpos de prova de composição Ti-35Nb envelhecidos a 450°C por 12h (a) e a 260°C por 4h seguido de tratamento térmico a 450°C por 12h (b). As regiões delimitadas em 2 correspondem as áreas onde houve a formação de placas de α com baixa (A) e alta (B) razão de aspecto	138
Figura 5.64	Micrografias de composição Ti-35Nb das seções transversais dos corpos de prova envelhecidos a 450°C por 12h (a) e a 260°C por 4h seguido de tratamento térmico a 450°C por 12h (b). As imagens de 1 a 4 foram obtidas a partir de elétrons retroespalhados	139
Figura 5.65	Propriedade Físicas e Mecânicas da liga Ti-35Nb-7,5Ta envelhecida a 450°C por 20, 28 e 40h. Os módulos de elasticidade apresentados foram obtidos por método ultra-sônico	141
Figura 5.66	Corpo de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta envelhecido a 450°C por 20h. (a) superfície de fratura e detalhes à direita com maior ampliação; (b) Micrografia (MO) da seção transversal abaixo da superfície de fratura	142

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Propriedades mecânicas de ligas desenvolvidas e/ou utilizadas para implantes ortopédicos. Identificação das siglas: σ_T , limite de resistência à tração; σ_E , limite de escoamento; AT, alongamento total; E, módulo de Elasticidade; rec, recozida; env, envelhecida; solub, solubilizada	15
Tabela 2.2	Lista de valores Md e Bo dos elementos de liga na estrutura CCC do Ti (Abdel-Hady, Hinoshita e Morinaga, 2006). Por simplificação, a unidade do parâmetro Md, eV, foi omitida	18
Tabela 3.1	Concentração mínima de elemento de liga para a formação da fase α' em sistemas binários a base de Ti (% atômica) (Dobromyslov e Elkin, 2006). Os valores entre parênteses são referentes a % em peso	23
Tabela 3.2	Concentração mínima de elemento de liga para a completa estabilização de β para os sistemas binários a base de Ti (% atômica) (Dobromyslov e Elkin, 2001). Os valores entre parênteses correspondem a % em peso	28
Tabela 3.3	Composição da fase ω depois do envelhecimento (% atômica) (Hickman, 1968)	31
Tabela 4.1	Dados sobre os elementos utilizados na preparação das ligas	40
Tabela 4.2	Composições nominais das ligas produzidas (% em peso)	41
Tabela 4.3	Taxas determinadas no resfriamento contínuo de amostras para uma faixa de temperaturas entre 700 e 500°C	42
Tabela 4.4	Taxas de resfriamento obtidas entre 650 e 350°C para cada composição estudada nas posições onde foram colocados os seis termopares	46
Tabela 4.5	Soluções utilizadas no polimento das amostras e revelação microestrutural	47
Tabela 5.1	Relação de fases identificadas nas seções transversais de cada composição estudada. A identificação foi realizada a partir de difração de raios-X, microscopia óptica e microdureza.	96
Tabela 5.2	Relações de fases identificadas nas condições de resfriamento em forno, ar, óleo e água de amostras dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta.	100
Tabela 5.3	Temperatura dos picos identificados nas curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de composição Ti-25Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5).	104
Tabela 5.4	Temperatura dos picos identificados nas curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de composição Ti-30Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5)	106

Tabela 5.5	Temperatura dos picos identificados nas curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de composição Ti-35Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5)	108
Tabela 5.6	Propriedades Físicas de ligas resfriadas em forno, ar, óleo e água com taxas de resfriamento de 0,05, 11, 130 e 200°C/s, respectivamente	114
Tabela 5.7	Propriedades mecânicas e físicas de ligas resfriadas em óleo e água	117
Tabela 5.8	Valores médios de microdureza obtidos a partir de 5 impressões ao longo das amostras de composições Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta	127
Tabela 5.9	Propriedades Físicas e Mecânicas das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta envelhecidas a 450°C	137

Nomenclatura

Letras Gregas

- α – fase com estrutura hexagonal
- α' – fase martensítica com estrutura hexagonal
- α'' – fase martensítica com estrutura ortorrômbica
- β – fase com estrutura cúbica
- β' – fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto
- ω – fase metaestável com estrutura hexagonal

Abreviações

- Bo** – ordem de ligação
- DSC** – Calorimetria Diferencial de Varredura
- Md** – nível de energia do orbital d
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- M_f** – Temperatura de final de formação da martensita
- M_s** – Temperatura de início de formação da martensita
- MO** – Microscopia óptica
- Mo_{eq}** – Molibdênio equivalente
- SADP** – Padrão de difração de área selecionada
- ω_{ate} – fase ômega atérmica
- ω_{iso} – fase ômega isotérmica
- ω_s – temperatura de início de formação da fase ômega atérmica
- ω_{solv} – temperatura limite acima da qual a fase ômega se torna instável
- $\omega_{máx}$ – temperatura limite acima da qual a dissolução da fase ômega é imediata

Capítulo 1

Introdução

Os implantes metálicos constituem uma alternativa capaz de restaurar estruturas ósseas danificadas, melhorando a qualidade de vida de vítimas de acidentes ou de doenças degenerativas e vêm sendo estudados de modo sistemático ao longo de várias décadas. Com o aumento da expectativa de vida da população, um número maior de cirurgias de artroplastia de quadril deve ser realizado, principalmente ao se levar em conta que a durabilidade de uma prótese total de quadril é de 12 a 15 anos e a maioria daqueles que a recebe com idade de 65 anos necessitará ao menos de uma revisão cirúrgica (Rack e Qazi, 2006).

Os principais problemas que acometem o ser humano e comprometem a articulação coxo-femoral são artrose de quadril e fratura de colo do fêmur (Vallet-Regí, 1997). Desde o início do século XIX surgiram tentativas para restaurar a mobilidade e proporcionar o alívio da dor aos pacientes. Diversos materiais foram empregados com esse propósito, mas a primeira liga, o aço inoxidável, foi introduzida apenas em 1926 (Ratner et al., 2004), o qual perdeu naturalmente seu espaço para a liga Co-Cr (Vitallium) devido a sua superior resistência à corrosão e propriedades mecânicas exigidas para implantes (Venable et al, 1937).

A substituição total de quadril foi somente realizada em 1938, por Philip Wiles ao usar dois componentes de aço inoxidável, a cabeça e o acetábulo, presos ao osso por parafusos (Wiles, 1953), figura 1.1a. No entanto, devido as altas concentrações de tensões, seu design foi mudado por G. K. McKee e J. Watson-Farrar em 1951. Os componentes foram feitos originalmente de aço inoxidável, os quais falharam rapidamente devido à fricção excessiva que gerava fragmentos

de desgaste induzindo à falha do implante (McKee e Watson-Farrar, 1996). Isso resultou em sua substituição pela liga Co-Cr, com grande sucesso (figura 1.1b). Desde então, a artroplastia total de quadril se tornou praticada em grande escala por muitos cirurgiões (Ratner et al, 2004).

Ainda assim, o problema com a geração de fragmentos de desgaste persistiu por muito tempo e se tornou a maior preocupação em artroplastia. Foi John Charnley, ao desenvolver o conceito de artroplastia de baixa fricção que trouxe uma notável contribuição com o uso do polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), como componente acetabular. Essa inovação, que consistia de uma cabeça femoral metálica de menor diâmetro e acetábulo de polímero (figura 1.1c), desenvolvido em 1962, foi a base para os futuros projetos e é a forma mais popular desenvolvida até os dias de hoje (Charnley, 1970; Ratner et al., 2004). Durante três décadas seu uso foi intenso (Campbell, 2004), mas falhas de implantes associadas à osteólise, oriundas do processo de desgaste na articulação, levou ao interesse na busca de novos materiais. Em 1970, Pierre Boutin se tornou pioneiro na introdução da cerâmica (Boutin, 2000) ao usar a cabeça e o acetábulo de alumina (figura 1.1d). Mais tarde, foi verificado que os problemas associados com o polietileno eram decorrentes do processo de esterilização que gerava substâncias de degradação durante um subsequente armazenamento ao ar (Campbell, 2004).

A introdução do titânio como material para implante cirúrgico só teve início nos anos 40 (Bothe, Beaton e Davenport, 1940), mas seu uso se tornou extensivo apenas na Inglaterra nas décadas de 50 e 60 (Wang, 1996). Seu desenvolvimento foi crescente a partir dos anos 70 com o advento da liga Ti-6Al-4V, usada na indústria aeroespacial (Niinomi, 2002; Leyens e Peters, 2004), cujas propriedades mais destacadas eram a sua alta resistência mecânica, menor módulo de elasticidade (em relação ao aço inoxidável e ligas Co-Cr), excelente resistência à corrosão e boa tolerância aos tecidos (Wang, 1996; Gordin et al, 2004; Kuroda et al., 1998; Niinomi, 2002).

Hoje, o material padrão para a fabricação da prótese total de quadril permanece muito próximo ao que era nos anos 70, apesar de uma grande variedade de materiais e geometrias. Sua haste femoral é produzida a partir de ligas de titânio ou Co-Cr conectadas a uma cabeça de cerâmica ou Co-Cr. Quanto ao acetábulo, geralmente é composto por dois componentes: um interno, constituído de polietileno de ultra-alto peso molecular ou cerâmica e outro externo, de

titânio ou Co-Cr (Ratner et al, 2004). A figura 1.1e ilustra uma prótese total de quadril de titânio com componente acetabular interno de polietileno.

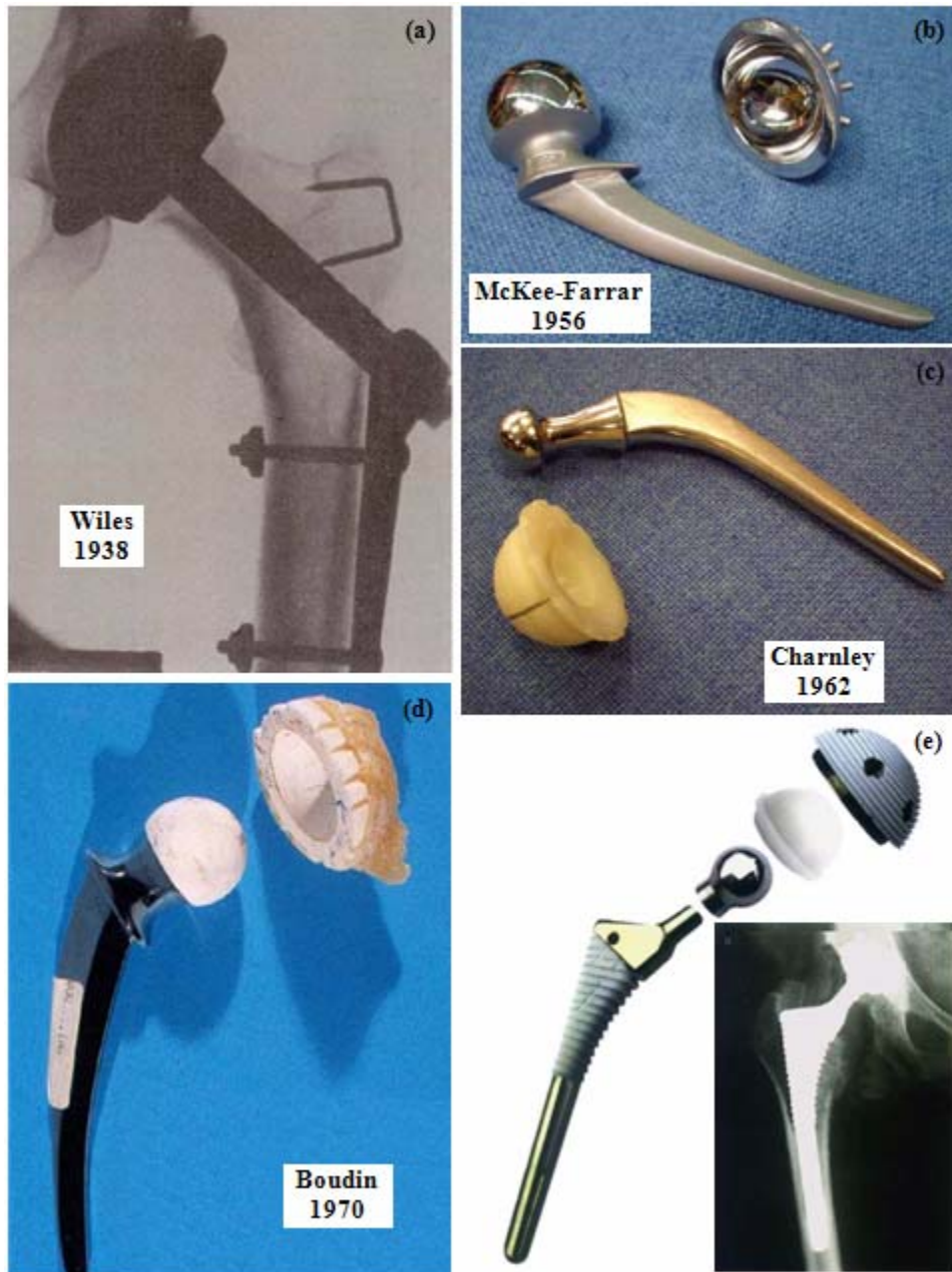


Figura 1.1. Imagens de próteses de quadril mostrando a evolução dos metais na artroplastia. (a) aço inoxidável; (b) Co-Cr; (c) Co-Cr com acetábulo de polímero; (d) Co-Cr com cabeça e acetábulo de cerâmica (Walter, 2007); (e) liga de titânio com componente acetabular interno de polímero (Li, Chu e Ding, 2004).

O aço inoxidável, embora seja um dos materiais menos atrativos como biomaterial estrutural, tem um emprego muito grande no Brasil devido principalmente ao seu baixo custo em relação aos demais materiais metálicos (Fonseca, Pereira e Silva, 2005),

A maior preocupação no momento é o uso de elementos biocompatíveis e a redução do módulo de elasticidade a fim de minimizar a reabsorção óssea. Essas características desejáveis em um implante apontam para uma nova classe de ligas de titânio, as do tipo β , a qual deve se tornar o material padrão de próteses ortopédicas (Wang, 1996; Niinomi, 2003; Li et al., 2004). A liga Ti-6Al-4V, mais frequentemente utilizada, é do tipo $\alpha+\beta$ (Niinomi, 1998; Kuroda et al., 1998) e possui módulo de elasticidade ainda distante do ideal (110 GPa) em relação ao módulo do osso (10-30 GPa), apesar desse valor ser muito inferior ao Co-Cr e ao aço inoxidável (~200 GPa) (Dowson, 1992; Long e Rack, 1998).

1.1. Considerações sobre Implantes Femorais e Tecido Ósseo

As propriedades mecânicas do osso são resultantes da ligação entre componentes inorgânicos e orgânicos que conferem sua dureza e elasticidade. Excluindo as células e a água, o colágeno e a hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ são seus principais constituintes (Katthagen, 1987).

Ao desempenhar suas funções mecânicas, os ossos ficam sujeitos a forças de compressão, tração, flexão e torção (Hall, 1991). Quando um implante substitui parte do osso, há redução no nível de tensão dentro do osso denominado de “stress shielding”, o que acarreta em reabsorção óssea (Bobyne et al., 1992). Essa manifestação física do “stress shielding” ocorre segundo os princípios descritos por Julius Wolff: “Toda mudança na forma e função do osso ou somente de sua função é seguida por certas mudanças específicas em sua arquitetura interna e conformação externa” (Frost, 2001). A adaptação do osso a essas mudanças na distribuição de tensões pode tornar o osso mais fino (remodelação externa) ou mais poroso (remodelação interna) (Nagels et al., 2003).

O sistema celular ósseo (células mesenquimais) é o responsável pelo crescimento, forma, tamanho e mudanças do osso. Essas células são normalmente inativas, mas sob o recebimento de um tipo de “comando especial” inicia a produção de novas células. A base molecular de ativação, embora não bem entendida, está relacionada com a interação entre a superfície do osso submetida a determinados níveis de deformação e as células. Essas novas células produzidas pela divisão de células mesenquimais (osteoclastos) reabsorvem o osso e posteriormente, sofrem uma transformação nuclear interna tornando-se capazes de produzir tecido ósseo, denominadas de osteoblastos. Essa seqüência de eventos garante o remodelamento ósseo e, uma vez que as células mesenquimais são ativadas, a geração de osteoclastos seguida pela transformação em osteoblastos é automática e inerente a células. No entanto, uma inibição seletiva da atividade osteoclástica ou osteoblástica pode ocorrer. Essa inibição é de maior importância no controle da remodelação porque determina onde existirá perda ou ganho na quantidade de osso (Frost, 1964).

No caso de um implante femoral, a reabsorção pode tornar o osso mais fraco devido à perda contínua de tecido, já que o custo metabólico é menor reduzindo a atividade osteoblástica e não há estímulo para a remodelação contínua que é exigida para manter a densidade e estrutura óssea saudável (Song et al., 2002; Frost, 1964).

A diferença de módulo de elasticidade entre o implante e o osso tem sido mencionada como o principal fator para o desenvolvimento da perda óssea (Song et al., 1999; Lee, Ju e Chern Lin, 2002; Niinomi et al, 2002; Rack e Qazi, 2006; Raabe et al, 2007). O processo de reabsorção do osso pode conduzir a um alto risco de falha do implante aumentando as chances de fraturas periprostéticas (Nagels et al., 2003). O fêmur com um implante mais flexível retém cerca de 30% mais do osso cortical do que implantes mais rígidos, onde a reabsorção é mais severa (Bobyne et al., 1992).

Nesse contexto, de acordo com Raabe et al. (2007), o sistema mecânico osso-implante sofre três principais efeitos:

1º- osteoporose associada com a subutilização que caracteriza a reabsorção do tecido ósseo devido à ausência ou diminuição das tensões mecânicas fisiológicas locais.

2º- aumento do perigo de formação e migração de fragmentos de desgaste na interface osso-implante via transporte líquido biológico.

3º- geração de micromovimentos na interface implante-osso devido à diferença de rigidez entre o osso e o material.

Esses fenômenos indesejáveis poderiam finalmente conduzir ao afrouxamento, falha prematura do implante ou infecções induzidas por fragmentos (Li et al., 2004; Aziz-Kerrzo et al., 2001; Yu e Scully, 1997).

A liberação de íons metálicos de elementos tais como V, Al, Ni, Cr e Co nas vizinhanças dos tecidos a partir da superfície do implante e de fragmentos de desgaste é também outro fator preocupante sendo apontada como causadora de reações alérgicas e/ou desordens neurológicas (Banerjee, Nag e Fraser, 2005; Kuroda et al., 1998; Gordin et al., 2004; Raabe et al., 2007; Song et al., 1999; Niinomi, 2002). O Ni é o metal que mais promove hipersensibilidade ao ser humano seguido do Co e Cr (Ratner et al., 2004). Em indivíduos com implantes de aço inoxidável ou de Cr-Co a incidência de sensibilidade aos metais é próxima de 25%. Esse valor médio tende a aumentar drasticamente para 54% quando há falha do implante, como mostram alguns estudos apresentados na figura 1.2.

Tal fato tem servido de base para a especulação que o processo imunológico é responsável pelo afrouxamento do implante. No entanto, não está claro se a sensibilidade ao metal causa o afrouxamento do implante ou se o afrouxamento do implante resulta no seu desenvolvimento. Em geral, há consenso de que a sensibilidade ao metal pode contribuir para a falha do implante (Ratner et al., 2004).

Por esse motivo, elementos de liga como Nb, Ta e Zr são os mais indicados na produção de novas ligas de titânio por produzirem óxidos insolúveis, isto é, que não provocam reação nos tecidos (Takahashi et al, 2002; Niinomi, 2002; Kuroda et al, 1998; Yang e Zhang, 2005), além de serem capazes de reduzir o módulo de elasticidade a valores mais próximos ao do osso (Song et al., 2002; Kuroda et al, 1998).

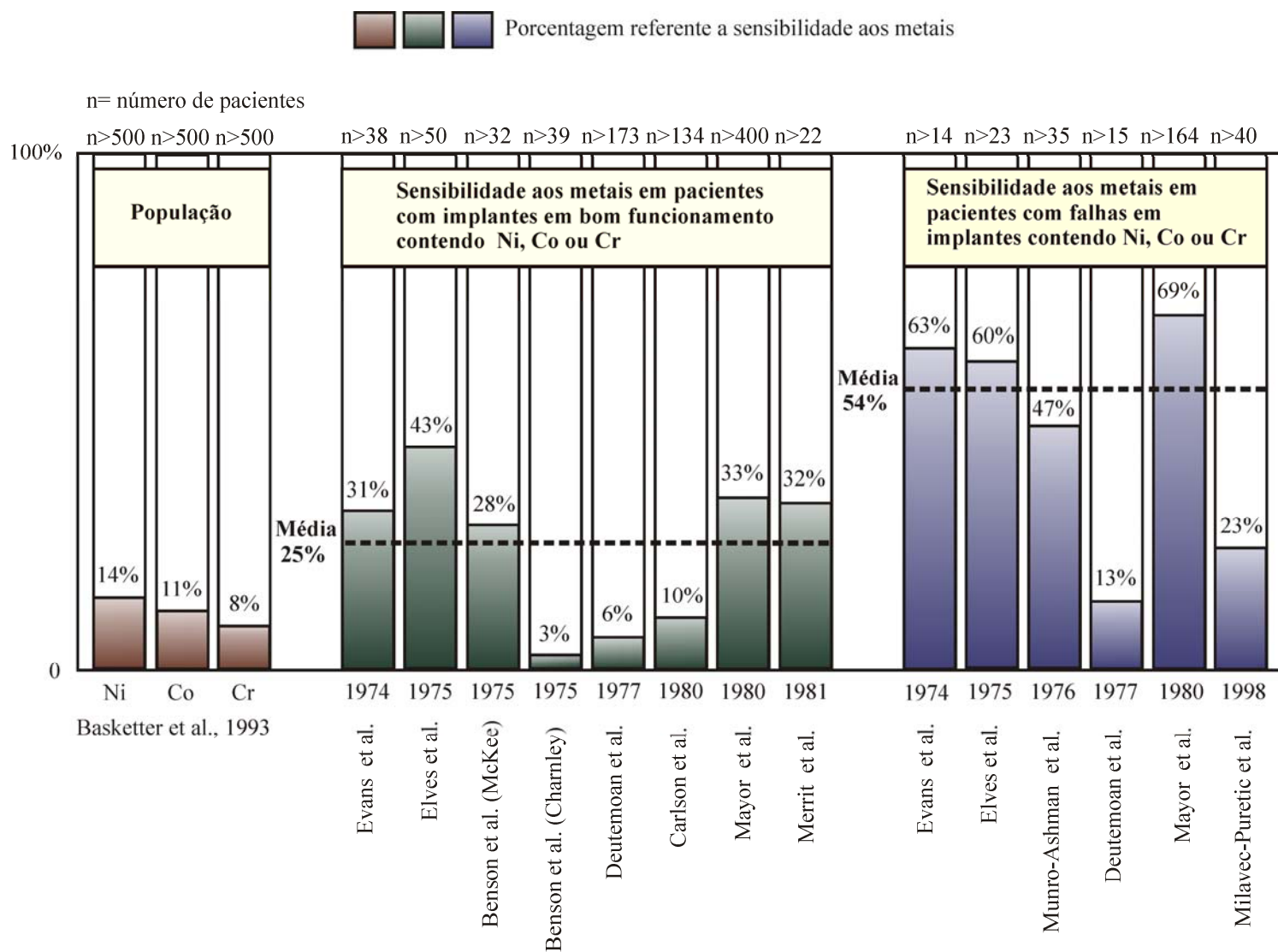


Figura 1.2. Compilação de investigações mostrando as porcentagens médias de sensibilidade aos metais Ni, Co e Cr entre a população e pacientes portadores de implantes em bom funcionamento e que apresentaram falhas (Ratner et al., 2004).

Embora um implante de igual rigidez seja idealizado por pesquisadores da área, tal material almejado poderia não ser adequado para transferir tensões suficientes ao osso, impondo ao fêmur algum grau de “stress shielding” (Bobyne et al., 1992). Ainda assim, essa redução do módulo de elasticidade é uma alternativa buscada com grande interesse a fim de minimizar a reabsorção óssea. Afinal, a conservação do osso é de vital importância, principalmente quando se considera implantes que são usados em pacientes mais jovens, onde há maior incidência de uma revisão cirúrgica sendo necessário manter opções reconstrutivas.

1.2. Objetivos

Como as propriedades das ligas de titânio são fortemente dependentes do tipo e distribuição de fases, o estudo de suas transformações e a identificação das relações entre propriedades e microestruturas é de grande importância no desenvolvimento de novas ligas. Portanto, os objetivos estabelecidos neste trabalho foram:

- Avaliação da influência do teor de elementos beta-gênicos sobre as transformações de fases, incluindo a formação de estruturas martensíticas, sob diferentes condições de processamento;
- Avaliação dos efeitos de diferentes taxas de resfriamento sobre a microestrutura das ligas;
- Avaliação dos efeitos de tratamentos térmicos sobre a precipitação de fases;
- Correlação entre microestrutura e propriedades físicas e mecânicas.

Capítulo 2

Características Gerais das Ligas de Titânio

O titânio é um metal de transição descoberto em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita. Possui alto ponto de fusão, 1678°C, exibindo duas diferentes estruturas cristalinas: CCC (β) e HC (α), na qual a fase β é somente estável em temperaturas acima de 882°C. Essa temperatura de transformação ($\beta \rightarrow \alpha$), conhecida como β -transus, é fortemente influenciada pela adição de elementos substitucionais e intersticiais. Dependendo de sua influência sobre a temperatura de transformação tais elementos podem ser considerados como alfa-gênicos ou beta-gênicos. Os alfa-gênicos são responsáveis por elevar a β -transus, enquanto que os beta-gênicos a reduzem ampliando o campo de existência da fase β .

Na figura 2.1 são apresentados os elementos da tabela periódica capazes de estabilizar a fase α ou β do titânio (Leyens e Peters, 2004). O Al, O, N e C atuam como fortes estabilizadores de α . Os elementos estabilizadores de β são divididos em β -isomorfos, cujos mais frequentes são V, Mo e Nb, e β -eutetóides, onde se destacam o Cr, Fe e Si (Lütjering e Williams, 2003; Long e Rack, 1998). Em geral, os β -isomorfos necessitam de maiores concentrações de elementos de liga para reduzir a β -transus e se decompõem em $\alpha + \beta$, ao passo que os β -eutetóides são mais potentes estabilizadores e tendem a se decompor em $\alpha + \text{Ti}_x\text{A}_y$, onde A é o elemento beta-gênico adicionado (Bania, 1994)

Elementos Estabilizadores de α e β

	I A																O		
1	1 H	II A										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
2	3 Li	4 Be																	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	III B	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	Lan- tâní- deos	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	Acní- deos	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

<table style="border: none;"> <tr> <td style="background-color: #d4edda; width: 20px; height: 15px; display: inline-block;"></td> <td style="padding-left: 5px;">β estabilizador usado como elemento de liga</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #f8d7da; width: 20px; height: 15px; display: inline-block;"></td> <td style="padding-left: 5px;">β estabilizador</td> </tr> </table>		β estabilizador usado como elemento de liga		β estabilizador	<table style="border: none;"> <tr> <td style="background-color: #fff3cd; width: 20px; height: 15px; display: inline-block;"></td> <td style="padding-left: 5px;">α estabilizador usado como elemento de liga</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d4edda; width: 20px; height: 15px; display: inline-block;"></td> <td style="padding-left: 5px;">α estabilizador</td> </tr> </table>		α estabilizador usado como elemento de liga		α estabilizador
	β estabilizador usado como elemento de liga								
	β estabilizador								
	α estabilizador usado como elemento de liga								
	α estabilizador								

Figura 2.1. Elementos que atuam como estabilizadores de α ou β segundo Leyens e Peters (2004).

A figura 2.2 mostra a influência desses elementos sobre os diagramas de fases. O Zr e o Sn são os únicos considerados como elementos neutros (Lütjering e Williams, 2003; Bania, 1994). Seus efeitos sobre a β -transus são pouco significativos e atuam ora como β -estabilizadores em baixas concentrações, ora como α -estabilizadores em concentrações mais elevadas. Por outro lado, tais elementos têm sido mais destacados pelo seu efeito β -estabilizador (Tang, Ahmed e Rack, 2000; Ozaki, Watanabe e Hanada, 2004; Ferrandini et al., 2007; Abdel-Hady et al., 2007) sendo até mesmo incluídos nessa categoria, como é visto na figura 2.1 (Leyens e Peters, 2004). Para o Zr foi observado que esse efeito estabilizante é maior quando acompanhado por outros elementos betagênicos incorporados à liga (Abdel-Hady et al., 2007).

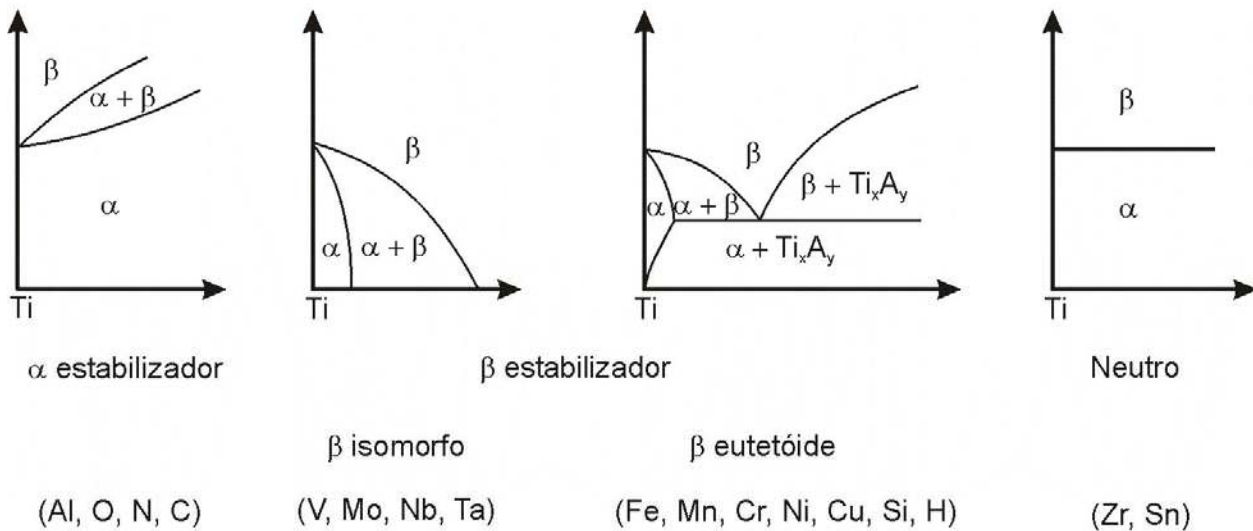


Figura 2.2. Influência dos elementos sobre os diagramas de fases em ligas de titânio (Lütjering e Williams, 2003).

Devido à complexidade da influência de vários elementos de liga sobre a estabilidade das fases do Ti, algumas regras empíricas foram estabelecidas com o intuito de descrever os efeitos individuais dos elementos em termos de Al e Mo equivalentes. Essas regras são resumidas nas seguintes equações, considerando suas porcentagens em peso:

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

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

Os teores de Al_{eq} comumente utilizados são menores do que 9%, devido à perda de ductilidade das ligas. Para evitar a formação de Ti_3Al esse conteúdo foi limitado por muito tempo em 6% (Leyens e Peters, 2004). No caso do Mo_{eq} , um valor acima de 10% é exigido para estabilizar a fase β sob resfriamento rápido. Nessa equação, a constante apresentada antes de cada elemento corresponde à proporção de conteúdo mínimo de Mo para a estabilizar β dividido pelo conteúdo mínimo de cada elemento específico (Bania, 1994). A vantagem obtida pelo emprego dessas equações reside no desenvolvimento de novas ligas pela possibilidade de prever suas propriedades através da composição e microestrutura, embora devam ser consideradas como ferramentas mais qualitativas do que quantitativas (Lütjering e Williams, 2003).

2.1. Classificação das Ligas de Titânio

O controle das variações cristalográficas do titânio através da adição de elementos de liga e processamentos termomecânicos constitui a base para desenvolvimento de uma grande diversidade de ligas e propriedades características (Destefani e Company, 1990) que, dependendo de suas microestruturas, podem ser classificadas em 6 categorias: α , near- α , $\alpha + \beta$, near- β , β -metaestável e β (Titanium, 1998), descritas abaixo:

Ligas α e Near- α

As ligas do tipo α incluem o titânio em grau de pureza comercial e as ligas contendo somente elementos alfa-gênicos. Para aquelas denominadas de near- α , sua microestrutura apresenta uma pequena fração volumétrica da fase β (menos de 10%) devido à adição de elementos beta-gênicos (Lütjering e Williams, 2003). Em ambos os casos, são desejáveis para aplicações criogênicas por não possuírem transição dúctil-frágil e para uso em altas temperaturas por apresentarem elevada resistência à fluência (Titanium, 1998; Destefani e Company, 1990). Tais ligas não permitem alterações no comportamento mecânico a partir de tratamentos térmicos, sendo esse o melhor aspecto que as caracterizam (Gilbert e Shannon, 1991; Lütjering e Williams, 2003).

Ligas $\alpha+\beta$

Essa classe envolve ligas contendo entre 10 a 50% em volume da fase β , apresentando uma grande variedade de microestruturas (Destefani e Company, 1990; Lütjering e Williams, 1998). Em geral, essas ligas possuem boa resistência mecânica à temperatura ambiente e propriedades que podem ser facilmente controladas por meio de tratamentos térmicos (Destefani e Company, 1990). Seu uso é limitado em temperaturas elevadas pela presença da fase β que diminui a resistência à fluência (Titanium, 1998). Dentre todas as ligas $\alpha + \beta$, a Ti-6Al-4V é a mais utilizada e detém mais de 50% do mercado de ligas de titânio (Lütjering e Williams, 1998).

Ligas Near- β , β -Metaestável e β

Esses dois primeiros grupos são considerados como classes de ligas do tipo β . As ligas near- β possuem grandes quantidades de elementos betagênicos, mas não o suficiente para reter toda a estrutura β através do resfriamento ao ar de seções finas de amostras. Por outro lado, em ligas β -metaestáveis, os teores desses elementos são mais elevados restando completamente a fase β sob mesmas condições de resfriamento e são designadas de metaestáveis porque a fase retida não é verdadeiramente estável, se decompondo em $\alpha + \beta$ sob envelhecimento (Titanium, 1998). De fato, essa designação não é precisa, pois a liga near- β é também metaestável. O maior interesse nessas ligas é a capacidade de serem endurecidas pela precipitação de α alcançando níveis altos de resistência mecânica com boa ductilidade (Karasevskaya et al., 2003). No último grupo, as ligas β , a quantidade de elementos betagênicos é tão alta que o envelhecimento não produz nenhum efeito sobre elas. Todas as classes de ligas β têm excelente forjabilidade sob uma grande faixa de temperaturas (Destefani e Company, 1990; Froes e Bomberger, 1985) e oferecem a possibilidade única de associar baixo módulo com alta resistência à corrosão (Schutz, 1993)

2.2. Ligas destinadas a Implantes Ortopédicos

Desde os anos 50, o titânio comercialmente puro (CP) foi utilizado como material para implante cirúrgico e instrumentação médica oferecendo razoável resistência mecânica e boa tolerância aos tecidos (Wang, 1996). Suas propriedades dependem do grau de pureza, definido

segundo as concentrações de N, Fe e O (ASTM, 2000). Existem quatro diferentes graus de titânio CP enumerados de 1 a 4, cujo maior valor corresponde ao mais alto nível de impurezas, o que resulta no aumento da resistência mecânica e redução da ductilidade, conforme mostra a tabela 2.1. Essa tabela também inclui as ligas em uso corrente e aquelas no estágio de pesquisa e desenvolvimento.

Devido à limitação de suas propriedades relacionadas às aplicações ortopédicas, o interesse no titânio foi logo direcionado para suas ligas. A Ti-3Al-2,5V e Ti-6Al-4V do tipo $\alpha + \beta$ foram as primeiras a serem incluídas como implantes femorais. A primeira oferece excelente conformabilidade em combinação com boa resistência à corrosão e resistência mecânica (Wang, 1996), mas a última se sobressaiu por apresentar propriedades superiores, sendo ainda hoje bastante utilizada em aplicações biomédicas (Wang, 1996; Rack e Qazi, 2006).

Ao longo dos anos foi observado que o vanádio e o alumínio eram indesejáveis como elementos de liga devido a problemas relacionados com toxicidade e transtornos neurológicos. Em razão disso novas ligas do tipo $\alpha + \beta$ foram introduzidas inicialmente sem a adição de vanádio em meados dos anos 80, Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb (Zwicker, 1986; Semlitsch, Staub e Weber, 1985). Ambas as ligas oferecem melhor biocompatibilidade, mas em termos de propriedades mecânicas são bastante semelhantes à liga Ti-6Al-4V (tabela 2.1). Outras ligas do tipo $\alpha + \beta$ também foram desenvolvidas baseadas nesse critério: Ti-6Al-6Nb-1Ta, Ti-6Al-2Nb-1Ta (Okazaki et al., 1996), Ti-5Al-3Mo-4Zr (Song et al., 1999) e Ti-5Al-1,5B (Niinomi, 1998). A remoção do alumínio foi levada em conta mais tarde com o surgimento das ligas à base de Ti-15Zr e Ti-15Sn (Okazaki et al., 1996) (tabela 2.1).

A busca de novos materiais com baixo módulo de elasticidade garantiu a admissão das ligas do tipo β nessa área. Desse interesse foram desenvolvidas na década de 90 as ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr (Ahmed et al., 1996), Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (Niinomi et al., 1999), Ti-15Mo-2,8Nb-3Al (Long e Rack, 1998), Ti-15Mo-5Zr-3Al (Niinomi, 1998) e Ti-11Mo-6Zr-4,5Sn (ASTM, 1994). Nos Estados Unidos foram propostas cinco ligas: TMZF (10-13%Mo, 5-7%Zr e 1,5-2,5%Fe), Ti-13Nb-13Zr, TIMETAL 21SRx (14-16%Mo, 2,2-3,2%Nb e 0,15-0,25%Si), Tiadyne 1610 (15,5-16,5%Nb e 9-10%Hf) e Ti-15Mo (Wang, 1996).

Tabela 2.1. Propriedades mecânicas de ligas desenvolvidas e/ou utilizadas para implantes ortopédicos. Identificação das siglas: σ_T , limite de resistência à tração; σ_E , limite de escoamento; AT, alongamento total; E, módulo de Elasticidade; rec, recozida; env, envelhecida; solub, solubilizada.

Liga	Tipo de liga	Norma ASTM ¹	σ_T (MPa)	σ_E (MPa)	AT (%)	E (GPa)
CoCrMo^a (Co-28Cr-6Mo)	Austenita (cfc) + hcp	ASTM F75	600-1795	275-1585	-	200-230
Aço Inoxidável 316L^a (Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo)	Austenita	ASTM F138	465-950	170-750	-	200
Ti puro (grau 1)^b	α	ASTM F67	240	170	24	102,7
Ti puro (grau 2)^b	α	ASTM F67	345	275	20	102,7
Ti puro (grau 3)^b	α	ASTM F67	450	380	18	103,4
Ti puro (grau 4)^b	α	ASTM F67	550	485	15	104,1
Ti-3Al-2,5V (rec)^c	Near- α	ASTM F2146	620	500	15	100
Ti-6Al-4V ELI^b	$\alpha + \beta$	ASTM F136	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti-6Al-4V (rec)^b	$\alpha + \beta$	ASTM F1108	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb^b	$\alpha + \beta$	ASTM F1295	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-2,5Fe^b	$\alpha + \beta$	-	1020	895	15	112
Ti-6Al-2Nb-1Ta^d	$\alpha + \beta$	-	964	936	17	125
Ti-5Al-1,5B^b	$\alpha + \beta$	-	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd^b (rec)	$\alpha + \beta$	-	860	790	21	89
(env)			1109	1020	10	103
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd^b (rec)	$\alpha + \beta$	-	715	693	28	94
(env)			919	806	18	99

Ti-0/20Zr-0/20Sn-4/8Nb-2/4Ta + (Pd, N, O)^a	$\alpha + \beta$	-	750-1200	726-990	-	-
Ti-13Nb-13Zr (env)^b	Near- β	ASTM F1713	973-1037	836-908	10-16	79-84
Ti-7,5Mo^c	Near- β	-	959-1035	638-692	12,4-17,8	76-84
Ti-30Ta (solub)^f	Near- β	-	587	-	21	69
Ti-30Ta (env)^g	Near- β	-	892	-	9,3	76
Ti-15Mo (rec)^b	β metaestável	ASTM F2066	874	544	21	78
Ti-50Ta (env)^g	β metaestável	-	713	-	11,6	77
TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe)^b	β metaestável	ASTM F1813	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85
TNZT (Ti-35Nb-5Ta-7Zr)^a	β metaestável	-	590	530	19 ^h	55
TNZTO (Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O)^a	β metaestável	-	1010	976	-	66
Tiadyne 1610 (env)^b	β metaestável	-	851	736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al^b (solub) (env)	β metaestável	-	852	838	25	80
21SRx (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si) (rec)^b	β metaestável	-	1060-1100	1000-1060	18-22	-
21SRx (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si) (rec)^b	β metaestável	-	979-999	945-987	16-18	83
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (solub)^h (env)^b	β metaestável	-	508	-	39,2	65
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (solub)^h (env)^b	β metaestável	-	911	864	13,2	80
Ti-30Zr-10Nb-10Ta^h (solub) (env)	β metaestável	-	741	-	28,6	44
Ti-30Zr-10Nb-10Ta^h (solub) (env)	β metaestável	-	978	-	11,5	67
Ti-15Mo-2,8Nb-3Al^a	β metaestável	-	812	771	-	82

^a Long e Rack, 1998; ^b Niinomi, 1998; ^c ASM, 2008; ^d Okasaki et al., 1996; ^e Lin, Ju e Chern Lin, 2005; ^f Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a; ^g Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^b; ^h Yang e Zhang, 2005; ⁱ Lemons e Freese, 2002.

Atualmente, o estudo de novos materiais para implantes permanece focalizado nas ligas do tipo β . Nesse início de século novas composições já tiveram suas propriedades analisadas: Ti-7,5Mo (Lin, Ju e Chern Lin, 2005), Ti-30Ta (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a), Ti-50Ta (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^b) e Ti-30Zr-10Nb-10Ta (Yang e Zang, 2005), sendo essa última a que possui o mais baixo módulo de elasticidade encontrado até o momento, 44 GPa. Na tabela 2.1 são observadas as propriedades de muitas das ligas do tipo β e, em termos de valores médios, seu módulo se encontra entre 55 e 85 GPa, enquanto que o aço inoxidável e o Co-Cr possuem valores próximos a 200 GPa. O limite de escoamento está distribuído entre 500 e 1000 MPa e o alongamento total entre ~10 e 25%.

Além daquelas apresentadas na tabela 2.1, outras ligas têm recebido especial atenção, tais como: Ti-12Mo-5Ta (Gordin et al., 2004), Ti-40Ta (Niinomi, 2002), Ti-45Nb (Godley, Starosvetsky e Gotman, 2006), Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (Hao et al, 2005) e diversas composições dos sistemas Ti-Nb (Lee, Ju e Chern Lin, 2002), Ti-Nb-Sn (Matsumoto, Watanabe e Hanada, 2005; Takahashi et al, 2002) e Ti-Mo-Fe (Lin, Chern Lin e Ju, 2002)

Apesar de todos os esforços e do grande número de ligas desenvolvidas, as propriedades ideais para essa aplicação específica ainda não foram alcançadas em um único material. Para implantes ortopédicos, deseja-se uma liga que possua excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão no fluido corporal, alta resistência mecânica e resistência à fadiga, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e boa resistência ao desgaste (Banerjee, Nag e Fraser, 2005; Song et al., 1999; Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a).

2.3 Predições Teóricas para o Desenvolvimento de Ligas com Baixo Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca ao material determinado pela força de ligação entre os átomos, a qual depende da estrutura cristalina e distâncias interatômicas, sofrendo influência da adição de elementos de liga, tratamentos térmicos e deformação plástica (Dieter, 1988; Lee e Welsch, 1990). Em ligas polifásicas, seu valor baseia-se no módulo de suas fases constituintes e de suas frações volumétricas (Lee e Welsch, 1990; Hao et al., 2002; Fan, 1993).

A redução do módulo de elasticidade pelo controle da adição de elementos de liga tem sido objeto de estudos teóricos relacionados com o desenvolvimento de novas ligas de titânio (Morinaga et al, 1993; Song et al., 1999; Raabe et al., 2007; Banerjee, Nag e Fraser , 2005). Um dos mais importantes é o estudo baseado no cálculo de orbitais moleculares de estruturas eletrônicas através do método DV- $X\alpha$, usado na resolução de problemas que envolvem interações entre sistemas com muitos elétrons por meio da aproximação de Hartree-Fock-Slater (Slater, 1974, Morinaga et al, 1993).

Dois parâmetros são obtidos usando um modelo de agrupamento: o Md, correspondente ao nível de energia do orbital d do elemento na estrutura CCC do Ti e que é vinculado à eletro-negatividade e ao raio atômico, e o Bo, que define a ordem de ligação e confere seu caráter covalente (Morinaga, Yukawa e Adachi, 1985). Esse valor é maior quanto mais forte for a ligação covalente entre os átomos. Os valores Md e Bo são apresentados na tabela 2.2 para uma variedade de elementos na estrutura CCC do Ti.

Tabela 2.2. Lista de valores Md e Bo dos elementos de liga na estrutura CCC do Ti (Abdel-Hady, Hinoshita e Morinaga, 2006). Por simplificação, a unidade do parâmetro Md, eV, foi omitida.

4d	Bo	Md	5d	Bo	Md	6d	Bo	Md	Outros	Bo	Md
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975	Al	2,426	2,200
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531	Si	2,561	2,200
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Sn	2,283	2,100
Mn	2,723	1,194	Tc	3,026	1,294	Re	3,061	1,490			
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,018			
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677			
Ni	2,412	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146			
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258			

Para uma liga, os valores médios de Md e Bo são obtidos pela média composicional, como segue:

$$Md = \sum X_i (Md)_i$$

$$B_o = \sum X_i (B_o)_i.$$

onde X_i é a fração atômica do componente i na liga e $(M_d)_i$ e $(B_o)_i$ são seus respectivos valores listados na tabela 2.2. O somatório dos componentes estende-se para $i = 1, 2, 3, \dots$ (Morinaga e Yukawa, 1997). Na figura 2.3, o perfil de cada elemento de liga é representado por um vetor que inicia na posição do Ti puro e finaliza a 10% em mols no diagrama $\overline{B_o} - \overline{M_d}$ (Abdel-Hady et al., 2007).

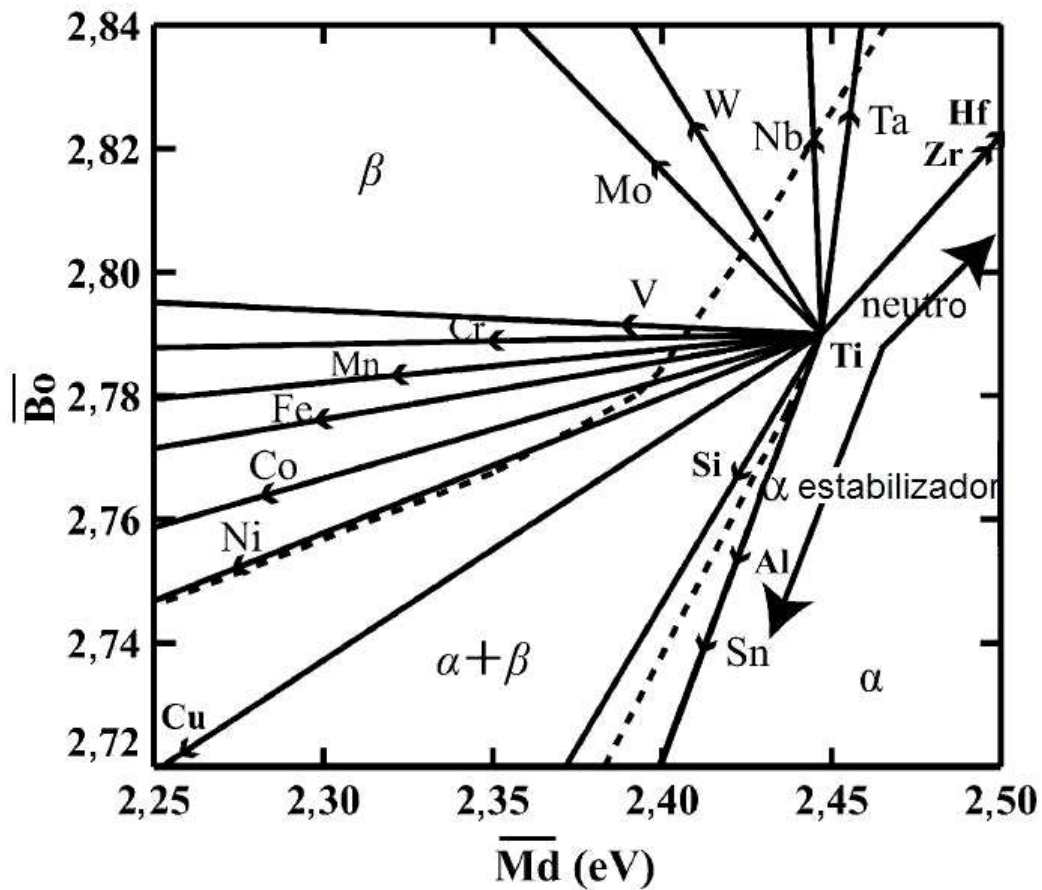


Figura 2.3. Vetores dos elementos de liga na estrutura cristalina do Ti apresentados no diagrama $\overline{B_o} - \overline{M_d}$ (Abdel-Hady et al., 2007).

Esse diagrama permite estabelecer a correlação entre estabilidade da fase β e suas correspondentes propriedades elásticas. Nesse caso, o parâmetro mais apropriado para descrever o comportamento do módulo de elasticidade é o B_o . As composições que apresentam maior B_o

médio possuem mais baixo módulo, como é visto na figura 2.4 para algumas ligas típicas. Por sua vez, a estabilidade da fase β também aumenta para regiões onde o \overline{Bo} é mais alto e menor é o \overline{Md} . Além dessas informações, o diagrama define as regiões onde os mecanismos de deformação predominam e quais fases são obtidas em ligas resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas. Esse último tema é abordado mais detalhadamente no capítulo 3.

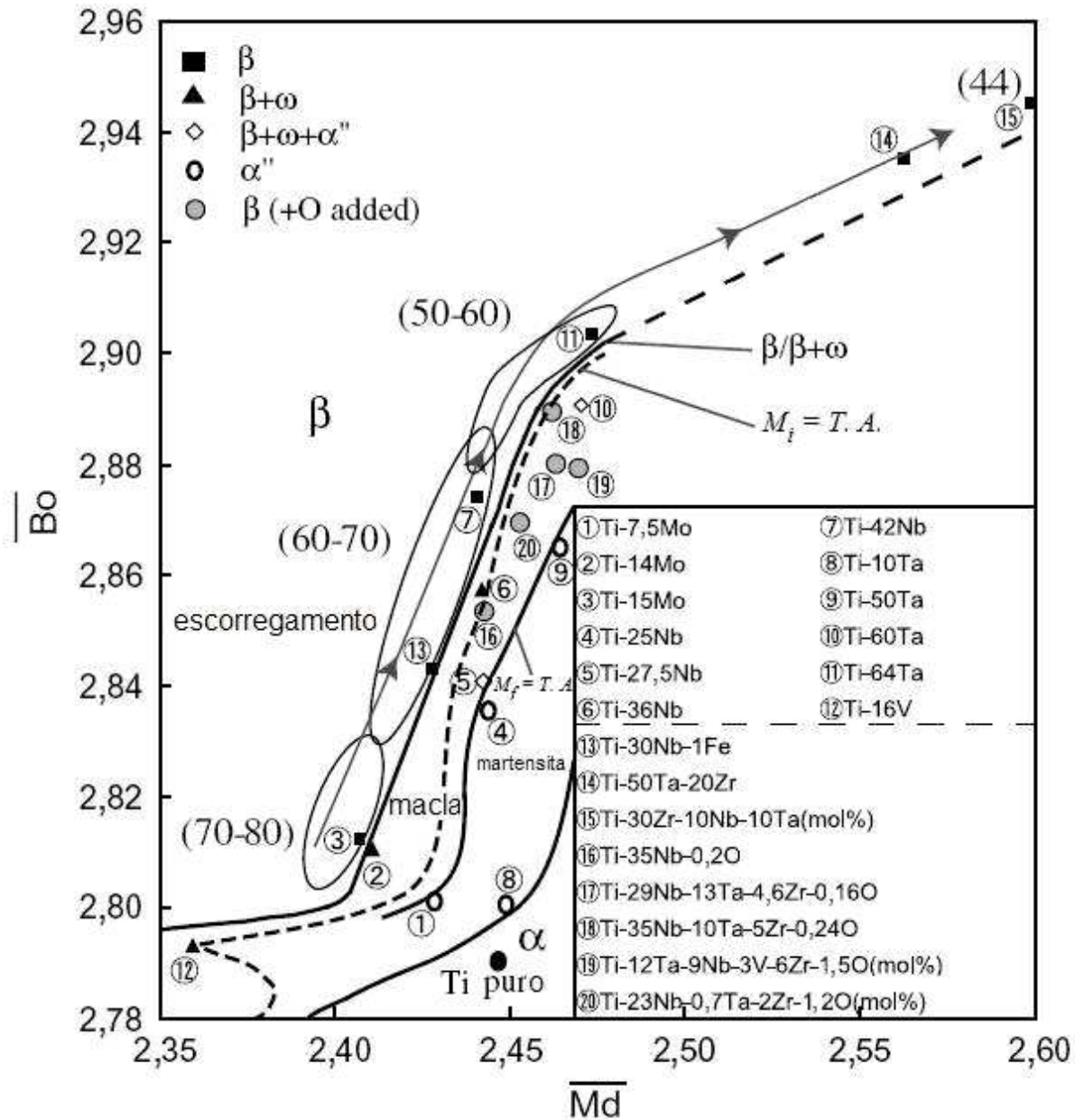


Figura 2.4. Diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$. Os valores entre parênteses correspondem ao módulo de elasticidade das ligas (Abdel-Hady, Hinoshita e Morinaga, 2006).

Algumas composições já foram propostas e investigadas com base nesse modelo (Kuroda et al., 1998; Niinomi et al., 1999; Saito et al., 2003). Esses métodos teóricos conquistaram espaço nos grupos de pesquisa em ligas de titânio e vários outros modelos têm sido aplicados, objetivando, principalmente, a redução do módulo de elasticidade. Song et al. (1999), através do método de agrupamento por variação discreta (DVM), buscaram determinar as estruturas eletrônicas e a energia de ligação de ligas do tipo β a fim de correlacionar com suas propriedades físicas e mecânicas. Outros enfoques, como a combinação de simulações com dados experimentais são vistas nos estudos de Raabe et al. (2007), os quais fizeram uso da teoria funcional de densidade (DFT), e de Banerjee, Nag e Fraser (2005), que aplicaram modelos de lógica difusa (fuzzy-logic) para trabalhar com um grande número de variáveis.

Tais simulações computacionais são muito úteis no desenvolvimento de novas ligas, uma vez que a determinação de composições geralmente depende de métodos de tentativa e erro e de regras empíricas e esses modelos oferecem uma oportunidade de seguir de maneira mais acertada.

Capítulo 3

Ligas de Titânio do Tipo β

3.1 Fases Metaestáveis

Durante a decomposição da fase β em processos que ocorrem fora do equilíbrio de fases, estruturas de transição podem ser formadas. Em ligas de titânio do tipo β são observadas quatro diferentes fases metaestáveis: α' , α'' , ω e β' , cujo aparecimento depende, além da concentração de elementos de liga, de condições específicas de tratamentos térmicos e/ou resfriamento. Até mesmo a própria fase β quando retida é de natureza metaestável e é tratada aqui com base nesse aspecto.

3.1.1 Fases Martensíticas α' e α''

As fases martensíticas são obtidas sob resfriamento rápido a partir do campo β ao transporem uma temperatura bem definida conhecida como M_s . Sua ocorrência é verificada quando a transformação $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ é suprimida devido ao tempo insuficiente para difusão formar núcleos de α e pela falta de concentrações mais altas de elementos betagênicos para tornar a fase β metaestável termodinamicamente mais estável do que a martensita (Jepson, Brown e Gray, 1970). O tipo de estrutura cristalina da martensita é determinado pelo conteúdo de elementos de liga. Pequenas quantidades de elementos betagênicos promovem a formação de α' com estrutura hexagonal (Lee, Ju e Chern Lin, 2002), enquanto que teores mais elevados geram uma martensita com estrutura ortorrômbica denominada α'' (Ho, Ju e Chern Lin, 1999).

As transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ ocorrem por meio de deformações na rede cristalina de β . Para α'' essas deformações são levemente reduzidas em relação a α' , o que conduz a um menor endurecimento da martensita refletindo em níveis mais baixos de resistência mecânica (Davis, Flower e West, 1979). De acordo com Dobromyslov e Elkin (2006), as concentrações de transição α'/α'' dependem da posição do elemento de liga na tabela periódica. Essa concentração limite torna-se menor com o aumento do número do grupo e, para metais do grupo V, se eleva quando o número do período é maior, conforme mostra a tabela 3.1 para alguns elementos. Outros valores encontrados na literatura foram incluídos na mesma tabela. A ausência de α'' nos metais de transição Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd e Pt é atribuída a alta taxa de decomposição eutetóide nesses sistemas.

Tabela 3.1. Concentração mínima de elemento de liga para a formação da fase α'' em sistemas binários à base de Ti (% atômica) (Dobromyslov e Elkin, 2006). Os valores entre parênteses são referentes a % em peso.

	V B	VI B	VII B	VIII B			I B
4d	V 9 (9,5)	Cr -	Mn -	Fe -	Co -	Ni -	Cu -
5d	Nb^{*#} 11 (19,3)	Mo[*] 4-6 (7,7-11,3)	Tc ?	Ru 2	Rh -	Pd -	Ag ?
6d	Ta[*] 15 (40)	W[*] 5 (16,8)	Re 3 (10,7)	Os 2 (7,5)	Ir 2 (7,6)	Pt -	Au ?

*Ti-Nb: 5,7 (10,5), Ti-Ta:8,7 (26,5), Ti-Mo: 2 (3,9), Ti-W: 2,2 (8) (Collings, 1994)

#Ti-Nb: 7,2 (13,1) (Moffat e Larbalestier, 1988^a)

Em ligas de titânio com conteúdos de Nb entre 16 e 26% at. a martensita ortorrômbica sofre ordenamento durante o resfriamento em uma temperatura abaixo da M_s (Ahmed e Rack, 1996). Tanto a temperatura de ordem-desordem quanto a M_s são afetadas por elementos intersticiais (O, N e C), que contribuem para a elevação dessas temperaturas. Essa martensita, ao contrário daquela observada por Brown et al. (1964), possui uma simetria diferente onde a estrutura ortorrômbica é de base centrada. A figura 3.1 apresenta as relações de correspondência entre as fases β e α'' na rede cristalina e as células unitárias dos dois tipos de martensita ortorrômbica.

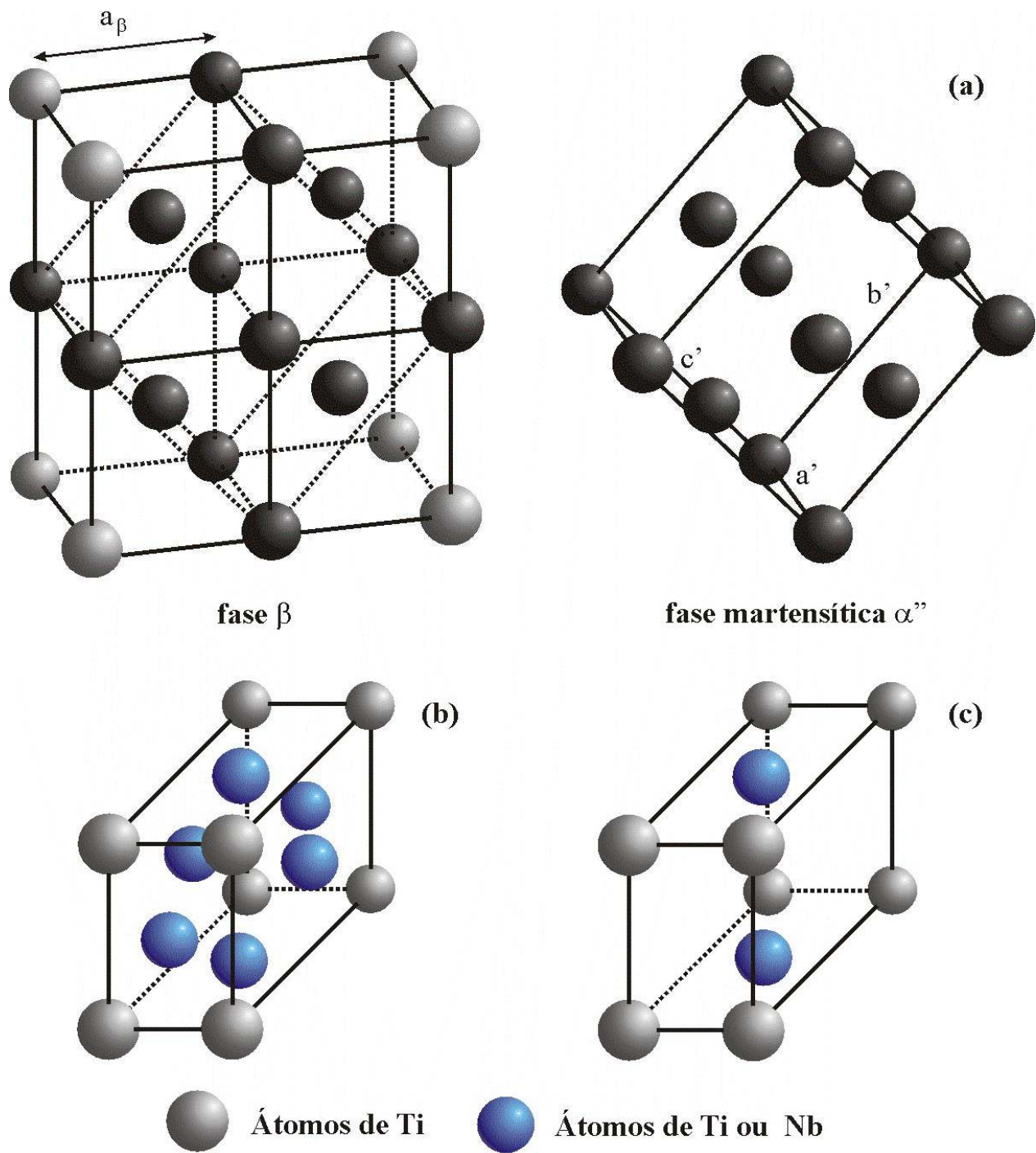


Figura 3.1 (a) Ilustração esquemática exibindo a correspondência entre as fases β e α'' na rede cristalina (Kim et al., 2006). Células unitárias observadas na fase α'' ortorrômbica. (b) C-centrada; (c) Ordenada de base centrada (Ahmed e Rack, 1996).

As curvas M_s de ligas binárias à base de Ti foram determinadas para a maioria dos metais de transição a partir dos estudos realizados por Dobromyslov e Elkin em 2001 (figura 3.2). As relações obtidas de acordo com a posição de cada elemento na tabela periódica indicam que a redução da M_s é mais significativa em metais de transição com estrutura CCC quando o número do grupo aumenta. Por outro lado, em elementos com estrutura CFC, a temperatura M_s diminui mais rapidamente quando o número do grupo é menor. A identificação dos metais de transição em seus respectivos períodos e grupos pode ser feita pela tabela 3.1. Em outros trabalhos, as temperaturas M_s são descritas separadamente para α' e α'' cujas curvas se interceptam na concentração de transição entre as duas fases (Ahmed e Rack, 1996; Flower, Davis e West, 1982).

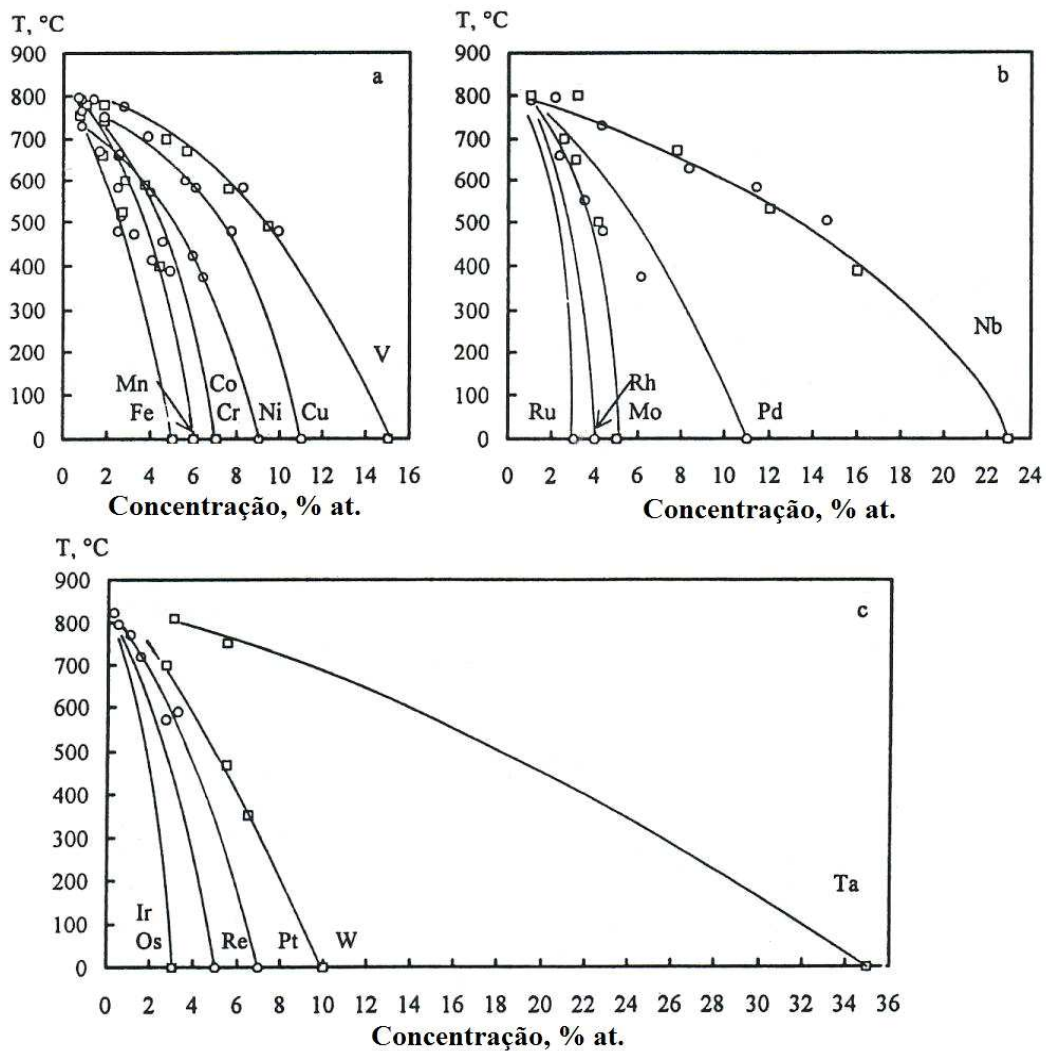


Figura 3.2. Curvas M_s de ligas binárias à base de titânio com os metais de transição dos períodos 4(a), 5(b) e 6(c) (Dobromyslov e Elkin, 2001).

As estruturas martensíticas podem apresentar dois tipos de morfologia: massiva ou acicular. A martensita massiva é constituída de grandes regiões irregulares com tamanhos de 50 a 100 μm contendo pequenos pacotes de placas quase paralelas. Esse tipo de microestrutura é vista no titânio puro, em ligas muito diluídas ou naquelas que possuem uma M_s elevada (Lütjering e Williams, 2003). A martensita acicular ocorre em ligas com teor de soluto mais alto e em sua morfologia normalmente são observadas placas primárias e secundárias. A primeira é relativamente espessa e dependendo de sua orientação pode exibir contornos definidos ou não, enquanto que a última é apenas mais fina (Ahmed e Rack, 1996). A transição de massiva para acicular realiza-se quando a adição do elemento de liga excede certo valor. Para alguns sistemas binários esses valores são: 2,4% de Cr, 6% de Cu e 20% de Zr (% em peso) (Banerjee e Krishnan, 1973). Em relação às transições das fases α' e α'' , uma mistura morfológica identificada também por difração de raios-X foi observada por Lee, Ju e Chern Lin (2002), embora a coexistência dessas fases seja contestada (Dobromyslov e Elkin, 2006).

Em geral, a martensita é gerada por cisalhamento onde grandes volumes do material se transformam com alta velocidade, no entanto, são verificados casos onde sua formação pode ocorrer por nucleação e crescimento (Porter e Easterling, 1992). Com relação às ligas de Ti, Ohmori et al. (2001) relataram que placas de martensita α'' foram nucleadas principalmente em contornos de grão de β (figura 3.3). Davis, Flower e West (1979), observaram o mesmo comportamento na formação de α' em ligas de Ti-Mo. Essa idéia também é validada pela influência que a recristalização e crescimento de grãos da fase β tem sobre a formação da martensita. Niinomi et al. (2002) ao estudarem a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr verificaram que a fração volumétrica de α'' aumenta com o crescimento do tamanho de grão até um limite inferior a 50 μm seguindo com uma diminuição gradual quando o crescimento dos grãos avança. Algumas investigações consideram que essa redução é insignificante para grãos maiores (Umemoto e Owen, 1974; Kajiwara, 1986). No entanto, esse fenômeno encontra-se fundamentado na importância dos defeitos cristalinos em promover a formação da martensita. A falta desses sítios de nucleação surge em consequência de amostras solubilizadas em temperaturas relativamente altas e por tempos longos, cuja grande maioria dos defeitos introduzidos durante o forjamento é removida como resultado da recuperação, recristalização e crescimento do grão (Niinomi et al., 2002).

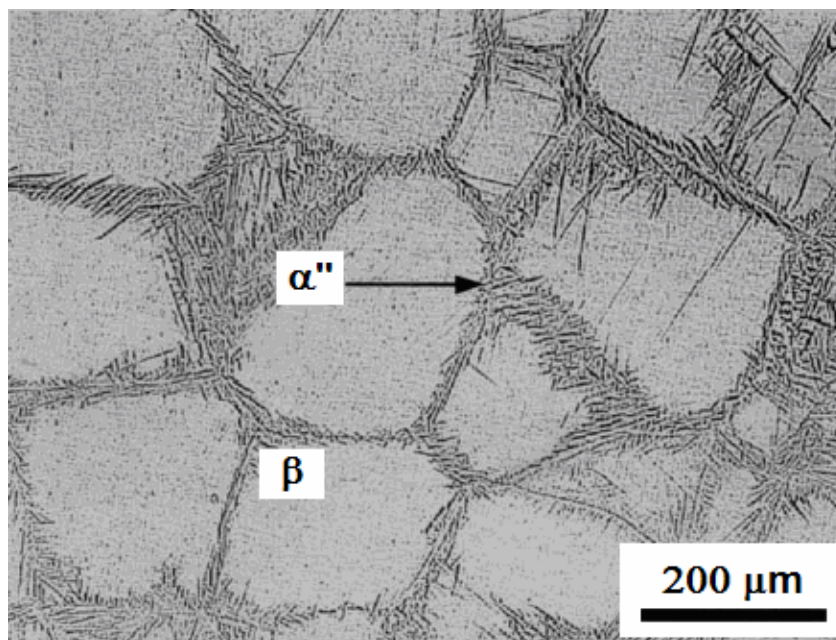


Figura 3.3 Micrografia da liga Ti-9,87%V-1,78%Fe-3,2%Al (% em peso) resfriada em água a partir de 1.000°C mostrando placas da martensita α'' nucleadas nos contornos de grãos de β (Ohmori et al., 2001).

3.1.2 Fase β Metaestável

Em uma transformação martensítica, as temperaturas de início (M_s) e final (M_f) de formação estão intimamente ligadas com a composição da liga. O aumento no teor de soluto implica na redução de M_s e M_f . Quando M_f atinge um valor abaixo da temperatura ambiente, a fase β sofre uma transformação parcial. Mas se M_s também se encontra abaixo da temperatura ambiente, então a fase β é inteiramente retida (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a). Esse conteúdo suficiente de β -estabilizador que suprime a transformação martensítica durante o resfriamento depende do tipo de elemento de liga.

A concentração mínima de cada elemento é apresentada na tabela 3.2 para os metais de transição dos períodos 4, 5 e 6 (Dobromyslov e Elkin, 2001) junto com outros dados encontrados na literatura (Bania, 1994; Collings, 1994). Ao levar em conta a % atômica desses elementos na tabela, o Ru, Os e Ir são os que oferecem a menor concentração (3%) para estabilizar β , ao passo que o mesmo efeito só é alcançado pelo Ta com 35%. Pela figura 3.4 é visto que o aumento

contínuo na concentração de soluto até um limite próximo a 40% at. conduz a uma progressiva diminuição no parâmetro de rede da fase β com exceção dos sistemas Ti-Nb e Ti-Ta. Isso mostra que a fase β nessas ligas contribui para a redução do módulo de elasticidade, uma vez que o volume de suas células unitárias aumenta por apresentar maior distância interatômica devido à redução da força de ligação entre os átomos.

Tabela 3.2. Concentração mínima de elemento de liga para a completa estabilização de β para os sistemas binários à base de Ti (% at.) (Dobromyslov e Elkin, 2001). Os valores entre parênteses correspondem a % em peso.

	V B	VI B	VII B	VIII B			I B
4d	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co^{*#}	Ni^{*#}	Cu*
	15 (15,8)	7 (7,6)	6 (6,8)	5 (5,8)	7 (8,5)	9 (10,8)	11 (14,1)
5d	Nb*	Mo*	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	23 (36,7)	5 (9,5)	?	3 (6,1)	4 (8,2)	11 (21,5)	?
6d	Ta^{*#}	W^{*#}	Re	Os	Ir	Pt	Au
	35 (67)	10 (29,9)	5 (17)	3 (10,9)	3 (11)	7 (23,5)	?

*Ti-V: 14,2 (15), Ti-Nb: 22,5 (36), Ti-Ta: 17,8 (45), Ti-Cr: 6 (6,5), Ti-Mo: 5,3 (10), Ti-W: 7 (22,5), Ti-Mn: 5,7 (6,5), Ti-Fe: 3 (3,5), Ti-Co: 5,8 (7), Ti-Ni: 7,5 (9), Ti-Cu: 10,1 (13) (Bania, 1994)

#Ti-Ta: 20,9 (50), Ti-W: 8 (25), Ti-Co: 4,9 (6), Ti-Ni: 6,6 (8) (Collings, 1994)

Quando a fase β é retida, geralmente são observados alguns precipitados formados pelo aparecimento de regiões ricas e pobres em soluto na rede CCC. A região pobre em soluto apresenta uma estrutura distorcida propensa à formação de fases metaestáveis. Em ligas com concentrações muito altas de soluto, a distorção da rede é pequena e as partículas metaestáveis são chamadas de β' , possuindo o mesmo arranjo cristalino. Para concentrações menores, a distorção da rede é muito maior e as partículas assumem uma estrutura hexagonal denominada de fase ω (Froes et al., 1980). Ambas são benéficas para a nucleação de α ao promover uma distribuição uniforme de seus precipitados durante o envelhecimento de ligas (Lütjering e Williams, 2003). A figura 3.5 mostra os campos de existência das fases $\beta + \omega$ e $\beta + \beta'$ em um diagrama de fases β -isomorfo e a delimitação das regiões onde as ligas são consideradas como pobres e ricas em soluto (Nag, 2008). Assim, no resfriamento rápido de uma liga com altas

adições de elementos, ω se torna instável e não precipita. A fase β , nesse caso, sofre uma reação de separação de fases e a microestrutura passa a ser constituída por β e β' .

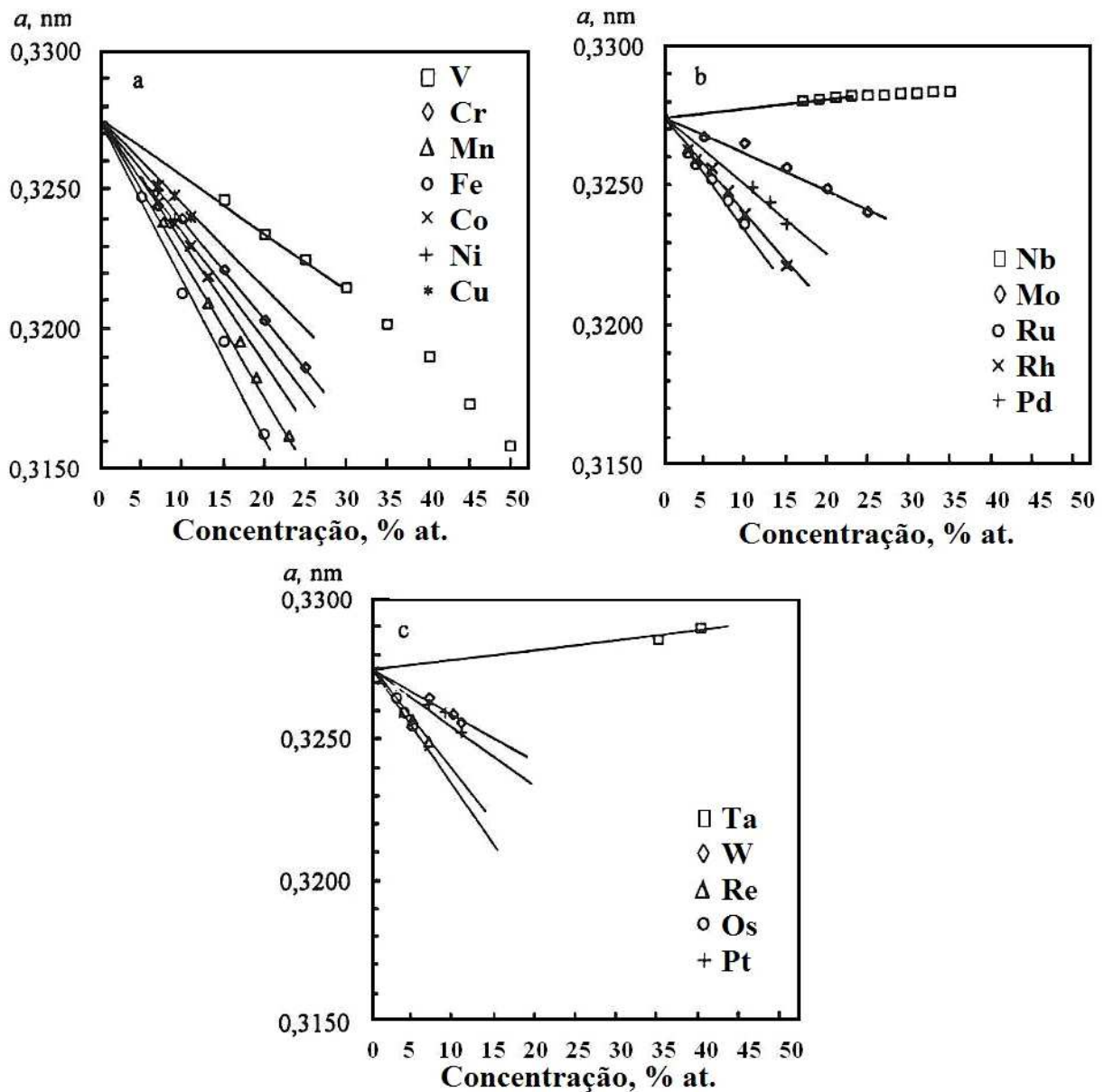


Figura 3.4. Dependência do parâmetro de rede β com a concentração de elementos de liga para os metais de transição dos períodos 4 (a), 5 (b) e 6 (c) (Dobromyslov e Elkin, 2001).

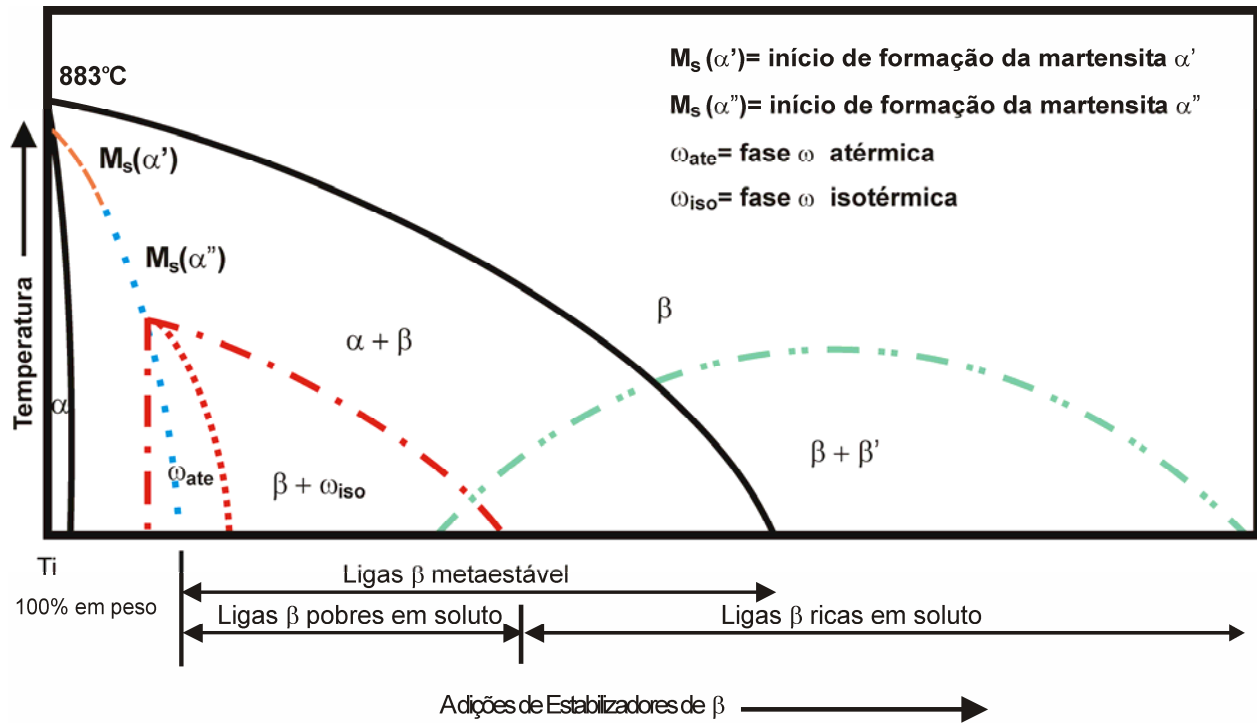


Figura 3.5. Representação de um diagrama de fases β isomorfo com seus campos metaestáveis. Em adição, são delimitadas as faixas de composições de ligas β -metaestáveis pobres e ricas em soluto (Nag, 2008)

3.1.3 Fase ω

A fase ω é observada em ligas de titânio que tendem a estabilizar a fase β podendo ser formada durante o resfriamento a partir do campo β ou por tratamentos térmicos de envelhecimento (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a). Quando obtida por resfriamento rápido geralmente é designada por fase ω atérmica (ω_{ate}), cuja formação envolve mecanismos de deslocamento que geram um colapso de planos dentro da fase β que o originou (Tang, Ahmed e Rack, 2000). Nesse caso, nenhuma difusão de soluto é necessária e sua ocorrência independe da taxa de resfriamento.

Para a fase ω gerada durante o envelhecimento sua formação é caracterizada por processos de nucleação e crescimento. Alguns aspectos que contribuem para essa afirmação incluem mudanças de composição durante a precipitação da fase ω e influência da temperatura

de solubilização e da taxa de resfriamento no processo de envelhecimento da liga (Hickman, 1969). Precipitados de ω com concentrações menores de Nb em relação às regiões que os circundavam foram observados por Moffat e Larbalestier (1988^b), ao analisarem o sistema Ti-Nb. A reversão em altas temperaturas e rejeição de soluto até alcançar uma composição de pseudo-equilíbrio também é verificada nessa fase (Cahn, 1961). A composição de pseudo-equilíbrio é independente do conteúdo inicial da liga e da temperatura de envelhecimento, mas mantém uma relação definida com a posição do elemento de liga na tabela periódica (Hickman, 1969). A tabela 3.3 apresenta algumas composições de ω identificadas em ligas de titânio envelhecidas.

Tabela 3.3. Composição da fase ω depois do envelhecimento (% at.) (Hickman, 1968).

Ti-V	Ti-Cr	Ti-Mn	Ti-Fe	Ti-Nb	Ti-Mo
13,8 ± 0,3	6,5 ± 0,2	5,1 ± 0,2	4,3 ± 0,2	9 ± 2	4,3 ± 0,4

A fase ω precipitada a partir do envelhecimento da liga é denominada de fase ω isotérmica (ω_{iso}), embora esse termo possa ser aplicado em ligas que foram resfriadas lentamente a partir do campo β , devido ao resfriamento lento fornecer o tempo necessário para a nucleação e crescimento de ω (Tang, Ahmed e Rack, 2000). Nesse caso, a cinética de precipitação da fase ω_{iso} é acelerada pelo ω_{ate} , que ocorre sob uma ampla faixa de temperaturas abaixo de uma temperatura definida como ω_s (Cook, 1974; Lenain et al., 2005).

Para ligas submetidas a um resfriamento onde ambas as transformações $\beta \rightarrow \alpha''$ e $\beta \rightarrow \omega$ são termodinamicamente permitidas, α'' e ω concorrem dentro de uma rede instável para qual taxas mais rápidas favorecem a formação de α'' , enquanto que um resfriamento lento induz a precipitação de ω (Moffat e Larbalestier, 1988^a). Como suas estruturas cristalinas e relações de orientação em relação à fase β são distintas, movimentos atômicos diferenciados são necessários para criá-las. Para a fase α'' esses movimentos são cooperativos e abrangem distâncias maiores em processos não difusionais. Portanto, é mais difícil sua formação ocorrer em ligas que contêm uma grande quantidade de ω (Ishiyama, Hanada e Izumi, 1991).

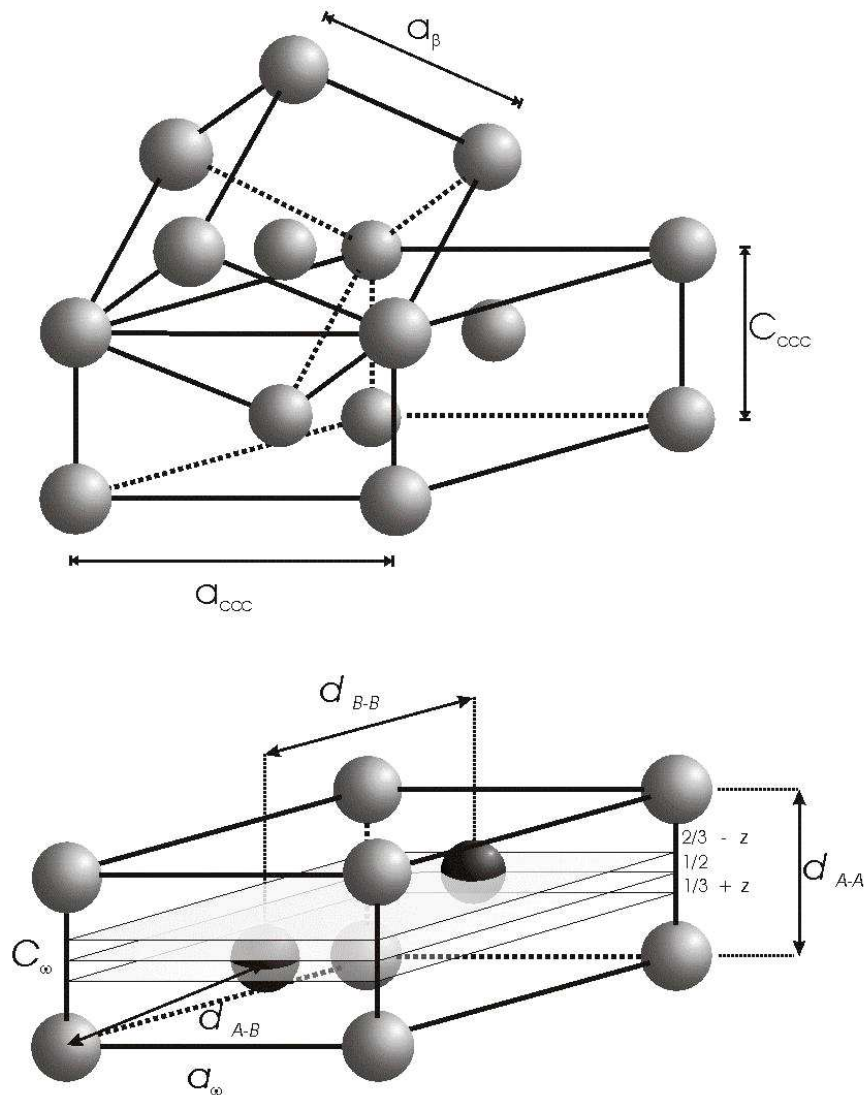


Figura 3.6. (a) Relação geométrica entre a representação hexagonal e a estrutura CCC. (b) Célula unitária da fase ω trigonal (Aurelio et al, 2002).

Do ponto de vista cristalográfico, a fase ω apresenta-se como uma estrutura hexagonal ou trigonal dependendo do conteúdo de elemento de liga. A transição de um arranjo cristalino para outro é verificada pelo aumento crescente da concentração desses elementos (Lütjering e Williams, 2003). Considerando os mecanismos de deslocamento efetuados na rede de β para o surgimento de ω , a formação de suas estruturas pode ser melhor entendida ao representar o parâmetro de rede a_β por meio de uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede a_{ccc} e c_{ccc} através da seguinte relação: $a_{ccc} = \sqrt{2} a_\beta$ e $c_{ccc} = \sqrt{3}/2 a_\beta$ (Aurelio et al, 2002). Esse novo arranjo

permite 3 átomos por célula unitária (figura 3.6a) cujas posições atômicas são: $(0,0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} + z)$ e $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} - z)$ onde z ($0 \leq z \leq \frac{1}{6}$) é a variável que possibilita uma descrição contínua da transformação $CCC \rightarrow \omega_{\text{ate}}$ (Cuello et al., 2001) que se efetua quando dois terços dos planos $\{111\}$ de β colapsam mutuamente na direção $\langle 111 \rangle$ (DeFontaine, 1970). De acordo com Cuello et al. (2001), ω exibe um estrutura trigonal quando o colapso dos planos (111) é incompleto, isto é, $0 < z < \frac{1}{6}$. Se $z = \frac{1}{6}$, os átomos internos colapsam dentro do mesmo plano gerando uma estrutura hexagonal. A figura 3.6b mostra a célula unitária da fase ω trigonal. Os termos A e B representam dois tipos de sítios cristalográficos observados na fase ω . O sítio A corresponde à posição $(0,0,0)$, enquanto que as demais posições, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} + z)$ e $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} - z)$, referem-se ao sítio B. As distâncias interatômicas entre os sítios A e B são designadas por d_{A-A} , d_{A-B} e d_{B-B} .

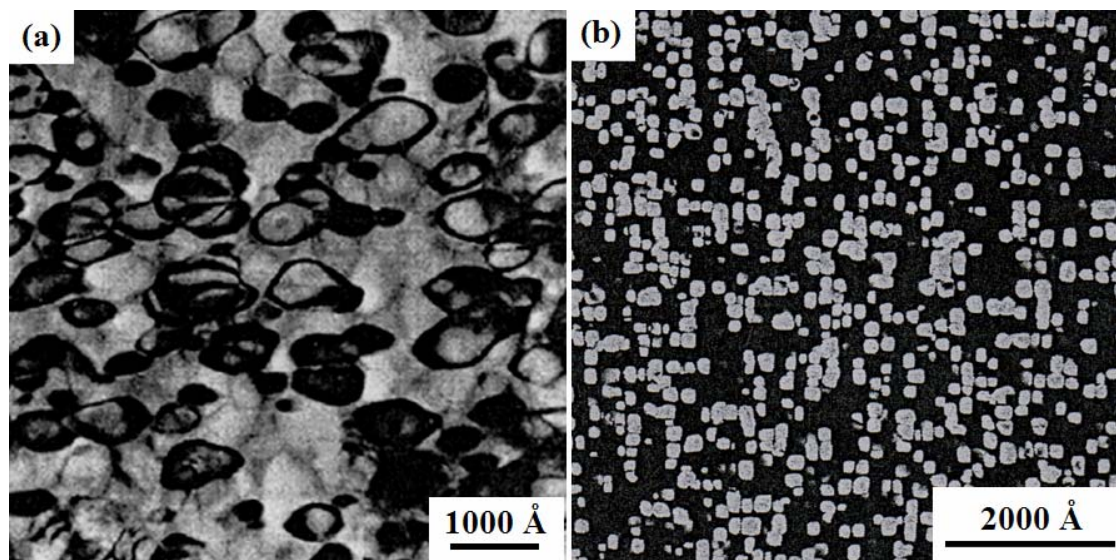


Figura 3.7. Micrografia TEM de campo escuro mostrando (a) precipitados de ω elipsóides na liga Ti-Mo (Blackburn e Williams, 1968) e (b) precipitados de ω cubóides na liga Ti-Fe (Williams, de Fontaine e Paton, 1973).

A fase ω ocorre por meio de uma dispersão uniforme de partículas extremamente finas quando a taxa de resfriamento se eleva, alcançando dimensões maiores durante o

envelhecimento. Blackburn e Williams (1968) ao estudarem os mecanismos de envelhecimento da liga Ti-11,6% de Mo observaram que os precipitados de ω possuíam tamanhos menores que 6 nm sob resfriamento rápido e o máximo de 300 nm para uma condição imediatamente anterior à formação de α . Para ligas Ti-(3d)M (metais de transição com nível de energia 3d semi-preenchido) como Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn e Ti-Fe, a fase ω_{iso} assume uma morfologia cubóide (figura 3.7b), enquanto que em ligas Ti-(4d)M (metais de transição com nível de energia 4d semi-preenchido) como Ti-Nb e Ti-Mo, sua morfologia é elipsóide (figura 3.7a) (Williams e Blackburn, 1969; Blackburn, 1970). Esses precipitados são maiores em temperaturas mais elevadas de envelhecimento e crescem rapidamente nas primeiras horas evoluindo mais lentamente com o aumento da duração do tratamento térmico (Moffat e Larbalestier, 1987^b; Hickman, 1968).

3.2 Tratamentos Térmicos de Envelhecimento

As ligas do tipo β tendem a apresentar uma baixa resistência mecânica e boa ductilidade quando submetidas a altas taxas de resfriamento por causa da formação da martensita α'' ou retenção da fase β metaestável (Hao et al., 2003; Qazi, Marquardt e Rack, 2004). Em implantes ortopédicos, alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade são necessários e um parâmetro útil que leva em conta essa relação é a deformação elástica admissível (Song et al., 1999). Quanto mais alta for a deformação admissível, melhor é o material para tais aplicações. Nesse caso, a maneira mais comum de aumentar a resistência mecânica de muitas ligas de titânio é através de tratamentos térmicos de envelhecimento (Long e Rack, 1998; Ledbetter e Datta, 1992; Qazi, Marquardt e Rack, 2004). A adição de oxigênio também é útil para essa finalidade e pode ser associada com o envelhecimento (Qazi et al., 2005). Sua introdução restringe a movimentação de defeitos lineares impedindo o colapso dos planos alternados (111) que garantem o surgimento de ω e, por ser um forte alfacênico, promove a precipitação da fase α (Rack e Qazi, 2006).

Diversos fatores devem ser observados quando se deseja obter o melhor balanço entre alta resistência mecânica e baixo módulo. As propriedades das ligas são significativamente influenciadas pelo conteúdo de elementos, temperatura e tempo de envelhecimento (Zhou,

Niinomi e Akahori, 2004^b). Até mesmo a taxa de resfriamento empregada após a solubilização tem um importante efeito sobre as propriedades. Se for muito baixa, uma difusão significativa poderia ocorrer durante o resfriamento e a decomposição da fase β , alterada durante o envelhecimento, não forneceria aumento efetivo da resistência mecânica (Gilbert e Shannon, 1991). Em relação à temperatura e tempo de envelhecimento, sua influência é observada sobre o tamanho, tipo e frações volumétricas das fases precipitadas (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^b; Ma e Wang, 1998).

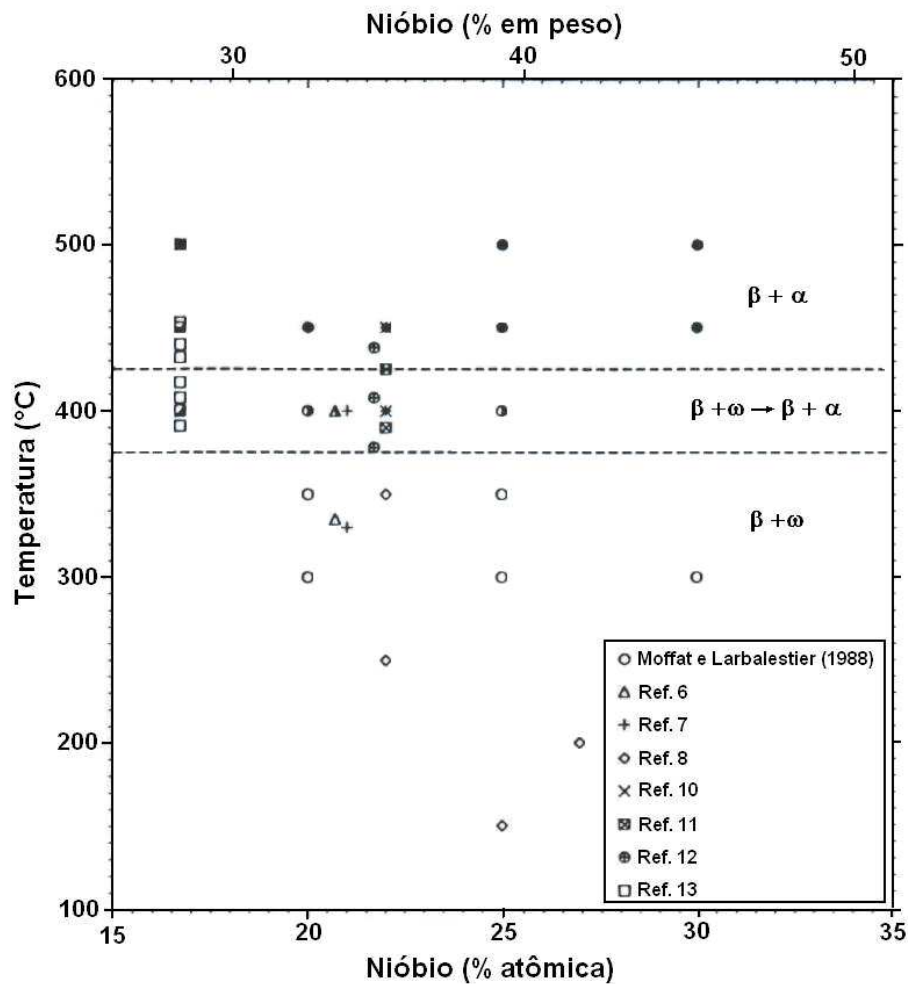


Figura 3.8. Fases produzidas durante o envelhecimento de ligas Ti-Nb (Moffat e Larbalestier, 1988^b).

Segundo Froes et al. (1980), as temperaturas de envelhecimento podem ser divididas dentro de duas regiões: uma onde a fase ω se forma e persiste estendendo-se por um certo período de

tempo e outra onde a fase α se forma como precipitado predominante. A figura 3.8 exemplifica essas relações ao apresentar as temperaturas e composições nas quais as fases ω e α foram precipitadas em ligas envelhecidas do sistema Ti-Nb (Moffat e Larbalestier, 1988^b). Nela é vista que a formação de ω é favorecida em temperaturas abaixo de 425°C, embora outro estudo tenha mostrado que essa fase foi obtida até ~ 480°C por curtos períodos de tempo (Froes et al., 1980). Na região delimitada entre 375 e 425°C, a microestrutura envelhecida é inicialmente $\beta + \omega$, mas um maior tempo de envelhecimento estimula a transformação $\beta + \alpha$. Essa transição de fases pode ser efetuada pela nucleação e crescimento de α nos contornos da interface ω/β , havendo um estágio durante o envelhecimento onde as fases α , β e ω coexistem (Blackburn e Williams, 1968; Hickman, 1969). Esse estágio foi observado em uma liga quaternária do sistema Ti-V-Fe-Al (Ohmori et al, 2001).

A presença da fase ω conduz ao aumento da resistência mecânica, mas provoca severas perdas de ductilidade (Froes et al., 1980; Kim et al., 2006). Tal efeito de fragilização da liga torna a precipitação da fase α preferencialmente desejada durante o envelhecimento, pois permite obter alta resistência mecânica mantendo certo grau de deformabilidade (Zhou et al, 2004^b). Ao contrário da fase α , a formação de ω não está associada a imperfeições estruturais: contornos de grãos e sub-grãos ou deslocamentos (Cahn, 1961; Prima et al., 2006). Nesse caso, a fase ω pode executar importante papel, pois suas partículas poderiam atuar como sítios de nucleação de α favorecendo a formação de uma distribuição uniforme e mais fina de seus precipitados (Prima et al., 2006; Froes et al., 1980). Esse objetivo é alcançado pelo uso de um pré-envelhecimento para precipitação de ω próximo a 260°C, seguido da precipitação de α em temperaturas acima de 350°C (Froes et al, 1980; Qazi, Marquardt e Rack, 2004; Prima et al, 2006).

3.3. Adições de Nióbio e Tântalo ao Titânio

O uso do Nb e Ta em ligas de titânio tem sido freqüente devido à alta biocompatibilidade e capacidade de promoverem a redução do módulo de elasticidade. Esses elementos são bastante utilizados em combinação com Zr, Sn ou Mo formando na maioria das vezes ligas ternárias e quaternárias. Estudos mais recentes têm sido voltados à avaliação dos binários Ti-Nb (Lee, Ju e Chern Lin, 2002; Hon, Wang e Pan, 2003; Afonso et al., 2007) e Ti-Ta (Zhou, Niinomi e

Akahori, 2004^a; Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^b) com o intuito de verificar o potencial desses materiais para implantes ortopédicos. Com relação às ligas Ti-Nb-Ta, algumas informações de interesse nessa área são encontradas sobre transformações de fases durante o envelhecimento e resfriamento contínuo (Mythili et al., 2005; Tang, Ahmed e Rack, 2000; Ferrandini et al., 2007), mas praticamente nenhuma averiguação de suas propriedades físicas e mecânicas.

Os diagramas de equilíbrio de fases de sistemas como Ti-Nb e Ti-Ta são do tipo isomorfo, sem reações invariáveis ou transformações congruentes (figura 3.9). Para o binário Ti-Ta o campo de fases $\alpha + \beta$ é mais amplo e se estende para concentrações acima de 90% de Ta (% em peso). As condições de resfriamento que oferecem estruturas mais próximas do equilíbrio são aquelas obtidas por resfriamento em forno. Considerando tal resfriamento em ligas Ti-Nb, um conteúdo de Nb acima de 34% em peso permite que a microestrutura seja inteiramente constituída pela fase β . A fase ω é formada em concentrações menores (26 a 34% de Nb) e o seu módulo de elasticidade é o mais alto dentre todas as fases em ligas de titânio (Hon, Wang e Pan, 2003; Lee, Ju e Chern Lin, 2002). Como pode ser observado na figura 3.10b, o crescimento do módulo nessa faixa é decorrente de sua precipitação. Segundo Davidson e Kovacs (1992), as concentrações de 35 a 50% são as mais favoráveis para atingir valores mais baixos.

Nas ligas resfriadas em água, as concentrações próximas a 15 e 42% de Nb são as que oferecem menores módulos (figura 3.10a). Em 42% de Nb, nenhum efeito de endurecimento é produzido pela precipitação de ω através de tratamentos térmicos (Ozaki, Watanabe e Hanada, 2004). No sistema Ti-Ta, esses pontos de mínimo na curva são obtidos para 30 e 70% de Ta (figura 3.10c). A primeira concentração é formada pela fase α' , enquanto que a última por β . Essas fases possuem quase o mesmo módulo de elasticidade (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a), mas nem sempre essa tendência é observada em outros sistemas. Para o Ti-Mo a martensita α' formada em 7,5% de Mo (% em peso) exibe o menor módulo em relação a todas as outras composições com fase β (Ho, Ju e Chern Lin, 1999). O resfriamento rápido tem um comportamento peculiar sobre a M_s de ligas Ti-Nb e Ti-Ta. Quanto mais altas são as suas taxas, maior é redução da M_s , existindo uma taxa limite para cada liga onde não é possível encontrar evidências da transformação martensítica, mesmo para concentrações relativamente baixas (Jepson, Brown e Gray, 1970).

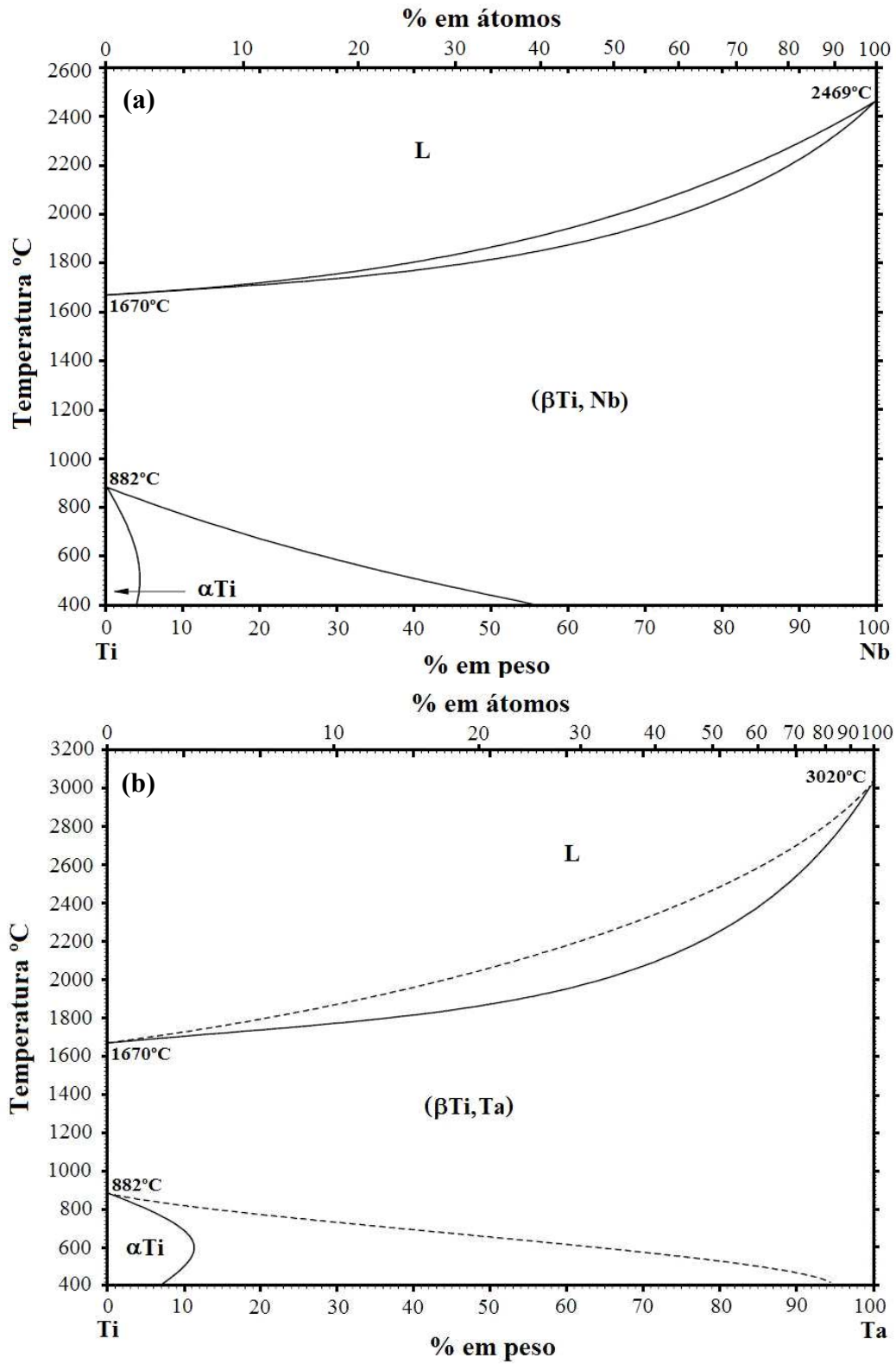


Figura 3.9. Diagrama de Equilíbrio de Fases dos sistemas Ti-Nb (a) e Ti-Ta (b) (ASM, 1990).

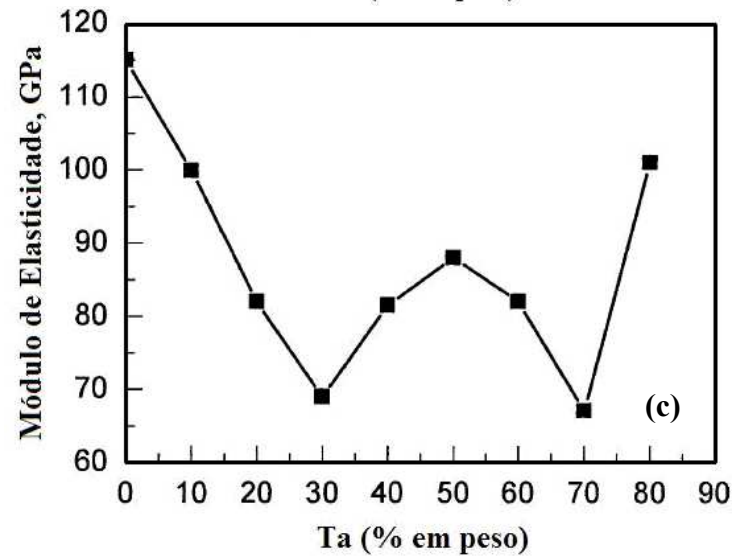
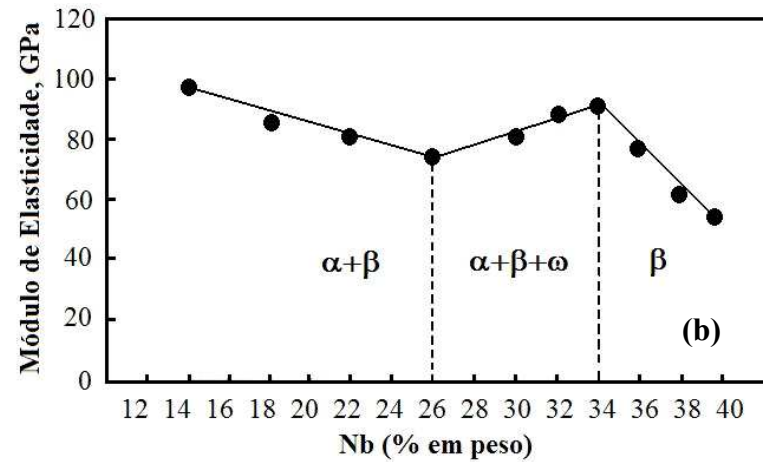
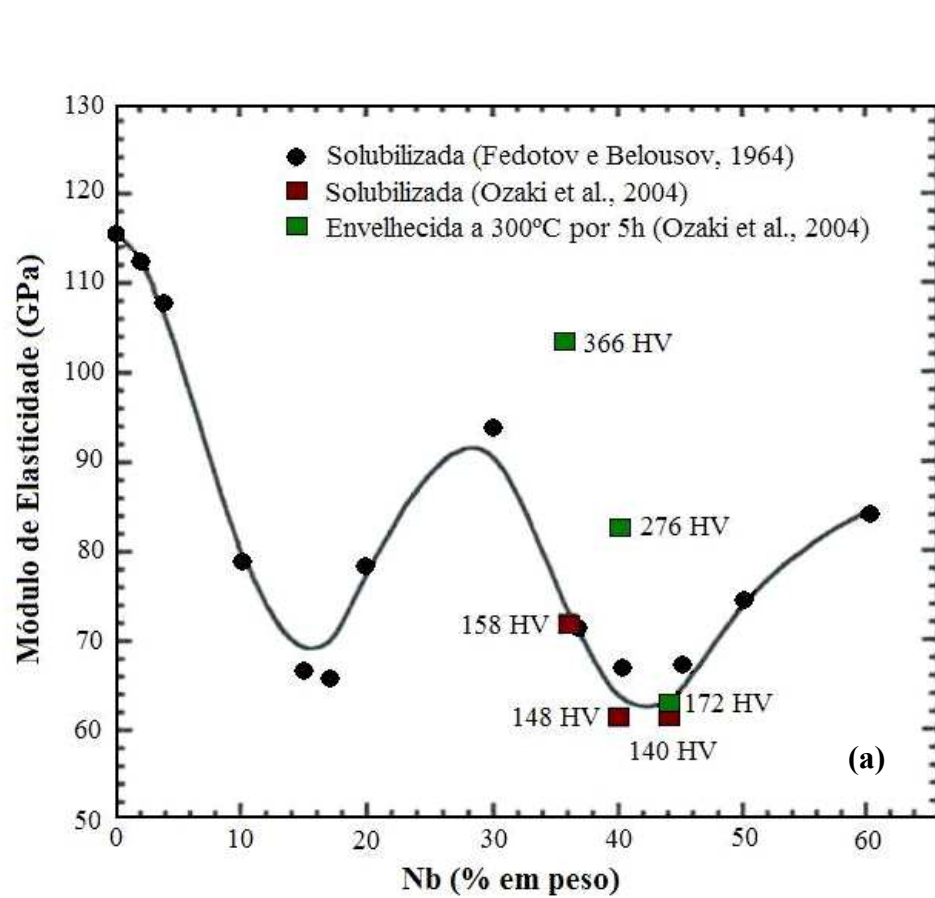


Figura 3.10. Variação do Módulo de Elasticidade com o aumento da concentração de Nb e Ta para diferentes taxas de resfriamento e tratamentos térmicos. (a) Amostras resfriadas em água e envelhecidas (Ozaki, Watanabe e Hanada, 2004); (b) Amostras resfriadas no forno (Hon, Wang e Pan, 2003); (c) Amostras resfriadas em água (Zhou, Niinomi e Akahori, 2004^a).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Obtenção das Amostras

4.1.1 Fusão a Arco

No desenvolvimento experimental desse estudo as ligas foram produzidas a partir de Ti, Nb e Ta comercialmente puros. Os dois primeiros foram adquiridos em barras e placas que foram cortadas em pedaços menores e decapados, enquanto que o último foi recebido em pequenos pedaços isentos de óxidos. Os graus de pureza e reagentes químicos utilizados na decapagem dos metais são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Dados sobre os elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Decapagem Química	Procedência
Nióbio	99,99	50ml de H ₂ SO ₄ , 20ml de HNO ₃ , 20ml de HF e 10ml de H ₂ O	DEMAR/EEL-USP
Tântalo	99,90	-	Alfa Aesar
Titânio	99,81	30ml de HF, 30ml de HNO ₃ 30ml de H ₂ O	Titânio-Brasil

A fusão dos elementos foi realizada em forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio sob atmosfera de argônio puro (99,998 %) e cadinho de cobre refrigerado a água. A rotação do forno sobre rolamentos fixos em sua base quando em estado fundido e as repetições do processo de fusão, efetuadas em 8 etapas, garantiram a fusão completa das partículas de nióbio

e tântalo com pontos de fusão consideravelmente altos. Suas composições nominais são listadas na tabela 4.2. As massas foram medidas por meio de uma balança semi-analítica visando obter lingotes de 70 g. A diferença entre os valores calculados e obtidos após a fusão foi sempre menor que 0,003 g.

Tabela 4.2. Composições nominais das ligas produzidas (% em peso).

Liga	Composição	Liga	Composição	Liga	Composição
1	Ti-25Nb	5	Ti-30Nb	9	Ti-35Nb
2	Ti-25Nb-2,5Ta	6	Ti-30Nb-2,5Ta	10	Ti-35Nb-2,5Ta
3	Ti-25Nb-5Ta	7	Ti-30Nb-5Ta	11	Ti-35Nb-5Ta
4	Ti-25Nb-7,5Ta	8	Ti-30Nb-7,5Ta	12	Ti-35Nb-7,5Ta

4.1.2 Tratamentos Térmicos e Termo-mecânicos

As ligas preparadas foram tratadas termicamente a 1.000°C por 24h em forno resistivo, a fim de eliminar heterogeneidades composicionais resultantes da fusão a arco. A atmosfera inerte foi sempre mantida durante os tratamentos devido à alta reatividade do titânio em temperaturas elevadas. A conformação a quente foi aplicada na seqüência via forjamento rotativo ou laminação, como mostra a figura 4.1. Em ambos os casos a temperatura de trabalho foi de 1.000°C com média de 4 passos para atingir a forma final desejada, sendo que para cada passo aplicado a amostra era reaquecida. O forjamento rotativo foi utilizado na preparação de todas as amostras submetidas a tratamentos termo-mecânicos, exceto em amostras destinadas à obtenção do módulo de elasticidade por meio de ultra-som. Pelos equipamentos disponíveis, a laminação foi o processo mais apropriado para se obter amostras com maior área superficial. O maior diâmetro obtido em amostras forjadas foi de 13 mm e como os transdutores utilizados na determinação do módulo possuem um diâmetro de 6,35 mm, nem sempre foi possível obter medidas confiáveis devido à presença, embora não constante, de porosidades na amostra. Portanto, as áreas maiores obtidas por laminação permitiram desviar para regiões menos problemáticas, quando necessário, sem correr o risco de posicionar o transdutor muito próximo às bordas do material, o que poderia acarretar em uma medida enganosa do tempo de propagação das ondas ultra-sônicas.

As ligas laminadas foram cortadas obtendo-se quatro amostras para cada composição. Suas camadas de óxido foram removidas por meio de lixas de grana 80 e 100 e após essa etapa, foram realizados tratamentos a 1.000°C por 1h com resfriamento em forno, ar, óleo e água. As curvas de resfriamento foram obtidas por um sistema de aquisição de dados através de testes realizados em uma peça de composição Ti-25Nb com mesma espessura das amostras (4 mm), presa a um termopar inserido em seu interior. Pela análise da curva de resfriamento em forno foi verificado que a região entre 700 e 500°C apresentou um melhor ajuste linear e essa faixa foi levada em conta para estimar as taxas de resfriamento para cada condição (tabela 4.3).

Tabela 4.3. Taxas determinadas no resfriamento contínuo de amostras para uma faixa de temperaturas entre 700 e 500°C.

Meio de Resfriamento	Forno	Ar	Óleo	Água
Taxa de Resfriamento (°C/s)	0,05	11	130	200

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram aplicados em amostras de composição Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta solubilizadas a 1.000°C por 1h e resfriadas em água. Parte dessas amostras foi pré-envelhecida a 260°C por 4h a fim de avaliar seus efeitos sobre a precipitação da fase α . Durante os tratamentos térmicos as amostras foram mantidas em tubos de pirex sob atmosfera inerte e inseridas no forno após a estabilização da temperatura, realizada a 400, 450 e 500°C por períodos de tempo descritos na figura 4.2.

4.1.3. Tratamento Térmico com Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo

Para obter maiores variações de taxas de resfriamento e analisar seus correspondentes efeitos sobre as transformações de fases foi planejado um sistema onde a amostra é aquecida por indução e resfriada em água em uma de suas extremidades. Dessa forma, foram obtidas peças, usinadas com diâmetro de 10,5 mm e comprimento de 100 mm, a partir de ligas forjadas a quente. Cada uma delas foi perfurada com broca de 2 mm até uma profundidade de 5,25 mm em seis diferentes pontos (figura 4.3a) e tratada termicamente a 1.000°C por 1h para o alívio de tensões residuais.

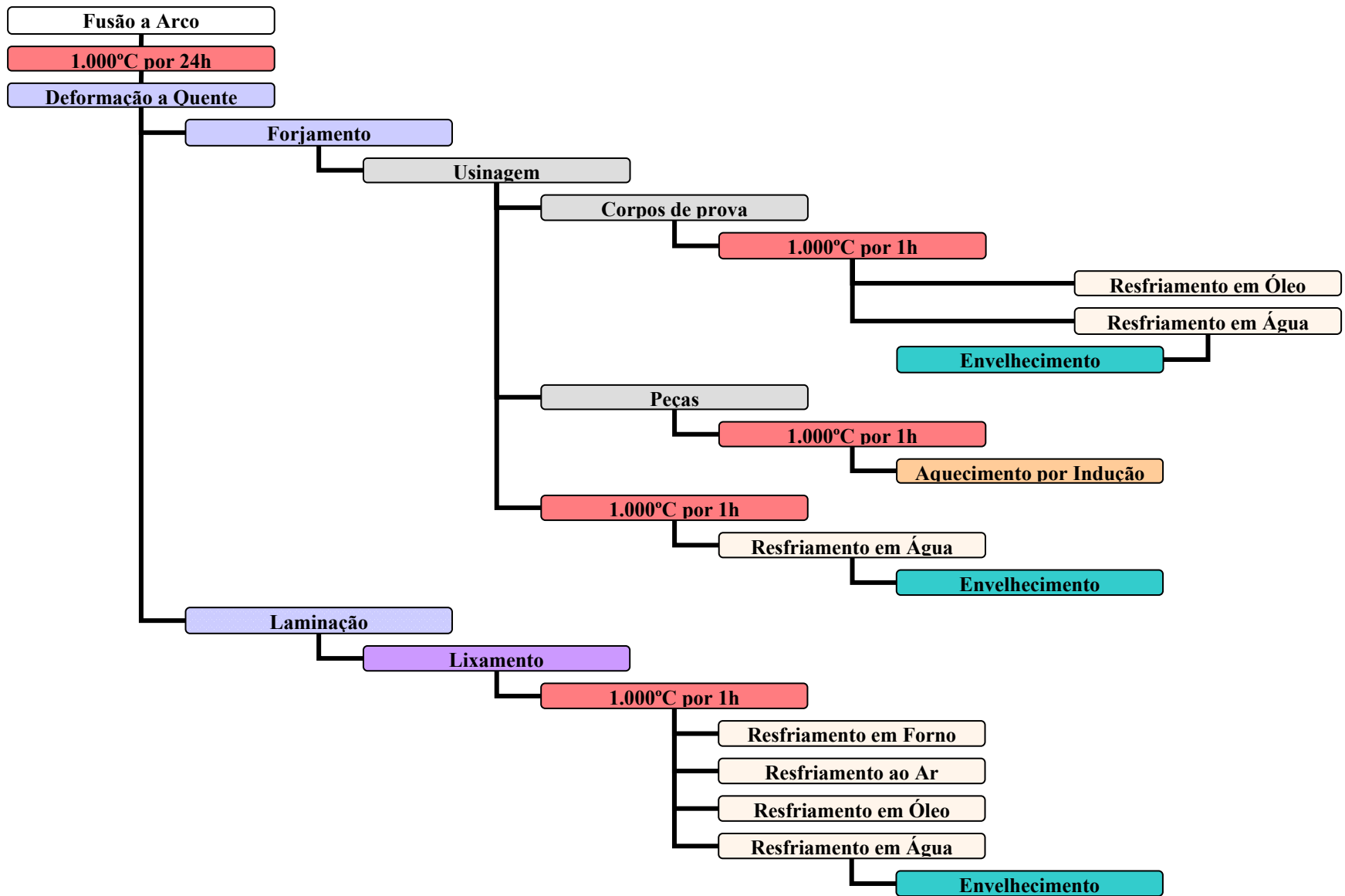
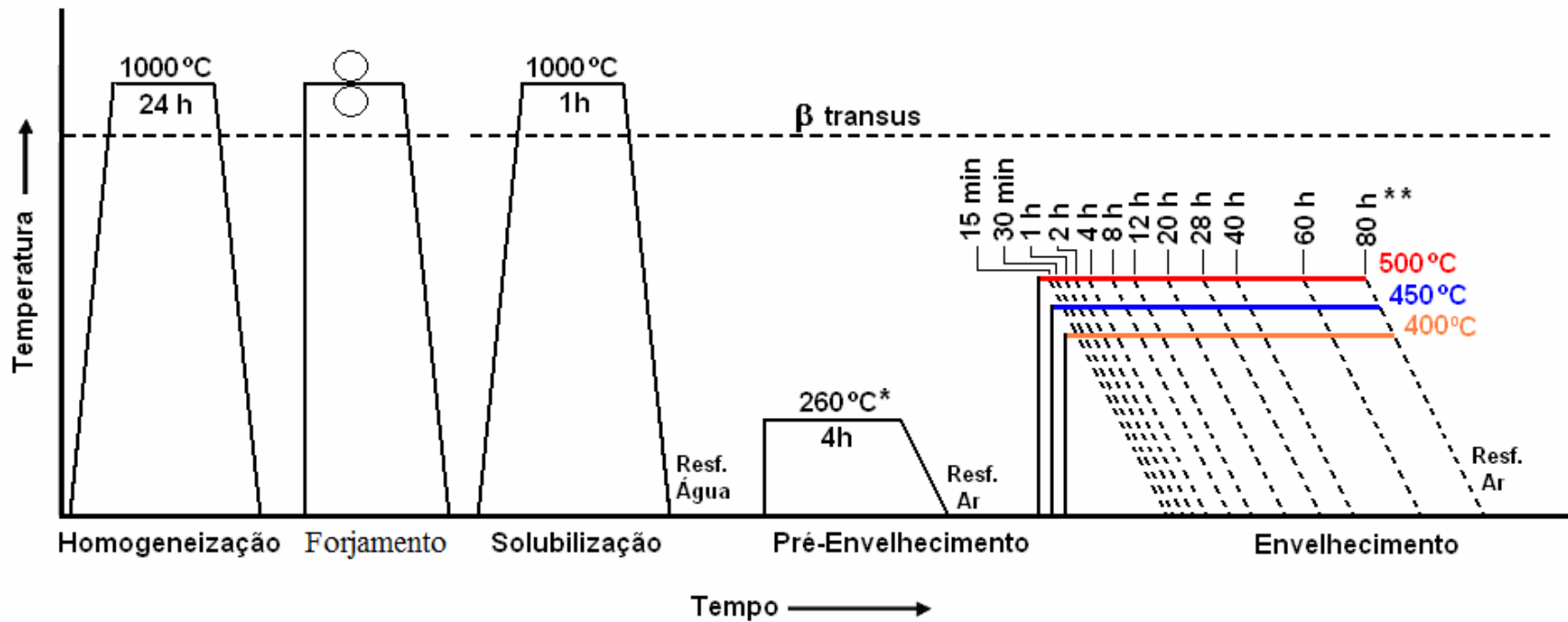


Figura 4.1. Fluxograma mostrando os procedimentos adotados na obtenção de amostras.



* não aplicado em todas as amostras

** tratamento térmico interrompido antes de 80 h para amostras que apresentaram sinais de superenvelhecimento

Figura 4.2. Rota de processamento para o envelhecimento das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta.

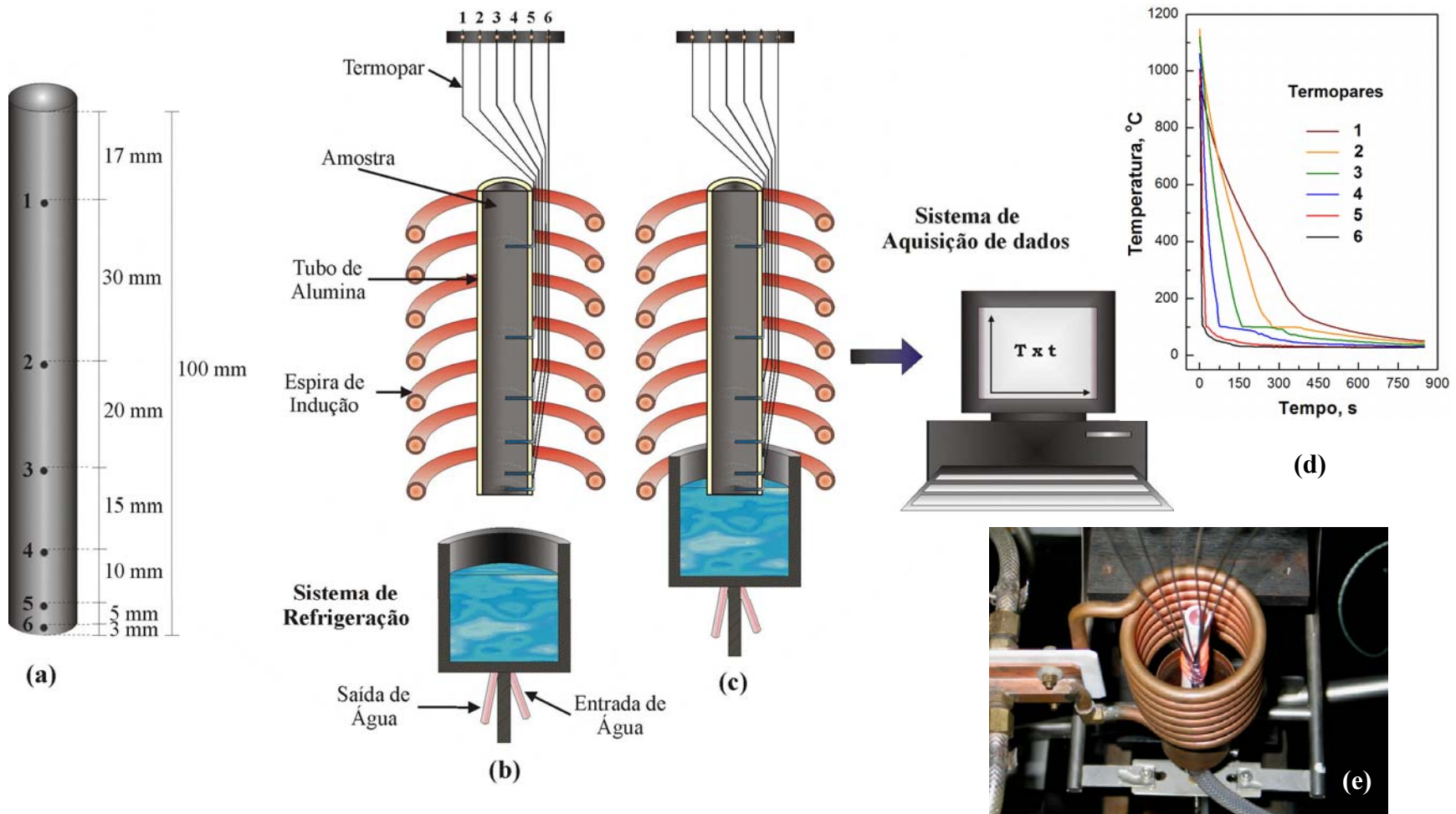


Figura 4.3. (a) Distância entre os orifícios da peça. (b) Ilustração em corte longitudinal mostrando detalhes do aparato experimental utilizado na obtenção de diferentes taxas de resfriamento. (c) Resfriamento em água na extremidade inferior da peça correspondente a posição 6. (d) Curva de resfriamento típica obtida pelo sistema de aquisição de dados. (e) Imagem do aparato experimental.

Na montagem do experimento a peça foi envolvida por um tubo de alumina que serviu como isolante térmico ao reduzir a transferência de calor radial da amostra para o ambiente. Os termopares do tipo K foram fixados à peça nos orifícios obtidos e conectados a um sistema de aquisição de dados. A peça foi colocada no centro de uma bobina de indução e aquecida até alcançar uma faixa de temperaturas dentro do campo β (900-1.150°C) permanecendo nessa condição por 30 min (figura 4.3b). Em seguida o forno foi desligado e imediatamente erguido o cadinho de cobre por onde passava um fluxo contínuo de água posto em contato direto com o termopar posicionado a 1 mm acima da extremidade inferior da peça (figura 4.3c). A circulação de água foi mantida até que todas as outras posições alcançassem temperaturas próximas a ambiente. Após o tratamento térmico, a peça foi cortada e a seção transversal relativa a cada termopar foi caracterizada. A figura 4.3e apresenta a imagem do sistema montado. As curvas de resfriamento obtidas são semelhantes àquela mostrada na figura 4.3d e suas taxas foram estimadas pelo mesmo critério das outras amostras tomando como referência o resfriamento mais lento (termopar 1). Nesse caso, o melhor ajuste linear para as curvas foi entre 650 e 350°C.

Tabela 4.4. Taxas de resfriamento obtidas entre 650 e 350°C para cada composição estudada nas posições onde foram colocados os seis termopares.

Composição (% em peso)	Taxas de Resfriamento (°C/s) das Seções Transversais					
	1	2	3	4	5	6
Ti-25Nb	2	3	5	9	20	169
Ti-25Nb-2,5Ta	2	3	6	14	61	135
Ti-25Nb-5Ta	2	3	5	10	41	148
Ti-25Nb-7,5Ta	2	3	5	8	44	156
Ti-30Nb	2	3	6	15	78	130
Ti-30Nb-2,5Ta	2	4	8	12	88	158
Ti-30Nb-5Ta	2	3	5	10	54	106
Ti-30Nb-7,5Ta	2	3	6	14	51	165
Ti-35Nb	2	3	6	12	84	149
Ti-35Nb-2,5Ta	2	4	7	12	32	144
Ti-35Nb-5Ta	2	5	9	15	48	130
Ti-35Nb-7,5Ta	2	3	6	15	46	143

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Microscopia Óptica

Na preparação metalográfica as amostras foram cortadas e embutidas em resina de cura a frio. O processo de desgaste foi realizado com lixas de grana 360, 600, 800 e 1.200, sendo logo após limpas por ultra-som e polidas inicialmente em pano com abrasivo de suspensão de diamante de 6,0 μm lubrificado com álcool etílico absoluto. Em continuação ao polimento foi utilizada uma solução de KOH, descrita na tabela 4.5, em pano de 3,0 μm . As microestruturas das amostras foram reveladas por reagente químico conhecido como solução de Kroll (tabela 4.5) e em seguida, analisadas e fotografadas em um microscópio Olympus, modelo BX 60M.

Tabela 4.5. Soluções utilizadas no polimento das amostras e revelação microestrutural.

Solução para Polimento	360 ml de H ₂ O, 40 ml de sílica coloidal e 3 pastilhas de KOH
Solução de Kroll	65 ml de H ₂ O, 5 ml de HF e 30ml de HNO ₃ ,

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (Jeol, modelo JXA 840-A) foi utilizado para obtenção de imagens de elétrons secundários de microestruturas e superfícies de fratura de corpos de prova submetidos a ensaios de tração. Imagens de elétrons retroespalhados também foram obtidas em amostras envelhecidas.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Essa técnica foi aplicada para uma investigação mais detalhada das transformações de fases, principalmente em relação à fase ω que nem sempre é identificada por métodos convencionais. Para isso, as amostras foram cortadas em lâminas, fixadas em placas com cera quente e lixadas nas duas faces até alcançarem uma espessura entre 100 e 150 μm . Na etapa seguinte foram obtidos discos de 3 mm dessas amostras por punção. Cada disco foi colado com cera a um

cilindro de aço e inserido em um dispositivo (disk grinder) que possibilitou a redução de sua espessura para 80 μm , realizada através de lixa de grana 1.200 com polimento em suspensão de alumina de 1 μm . Em prosseguimento à preparação das amostras, foram formadas calotas nos discos por meio de um equipamento constituído de um cilindro onde a amostra é colada e rotaciona contra um disco de cobre que gira sobre a mesma. Esse processo foi executado com o uso de pasta de diamante de 6 μm e lubrificação a água e pela substituição do disco de cobre por um de feltro para aplicação de alumina de 1 μm como polimento final. Por fim, as calotas foram perfuradas por feixe de íons de argônio em outro equipamento (PIPS- Precision Ion Polishing System). A análise das amostras foi realizada nas áreas ao redor da abertura produzida em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de alta resolução (JEM 3010 URP) operado em 300 kV.

4.2.4 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos a partir de amostras polidas expostas a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um equipamento Rigaku, de acordo com as seguintes especificações: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura de 1,2 θ/min com variação 2θ de 30 a 90°. Para a identificação das fases foram utilizadas as fichas de padrões do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), em anexo. A ficha referente a α'' serviu como um guia para analisar os possíveis picos dessa fase. A confirmação dos picos de α'' foi feita a partir de difratogramas de raios-X de amostras completamente martensíticas.

4.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os experimentos de análise térmica foram aplicados em amostras resfriadas em água por meio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) com o intuito de identificar transformações correspondentes à decomposição da martensita, precipitação das fases ω e α e β -transus, determinadas em estudos recentes para alguns sistemas (Takahashi et al., 2002, Mantani et al., 2004; Mantani e Tajima, 2006). O equipamento de DSC foi operado sob atmosfera de hélio com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e amostras com massa próxima a 100 mg depositadas em cadinho de platina. Um cadinho idêntico foi utilizado como referência nos

ensaios, realizados em um equipamento Netzsch, modelo STA 409C, com termopar tipo S (PtRh 10-Pt).

4.3 Determinação de Propriedades Físicas e Mecânicas

4.3.1 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade das ligas foi obtido através de método não destrutivo por meio de ultra-som, descrito pela norma ASTM E 494 (2001), onde as velocidades do som para ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_s) são determinadas em um sólido com o uso de transdutores específicos para cada tipo de onda. O transdutor de ultra-som integra um elemento piezoelétrico que gera o pulso e recebe seu eco. Com o auxílio de um osciloscópio, os ecos das inúmeras viagens através da amostra são registrados. O tempo, Δt , entre dois ecos corresponde ao pulso que viaja através da amostra e volta para o transdutor. Portanto, a velocidade do som é calculada por $V = 2d/\Delta t$, onde d é a espessura da amostra. Dessa forma, pelas medidas de densidade do material (ρ), V_l e V_s é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E) a partir das seguintes equações:

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2} \quad (4.1)$$

$$E = 2\rho V_s^2(1 + \nu) \quad (4.2)$$

O módulo de elasticidade de ligas envelhecidas e submetidas ao resfriamento contínuo em forno, ar, óleo e água foram avaliados a partir de amostras com acabamento superficial em lixa 1.200 e dimensões de 25 x 20 x 4 mm. A medição do tempo de propagação do ultra-som foi realizada em equipamento Panametrics-NDT, modelo 5072 PR, com o uso de transdutores de 5 MHz. Entre a interface transdutor/amostra foi utilizada a glicerina como acoplante para ondas longitudinais e SWC (substância orgânica com alta viscosidade) para ondas transversais. A densidade foi obtida com base no princípio de Arquimedes através de uma balança semi-analítica (Gehaka modelo BK400II).

4.3.2 Ensaio de Dureza

Esse ensaio foi aplicado em amostras embutidas através do método Vickers. Na determinação da dureza de fases observadas nas microestruturas foi utilizado um microdurômetro Buehler, modelo Micromet 2100, com carga de 500 gf e tempo de impressão de 15 s, onde cada valor médio foi obtido através de cinco medidas. Esse equipamento também foi empregado para estimar, por meio da variação de microdureza, os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento sobre as propriedades mecânicas e investigar as mudanças de fase na liga. Cargas maiores (20 kgf) foram aplicadas em amostras inicialmente empregadas na obtenção do módulo de elasticidade em um equipamento Heckert, modelo 308/63, para avaliação da dureza do material. Seus valores médios foram obtidos pela medida de cinco impressões calculadas a partir da seguinte expressão:

$$HV = \frac{1,854P}{L^2} \quad (4.3)$$

onde P é a carga em kgf e L é a média das duas diagonais da impressão em mm.

4.3.3 Ensaio de Tração

Para os ensaios de tração, os corpos de prova foram obtidos por meio de forjamento a quente de amostras homogeneizadas a 1.000°C por 24h. Posteriormente, esses corpos foram usinados com diâmetro útil de 4 mm, tratados a 1.000°C por 1h e resfriados sob duas condições: óleo e água. Suas propriedades foram determinadas segundo a norma ASTM E 8M (2001) com base em 3 ensaios realizados para cada condição de resfriamento. Na avaliação das propriedades à tração das ligas envelhecidas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta foram adotados os mesmos procedimentos para obtenção dos corpos de prova. O resfriamento rápido em água foi aplicado após a solubilização a 1.000°C por 1h e as temperaturas e tempos de tratamentos térmicos adotados foram definidos de acordo com sua resposta ao envelhecimento. Os ensaios foram executados em uma máquina servo-hidráulica MTS modelo Test Star II com capacidade de 10 toneladas.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Investigações na Condição de Resfriamento em Forno

Essa seção trata da análise das transformações de fases e microestruturas de ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Ta a partir de amostras resfriadas em forno com taxa de resfriamento estimada em 0,05°C/s (tabela 4.3). Suas composições são apresentadas na tabela 4.2 da seção 4.1.1 e são aqui discutidas em 3 grupos, para os quais a concentração de Nb é fixa, permitindo que o efeito da adição de Ta seja mais bem avaliado.

As microestruturas do primeiro grupo de amostras de composição Ti-25Nb-xTa ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$) são apresentadas na figura 5.1 com tamanho dos grãos variando de 250 a 1500 μm . Em seus difratogramas de raios-X foram identificadas as fases α e β (figura 5.2). Nessas composições a fase α possui grande fração volumétrica e β é notado na microestrutura a partir de 5% de Ta, conforme mostra o detalhe acima da figura 5.1c. A retenção de β é observada em baixa ampliação nas regiões mais escuras, localizadas no interior dos grãos e também próximas aos seus contornos. A análise mais detalhada por microdureza nas amostras Ti-25Nb-5Ta e Ti-25Nb-7,5Ta mostra que nas regiões correspondentes à fase β seus valores foram elevados em relação às regiões onde há maior formação de α (figura 5.1c-d). Segundo Lee, Ju e Chern Lin (2002), a fase β tem maior valor de dureza do que α , mas seu valor não é superior ao da martensita α'' . Para as ligas Ti-25Nb-5Ta e Ti-25Nb-7,5Ta os valores de dureza de α'' variaram entre 253 a 305 HV (figura 5.17) e 268 a 290 HV (figura 5.19), respectivamente. Assim sendo, os valores de dureza obtidos para as regiões de β na condição de resfriamento em forno (346 HV, figura 5.1c, e 325

HV, figura 5.1d) constituem um forte indício da precipitação de ω em sua matriz. A fase ω possui o maior valor de dureza e para o sistema Ti-Nb, Hon, Wang e Pan (2003) propõem que sua precipitação ocorre a partir de 26% de Nb. No titânio puro a fase α apresenta dureza levemente abaixo de 200 HV (Lee, Ju e Chern Lin, 2002).

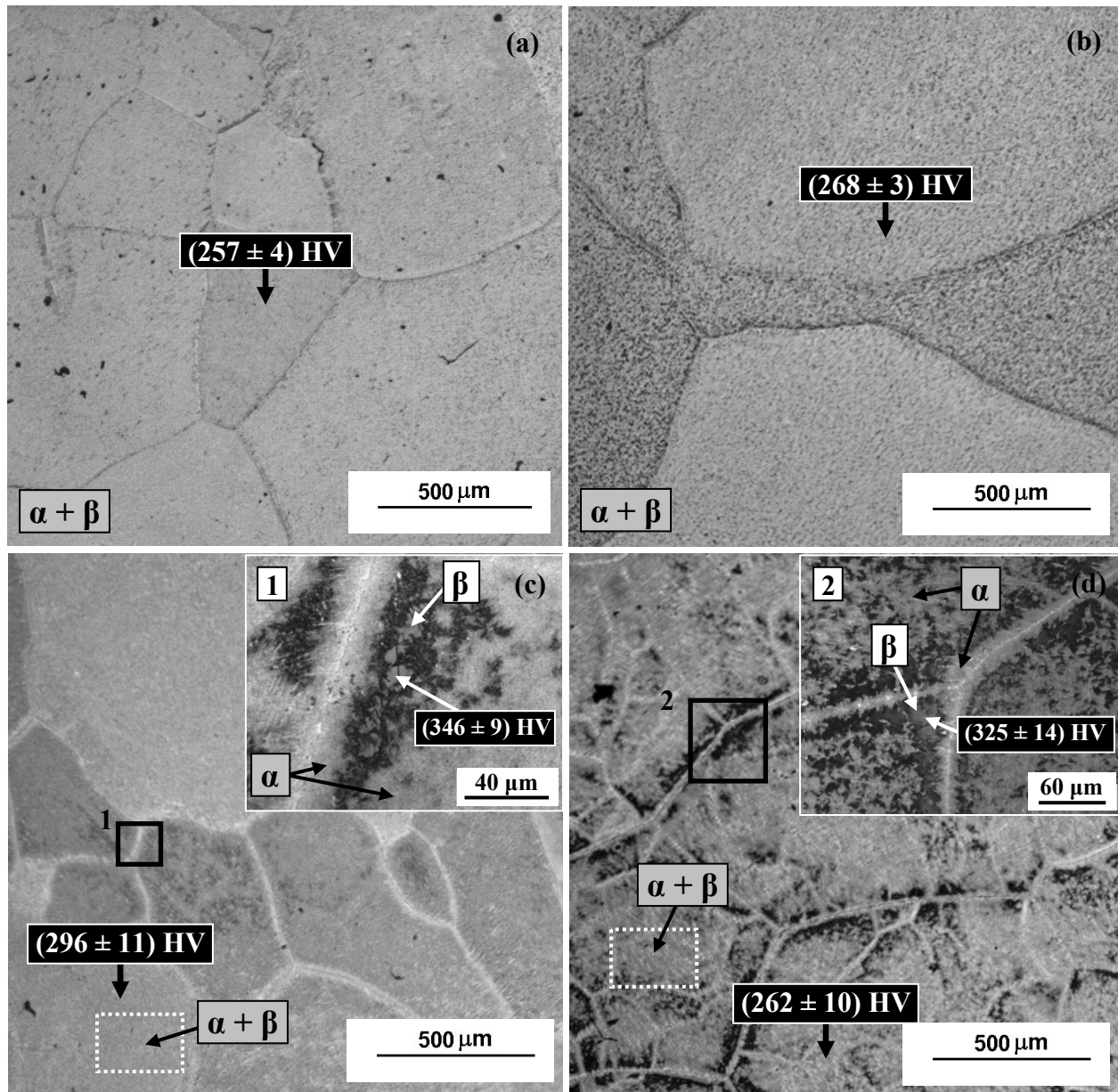


Figura 5.1. Micrografias (MO) e dureza das fases de amostras submetidas a forjamento a quente, tratamento térmico a 1000°C por 1h e resfriamento em forno. (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2,5Ta, (c) Ti-25Nb-5Ta e (d) Ti-25Nb-7,5Ta.

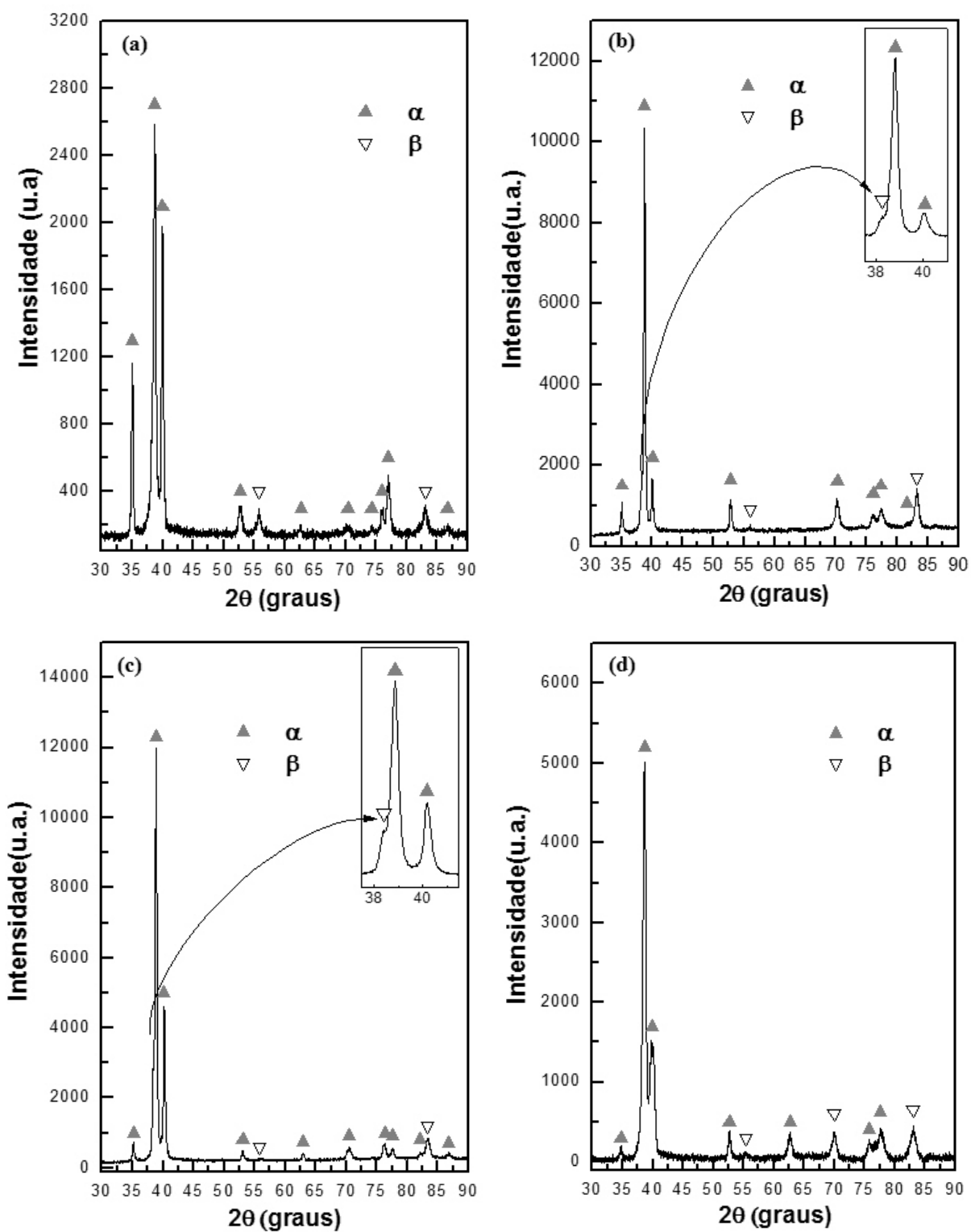


Figura 5.2. Difratoigramas de raios-X das amostras resfriadas em forno. (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-2,5Ta, (c) Ti-25Nb-5Ta e (d) Ti-25Nb-7,5Ta.

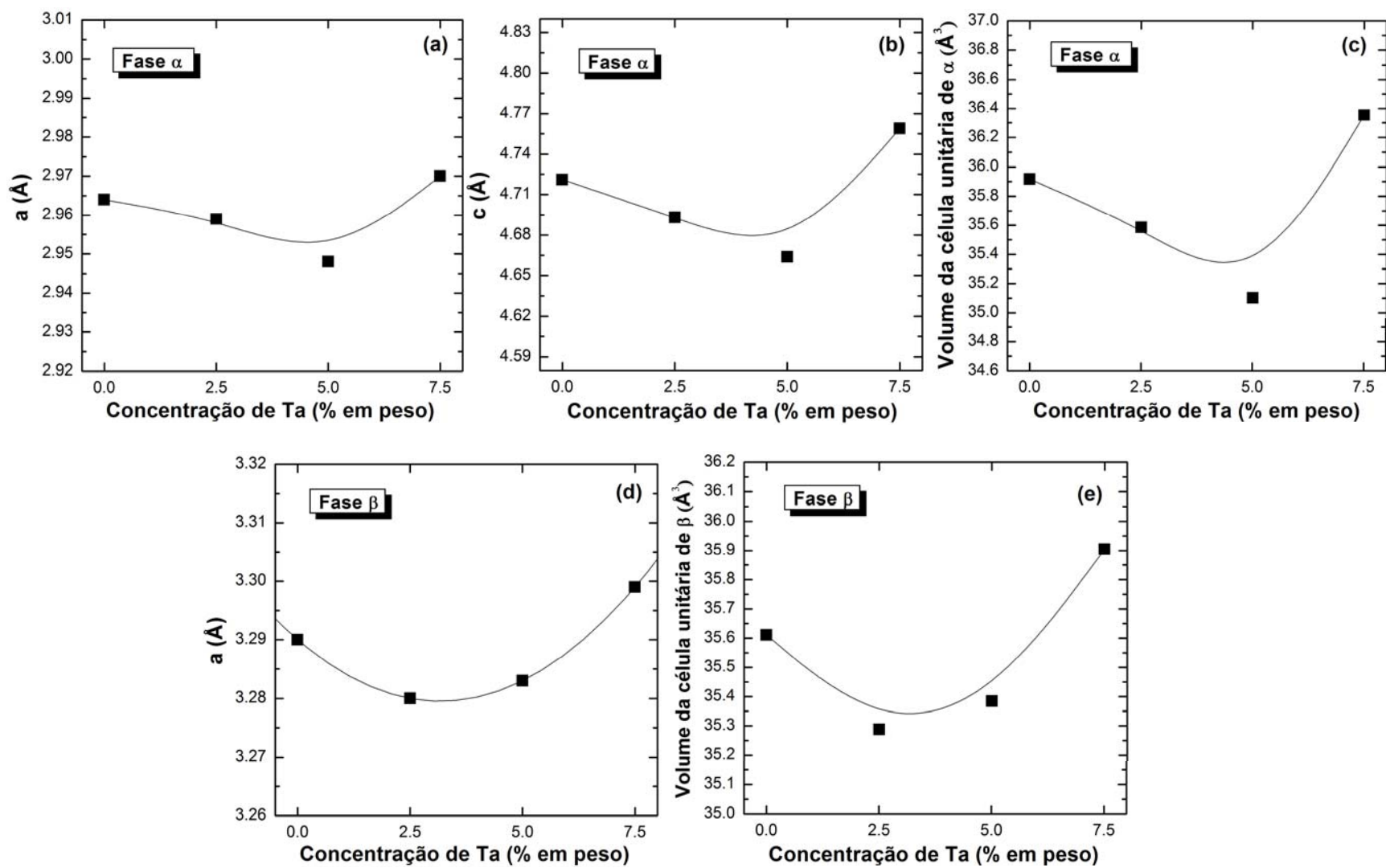


Figura 5.3. Influência da concentração de Ta sobre os parâmetros de rede e volume das células unitárias das fases α e β na liga Ti-25Nb. (a) a_α ; (b) c_α ; (c) volume da célula unitária de α ; (d) a_β ; (e) volume da célula unitária de β .

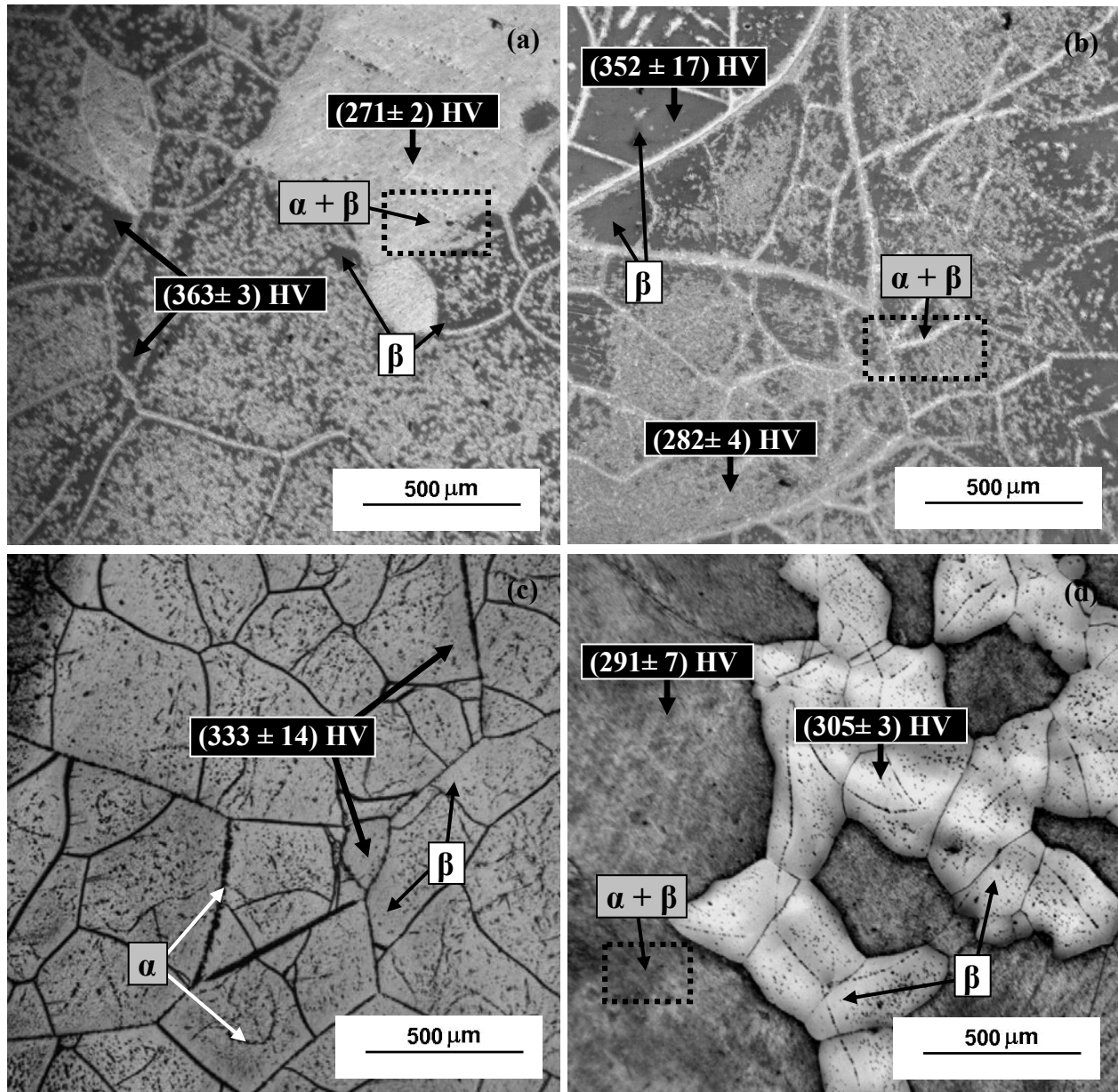


Figura 5.4. Micrografias (MO) e dureza das fases de amostras submetidas a forjamento a quente, tratamento térmico a 1000°C por 1h e resfriamento em forno. (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2,5Ta, (c) Ti-30Nb-5Ta e (d) Ti-30Nb-7,5Ta.

A figura 5.3 apresenta os parâmetros de rede e volume das células unitárias das fases α e β calculados a partir dos difratogramas de raios-X da figura 5.2. Através da figura 5.3a-b nota-se que as adições de 2,5 e 5% de Ta reduziram os parâmetros a e c da célula unitária da fase α em relação aos da amostra Ti-25Nb. Em contrapartida, para concentração de 7,5% de Ta foi

verificado o aumento desses parâmetros. O mesmo efeito foi observado na fase β (figura 5.3d). Quanto ao volume de suas células unitárias, a fase α (figura 5.3c) apresentou redução máxima de 2,3% com 5% de Ta e aumento de 1,2% com 7,5 % de Ta, enquanto que em β a redução máxima foi de 0,9% com 2,5% de Ta e aumento de 0,8% para 7,5% de Ta.

No grupo de amostras de composição Ti-30Nb-xTa ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$) são observadas maiores alterações microestruturais com o aumento do teor dos elementos de liga (figura 5.4). Seus grãos possuem tamanhos que variam de 100 a 1500 μm . A maior precipitação da fase ω , devido a crescente retenção de β , permitiu que seus picos fossem identificados em todas as composições desse grupo (figura 5.5), os quais normalmente se apresentam com baixa intensidade. Como pode ser visto pela figura 5.4a-b, nas amostras Ti-30Nb e Ti-30Nb-2,5Ta a fase β é ainda observada nas áreas escuras. Porém, com o aumento da concentração de Ta, a fração volumétrica da fase β torna-se maior, sendo vista em regiões mais claras, enquanto que alguns pontos escuros localizados no contorno de grão e em seu interior são correspondentes à pequena precipitação da fase α (figura 5.4c-d). A amostra Ti-30Nb, assim como a Ti-25Nb-5Ta (figura 5.1c), exibiu distribuição irregular da fase α , apresentando intensa precipitação em grãos com tamanhos maiores. Tal fato deve estar associado ao crescimento de subgrãos, onde são formadas regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas por sub-contornos ou contornos de baixo ângulo (Rios et al., 2005). Nesse caso, para grãos com tamanhos maiores, a precipitação ocorre simultaneamente nos contornos e no interior do grão (Breslauer e Rosen, 1991).

Nesse grupo, as condições microestruturais das amostras facilitaram as medições de microdureza. Nas regiões de α da amostra Ti-30Nb obteve-se dureza de (271 ± 2) HV, ao passo que nas áreas que apresentaram a retenção de β seu valor foi de (363 ± 3) HV. Os valores de dureza nas regiões da fase β foram progressivamente reduzidos: (352 ± 17) HV, (333 ± 14) HV e (305 ± 3) HV em Ti-30Nb-2,5Ta, Ti-30Nb-5Ta e Ti-30Nb-7,5Ta, respectivamente (figura 5.4b-d). Essa redução é conseqüência da diminuição contínua da densidade de precipitados da fase ω provocada pelo aumento da estabilidade da fase β , devido a maior concentração de soluto em sua estrutura cristalina.

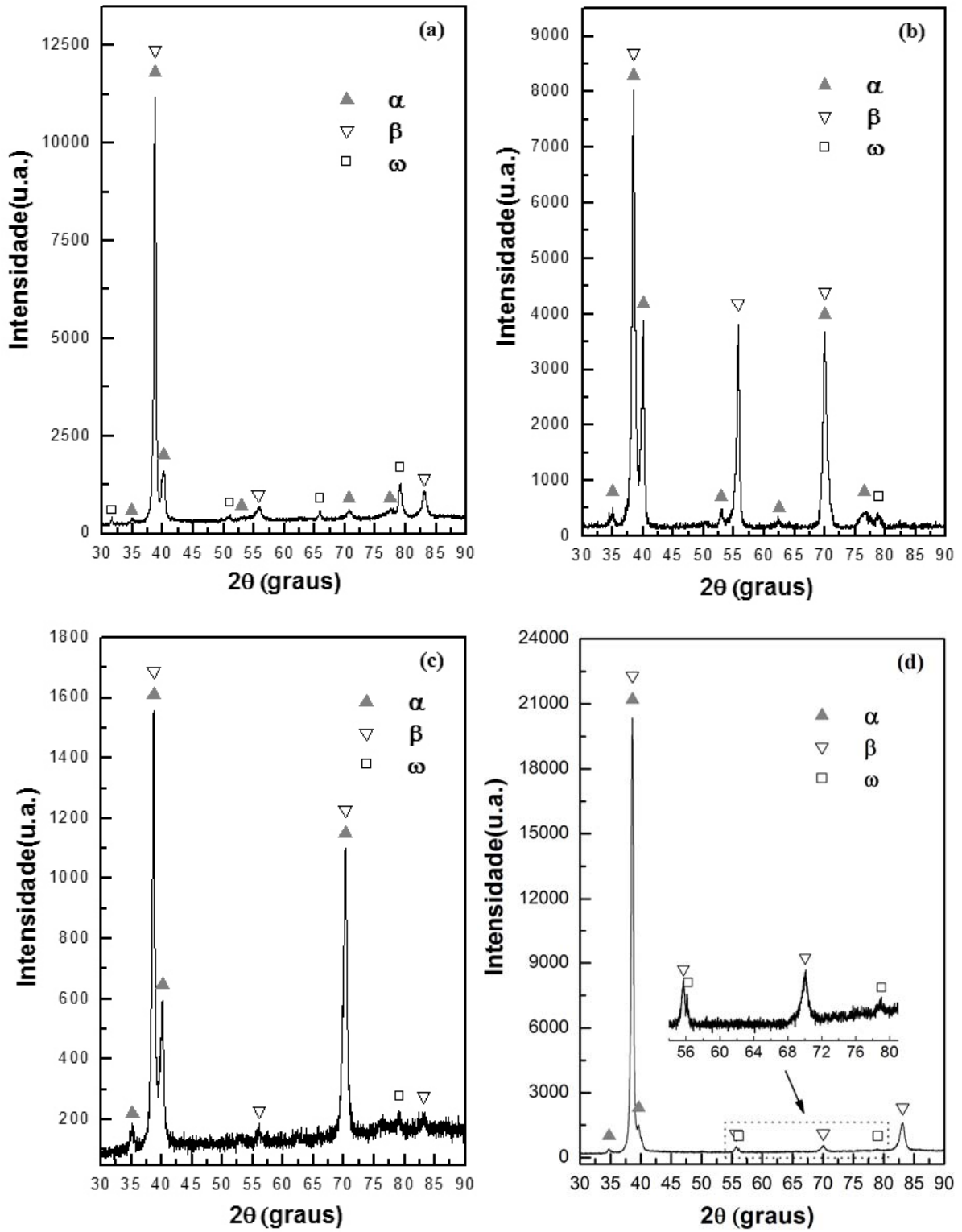


Figura 5.5. Difratoograma de raios-X das amostras resfriadas em forno. (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-2,5Ta, (c) Ti-30Nb-5Ta e (d) Ti-30Nb-7,5Ta.

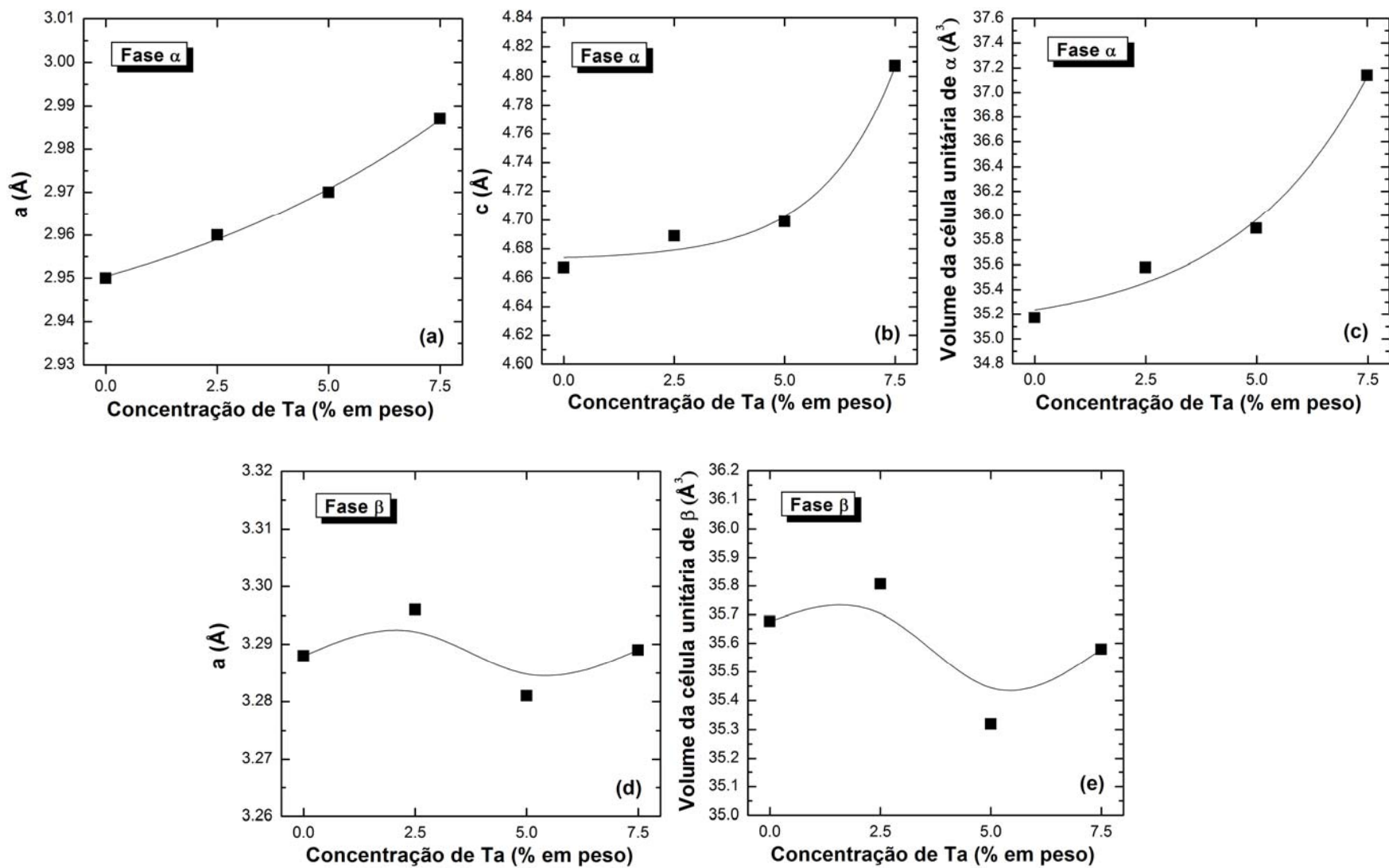


Figura 5.6. Influência da concentração de Ta sobre os parâmetros de rede e volume das células unitárias das fases α e β na liga Ti-30Nb. (a) a_{α} ; (b) c_{α} ; (c) volume da célula unitária de α ; (d) a_{β} ; (e) volume da célula unitária de β .

As adições de tântalo em Ti-30Nb resultaram no aumento dos parâmetros a e c da fase α (figura 5.6a-b) com aumento máximo de 5,6% do volume de sua célula unitária para 7,5% de Ta (figura 5.6c). Para a fase β (figura 5.6d-e), a adição de 2,5% de Ta promoveu um leve aumento do volume de 0,4%, seguido por reduções de 1,0% (5% de Ta) e 0,3% (7,5% de Ta).

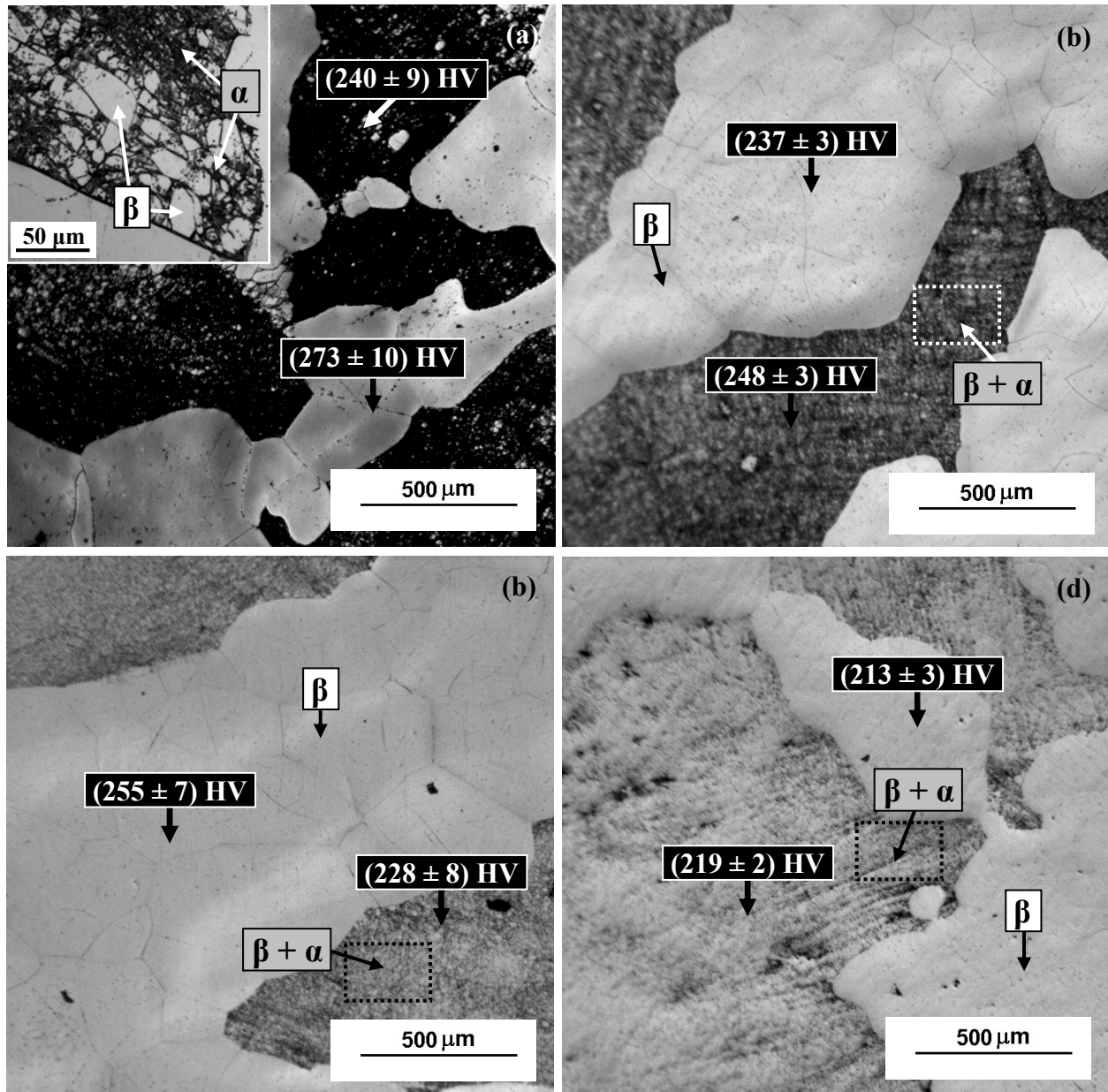


Figura 5.7. Micrografias (MO) e dureza das fases de amostras submetidas a forjamento a quente, tratamento térmico a 1000°C por 1h e resfriamento em forno. (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2,5Ta, (c) Ti-35Nb-5Ta e (d) Ti-35Nb-7,5Ta.

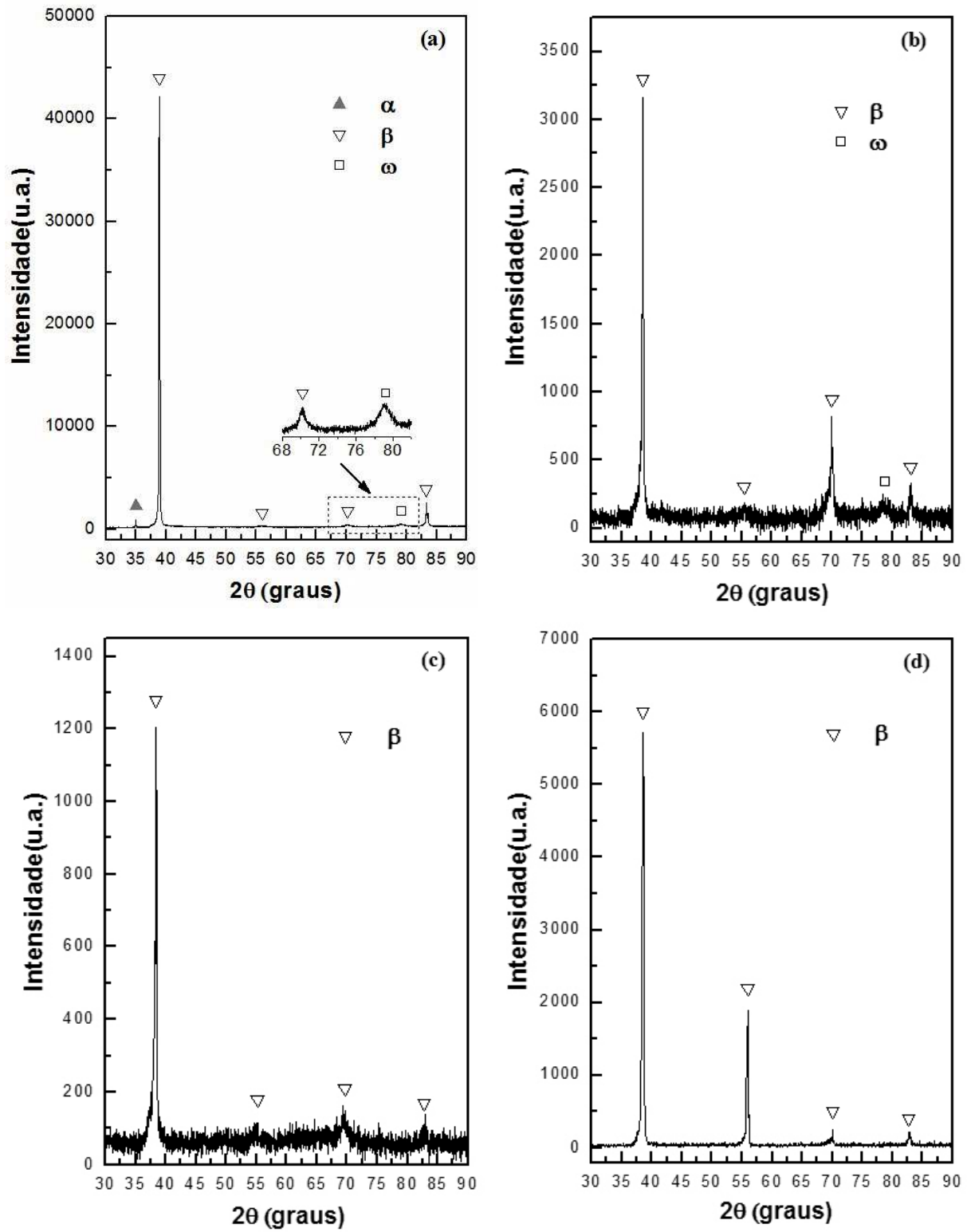


Figura 5.8. Difratoograma de raios-X das amostras resfriadas em forno. (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-2,5Ta, (c) Ti-35Nb-5Ta e (d) Ti-35Nb-7,5Ta.

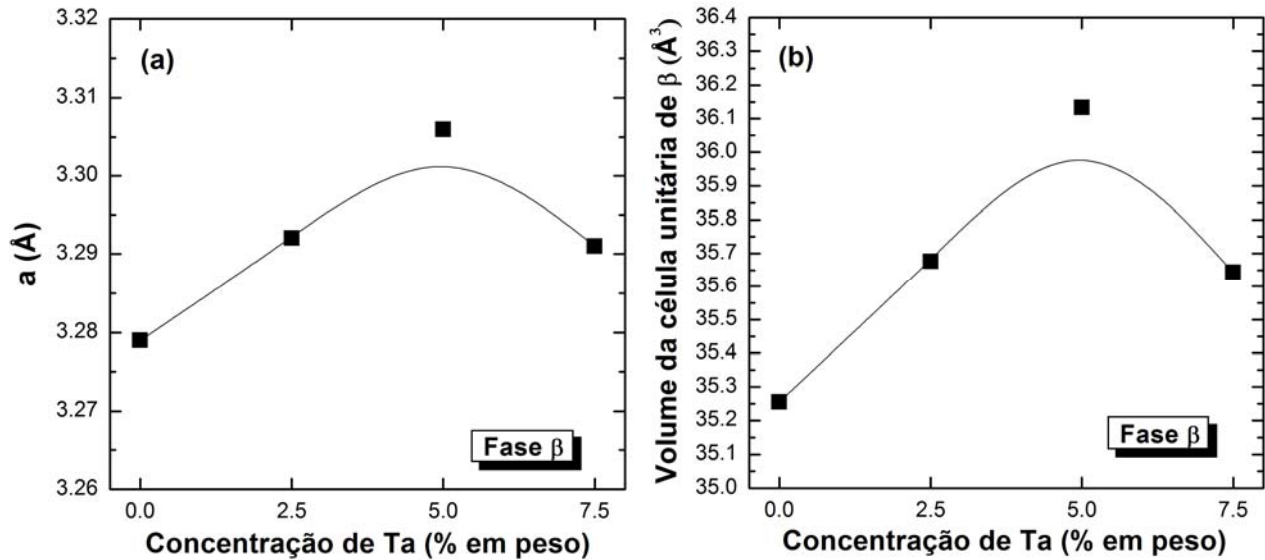


Figura 5.9. Influência da concentração de Ta sobre o parâmetro de rede e volume da célula unitária da fase β na liga Ti-35Nb. (a) a_{β} ; (b) volume da célula unitária de β .

A figura 5.7 apresenta as microestruturas do grupo de amostras de composição Ti-35Nb-xTa ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$), com tamanho dos grãos variando de 100 a 1500 μm . Nelas são observados grãos escuros onde se aglomeram pequenos precipitados da fase α , de forma semelhante à liga Ti-30Nb-7,5Ta (figura 5.4d). Nessas amostras, a fração volumétrica da fase α diminuiu com o aumento da concentração de Ta até o limite onde a mesma não é mais identificada por difração de raios-X (figura 5.8). A figura 5.9 mostra os parâmetros de rede e volume da célula unitária da fase β . As adições de tântalo à liga Ti-35Nb promoveram o aumento do parâmetro a , que foi maior para 5% de Ta com crescimento de 2,5% de seu volume.

Quanto à fase ω , seus picos são encontrados para Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Ta (figura 5.8a-b), mas em tais composições os valores de dureza obtidos são próximos daqueles verificados nos grãos que apresentaram maior precipitação da fase α . É que nessas regiões a maior fração de volume ainda é de β , como mostra o detalhe acima da figura 5.7a. Esses valores são continuamente reduzidos em toda a amostra e a ausência de picos da fase ω nas composições Ti-35Nb-5Ta e Ti-35Nb-7,5Ta faz com que seja necessário o uso de microscopia de transmissão, a fim de obter informações conclusivas. Esses resultados são apresentados nas figuras 5.10 e 5.11.

A análise por MET (figura 5.10) mostrou que a formação da fase ω ocorreu na amostra de composição Ti-35Nb-5Ta. Seus pequenos precipitados de tamanho próximo a 10 nm são observados na imagem de campo escuro (figura 5.10a). A figura 5.10b apresenta o padrão de difração de área selecionada (SADP) onde são encontradas as reflexões correspondentes a essa fase além daquelas relativas à fase β . É conhecido na literatura que o crescimento da fase ω se processa pelas seguintes relações de orientação: $\langle 0001 \rangle_{\omega} // \langle 111 \rangle_{\beta}$ e $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\omega} // \langle \bar{1}01 \rangle_{\beta}$ (Hatt e Roberts, 1960), permitindo que os parâmetros de rede de ω possam ser expressos em termos de parâmetros de rede de β , como foi discutido anteriormente na seção 3.1.3. Os quatro conjuntos de direções $\langle 111 \rangle$ existentes possibilitam, por sua vez, a existência de quatro variantes cristalográficas da estrutura de ω em um dado arranjo cristalino CCC (Silcock, 1958). No eixo de zona $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ duas variantes cristalográficas podem ser identificadas e isso é observado na figura 5.10b-c, as quais foram denominadas de ω_1 e ω_2 . Nessa figura percebe-se que as reflexões de ω são menos intensas e levemente difusas em relação à β . Segundo Hon, Wang e Pan (2003), essa difusão é causada pelo seu alongamento na orientação preferencial e nesse eixo de zona, as relações de orientação entre as fases ω e β são: $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\omega}$, $(\bar{1}\bar{1}1)_{\beta} // (0001)_{\omega}$ e $(1\bar{1}2)_{\beta} // (1\bar{1}00)_{\omega}$.

Para a amostra Ti-35Nb-7,5Ta, o aumento da concentração de tântalo não foi suficiente para suprimir a formação de ω . O padrão de difração, visto na figura 5.11c, mostra também duas variantes cristalográficas da fase ω . No entanto, pelos estudos de De Fontaine, Paton e Williams (1971), o eixo de zona $[113]_{\beta}$ permite observar as quatro reflexões da fase ω , onde duas delas ocorrem nas direções $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\omega_1}$ e $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\omega_2}$ e as outras coincidem com as reflexões de β . A imagem de campo escuro (figura 5.11b) mostra seus precipitados na matriz CCC. Nessa amostra também foi possível encontrar agulhas da fase α que surgem a partir do contorno de grão (figura 5.11a). A presença da fase α nessa amostra é coerente com o que foi observado na microestrutura apresentada na figura 5.7d, onde os pequenos pontos escuros estão relacionados à sua precipitação.

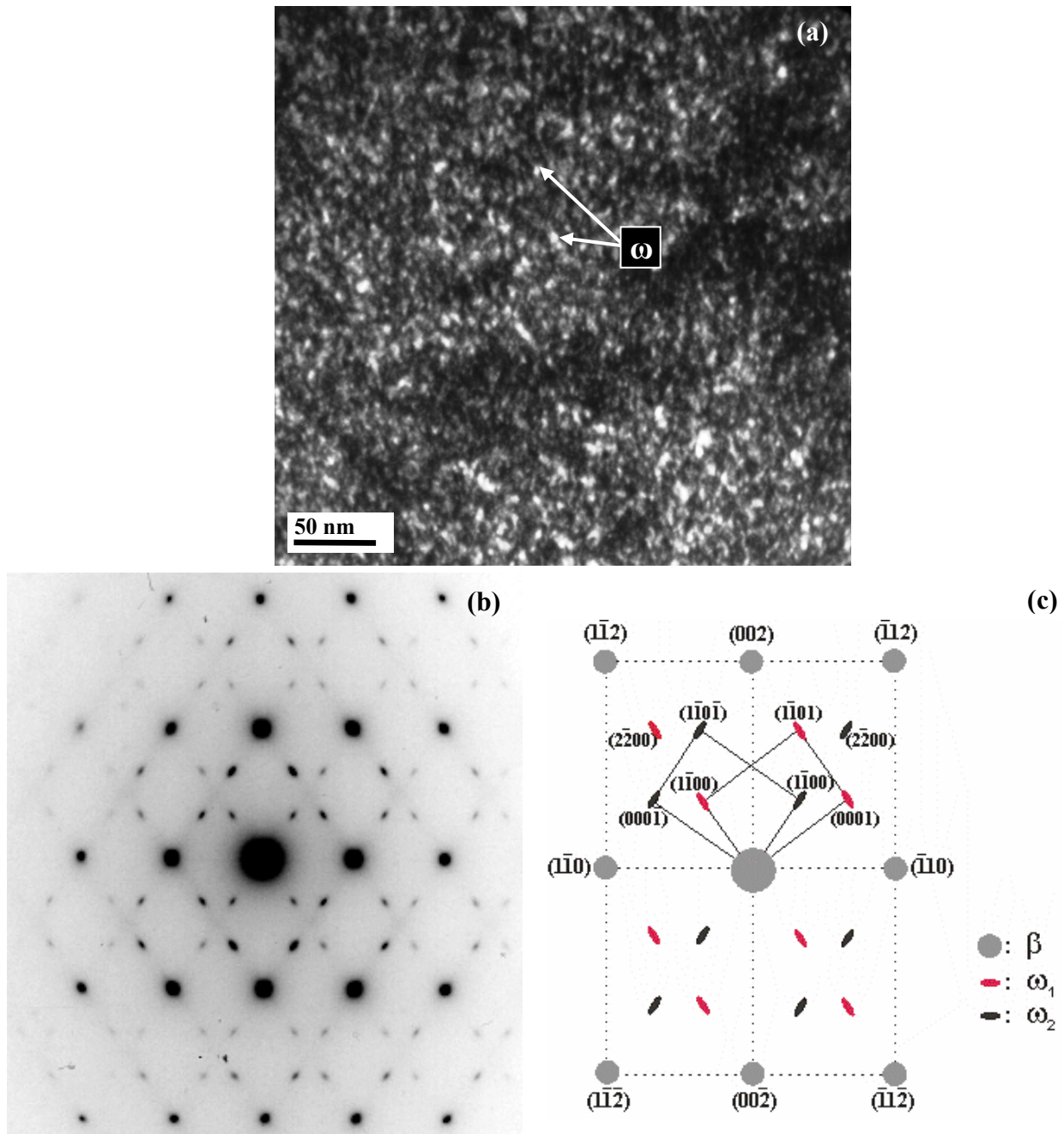


Figura 5.10. Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-5Ta resfriada em forno. (a) Imagem de campo escuro, (b) SADP mostrando as reflexões de ω e eixos de zona $[1\bar{1}0]_{\beta} // [1\bar{1}\bar{2}0]_{\omega}$, e (c) padrão de difração indexado.

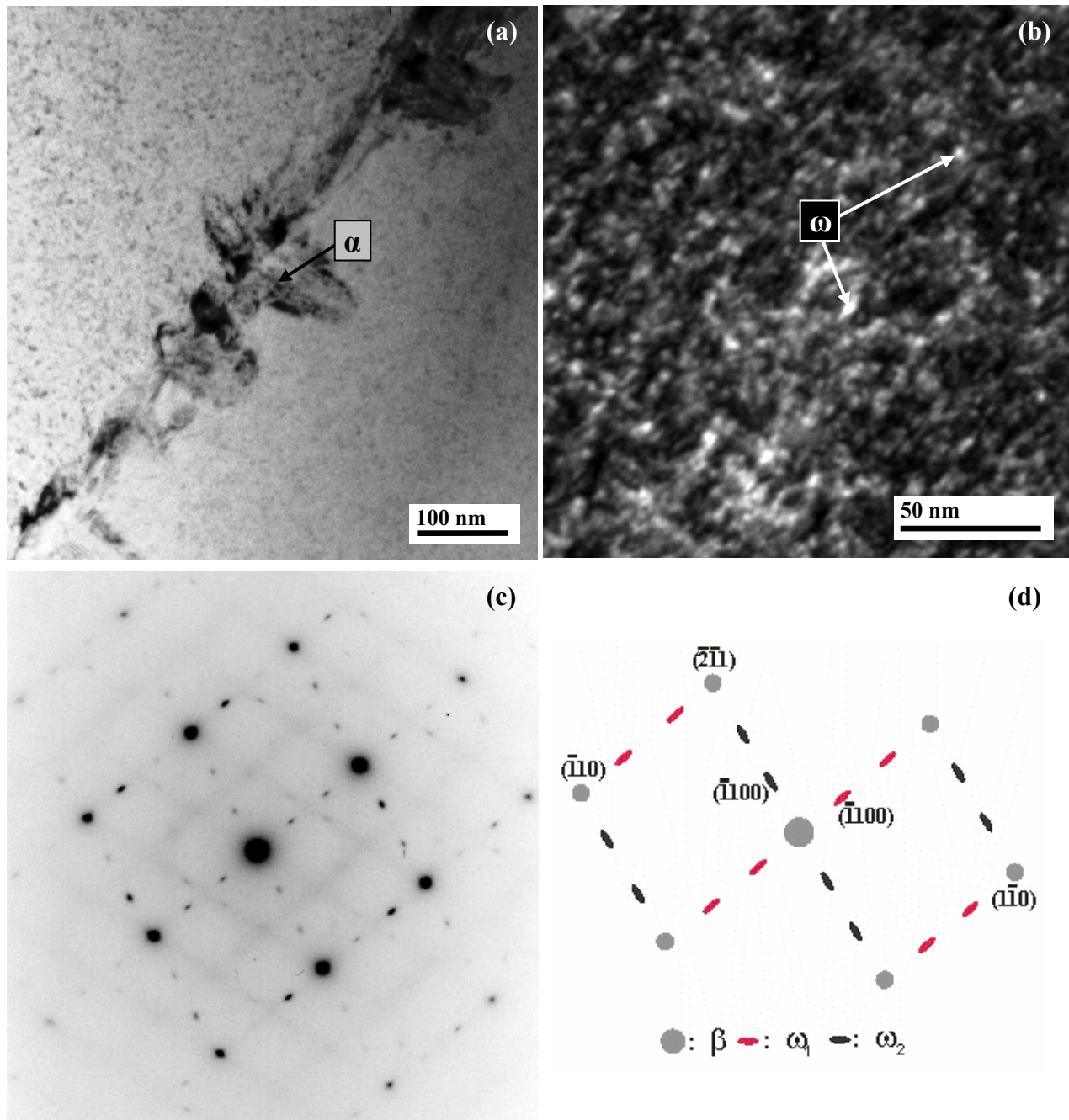


Figura 5.11 Micrografias (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em forno. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de campo escuro, (c) SADP mostrando as reflexões de ω vistas a partir do eixo de zona $[113]_{\beta}$ e (d) padrão de difração indexado.

5.2 Efeito da Variação da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura das Amostras Aquecidas por Indução

Os três grupos de composições foram também investigados a partir do sistema ilustrado na figura 4.3, o que possibilitou que a evolução microestrutural fosse avaliada como função da taxa de extração de calor. Esse sistema foi inspirado no teste JEQ (Jominy End Quench) usado na construção de curvas de transformação em resfriamento contínuo (CCT). As distâncias entre os termopares, apresentada na figura 4.3a, foram julgadas serem as que melhor permitem obter uma faixa bem distribuída de taxas de resfriamento. Conforme descrito na seção 4.1.3, essas taxas foram estimadas por meio de um ajuste linear das curvas na faixa de 650 a 350°C e são apresentadas na tabela 4.4. O tamanho dos grãos nessas amostras variou de 150 a 1500 μm .

A figura 5.12 mostra as microestruturas obtidas em cada seção transversal da amostra Ti-25Nb. Nas seções referentes aos termopares 1 e 2 é observada a retenção da fase β , que antes não era perceptível na condição de resfriamento em forno (figura 5.1a). Essa retenção ocorreu em algumas regiões isoladas, onde a maior parte das microestruturas nessas posições é constituída pela fase martensítica α'' , cujos picos são verificados nos difratogramas de raios-X da figura 5.13. As microestruturas observadas nas seções 1 e 2 levam a crer que os fenômenos de nucleação e crescimento estão envolvidos na formação de α'' (detalhe acima da figura 5.12 correspondente ao termopar 1). Esse fato tem sido constatado em outras ligas de Ti (Ohmori et al., 2001; Davis, Flower e West, 1979). Embora não haja um modelo teórico que explique esse comportamento, em alguns estudos é considerado que os contornos de grãos e discordâncias atuam como sítios de nucleação da martensita (Niinomi et al., 2002, Reed-Hill, 1994). É também verificado na análise por microdureza que nas regiões de retenção da fase β (posições 1 e 2) os valores obtidos foram muito elevados, próximo a 360 HV, o que constitui uma evidência da precipitação da fase ω . Segundo os estudos de Moffat e Larbalestier (1988^a), a formação da fase ω é favorecida por baixas taxas de resfriamentos, da ordem de 3°C/s. As taxas de resfriamento obtidas para as posições 1 e 2, onde foi observada a fase β são próximas desse valor (tabela 4.4). Ainda nessas posições é observada a formação muito intensa de precipitados da fase α em contornos de subgrãos (figuras 5.16b-c e 5.12), semelhantes àqueles encontrados no grupo de composições Ti-35Nb-xTa ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$) (figura 5.7).

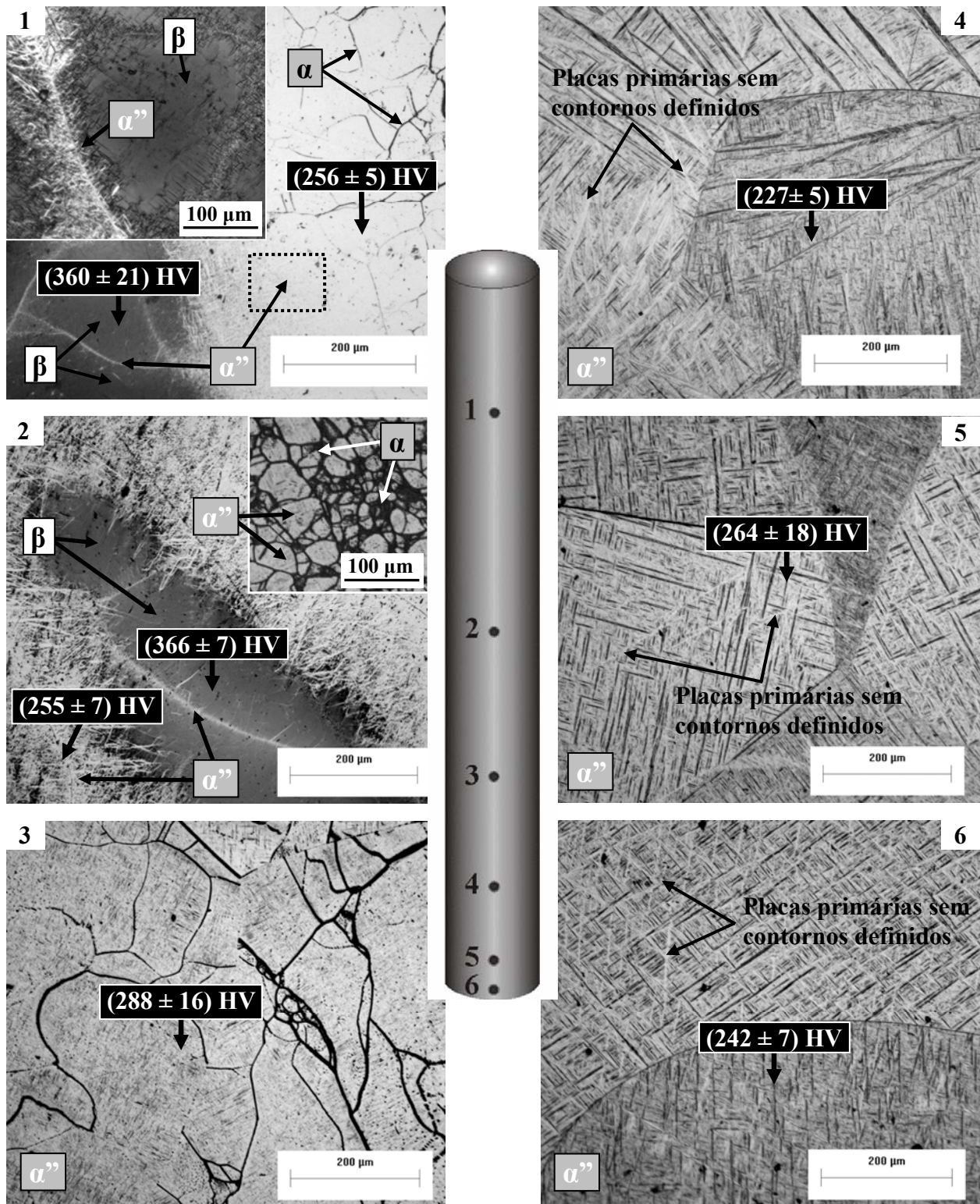


Figura 5.12. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb onde os termopares foram posicionados.

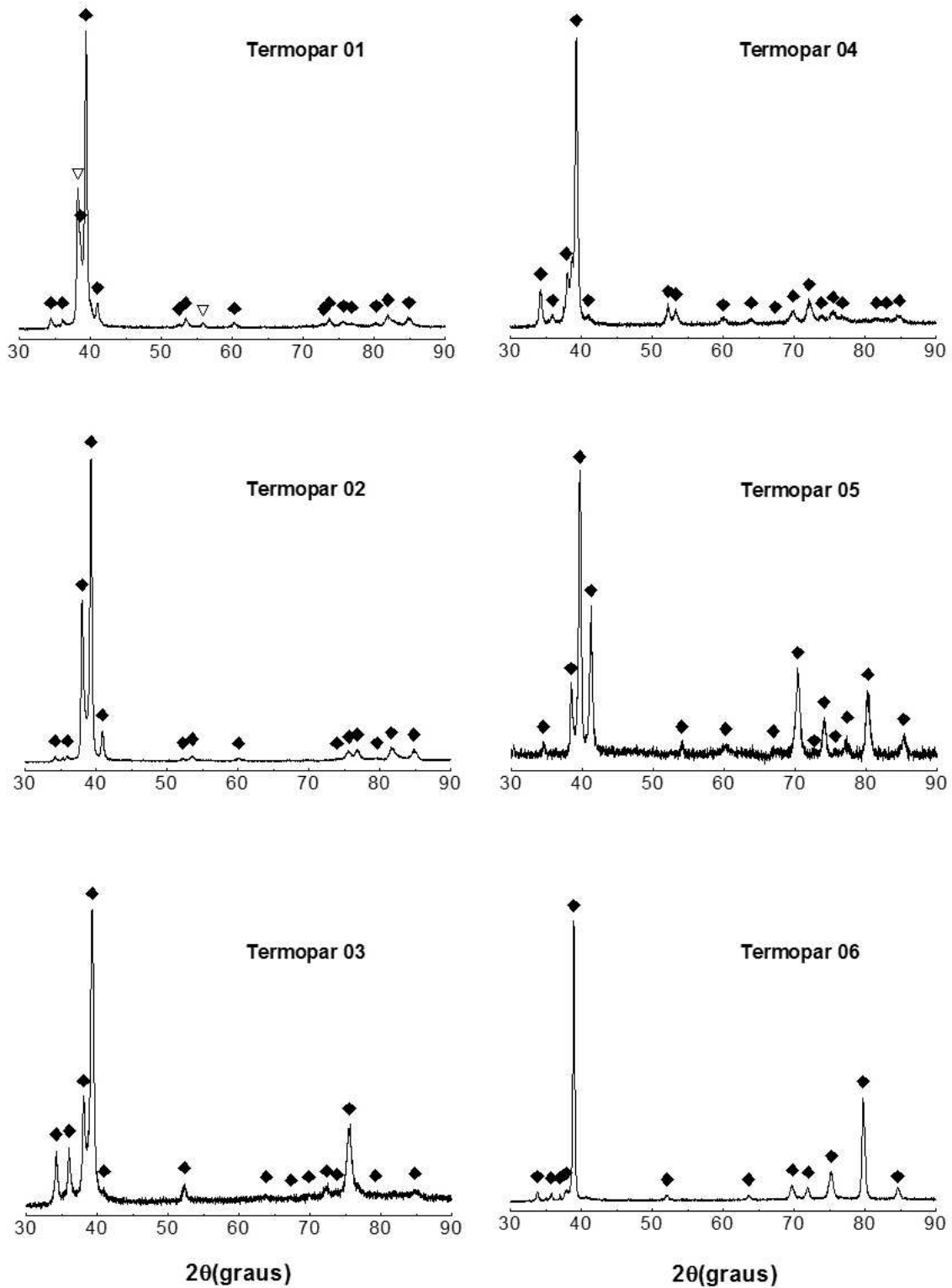


Figura 5.13. Difratoigramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ◆ α'' e ▽ β .

Para as demais seções da amostra (termopares de 3 a 6), as microestruturas obtidas apresentaram morfologia completamente martensítica com presença de algumas placas primárias sem contornos definidos (figura 5.12). Seus difratogramas de raios-X são vistos na figura 5.13. Pela curva obtida por Dobromyslov e Elkin (2001), figura 3.2 da seção 3.1.1, sua temperatura de início de formação (M_s) é próxima de 450°C na concentração de 25% de Nb (14,7% em átomos).

Na amostra Ti-25Nb-2,5Ta (figura 5.14), a retenção da fase β foi maior e ocorreu nas posições de 1 a 4. A maior fração volumétrica da fase β é vista na posição com taxa de resfriamento mais lenta. Nela, os picos da fase ω já podem ser observados (figura 5.15) e seu valor de dureza (figura 5.14) é tão alto quanto aquele obtido para a composição Ti-25Nb (figura 5.12). A fase α , nessa seção, não foi identificada nos difratograma de raios-X (figura 5.15), assim como na amostra anterior (figura 5.13), provavelmente devido à sobreposição com picos da martensita. Em ambas as amostras, existe a tendência dos precipitados da fase α formar um conjunto de linhas os quais parecem surgir de contornos de subgrãos ou discordâncias. O crescimento de α a partir dos contornos pode ser observado na posição 1 da amostra Ti-25Nb (figura 5.16b-c). Sua forma de precipitação é muito semelhante ao modelo descrito por Appolaire, Hélicher e Aeby-Gautier (2005), referente à formação da fase α e das colônias de placas de Widmanstätten. Como pode ser visto na figura 5.16a, a formação de α ocorre por meio das seguintes estágios: nucleação (A) e crescimento (B) de α dentro do contorno do grão de β e nucleação (C) e crescimento (D) de α a partir do contorno. Na figura 5.16b-c é verificada a mesma seqüência de eventos descritos no surgimento da fase α .

Na seção 1 da amostra de composição Ti-25Nb-2,5Ta observa-se apenas os estágios A e B de sua formação. Nessa posição são identificados dois grupos de grãos, visualmente distinguidos na figura 5.16d. Nos grãos claros (detalhe 1 da figura 5.16d), predomina a fase β , cuja precipitação da fase ω ocorre em sua matriz. As fases α e α'' são também encontradas, mas com baixas frações volumétricas. Nos grãos escuros a precipitação da fase α é mais intensa e não há vestígios da retenção da fase β . Dentro das áreas delimitadas por α somente a martensita é verificada (detalhe 2 da figura 5.16d). Essa fase tem sua fração volumétrica continuamente aumentada com a elevação da taxa de resfriamento, como mostram as microestruturas e difratogramas de raios-X das figuras 5.14 e 5.15.

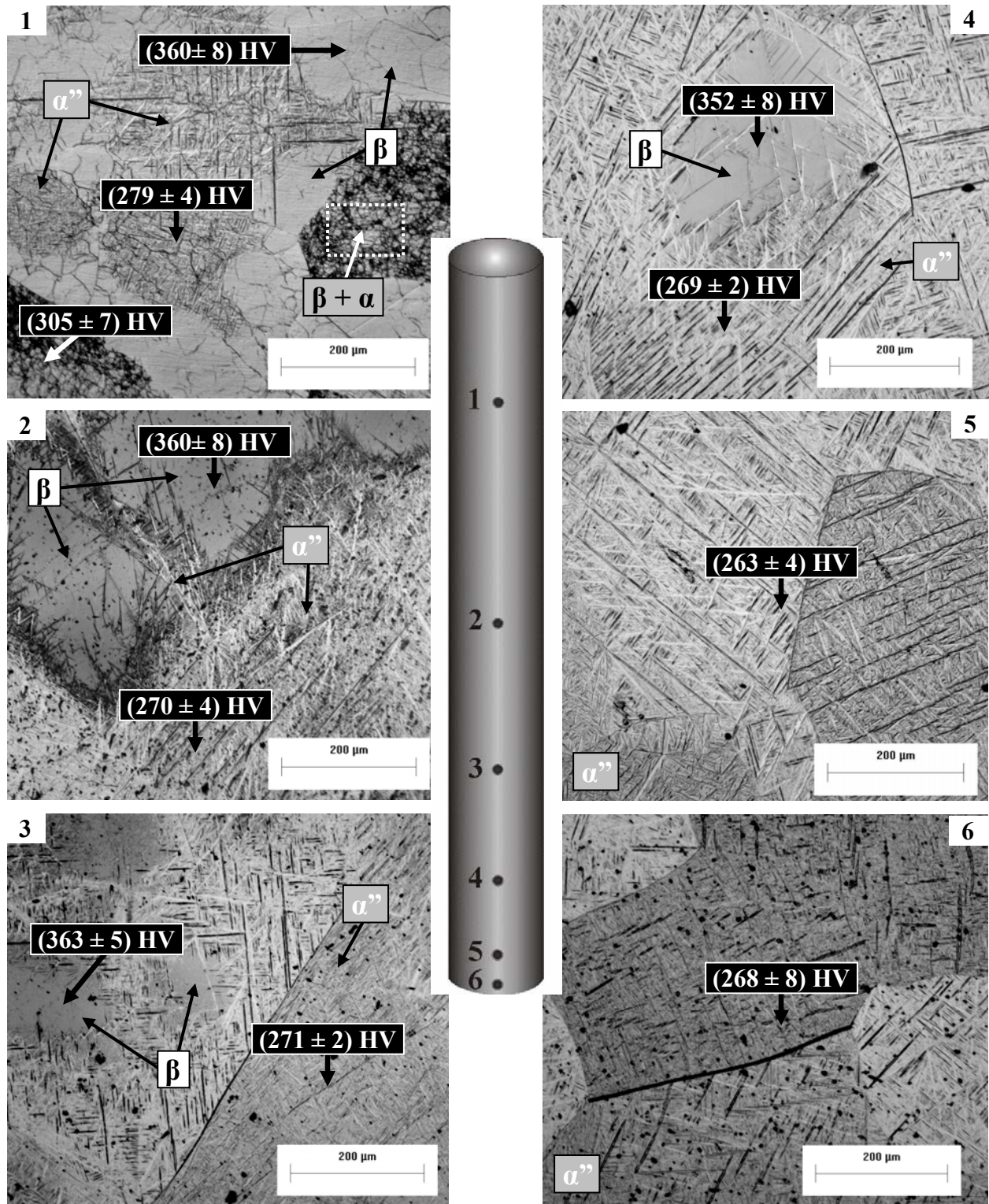


Figura 5.14. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-2,5Ta onde os termopares foram posicionados.

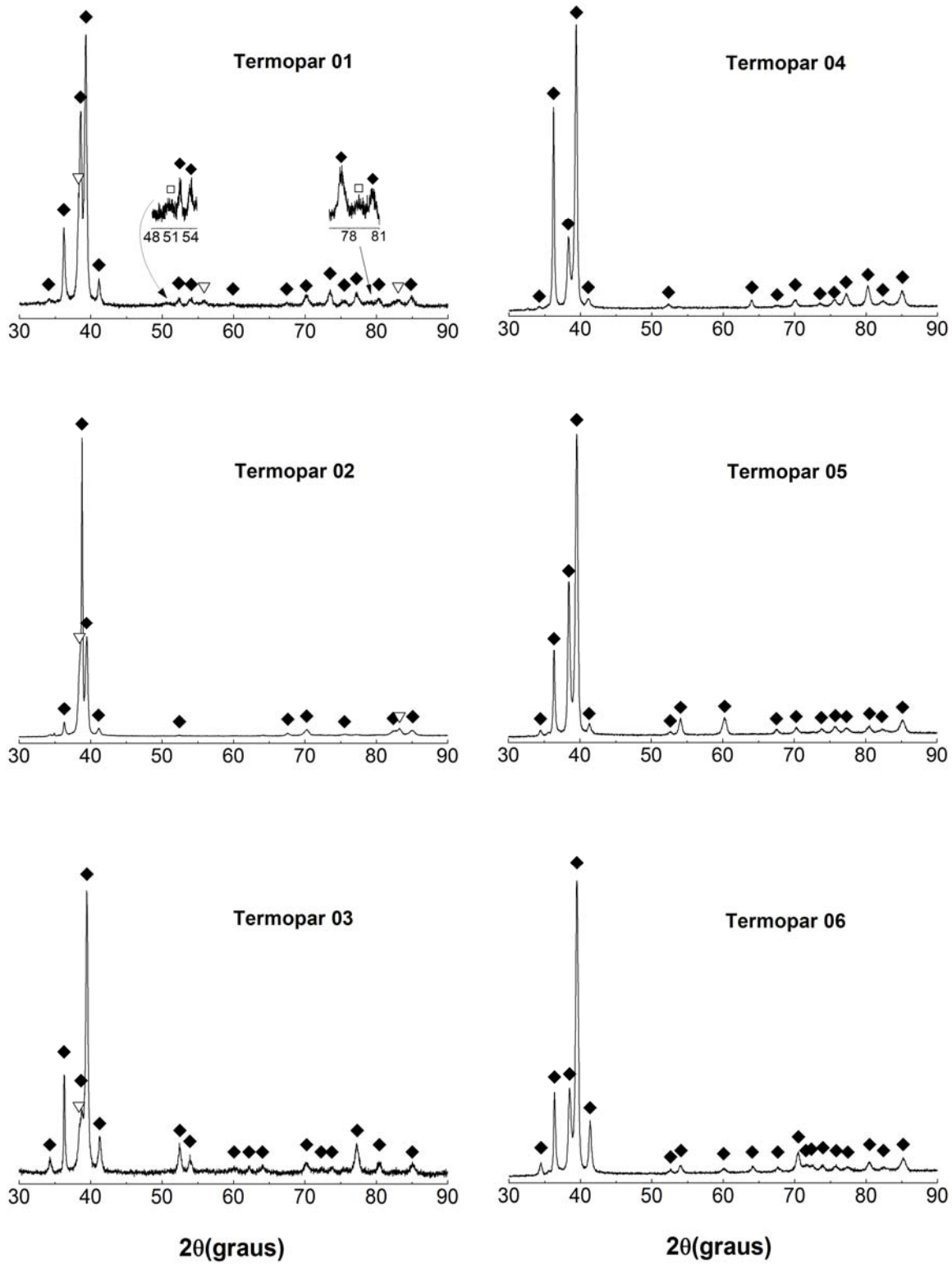


Figura 5.15. Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-2,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: \blacklozenge α'' , ∇ β e \square ω .

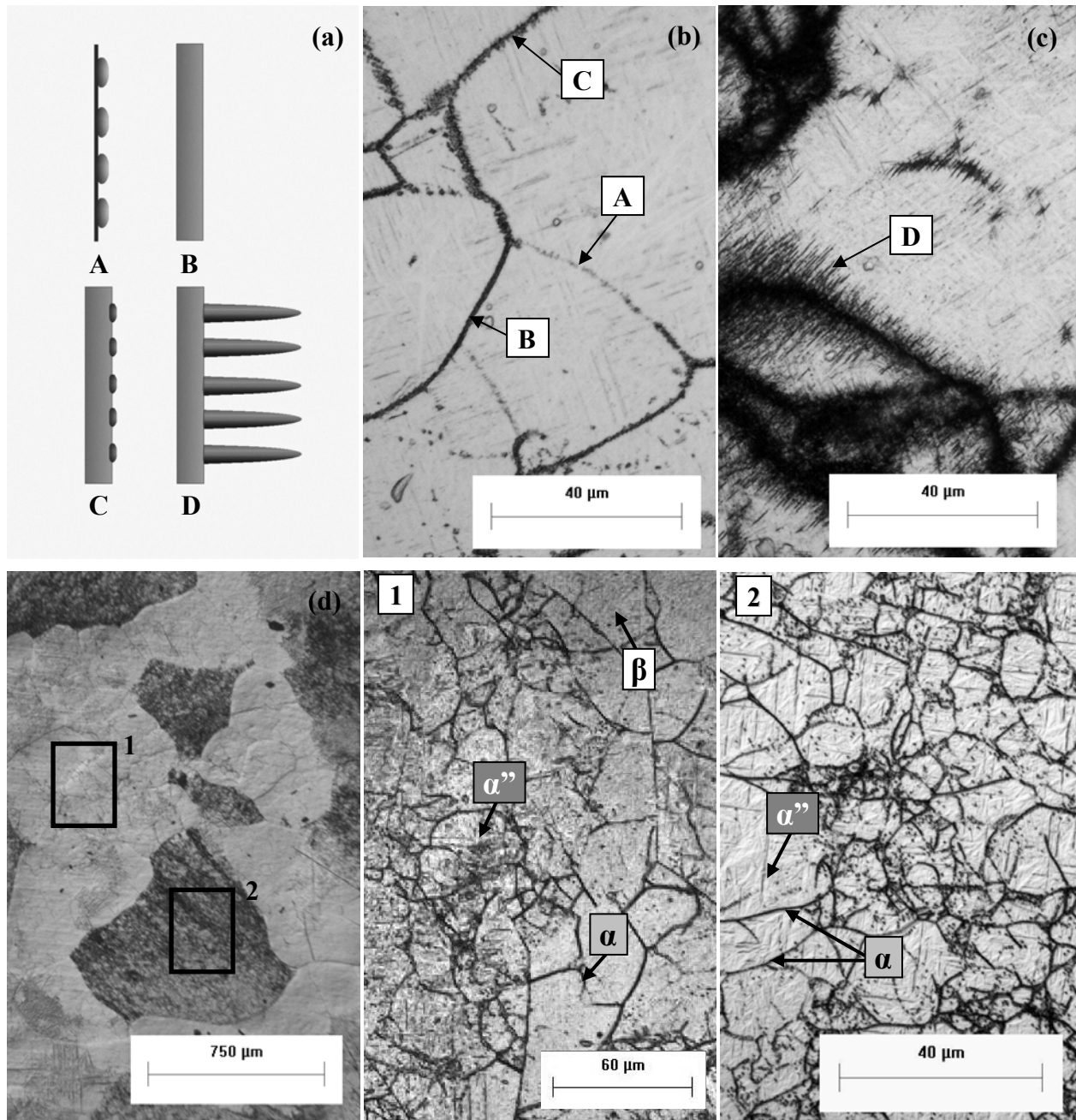


Figura 5.16. (a) Seqüência do modelo de formação da fase α : nucleação (A) e crescimento (B) de α dentro do contorno do grão de β ; nucleação (C) e crescimento (D) de α a partir do contorno (Appolaire, Hélicher e Aeby-Gautier, 2005). (b, c) Micrografias (MO) da seção transversal da peça referente ao termopar 1 de composição Ti-25Nb mostrando a mesma seqüência de eventos descritos no surgimento de α . (d) Micrografia (MO) da seção transversal correspondente ao termopar 1 de composição Ti-25Nb-2,5Ta. Em 1 e 2 são apresentadas as ampliações de duas diferentes regiões observadas.

As microestruturas obtidas com a composição Ti-25Nb-5Ta são vistas na figura 5.17. A fase β foi observada até a posição correspondente ao termopar 4, de maneira semelhante à composição Ti-25Nb-2,5Ta, e a principal diferença entre ambas é que o aumento da concentração de Ta possibilitou maior retenção da fase β em cada uma dessas seções. Para a posição 1, β é a fase que mais predomina, sendo acompanhada das fases α e α'' , as quais sofreram reduções significativas. É notada nas posições 2, 3 e 4, a formação em grande parte da amostra de regiões mais claras, mas que em alguns pontos se confundem com os grãos de β . Essas regiões se diferenciam da estrutura martensítica normalmente vista na forma de placas muito finas. No entanto, parecem corresponder à formação de α'' , uma vez que seus difratogramas de raios-X (figura 5.18) sugerem que essa é a fase predominante e as placas observadas na microestrutura constituem minoria na amostra que se concentra mais nas bordas da seção transversal.

Os valores de dureza, vistos na figura 5.17, indicam a formação de ω nas posições 2, 3 e 4. Pelos difratogramas de raios-X (figura 5.18), apenas na posição 1, a qual apresentou maior retenção de β , foi identificada a fase ω . Em termos de dureza, a fase ω é seguida, em ordem decrescente, pelas fases α'' e β (Lee, Ju e Chern Lin, 2002). Como verificado na figura 5.17, o valor de dureza da martensita foi levemente reduzido com o aumento da taxa de resfriamento.

Para a amostra Ti-25Nb-7,5Ta houve mudança significativa no aspecto microestrutural e a fase β já é observada até a mais alta taxa de resfriamento (figura 5.19). A fase α é mais facilmente identificada por seus precipitados se aglomerarem em alguns grãos, embora sua fração volumétrica seja limitada. Assim, nessa amostra, α é vista nas posições 1, 2, 3 e 4, onde a densidade de precipitados é um pouco mais elevada para menores taxas de resfriamento. A fase ω , por sua vez, foi identificada por difração de raios-X até a posição 4 (figura 5.20), o que mostra que densidade de precipitados é alta nessas seções. Na posição 1, até mesmo para os grãos que sofreram intensa precipitação da fase α , o valor de microdureza foi elevado (figura 5.19). No interior desses grãos ainda há presença de β , e é provável que a precipitação de ω tenha ocorrido com menor intensidade. Nos grãos de β , onde não foi identificada a fase ω , a dureza caiu consideravelmente, de (320 ± 13) HV (posição 4) para (263 ± 7) HV (posição 5).

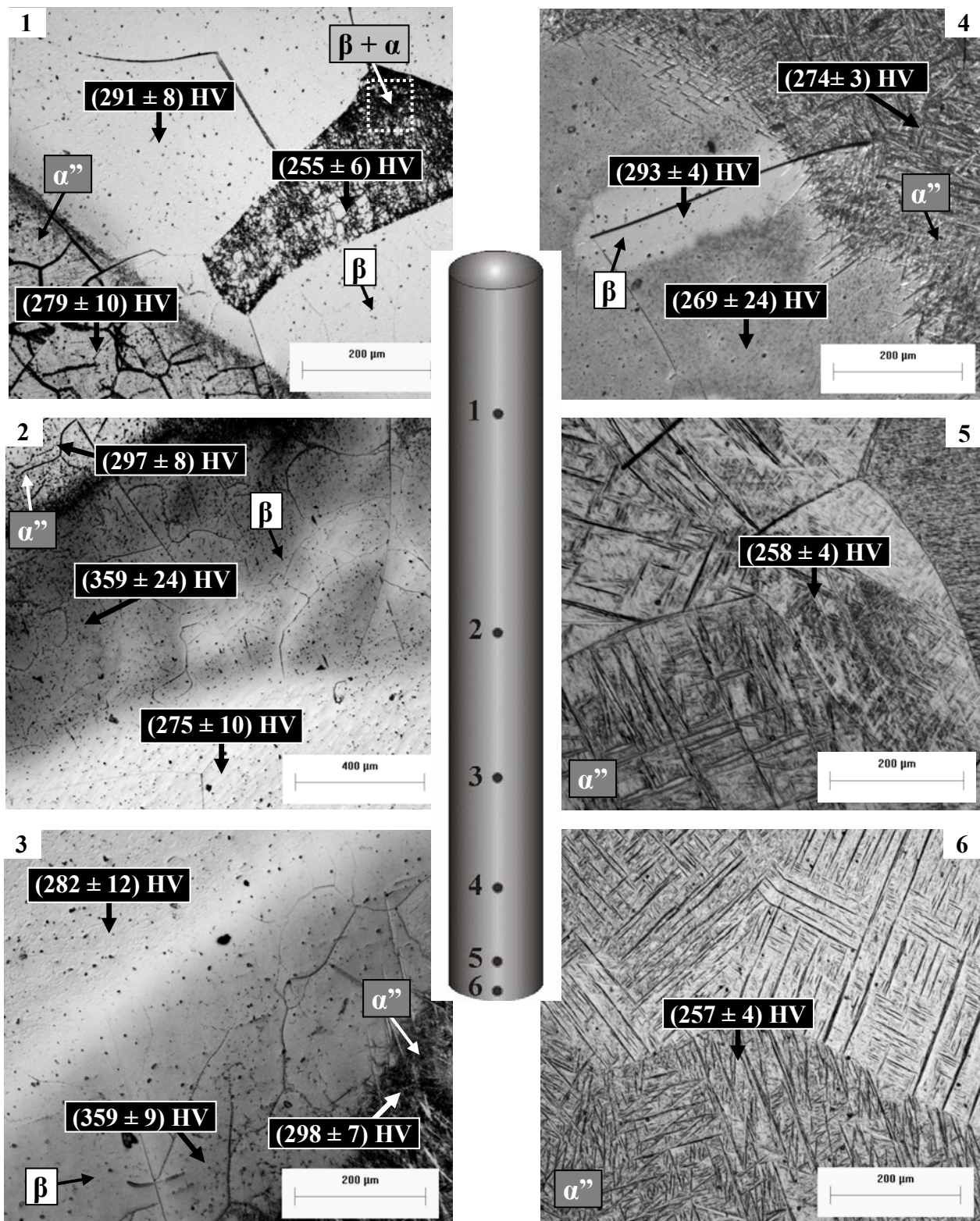


Figura 5.17. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-5Ta onde os termopares foram posicionados.

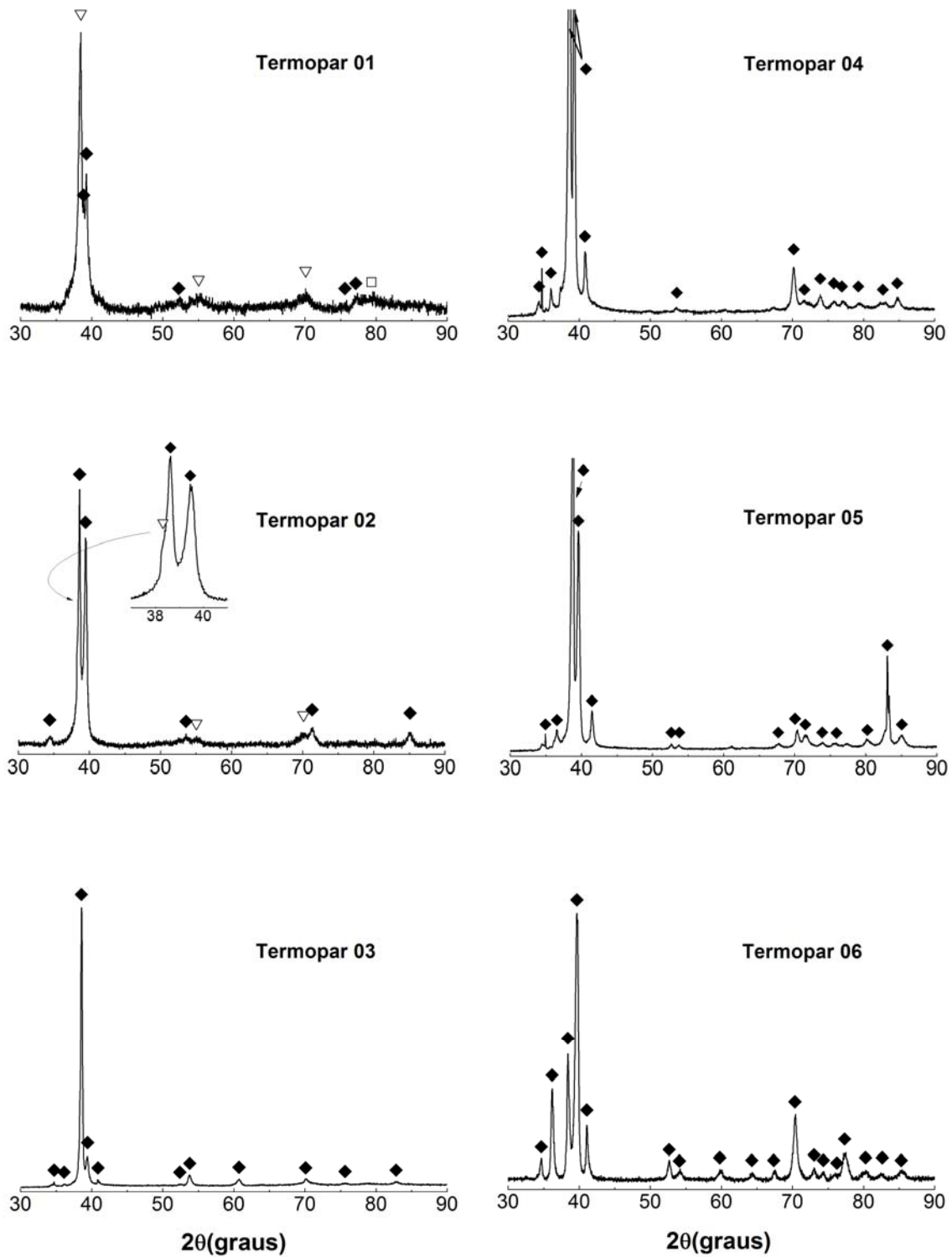


Figura 5.18. Difratoformas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: \blacklozenge α' , ∇ β e \square ω .

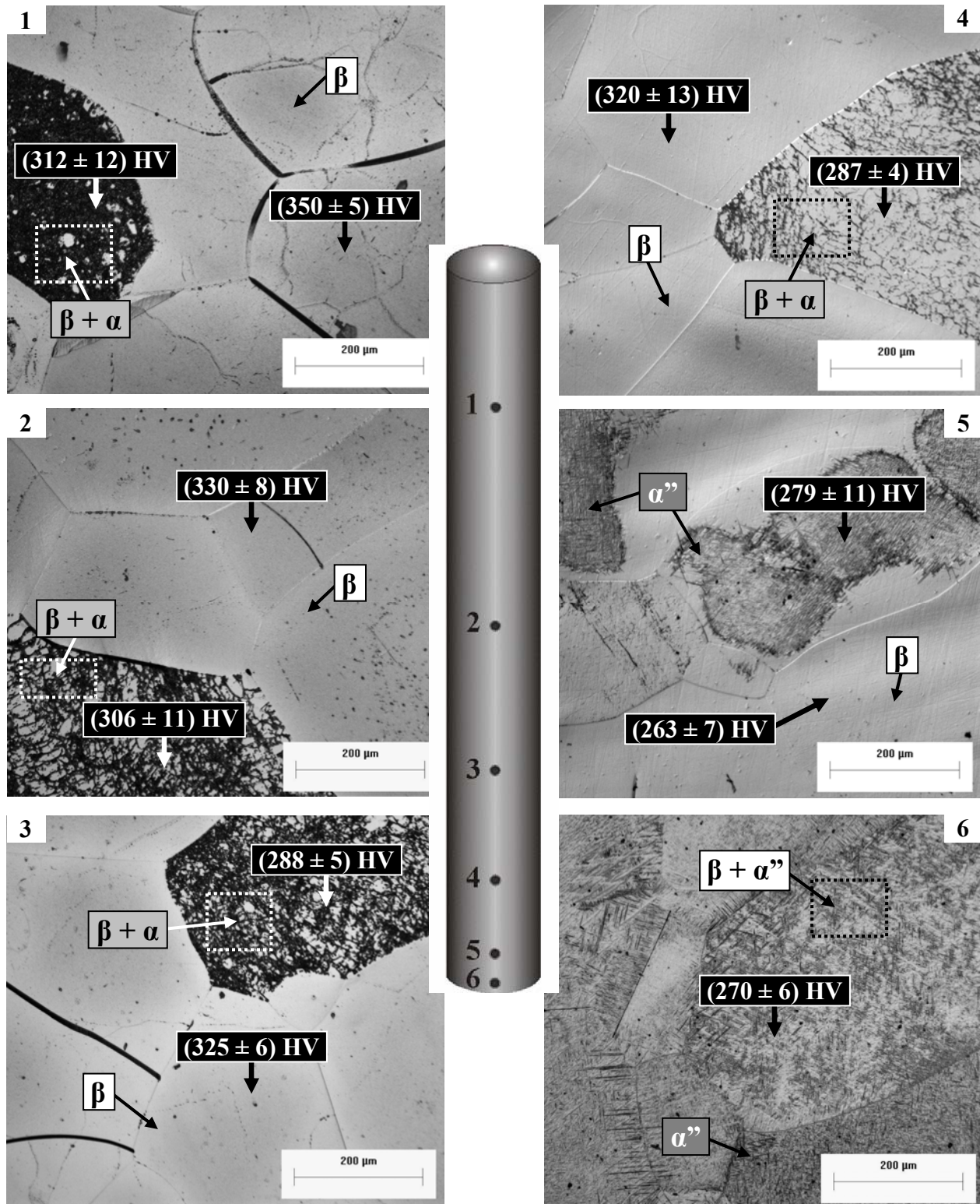


Figura 5.19. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-7,5Ta onde os termopares foram posicionados.

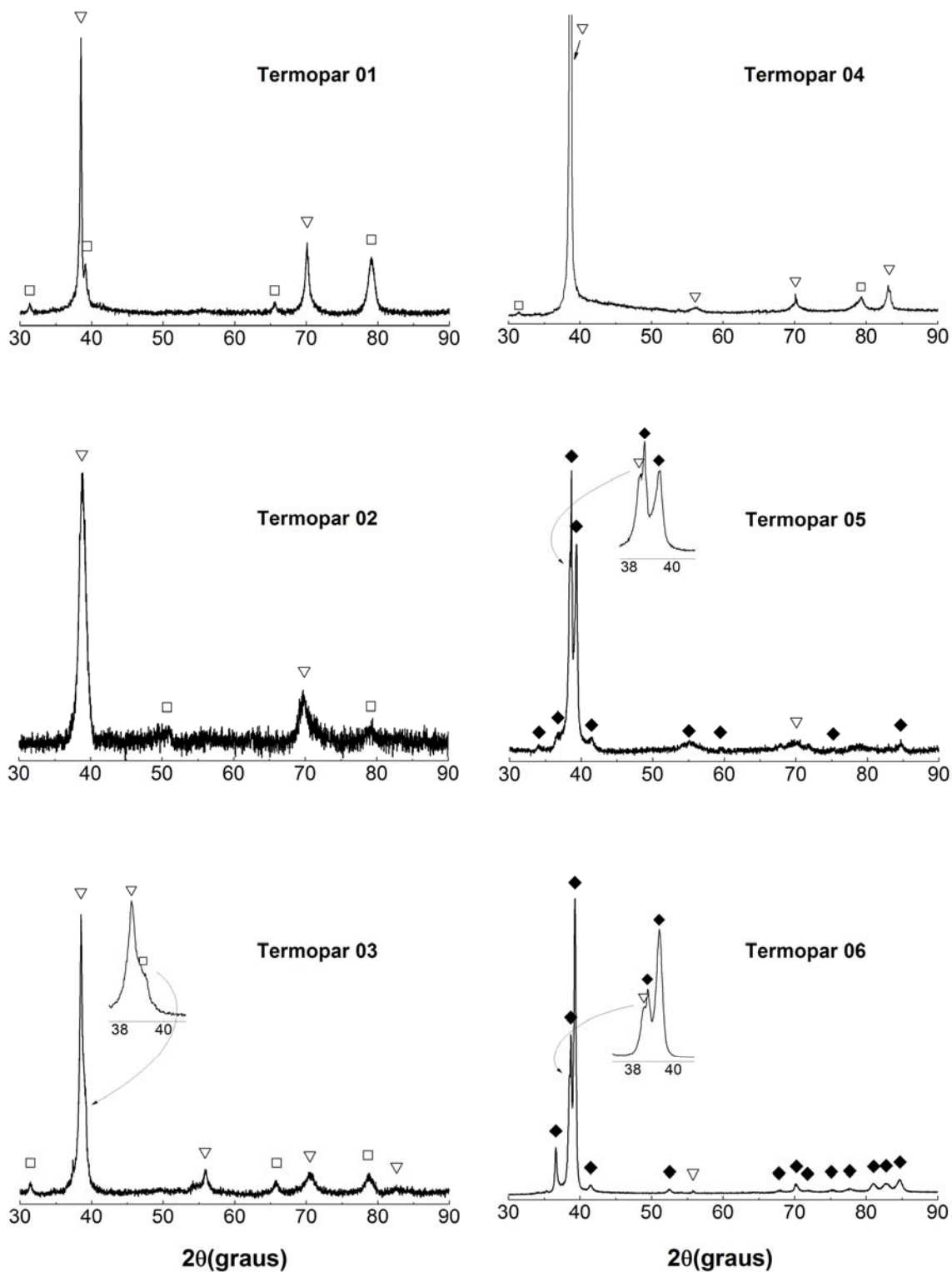


Figura 5.20. Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-25Nb-7,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ◆ α'' , □ ω e ▽ β .

A precipitação da fase ω , que é sempre favorecida por taxas menores de resfriamentos, causa o enriquecimento de β -estabilizadores na matriz, aumentando a estabilidade da fase β e abaixando a M_s (Duerig, Terlinde e Williams, 1980; Moffat e Larbalestier, 1988). O mesmo fenômeno ocorre na transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ que vem acompanhada pela separação de elementos (Tang, Ahmed e Rack, 2000). Dessa forma, pode-se afirmar que na composição Ti-25Nb-7,5Ta, a concentração de elementos é alta o bastante para oferecer um enriquecimento de β e assim, a martensita não é mais observada. Quando as taxas de resfriamento são elevadas, não há separação de elementos e a fase β é parcialmente transformada em α' , como é observado nos difratogramas de raios-X e microestruturas das figuras 5.19 e 5.20 nas posições 5 e 6. Isso também confirma que a temperatura de final de formação da martensita (M_f) já se encontra abaixo da temperatura ambiente.

No aspecto microestrutural a composição Ti-30Nb possui muitas semelhanças com Ti-25Nb-7,5Ta (figuras 5.19 e 5.21), mas o seu efeito β -estabilizador parece ser um pouco menor, uma vez que alguma fração volumétrica de α' é vista na posição 3 da figura 5.21, juntamente com a fase α . A fase β predomina nas posições 1, 2 e 3, onde uma baixa precipitação de fase α é verificada. A fase martensítica aumenta consideravelmente sua fração volumétrica a partir da posição 4. Sua formação segue com a elevação da taxa de resfriamento e compõe 100% da microestrutura na posição 6. Pela figura 3.2 da seção 3.1.1, a M_s nessa concentração de Nb (18,1% em átomos) é por volta de 325°C. Os difratogramas de raios-X da amostra Ti-30Nb são vistos na figura 5.22, onde se observa que a fase ω foi identificada nas posições de 1 a 4. A dureza nas regiões de ocorrência da fase ω possui valores próximos a 320 HV (figura 5.21).

A figura 5.23 mostra as microestruturas de composição Ti-30Nb-2,5Ta referente a cada seção transversal da amostra. Nela são observadas que as alterações são ínfimas devido ao fraco efeito β -estabilizador do tântalo. Assim sendo, as fases β e ω foram identificadas em seus difratogramas de raios-X até a posição 4 (figura 5.24). Nessa composição, diferentemente do que é notado na amostra Ti-30Nb, verificam-se nas regiões de β , valores de dureza relativamente baixos, ~ 240 HV (figura 5.23), o que indica redução da densidade de precipitados da fase ω . As taxas de resfriamento mais elevadas resultaram na transformação parcial da fase β em α' , como mostram as microestruturas e difratogramas de raios-X nas posições 5 e 6 das figuras 5.23 e 5.24.

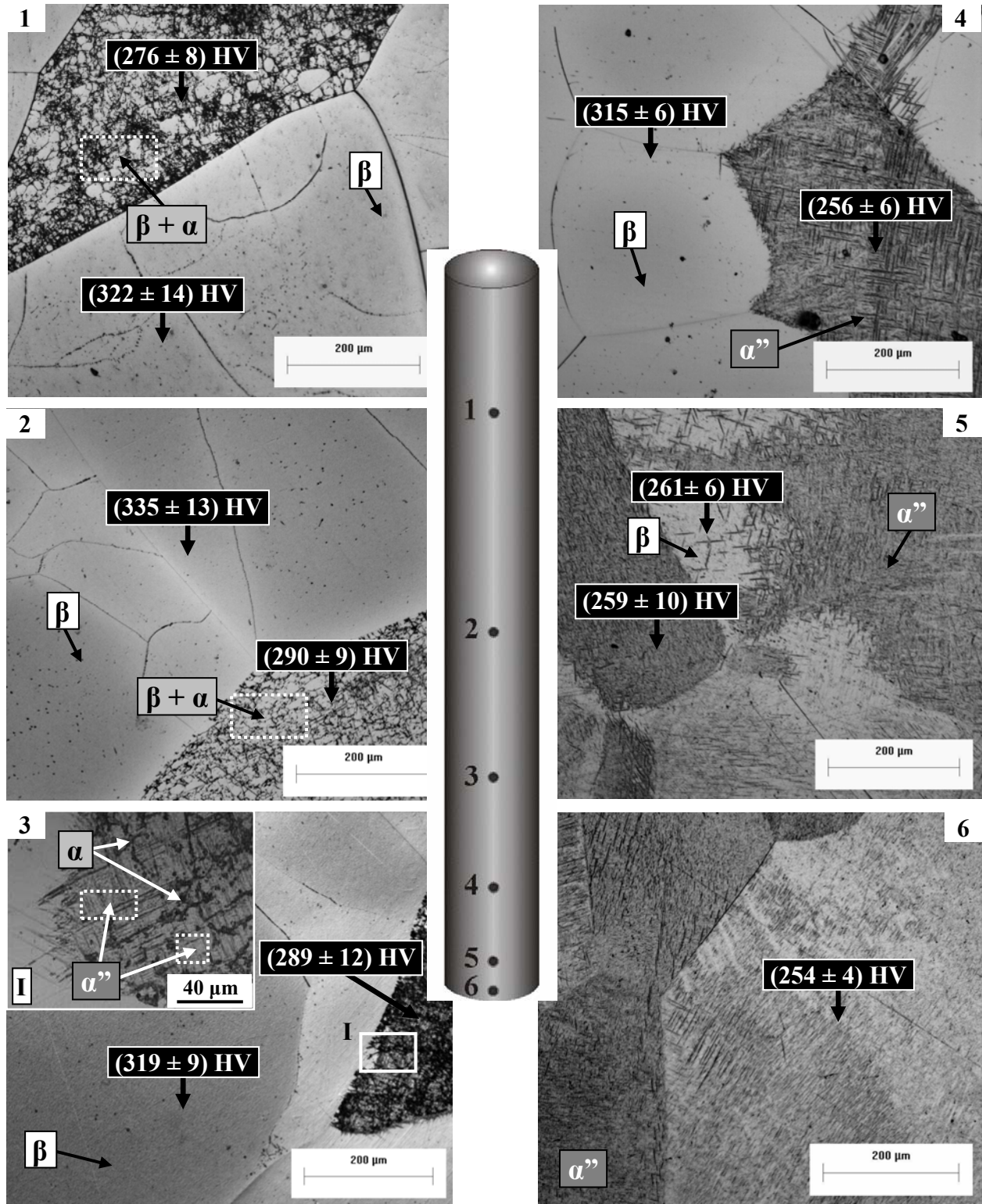


Figura 5.21. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb onde os termopares foram posicionados.

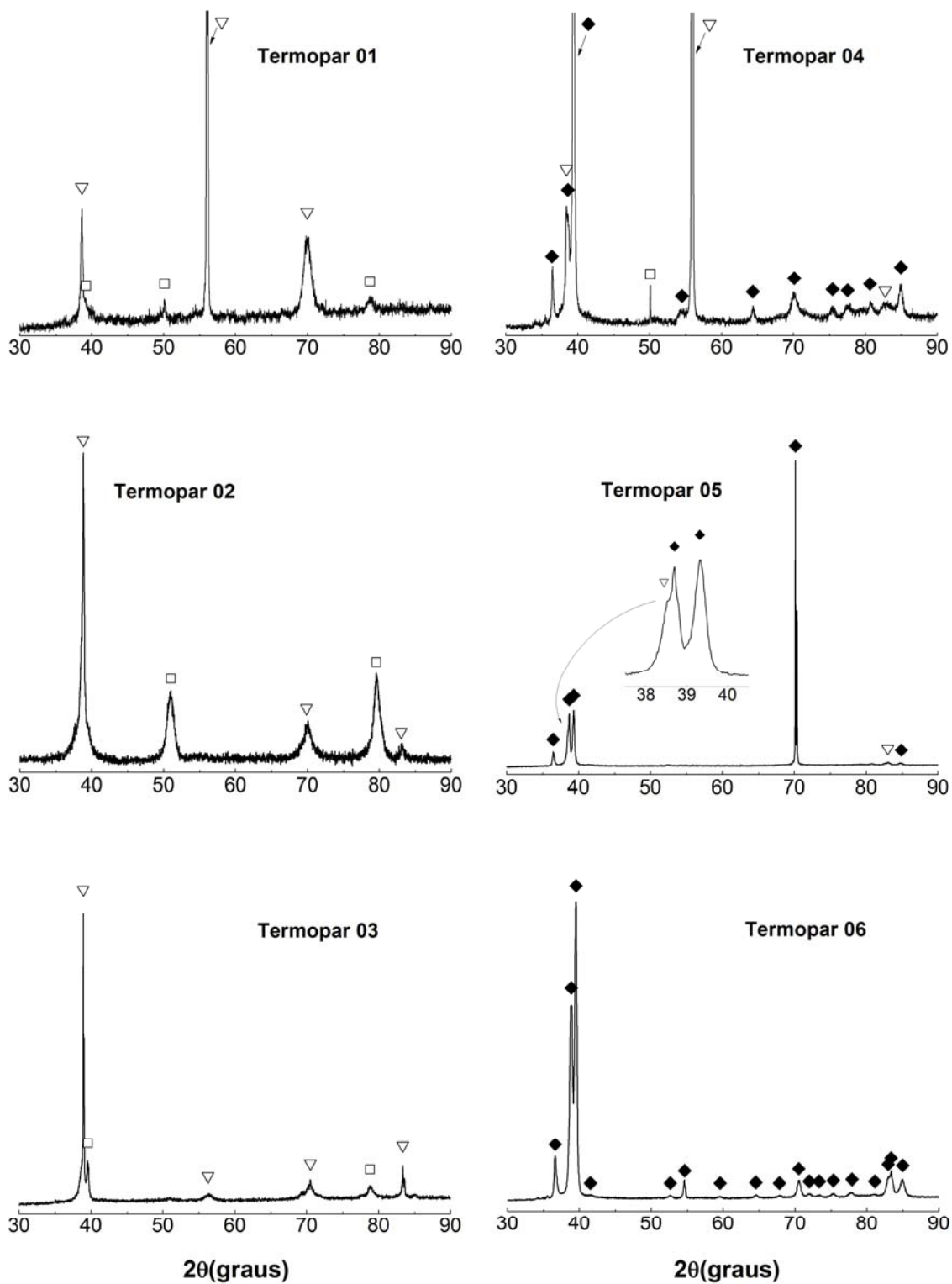


Figura 5.22. Difratoigramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ∇ β , \square ω e \blacklozenge α' .

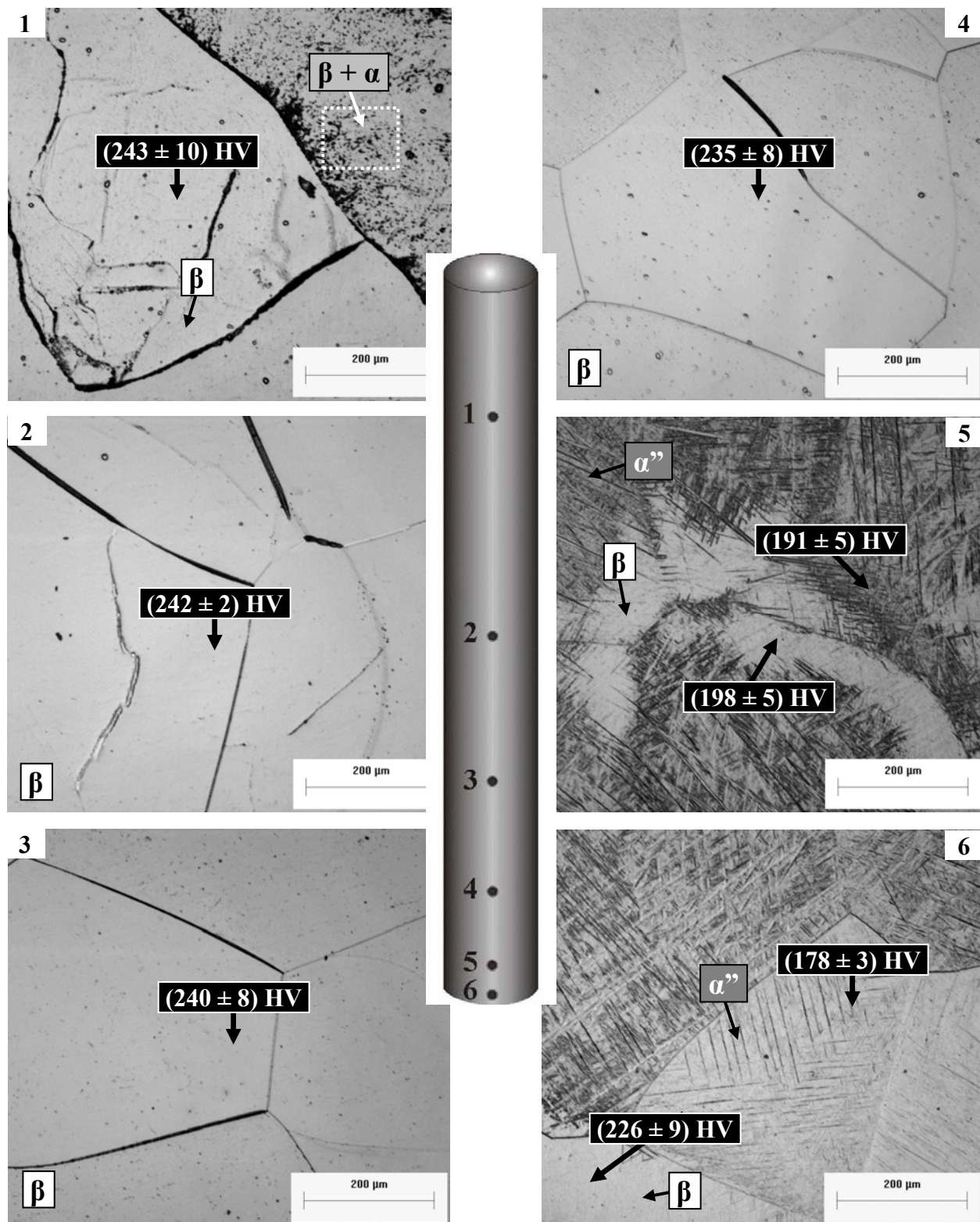


Figura 5.23. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-2,5Ta onde os termopares foram posicionados.

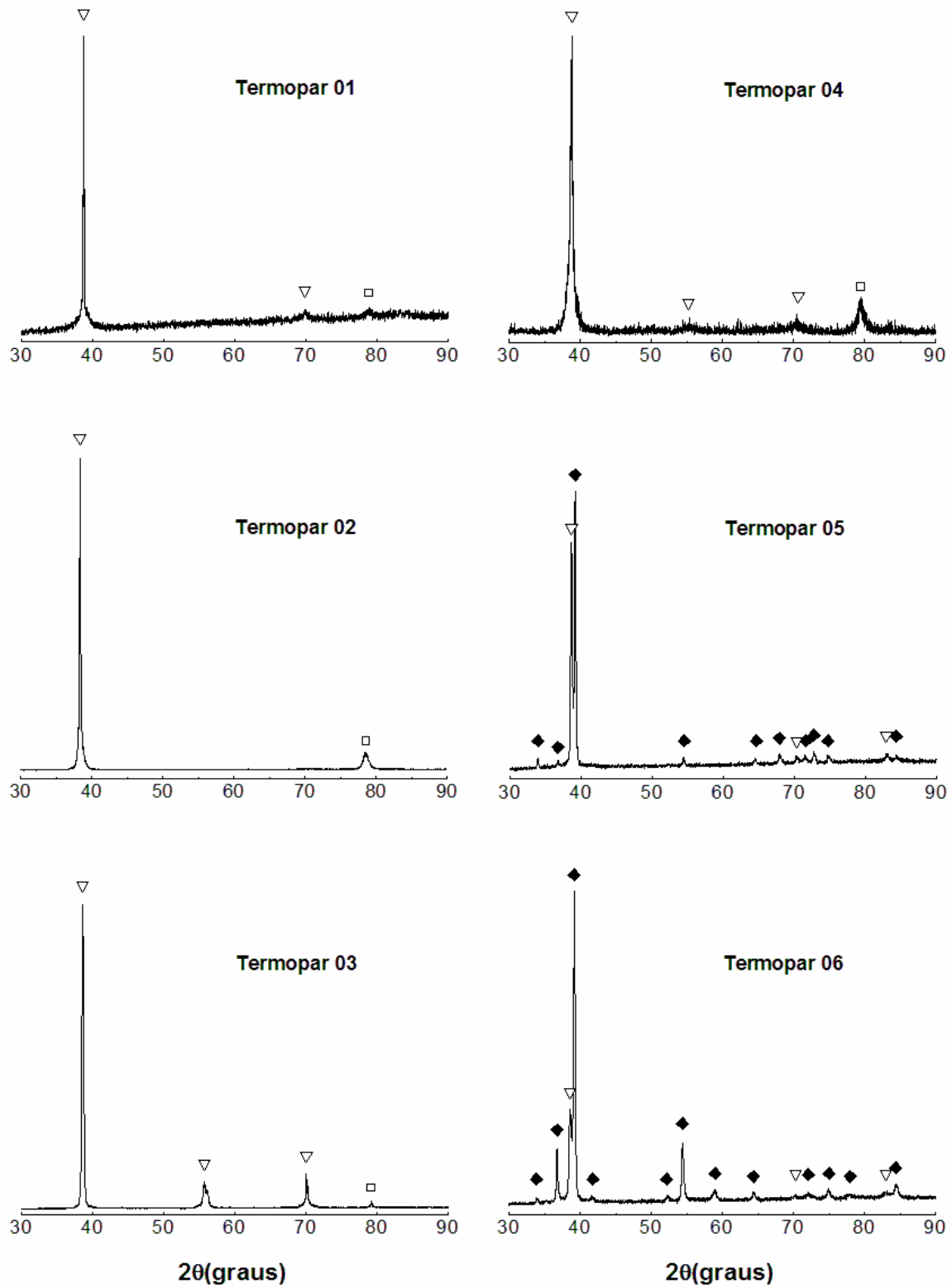


Figura 5.24. Difratoigramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-2,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ∇ β , \square ω e \blacklozenge α'' .

De modo semelhante ao que foi observado nas microestruturas e difratogramas de raios-X da amostra Ti-30Nb-2,5Ta, se verifica no grupo de composições Ti-30Nb-5Ta (figuras 5.25 e 5.26), Ti-30Nb-7,5Ta (figuras 5.27 e 5.28), Ti-35Nb (figuras 5.29 e 5.30) e Ti-35Nb-2,5Ta (figuras 5.31 e 5.32). Assim sendo, a fase β é retida quase que totalmente nas posições de 1 a 4, para quais as taxas máximas variaram entre 10 e 12°C/s (tabela 4.4 da seção 4.1.3). Essas são taxas que ainda permitem o aumento do teor de Nb e Ta na fase β a partir da transformação $\beta \rightarrow \omega$ e $\beta \rightarrow \alpha$. Na separação de elementos, a fase α teria um papel menos importante, ao verificar que as condições termodinâmicas são mais favoráveis à fase ω . A martensita, por sua vez, é encontrada nas posições 5 e 6, cuja fração volumétrica é muito elevada. Embora as taxas de resfriamento na posição 5 tenham variado muito, de 32 a 88°C/s (tabela 4.4), esses dados permitem inferir, devido às semelhanças entre esse grupo de composições, que a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ ocorre dentro da faixa de 12 a 32°C/s.

Pelos estudos de Dobromyslov e Elkin (2001), a composição Ti-35Nb (21,7% em átomos) possui M_s próxima a 125°C (figura 3.2). Considerando que sua concentração de nióbio é muito próxima da concentração mínima exigida para a completa estabilização de β (36,7 % em peso, tabela 3.2 da seção 3.1.2), é visto que a martensita ainda possui fração volumétrica muito elevada em altas taxas de resfriamento, como mostra a figuras 5.29 na posição 6.

Nessa composição, o aumento da taxa de resfriamento levou à redução dos precipitados de α , tornando-se difícil distingui-los dos pontos escuros correspondentes a cavidades que se desenvolveram devido ao tempo de ataque químico bastante prolongado e que é requerido para revelar os contornos de grãos. Esses pontos são vistos na figura 5.29 até a posição 4, enquanto que a fase α foi identificada nos difratogramas de raios-X das posições 1 e 2 (figura 5.30). Para a fase ω , seus picos são observados nas posições 1, 2 e 3 (figura 5.30), ao passo que nas amostras Ti-30Nb-5Ta (figuras 5.25 e 5.26) e Ti-30Nb-7,5Ta (figuras 5.27 e 5.28) sua existência não foi notada, tanto nos difratogramas de raios-X quanto nos valores de dureza. Quanto aos difratogramas, como são obtidos por meio de amostras sólidas onde há orientações preferenciais, suas intensidades relacionadas ao espalhamento dos planos de Bragg podem ser atenuadas em detrimento de outras. Por isso, os picos das fases α e ω são esporadicamente obtidos, principalmente quando suas frações volumétricas são consideravelmente reduzidas.

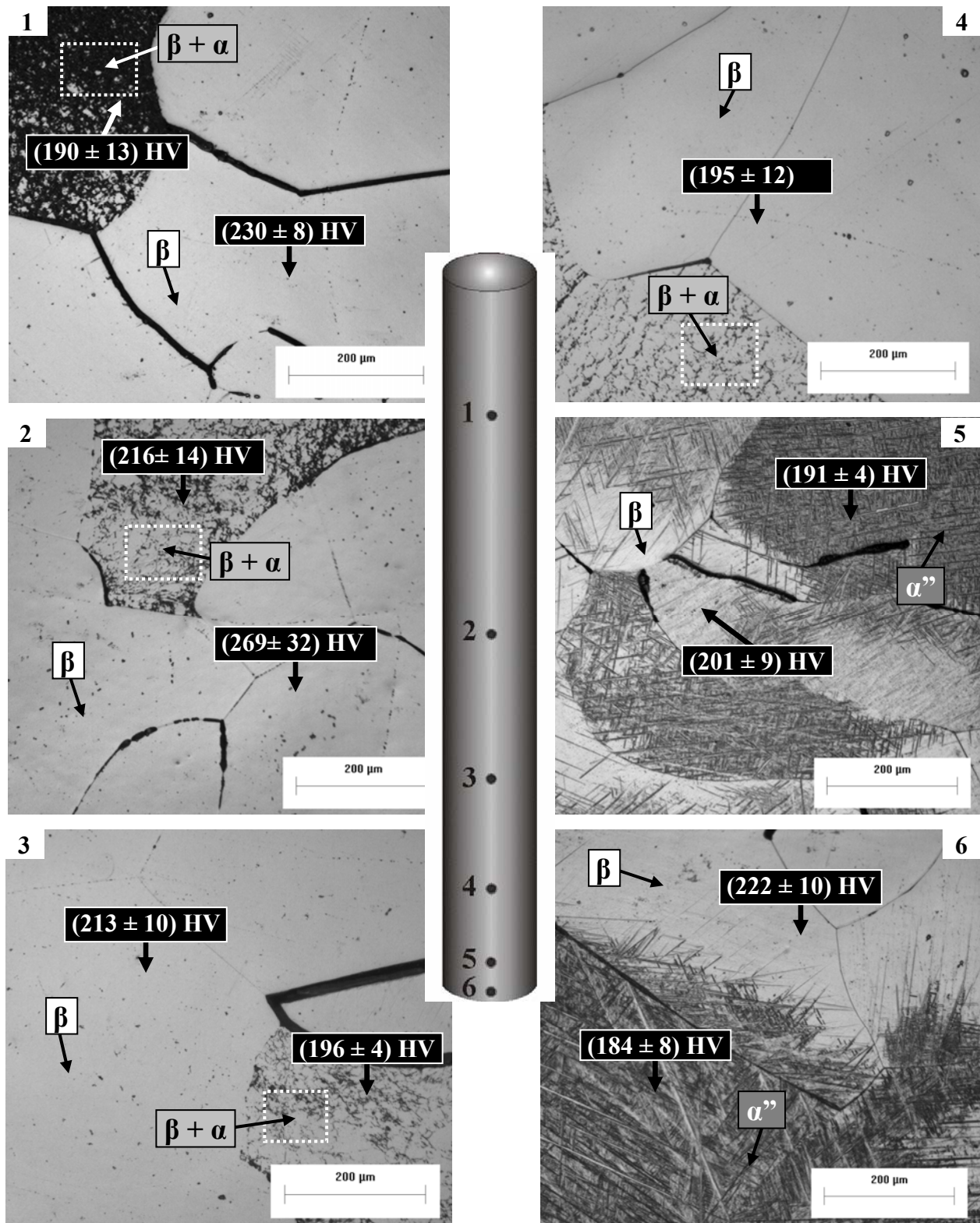


Figura 5.25. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-5Ta onde os termopares foram posicionados.

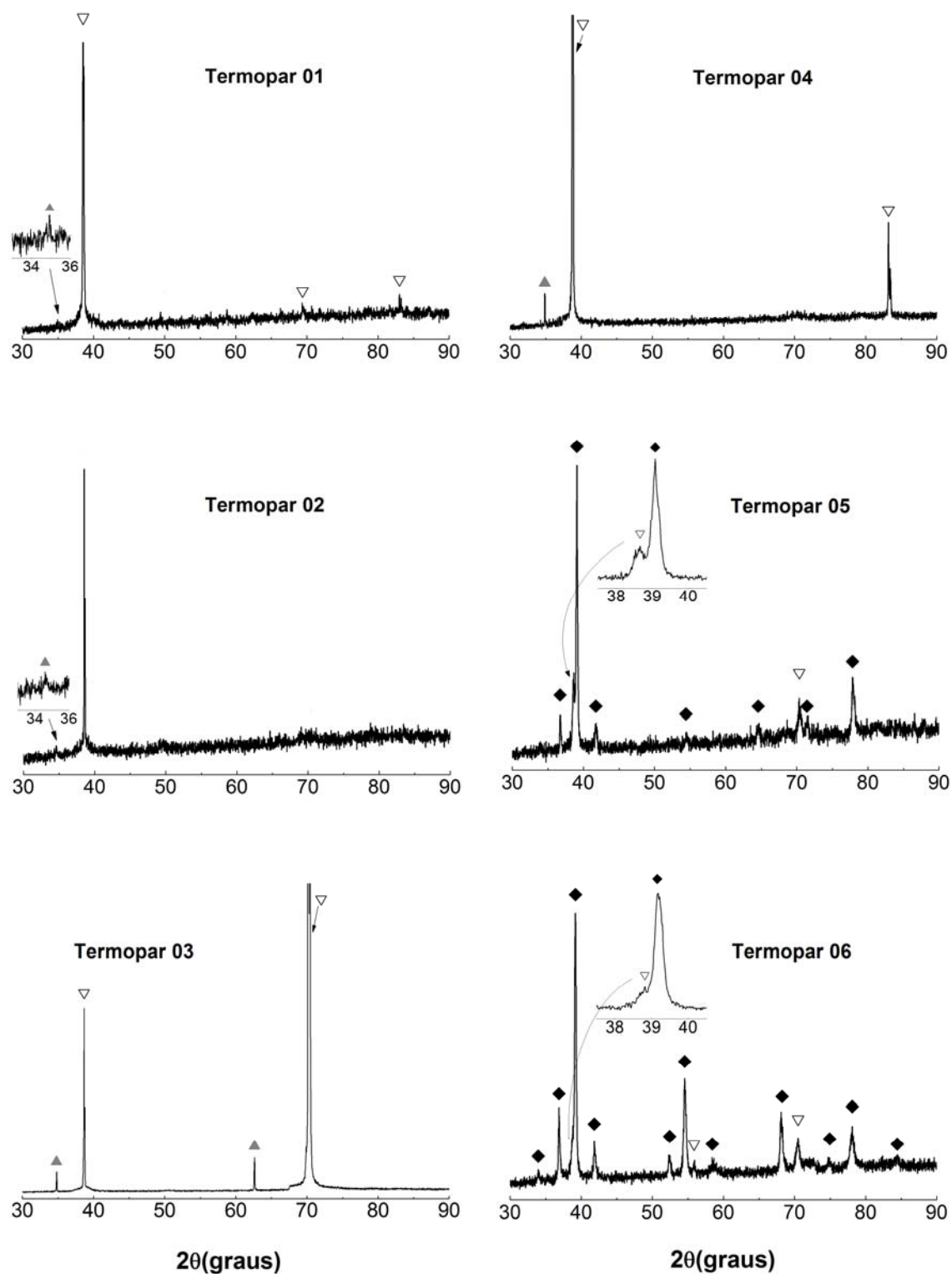


Figura 5.26. Difratoogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ∇ β , \blacktriangle α e \blacklozenge α'' .

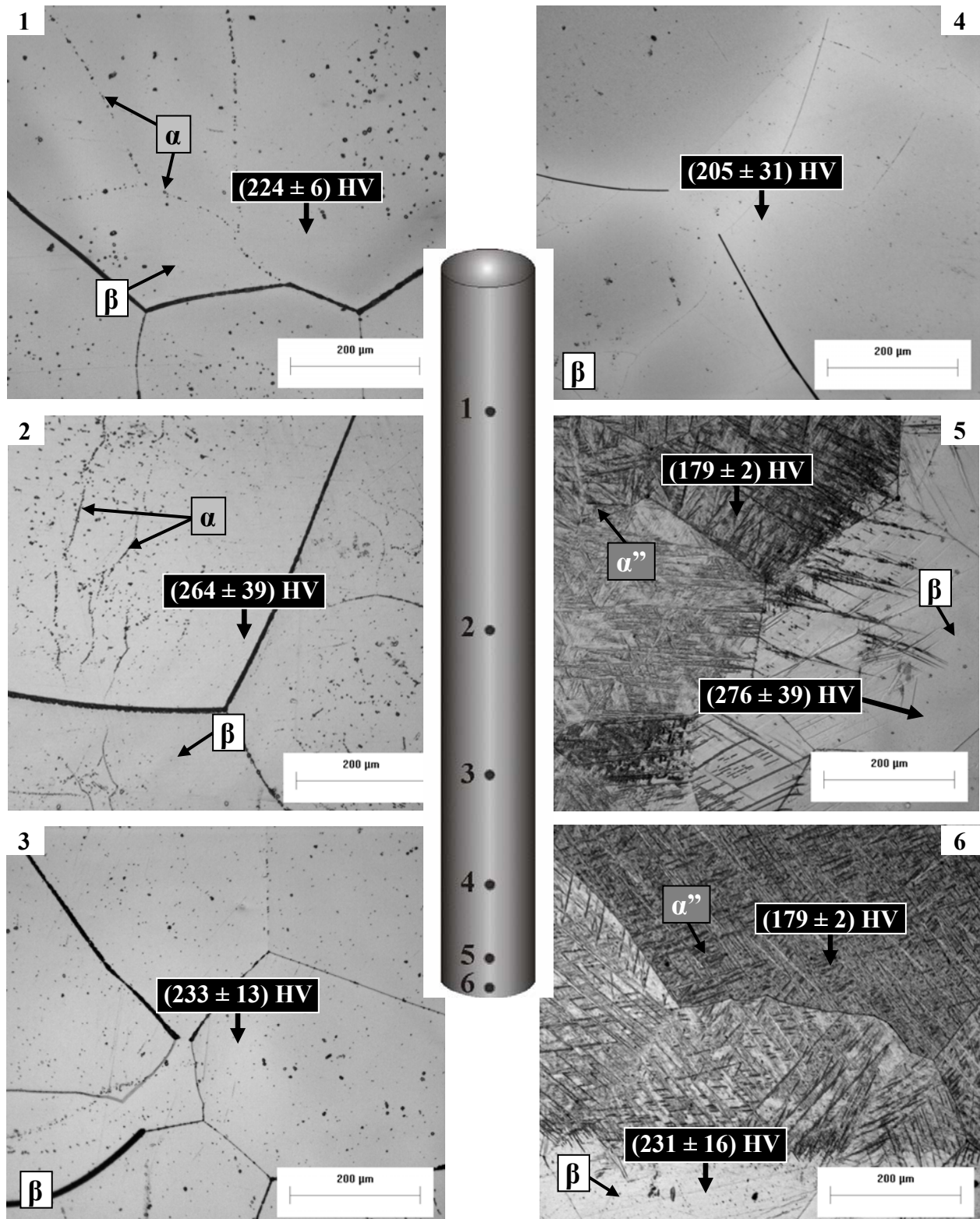


Figura 5.27. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-7,5Ta onde os termopares foram posicionados.

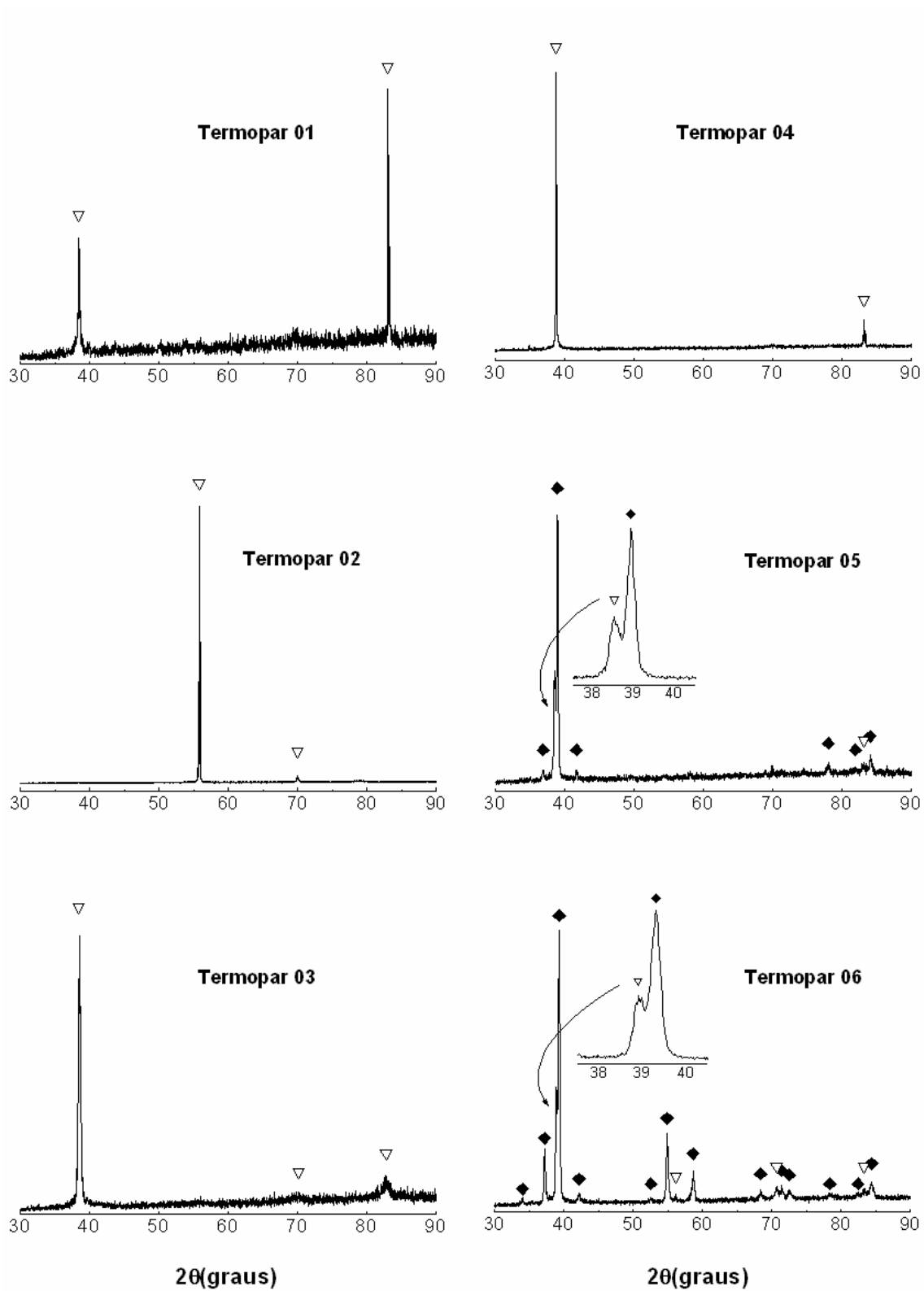


Figura 5.28. Difratogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-30Nb-7,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ∇ β e α'' ; \blacklozenge α' .

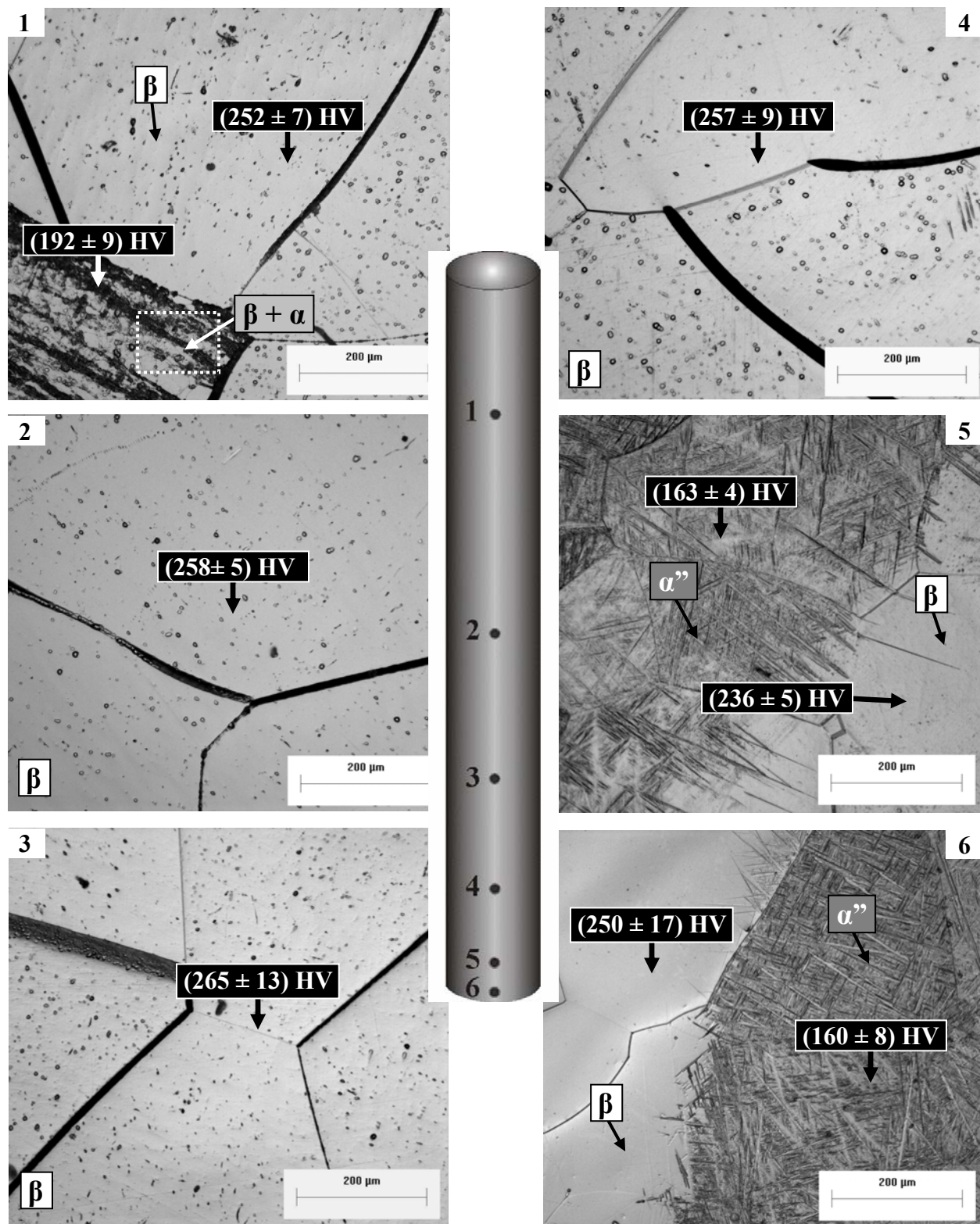


Figura 5.29. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-35Nb onde os termopares foram posicionados.

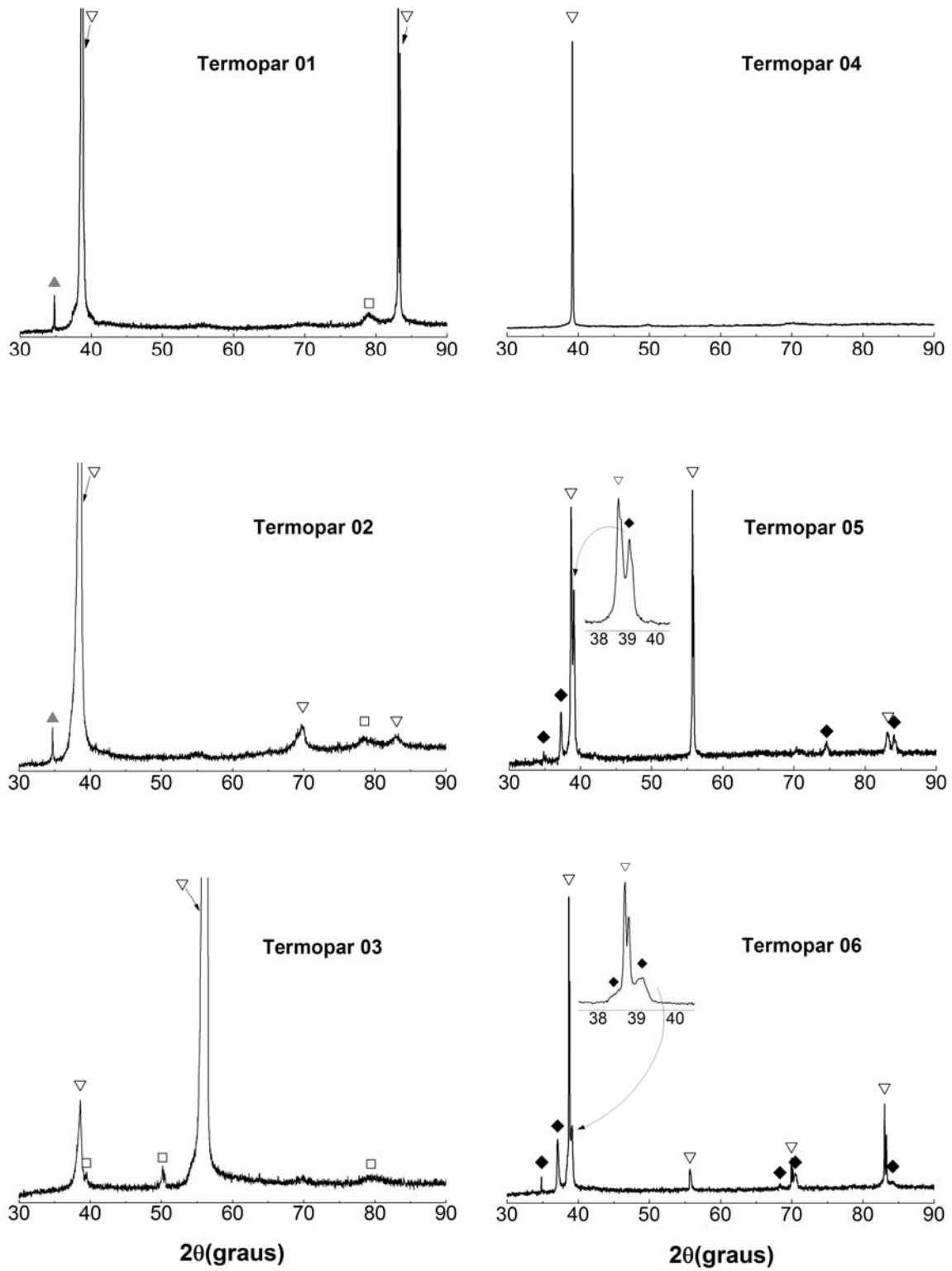


Figura 5.30. Difratoogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ∇ β , \blacktriangle α , \square ω e \blacklozenge α'' .

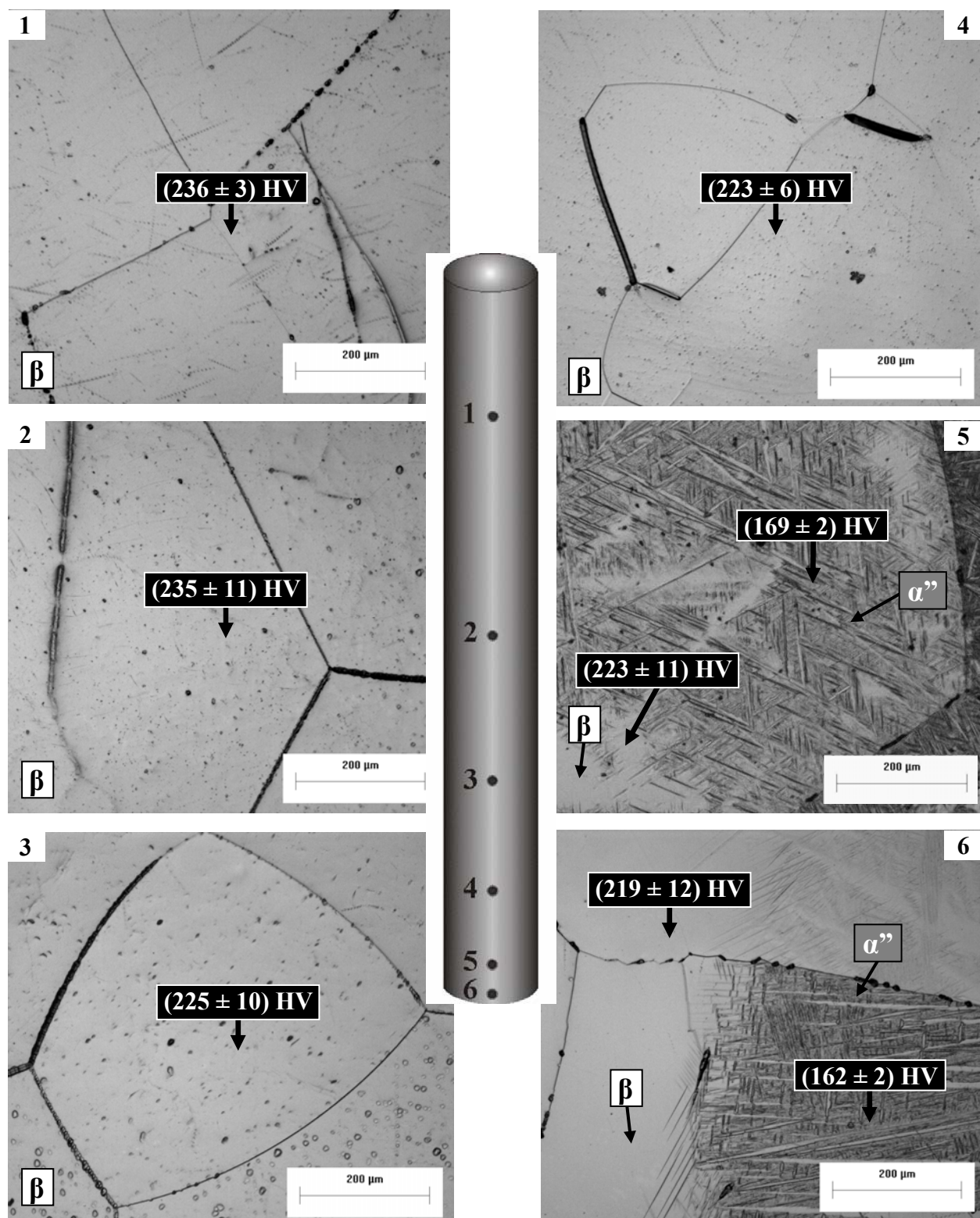


Figura 5.31. Micrografias (MO) e dureza das fases observadas nas seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-2,5Ta onde os termopares foram posicionados.

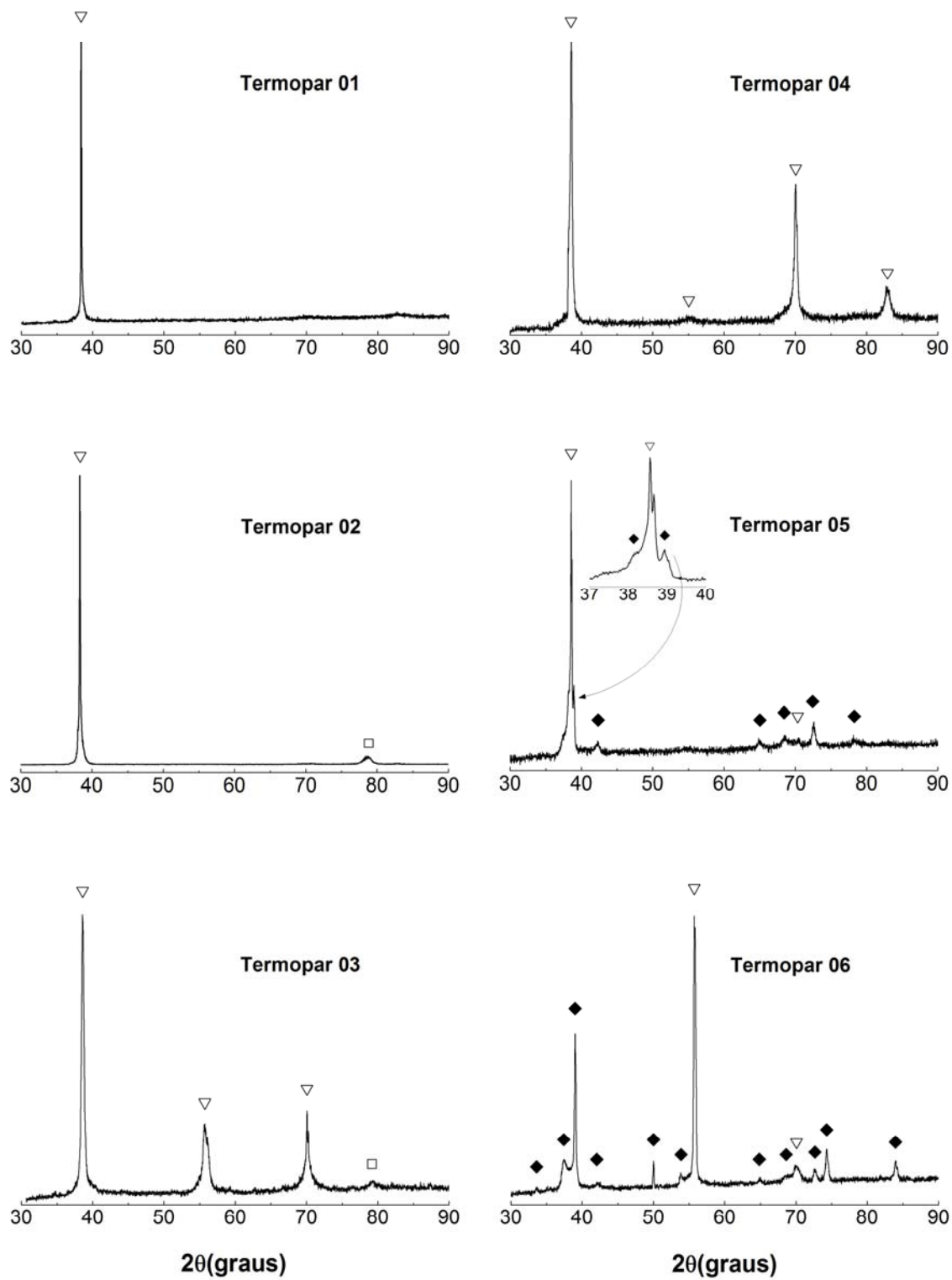


Figura 5.32. Difratomogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-2,5Ta onde termopares foram posicionados. Fases identificadas: ∇ β , \square ω e \blacklozenge α' .

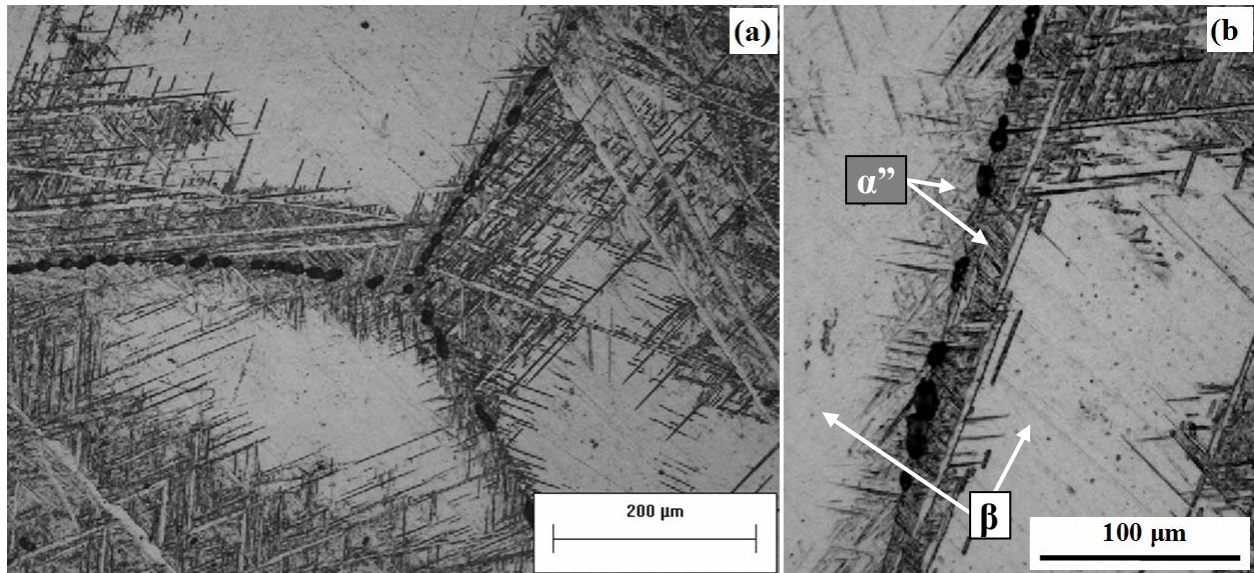


Figura 5.33. Micrografias (MO) da seção transversal correspondente ao termopar 5 da amostra de composição Ti-35Nb-2,5Ta.

Na amostra Ti-35Nb-2,5Ta a fase ω foi identificada por difração de raios-X nas posições 2 e 3 (figura 5.32). Nessa composição foi observado um fenômeno já discutido anteriormente a respeito da nucleação e crescimento da fase α'' , a qual foi verificada na amostra Ti-25Nb, como mostra a figura 5.12 referente à posição 1. Ao contrário do que é visto nessa amostra, o surgimento de α'' a partir dos contornos de grãos ocorreu em uma taxa mais alta de resfriamento, 32°C/s (tabela 4.4). Suas microestruturas são apresentadas na figura 5.33 e possuem o mesmo aspecto encontrado na liga resfriada em água de composição Ti-9,87%V-1,78%Fe-3,2%Al, estudada por Ohmori et al. (2001), (figura 3.3).

Para amostra Ti-35Nb-5Ta novas alterações microestruturais são observadas e a concentração de 5% de Ta se mostrou suficiente para reduzir M_s a um valor próximo ao da temperatura ambiente. Na figura 5.34 são verificados alguns vestígios de formação da martensita nas posições 5 e 6, embora sua presença não tenha sido constatada nos difratogramas de raios-X (figura 5.35). Em Ti-35Nb-7,5Ta, α'' não é mais vista em suas microestruturas (figura 5.36) e apenas a fase β é identificada em todas as posições da amostra (figura 5.37).

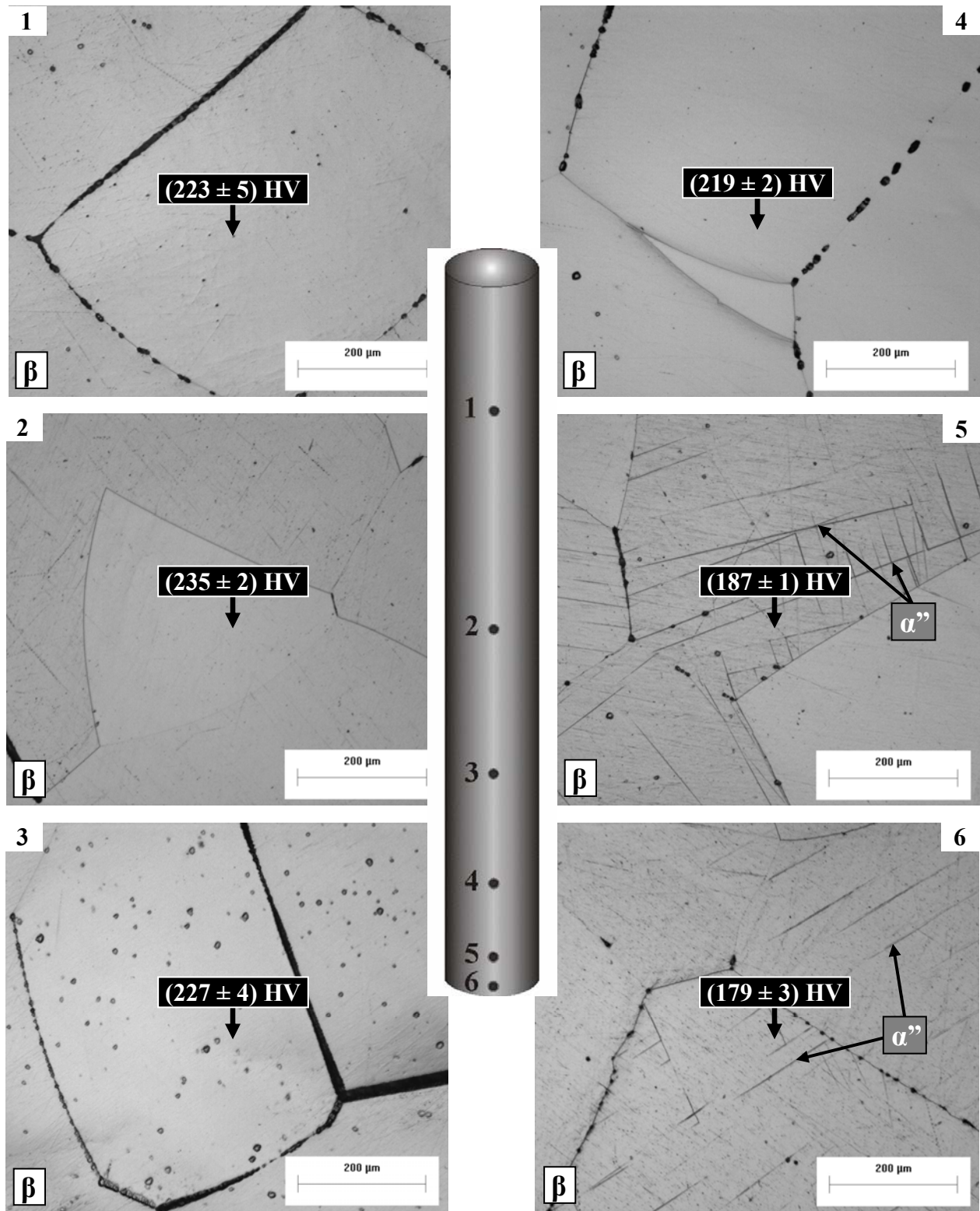


Figura 5.34. Micrografias (MO) e dureza das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-5Ta onde os termopares foram posicionados.

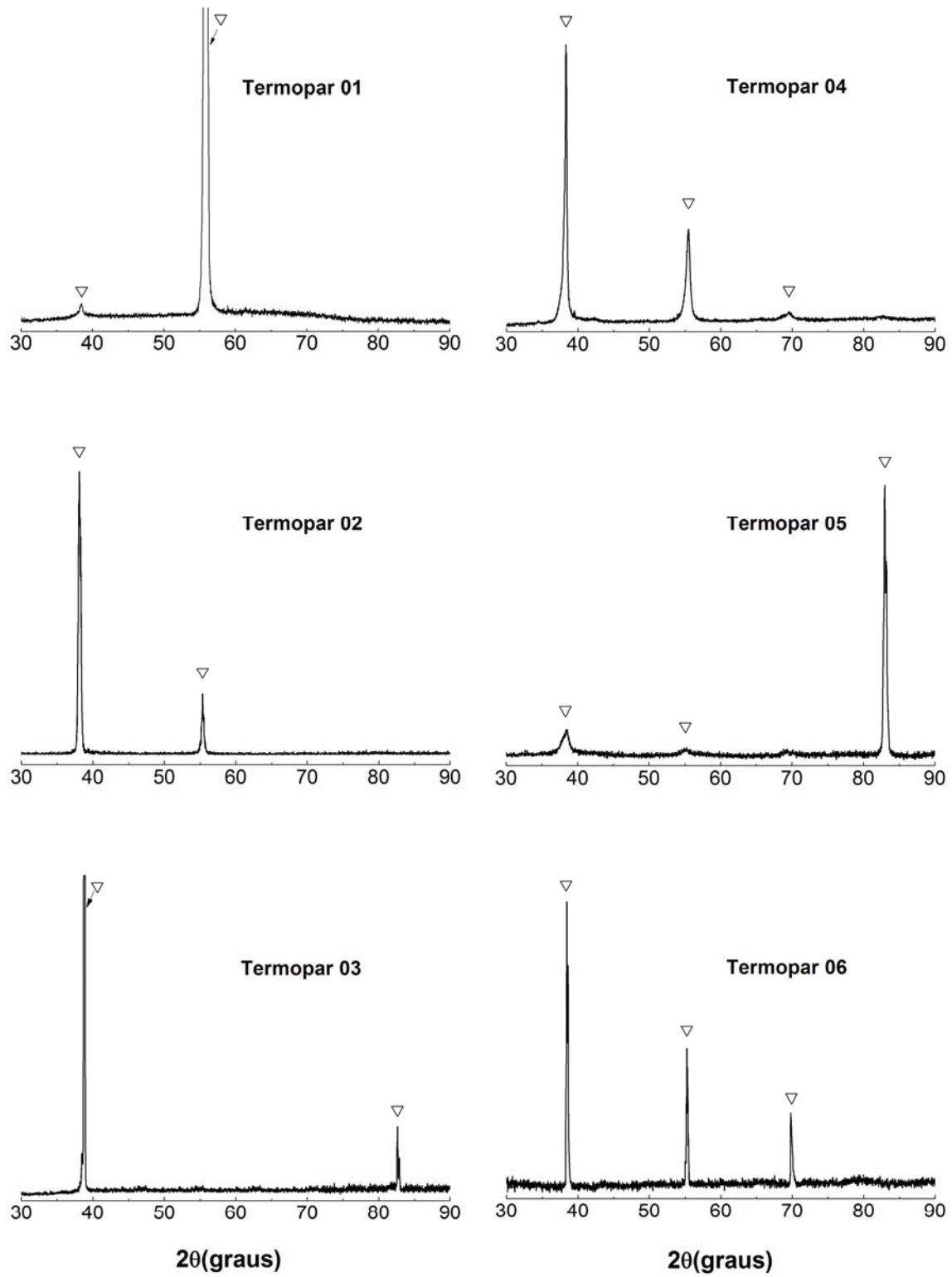


Figura 5.35. Difractogramas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-5Ta onde termopares foram posicionados. Fase identificada: ∇ β .

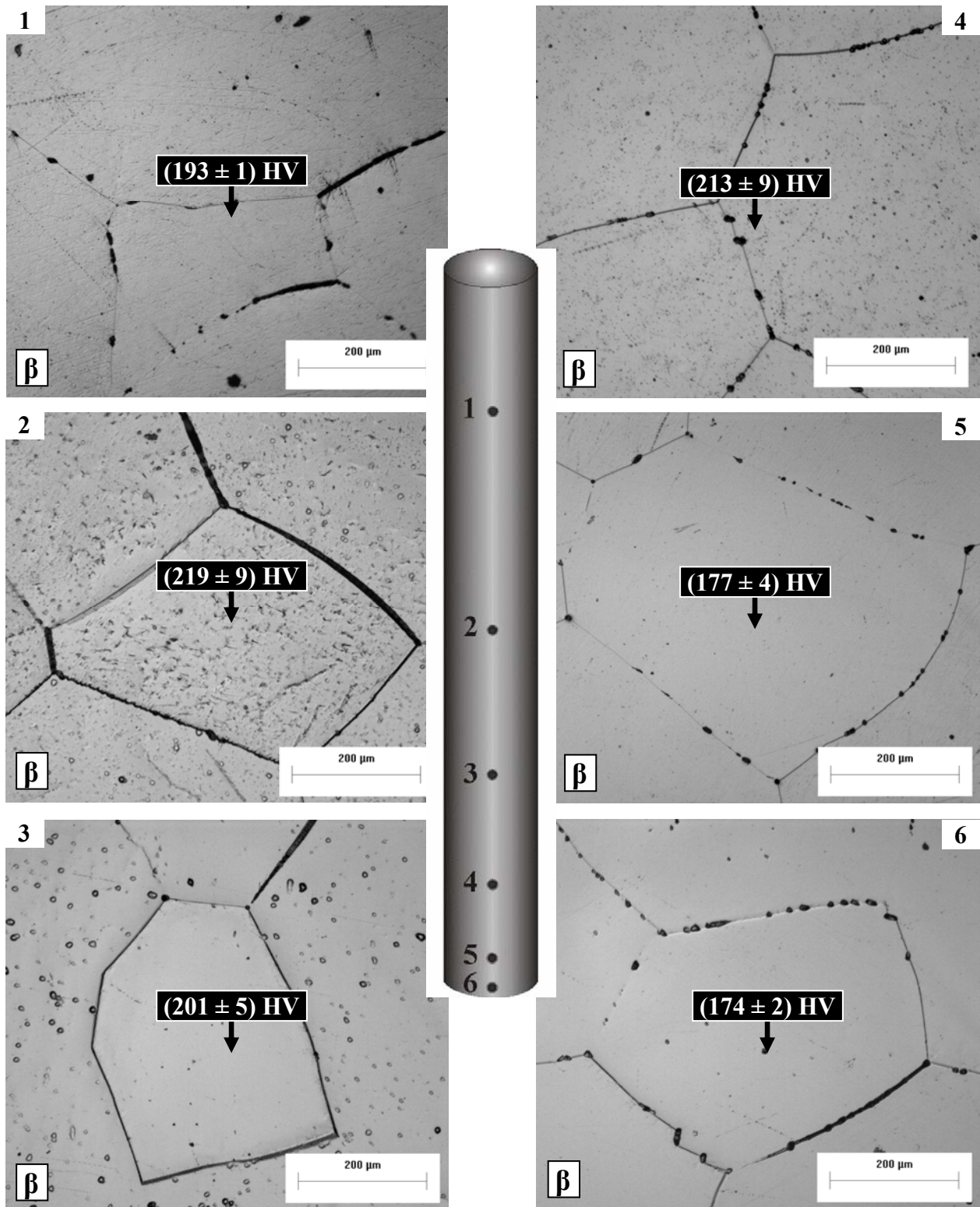


Figura 5.36. Micrografias (MO) e dureza das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-7,5Ta onde os termopares foram posicionados.

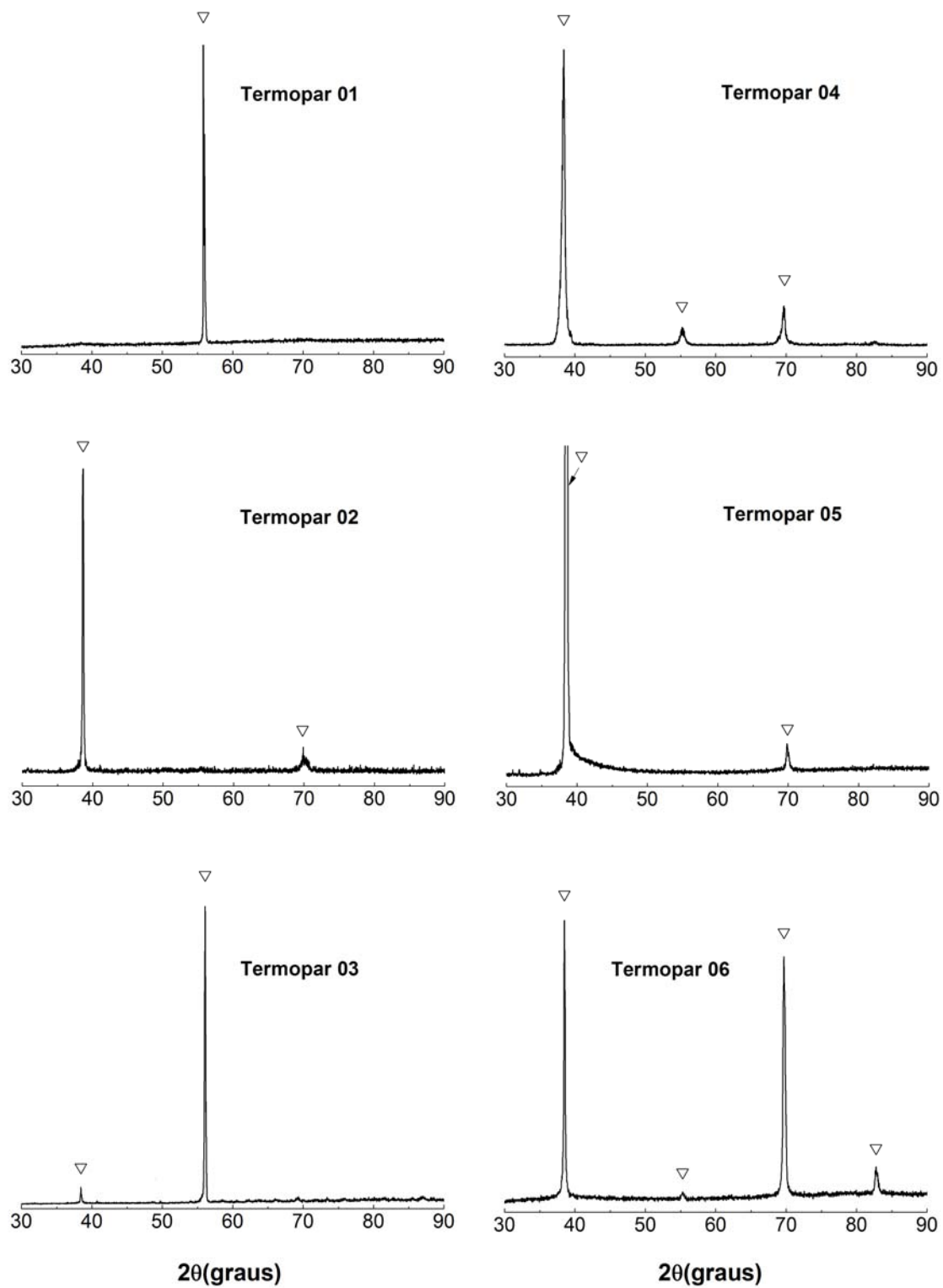







Figura 5.37. Difratoformas de raios-X das seções transversais da peça de composição Ti-35Nb-7,5Ta onde termopares foram posicionados. Fase identificada: ∇ β .

Tabela 5.1 Relação de fases identificadas nas seções transversais de cada composição estudada. A identificação foi realizada a partir de difração de raios-X, microscopia óptica e microdureza.

Composição (% em peso)	Taxas de Resfriamento (°C/s) das Seções Transversais					
	1	2	3	4	5	6
Ti-25Nb	2	3	5	9	20	169
Ti-25Nb-2,5Ta	2	3	6	14	61	135
Ti-25Nb-5Ta	2	3	5	10	41	148
Ti-25Nb-7,5Ta	2	3	5	8	44	156
Ti-30Nb	2	3	6	15	78	130
Ti-30Nb-2,5Ta	2	4	8	12	88	158
Ti-30Nb-5Ta	2	3	5	10	54	106
Ti-30Nb-7,5Ta	2	3	6	14	51	165
Ti-35Nb	2	3	6	12	84	149
Ti-35Nb-2,5Ta	2	4	7	12	32	144
Ti-35Nb-5Ta	2	5	9	15	48	130
Ti-35Nb-7,5Ta	2	3	6	15	46	143

Fases:  $\beta + \alpha''$  α''  β  α  ω

A tabela 5.1 apresenta o quadro resumo das fases identificadas por técnicas de difração de raios-X, microscopia óptica e microdureza. Nela é possível observar melhor a influência da taxa de resfriamento e da concentração de elementos sobre as transformações de fases. Em condições de fração volumétrica muito reduzida de α e ω , as técnicas utilizadas nem sempre foram eficientes para identificá-las, mas algumas lacunas deixadas podem ser supridas por analogia. Por exemplo, para composições anteriores a Ti-30Nb-5Ta é visto que a fase α se forma em taxas de resfriamento próximas a 10°C/s. Nesse “limite” sua fração volumétrica seria apenas reduzida pelo aumento do conteúdo de elementos β -estabilizadores. A fase ω , embora favorecida por baixas taxas de resfriamento, pode ser formada atermicamente. Portanto, necessita de uma análise mais detalhada. Essa investigação é discutida na seção 5.3 que inclui os resultados obtidos por microscopia de transmissão em amostras de composições Ti-35Nb-5Ta e Ti-35Nb-7,5Ta.

5.3 Análise Complementar das Transformações de Fases em Ligas sob Resfriamento Contínuo

O resfriamento das amostras por meio do sistema descrito na seção 4.1.3 permitiu a investigação das transformações de fases para uma ampla faixa de taxas de resfriamento. Porém, algumas limitações do próprio sistema e das técnicas de caracterização aplicadas não permitiram a análise completa das transformações. Dessa forma, alguns pontos foram revistos, onde as investigações apresentadas nessa seção foram feitas a partir de amostras preparadas para obtenção das propriedades físicas e mecânicas, descritas na seção 5.5.

Em amostras resfriadas em água a partir de 1.000°C, a taxa de resfriamento alcançada foi de 200°C/s, como mostra a tabela 4.3. No entanto, na tabela 5.1 observa-se que as taxas mais altas variaram de 106 a 169°C/s. Essa inconstância na taxa foi ocasionada pelo acionamento manual do sistema de refrigeração em direção à extremidade da amostra, onde uma leve alteração no nível da água influencia diretamente o registro do termopar. Em consequência disso, as variações também foram observadas nas posições mais próximas, como pode ser visto na tabela 5.1. O fluxo insuficiente de água também gerou inconvenientes devido ao aquecimento da água, o que trouxe preocupações quanto ao seu efeito sobre a formação da martensita. Portanto, maior atenção foi dada às amostras na condição de resfriamento em água. Algumas de suas microestruturas são apresentadas na figura 5.38.

Na amostra de composição Ti-25Nb foram identificadas as fases α'' e β (figura 5.38a). Sua microestrutura foi obtida da seção transversal da rosca do corpo de prova de ensaio de tração, conforme ilustra o detalhe acima da figura 5.38a. A fase β , a qual não foi observada na figura 5.12 em altas taxas de resfriamento, foi retida apenas nas bordas da seção (detalhe 2) e no centro (detalhe 1). Essa composição foi estudada por Mantani e Tajima (2006) que observou somente a fase α'' . É também verificado pelos cálculos dos parâmetros B_0 e M_d (seção 2.3) que essa composição localiza-se dentro do campo onde a M_f se encontra acima da temperatura ambiente no diagrama da figura 5.39. Pelas circunstâncias que a fase β foi observada, sua retenção está relacionada à taxa de resfriamento muito mais elevada nas extremidades, que segundo Jepson, Brown e Gray (1970), exerce forte influência de redução da M_s e M_f no sistema Ti-Nb. Essa

pequena retenção da fase β veio acompanhada pela precipitação da fase ω , identificada por medidas de microdureza, a qual é esperada ocorrer devido à alta instabilidade da fase β , como mostra a figura 5.39.

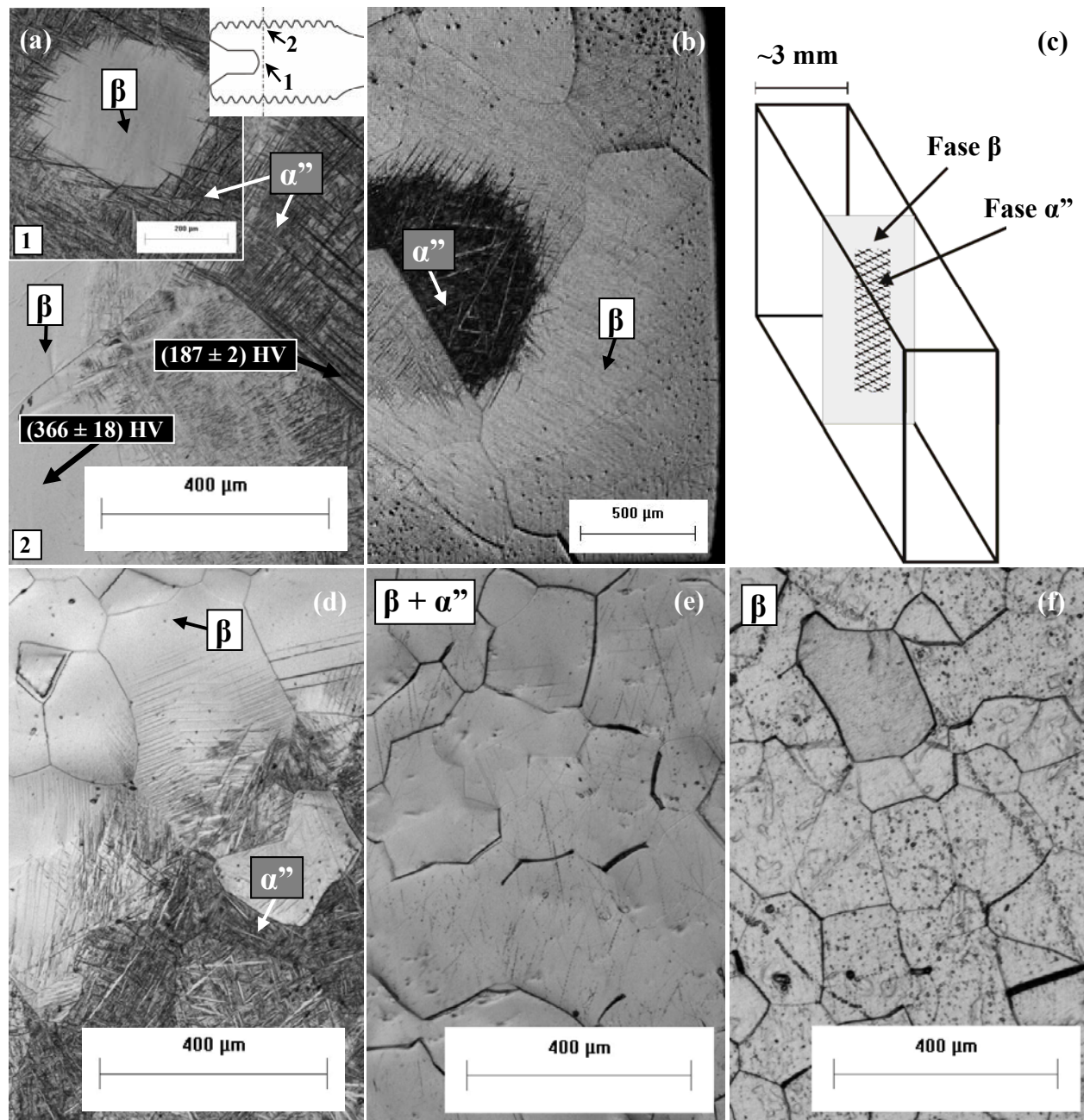


Figura 5.38. Micrografias (MO) das amostras resfriadas em água a partir de 1.000°C. (a) Ti-25Nb; (b) Ti-35Nb; (c) desenho ilustrativo da seção transversal da amostra Ti-35Nb, mostrando a retenção da fase β nas bordas, onde ocorre a maior extração de calor; (d) Ti-35Nb-2,5Ta; (e) Ti-35Nb-5Ta; (f) Ti-35Nb-7,5Ta.

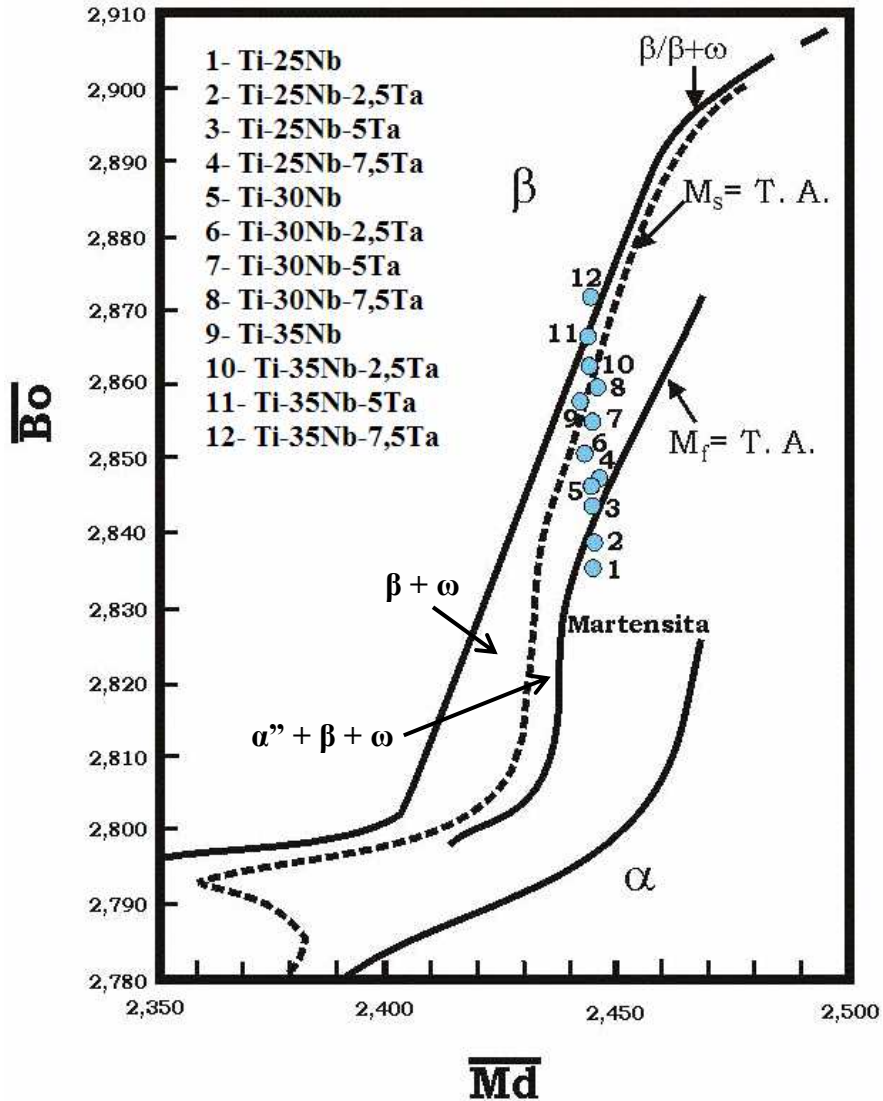


Figura 5.39. Localização das composições estudadas dentro do diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$, que permite estimar as fases obtidas para amostras resfriadas rapidamente em água.

Nas amostras de Ti-25Nb-xTa (2,5; 5; 7,5), Ti-30Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5), Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Ta, foram identificadas fases α'' e β e em algumas delas, a fase ω (tabela 5.2). Em suas microestruturas é sempre observada a tendência da fase β ser retida nas extremidades. É notado que esse comportamento é mais comum quando a espessura da amostra é muito pequena, como ilustra a figura 5.38c. Um exemplo disso é observado na amostra laminada de composição Ti-35Nb (figura 5.38b). Pelo cálculo dos parâmetros Bo e Md é observado que a maioria dessas composições se encontra dentro do campo α'' , β e ω . Em Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Ta, suas composições se situam ao longo da curva M_s que, embora possuam fração volumétrica

significativa da fase α'' (figuras 5.38b e 5.38d), apresentam boa concordância com o diagrama (figura 5.39), já que seus contornos de fases foram definidos com base em ligas investigadas na literatura.

Para a amostra Ti-35Nb-5Ta (figuras 5.38e) nota-se que a mesma microestrutura foi obtida na posição 6, como mostra a figura 5.34, onde existe fração volumétrica da martensita muito reduzida, identificada por difração de raios-X (tabela 5.2). Pelo diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$ essa composição encontra-se dentro do campo $\beta + \omega$ e a análise por microscopia de transmissão confirma a coexistência das fases. A figura 5.40b apresenta o padrão de difração onde são observadas as reflexões das duas fases nos eixos de zona $[112]_{\beta}$ e $[0001]_{\omega}$. Embora identificados por SADP, seus precipitados não são claramente vistos na imagem de campo claro (figura 5.40a).

Tabela 5.2. Relações de fases identificadas nas condições de resfriamento em forno, ar, óleo e água de amostras dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta.

Composição (% em peso)	Forno (0,05°C/s)	Ar (11°C/s)	Óleo (130°C/s)	Água (200°C/s)
Ti-25Nb	α, β	α'', α	α''	α'', β, ω
Ti-25Nb-2,5Ta	α, β	α'', α	α''	α'', β, ω
Ti-25Nb-5Ta	α, β, ω	$\alpha'', \alpha, \beta, \omega$	α'', β, ω	α'', β, ω
Ti-25Nb-7,5Ta	α, β, ω	$\beta, \alpha'', \alpha, \omega$	α'', β, ω	α'', β
Ti-30Nb	α, β, ω	β, α, ω	α'', β, ω	α'', β
Ti-30Nb-2,5Ta	α, β, ω	β, α, ω	α'', β	α'', β, ω
Ti-30Nb-5Ta	α, β, ω	β, α	α'', β	α'', β
Ti-30Nb-7,5Ta	β, α, ω	β, α	α'', β	α'', β
Ti-35Nb	β, α, ω	β, α	α'', β	α'', β
Ti-35Nb-2,5Ta	β, α, ω	β, α	α'', β	α'', β
Ti-35Nb-5Ta	β, α, ω	β, α	β, α'', ω	β, α'', ω
Ti-35Nb-7,5Ta	β, α, ω	β	β	β, ω

Difração de raios-X, **Microdureza**, **Microestrutura**, **TEM**

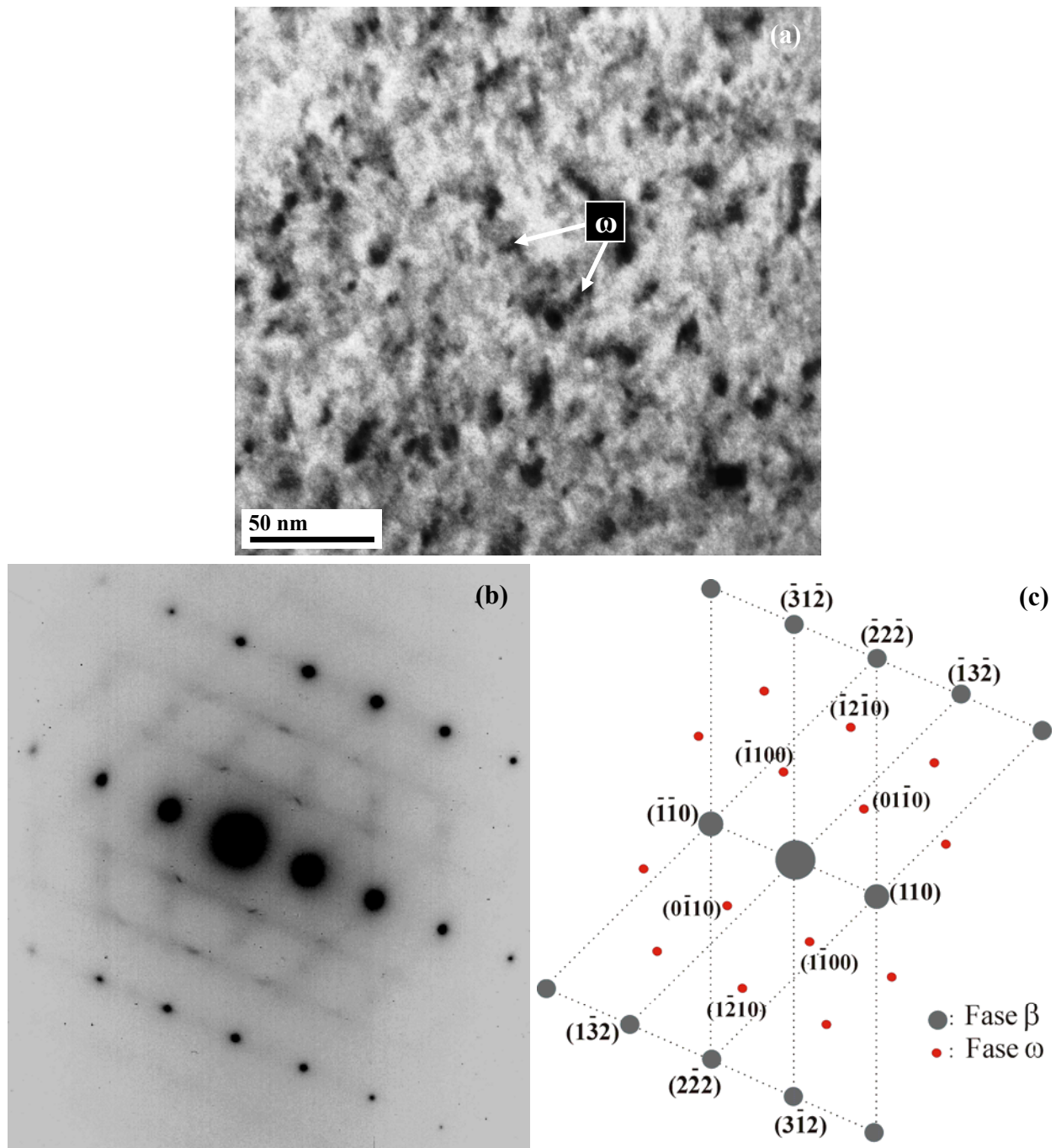


Figura 5.40. Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-5Ta resfriada em água. (a) Imagem de campo claro, (b) SADP mostrando as reflexões de ω e eixos de zona $[\bar{1}12]_{\beta}$ e $[0001]_{\omega}$ e (c) padrão de difração indexado.

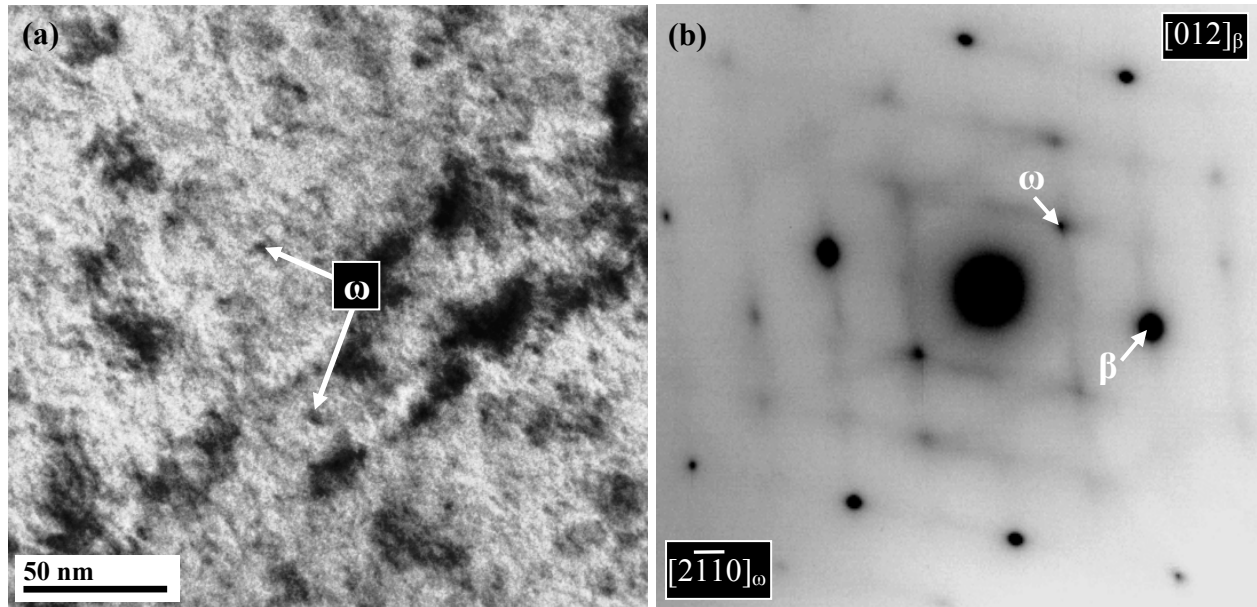


Figura 5.41. Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em água. (a) Imagem de campo claro, (b) SADP mostrando as reflexões de ω e eixos de zona $[012]_{\beta}$ e $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\omega}$.

A fase ω foi também identificada na amostra Ti-35Nb-7,5Ta e a mesma dificuldade foi encontrada em visualizar seus precipitados (figura 5.41a). Seu tamanho é provavelmente menor do que aquele obtido no resfriamento em forno (~ 10 nm), devido à taxa de resfriamento mais lenta favorecer o seu crescimento. As reflexões das fases β e ω nessa amostra são vistas no padrão de difração (figura 5.41b) a partir dos eixos de zona $[012]_{\beta}$ e $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\omega}$.

As composições Ti-35Nb-5Ta e Ti-35Nb-7,5Ta localizam-se em uma região do diagrama onde os contornos que delimitam os campos de existência das fases são muito próximos (figura 5.39), portanto, a existência de pequenas frações volumétricas de α'' e ω pertencentes a outros campos, é aceitável. Em relação à fase α , amostras resfriadas ao ar com taxa estimada de 11°C/s , permitiram sua identificação em todas as composições, exceto para Ti-35Nb-7,5Ta (tabela 5.2). A formação da fase α nessa taxa é coerente com os dados apresentados na tabela 5.1. As amostras resfriadas em óleo também foram investigadas e suas transformações de fases são muito semelhantes àquelas verificadas no resfriamento em água. Os resultados apresentados na tabela 5.2 indicam que nesse conjunto de composições a fase ω é formada sob as mais baixas taxas de resfriamento até as mais elevadas, sempre que a fase β é retida.

5.4 Transformações de Fases durante os Ciclos de Aquecimento e Resfriamento de Amostras com Resfriamento Prévio em Água

As transformações de fases resultantes da decomposição da martensita α'' durante o ciclo de aquecimento foram investigadas por meio de análise térmica, conforme descrito na seção 4.2.5. Na seqüência, outras transformações oriundas do resfriamento das amostras mereceram a devida atenção e os picos observados foram analisados com base no comportamento das ligas estudadas nas seções anteriores.

De acordo com a literatura, a decomposição da fase α'' em ligas de titânio ocorre em várias etapas durante os tratamentos térmicos de envelhecimento (Mendiratta e Roberson, 1975; Williams e Hickman, 1970). É proposto que o modo de decomposição da martensita depende das relações entre composição química e energia livre de várias fases em uma determinada temperatura (Davis, Flower e West, 1979). A ocorrência desses modos já foi estudada em algumas ligas. Assim, foi verificado que o primeiro passo da reversão da martensita na liga Ti-7Mo é $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{\text{enriquecido}} + \alpha$, enquanto que em Ti-15W tem-se $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{\text{empobrecido}} + \beta$. (Bagariatskii, Nosova e Tagunova, 1959). As curvas de aquecimento das amostra dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta (figuras 5.42, 5.43 e 5.44) mostram vários picos correspondentes as esses eventos que seguem sua decomposição. Inicialmente, foram descritas as reações do sistema Ti-Nb a partir da investigações de Mantani e Tajima (2006) e, por fim, foi considerado o sistema Ti-Nb-Ta.

A figura 5.42a mostra que a curva de aquecimento da amostra Ti-25Nb apresenta dois picos seguidos: um endotérmico a 428°C e outro exotérmico a 454°C. De acordo Mantani e Tajima (2006), esses picos correspondem à decomposição de α'' que se inicia a 412°C e finaliza em $\beta + \alpha$ no pico exotérmico. O segundo pico endotérmico que se inicia a 550°C está relacionado à β -transus ($\beta + \alpha \rightarrow \beta$). Sua transformação reversa ($\beta \rightarrow \beta + \alpha$) é verificada a 574°C na curva de resfriamento (figura 5.42a), cujo valor é muito próximo daquele obtido por medidas de resistividade, o qual ocorreu a 585°C (Brown et al., 1964), mesmo sem levar em conta que as temperaturas de transformações de fases são influenciadas pelas taxas de aquecimento ou resfriamento aplicadas, que nessas medidas foram de 10°C/min.

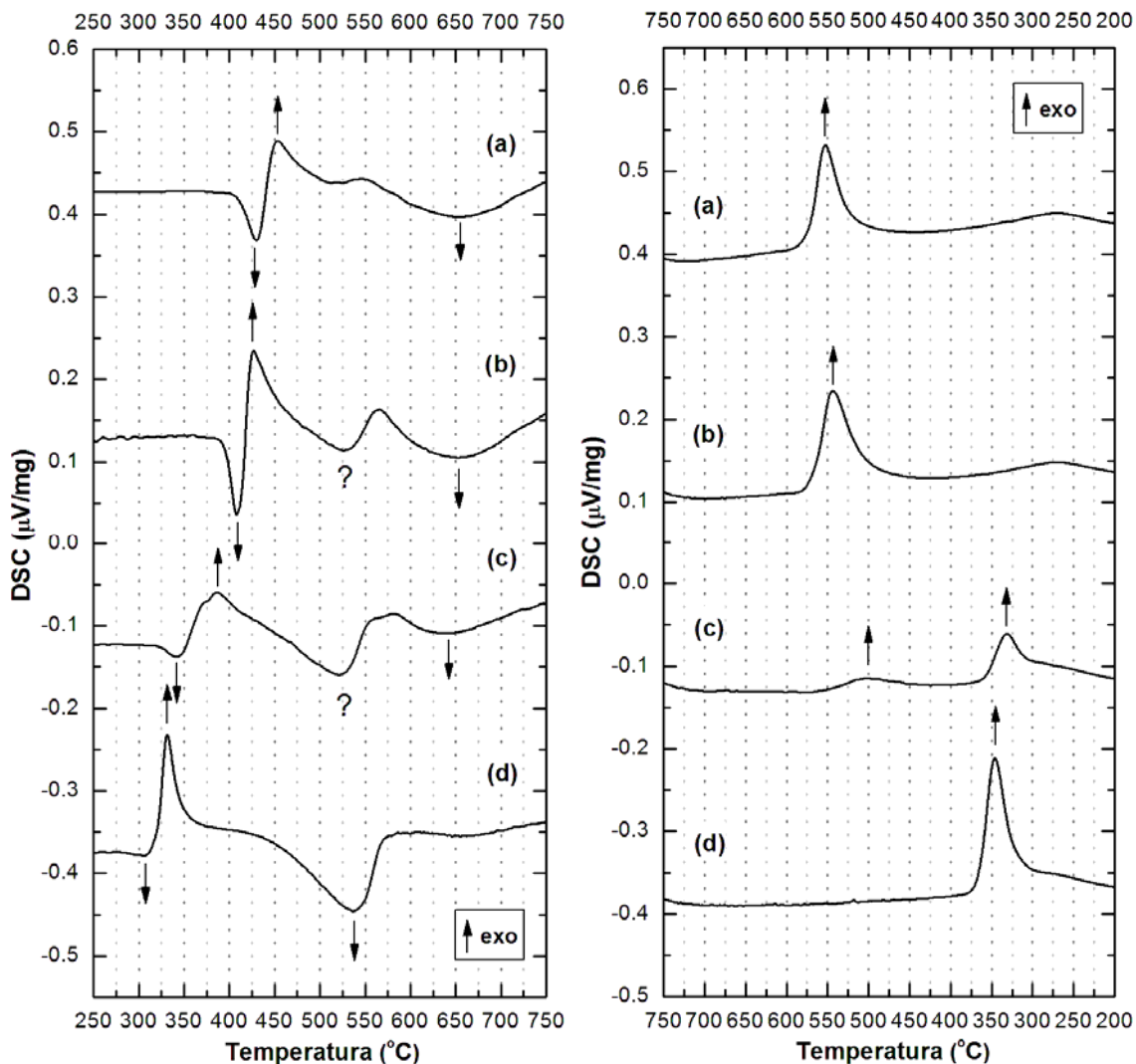


Figura 5.42. Curvas DSC de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) de amostras resfriadas em água a partir de 1000°C. (a) Ti-25Nb; (b) Ti-25Nb-2,5Ta; (c) Ti-25Nb-5Ta e (d) Ti-25Nb-7,5Ta.

Tabela 5.3. Temperatura dos picos identificados nas curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de composição Ti-25Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5).

Composição (% em peso)	Temperaturas dos Picos				
	Curva de Aquecimento			Curva de Resfriamento	
	Decomp. de α''	Precip. De α	$\beta + \alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \alpha$	$\beta \rightarrow \beta + \omega$
Ti-25Nb	428°C	454°C	655°C	554°C	-
Ti-25Nb-2,5Ta	408°C	427°C	653°C	544°C	-
Ti-25Nb-5Ta	342°C	386°C	640°C	500°C	333
Ti-25Nb-7,5Ta	308°C	331°C	539°C	-	346

Para a amostra Ti-30Nb (figura 5.43a), a faixa de temperaturas entre 301 e 313°C corresponde à transformação reversa de α'' para β , seguida da precipitação da fase ω após o pico endotérmico (313°C) até uma temperatura anterior ao pico exotérmico (324°C), onde a fase α precipita-se. É sugerido que a diferença de eventos entre Ti-25Nb e Ti-30Nb advém de suas microestruturas de partida. A primeira composta por α'' enquanto que a última por $\alpha'' + \beta$ (Mantani e Tajima, 2006), se bem que a forte dependência da M_s com a taxa de resfriamento levou a uma pequena retenção da fase β na amostra Ti-25Nb, como discutido na seção 5.3. É claro que não se pode deixar de lado que a contribuição da fase β é mais efetiva sobre as transformações na amostra Ti-30Nb, devido à sua fração volumétrica mais elevada. É interessante notar que a seqüência de eventos observada na decomposição da martensita em Ti-30Nb é a mesma verificada no envelhecimento da liga Ti-50Ta: $\alpha'' \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \alpha + \beta$ (Fedotov, Chelidez e Kovneristyy, 1986). Essas semelhanças entre os sistemas Ti-Nb e Ti-Ta são também encontradas na dependência dos parâmetros de rede de β (Dobromyslov e Elkin, 2006) e da forte influência da taxa de resfriamento sobre a M_s (Jepson, Brown e Gray, 1970).

Na curva de resfriamento da amostra Ti-30Nb é verificada uma transformação de fase a 368°C (figura 5.43a). Pela baixa temperatura é improvável que esse pico esteja relacionado com a transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$. No entanto, ao considerar a taxa de resfriamento da curva de 10°C/min (0,17°C/s) e as transformações ocorridas no resfriamento em forno (0,05°C/s) (figura 5.4a e 5.5a) e no resfriamento a 2°C/s, referente à posição 1 (figura 5.21 e 5.22), é possível verificar alterações significativas nas frações volumétricas das fases. É notado que formação da fase α é fortemente reduzida, ao passo que a fase ω se mantém com elevada densidade de precipitados. Com base nessa investigação, é coerente a ausência do pico relativo à $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ devido à pequena fração volumétrica envolvida na reação. Por sua vez, a transformação que se inicia a 368°C, cujo pico é 344°C (tabela 5.4) indica uma correspondência com a reação $\beta \rightarrow \beta + \omega$. Ao contrário do que é visto na amostra Ti-25Nb, a qual não apresenta esse pico, a fase ω é somente identificada por microdureza a 2°C/s em pequenas regiões de retenção de β (figura 5.12). Na liga Ti-35Nb, Mantani e Tajima (2006) consideram que os mecanismos de decomposição de α'' são idênticos ao da liga Ti-30Nb. Assim também é visto em sua curva de resfriamento (figura 5.44a) uma transformação ocorrendo a partir de 323°C que, pelas figuras 5.8a e 5.30, indicam a precipitação da fase ω em menor grau, portanto pode ser relacionada à reação $\beta \rightarrow \beta + \omega$.

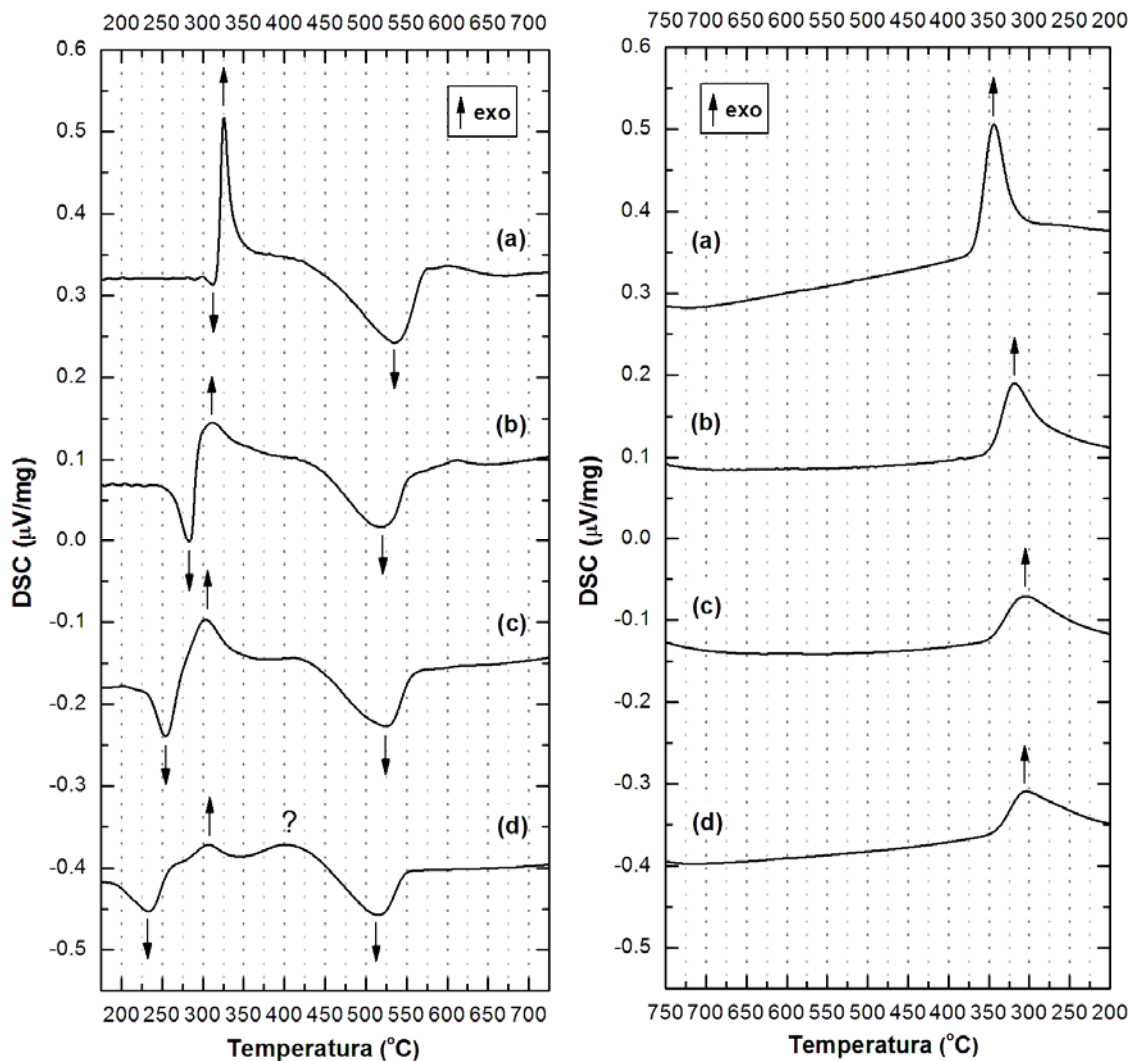


Figura 5.43. Curvas DSC de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) de amostras resfriadas em água a partir de 1000°C. (a) Ti-30Nb; (b) Ti-30Nb-2,5Ta; (c) Ti-30Nb-5Ta e (d) Ti-30Nb-7,5Ta.

Tabela 5.4. Temperatura dos picos identificados nas curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de composição Ti-30Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5).

Composição (% em peso)	Temperaturas dos Picos				
	Curva de Aquecimento			Curva de Resfriamento	
	Decomp. de α''	Precip. de α	$\beta + \alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \alpha$	$\beta \rightarrow \beta + \omega$
Ti-30Nb	313°C	324°C	536°C	-	344°C
Ti-30Nb-2,5Ta	283°C	311°C	521°C	-	318°C
Ti-30Nb-5Ta	253°C	302°C	522°C	-	305°C
Ti-30Nb-7,5Ta	233°C	304°C	513°C	-	305°C

Ao observar as curvas de aquecimento e resfriamento das amostras do sistema Ti-Nb-Ta, verifica-se que as transformações envolvidas em Ti-25Nb-2,5Ta são coerentes com Ti-25Nb, onde nenhum pico da fase ω é encontrado no ciclo de resfriamento. O que não entendido é a existência do pico endotérmico a 525°C (figura 5.42b) que, de igual modo é verificado em Ti-25Nb-5Ta (figura 5.42c). Pelo observado, é mais acertado afirmar que o último pico de cada curva de aquecimento está relacionado à reação que finaliza em β (tabela 5.3), uma vez que a temperatura máxima programada permite que as amostras atinjam esse campo. Os outros picos endotérmicos não identificados (figura 5.42b-c) podem encerrar alguma etapa adicional à decomposição de α'' .

A amostra Ti-25Nb-5Ta parece ser uma composição de transição, mas apresenta características mais próximas das transformações de fases observadas na liga Ti-30Nb. Os fatos que evidenciam essa condição são mais claros nas reações que ocorrem durante o resfriamento. Assim, o pequeno pico exotérmico a 500°C (tabela 5.3), cuja transformação se inicia em 558°C, corresponde a $\beta \rightarrow \beta + \alpha$, enquanto que o outro iniciado a 360°C (figura 5.42c), está relacionado à $\beta \rightarrow \beta + \omega$. A fase ω foi identificada nas taxas de resfriamento de 0,05 e 2°C/s (figuras 5.1c e 5.18) por microdureza em algumas regiões de β e por difração de raios-X, respectivamente, o que mostra a tendência do aumento da densidade de seus precipitados com o crescimento da taxa dentro dessa faixa. O inverso é observado na precipitação da fase α . Pela observação do pico referente à fase ω que se sobressai sobre o da fase α e de sua microestrutura de partida ser constituída por $\alpha'' + \beta$, pode-se afirmar que a reação $\alpha'' \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \alpha + \beta$ se processa na decomposição da fase α'' .

As curvas de aquecimento e resfriamento da amostra Ti-25Nb-7,5Ta são idênticas a Ti-30Nb (figuras 5.42d e 5.43a), cujas temperaturas dos picos endotérmicos e exotérmicos são muito próximas (tabelas 5.3 e 5.4). Essas semelhanças já foram percebidas em suas microestruturas na seção 5.2 (figuras 5.19 e 5.21). O mesmo comportamento é verificado nas amostras Ti-30Nb-2,5Ta e Ti-30Nb-5Ta (figura 5.43b-c), onde os picos exotérmicos são menos pronunciados. Pelas tabelas 5.3 e 5.4 observa-se que as temperaturas das reações de decomposição de α'' e de precipitação de ω e α são gradualmente diminuídas com o aumento da concentração de elementos que promovem a redução da M_s .

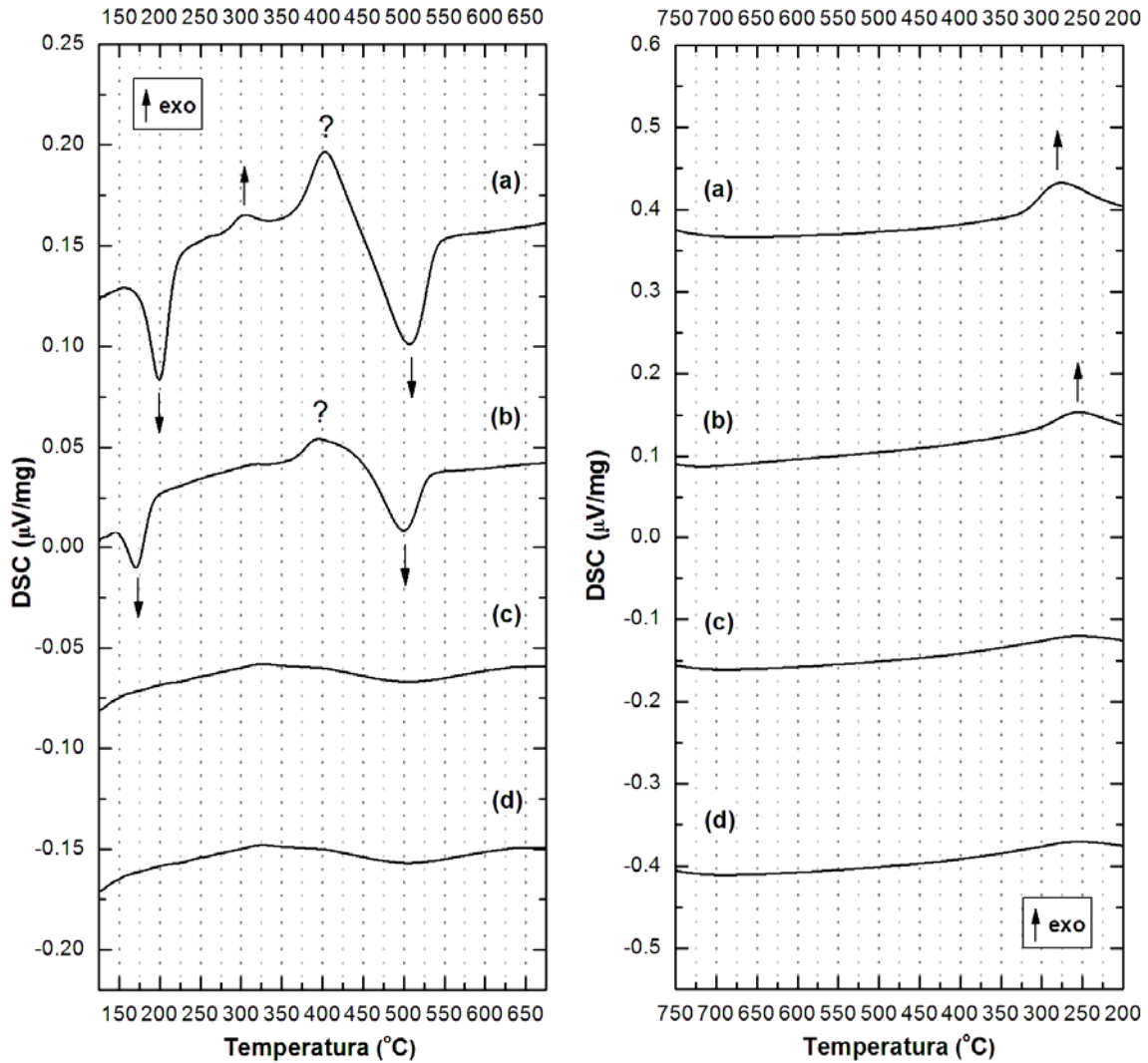


Figura 5.44. Curvas DSC de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) de amostras resfriadas em água a partir de 1000°C. (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Ta; (c) Ti-35Nb-5Ta e (d) Ti-35Nb-7,5Ta.

Tabela 5.5. Temperatura dos picos identificados nas curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de composição Ti-35Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5; 7,5).

Composição (% em peso)	Temperaturas dos Picos				
	Curva de Aquecimento			Curva de Resfriamento	
	Decomp. de α''	Precip. de α	$\beta + \alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \alpha$	$\beta \rightarrow \beta + \omega$
Ti-35Nb	198°C	304°C	506°C	-	280°C
Ti-35Nb-2,5Ta	170°C	-	499°C	-	256°C
Ti-35Nb-5Ta	-	-	-	-	-
Ti-35Nb-7,5Ta	-	-	-	-	-

Em Ti-30Nb-7,5Ta, dois picos exotérmicos são observados na curva de aquecimento (figura 5.43d), assim como em Ti-35Nb (figura 5.44a). Mantani e Tajima (2006) consideram que a precipitação da fase α ocorre a partir de uma reação exotérmica. Sua curva DSC obtida com taxa de 5°C/min apresenta um largo pico próximo a 377°C. A largura do pico envolve facilmente os dois picos apresentados na figura 5.44a. No entanto, pelo perfil apresentado nas tabelas 5.3 e 5.4, a tendência é que as mesmas reações ocorram em temperaturas menores com o aumento da concentração de elementos de liga. Dessa forma, considera-se que o primeiro pico exotérmico é correspondente à precipitação da fase α e isso se aplica à amostra Ti-30Nb-7,5Ta (figura 5.43d). Quanto ao outro pico, no momento não há indícios que correlacionem a alguma transformação. Sua presença é observada até a composição Ti-35Nb-2,5Ta (figura 5.44b). Nessa amostra a reação $\beta \rightarrow \beta + \omega$ é ainda verificada, onde a fase ω foi identificada somente na taxa de 0,05°C/s (figura 5.8b).

Para amostra Ti-35Nb-5Ta, a reduzida fração volumétrica de α'' (figuras 5.34 e 5.38e) impossibilitou que qualquer transformação de fase fosse observada. Em Ti-35Nb-7,5Ta, essa mesma ocorrência se verifica, já que sua microestrutura de partida é composta somente por β .

A decomposição de α'' nos ciclos de aquecimento das amostras apresenta uma correspondência, nem sempre direta, com os mecanismos que ocorrem durante o envelhecimento. De modo geral, é observada que a β -transus nessas ligas é levemente reduzida pela adição de Ta nas concentrações estudadas. Pelas informações obtidas das 12 composições nessa seção e nas anteriores, pode-se inseri-las, exceto para Ti-35Nb-7,5Ta, em um único grupo onde a transformação parcial de β para α'' é verificada, desde a mínima fração volumétrica de β observada em Ti-25Nb até a sua retenção quase que completa em Ti-35Nb-5Ta, que vem sempre acompanhada da precipitação da fase ω . Dessa forma, pela análise das transformações verificadas nas condições de resfriamento em forno, ar, óleo e água (tabela 5.2), é possível traçar qualitativamente um diagrama de transformação em resfriamento contínuo que resume o comportamento das 11 composições, como mostra a figura 5.45a. Quanto à liga Ti-35Nb-7,5Ta, a ausência de α'' a faz situá-la no perfil traçado na figura 5.45b. Nessa composição, a linha que representa a condição de resfriamento ao ar foi colocada fora do campo $\beta \rightarrow \alpha$, mas não se sabe ao certo se a taxa de 11°C/s foi suficiente para suprimir a formação da fase α .

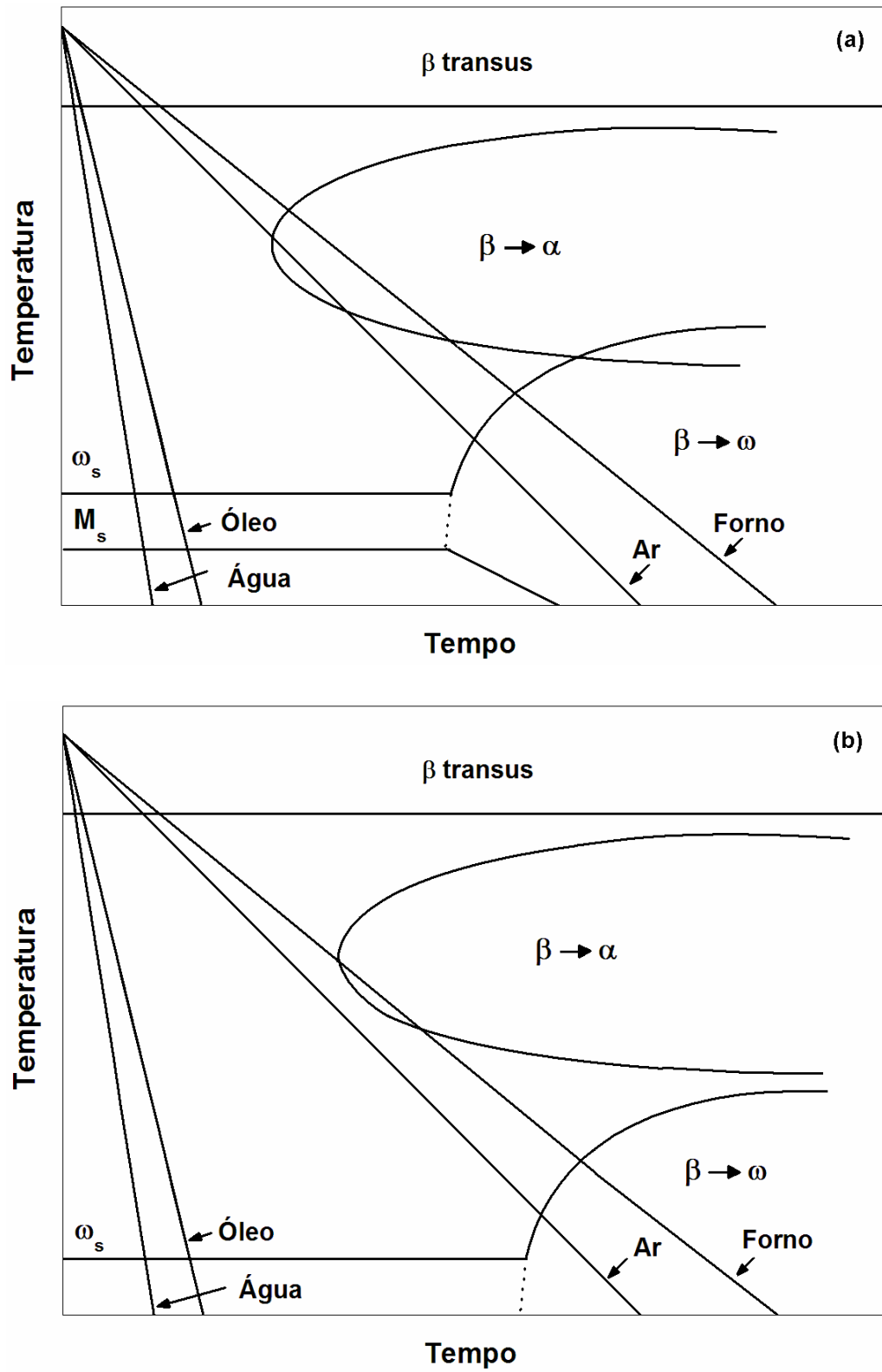


Figura 5.45. Diagrama qualitativo de transformação em resfriamento contínuo (CCT). (a) Ti-(25; 30)Nb-(0; 2,5; 5; 7,5)Ta e Ti-35Nb-(0; 2,5; 5)Ta; (b) Ti-35Nb-7,5Ta.

5.5 Relações entre Propriedades Mecânicas e Microestruturas de Ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta

As propriedades das ligas foram inicialmente avaliadas a partir do módulo de elasticidade e dureza das amostras para as quatro condições de resfriamento: forno, ar, óleo e água. As taxas de resfriamento estimadas em cada meio são apresentadas na tabela 4.3 da seção 4.1.2. Pelas figuras 5.46 e 5.47 nota-se que as amostras resfriadas em taxas mais baixas apresentaram valores mais altos de dureza e módulo devido à precipitação mais intensa da fase ω (Ho, Ju e Chern Lin, 1999; Zhou, Niinomi e Akahori, 2004). Nos difratogramas de raios-X das amostras resfriadas em forno (figuras 5.2, 5.5 e 5.8) são observados picos dessa fase desde a composição Ti-30Nb (figura 5.5a) até Ti-35Nb-2,5Ta (figura 5.8b), mas a análise por outras técnicas mostra que para concentrações de betagênicos menores e maiores do que essa faixa a fase ω também se precipita (figuras 5.1c-d, 5.10 e 5.11). Nas concentrações mais baixas sua identificação é dificultada pela pequena densidade de precipitados e alta fração volumétrica de α . Assim sendo, nas composições onde a fase ω foi observada por difração de raios-X, a densidade de precipitados é mais elevada. Portanto, o perfil da figura 5.46a está relacionado com a redução da fração volumétrica da fase α e conseqüente aumento de β , acompanhado de uma crescente precipitação da fase ω , que atinge valores mais altos para a liga Ti-30Nb-5Ta, (108 ± 1) GPa e (334 ± 11) HV e prossegue, com a redução gradual de seus precipitados à medida que a fase β se torna mais estável. Pelos estudos de Hon, Wang e Pan, (2003) a fase ω é observada nas concentrações de 26 a 34% de Nb, como mostra a figura 3.10b da seção 3.3, mas os resultados obtidos nesse estudo mostram que esse limite se estende até concentração de 35% de Nb.

Com o aumento da taxa de resfriamento de 0,05 para 11°C/s ω foi identificado por difração de raios-X nas composições de Ti-25Nb-5Ta a Ti-30Nb-2,5Ta (tabela 5.2). Desse modo, os valores mais altos de dureza e módulo de elasticidade são atingidos nessa faixa de concentrações. O aumento da taxa de resfriamento promove menor nucleação e crescimento da fase α e estimula a retenção de β que vem acompanhada pela precipitação da fase ω . Isso se evidencia no “deslocamento do pico máximo” quando comparada com o perfil apresentado para as amostras resfriadas em forno (figura 5.46). Na figura 5.46b, verifica-se que a liga Ti-25Nb-7,5Ta apresentou o mais alto módulo de elasticidade, (105 ± 2) GPa, embora seu valor de dureza, (319 ± 6) HV, tenha sido pouco menor do que foi obtido para Ti-25Nb-5Ta, (349 ± 5) HV.

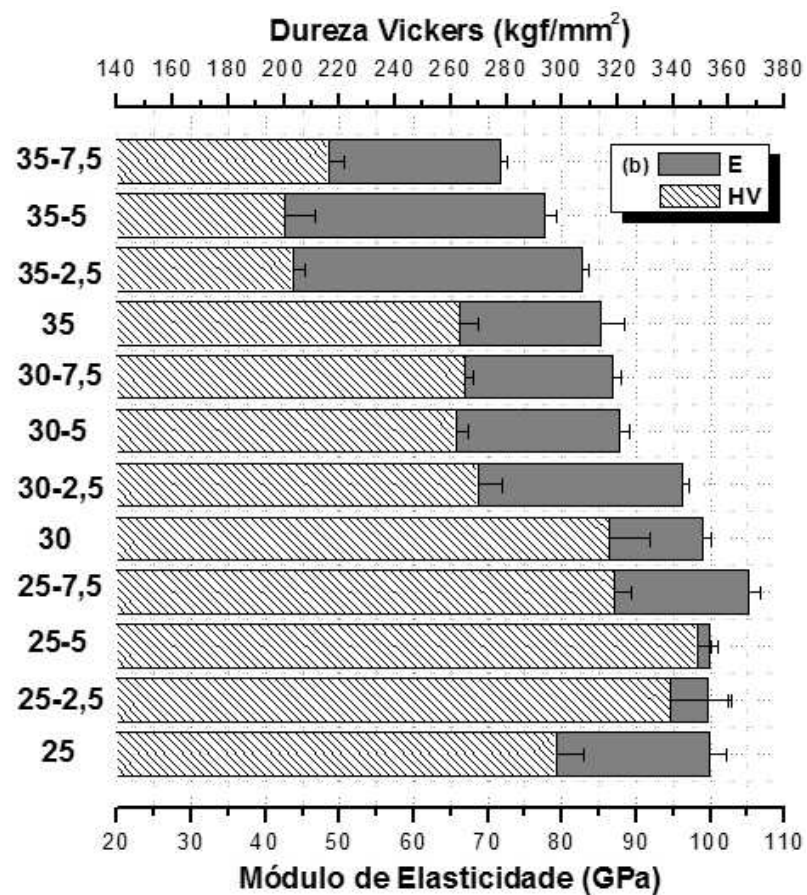
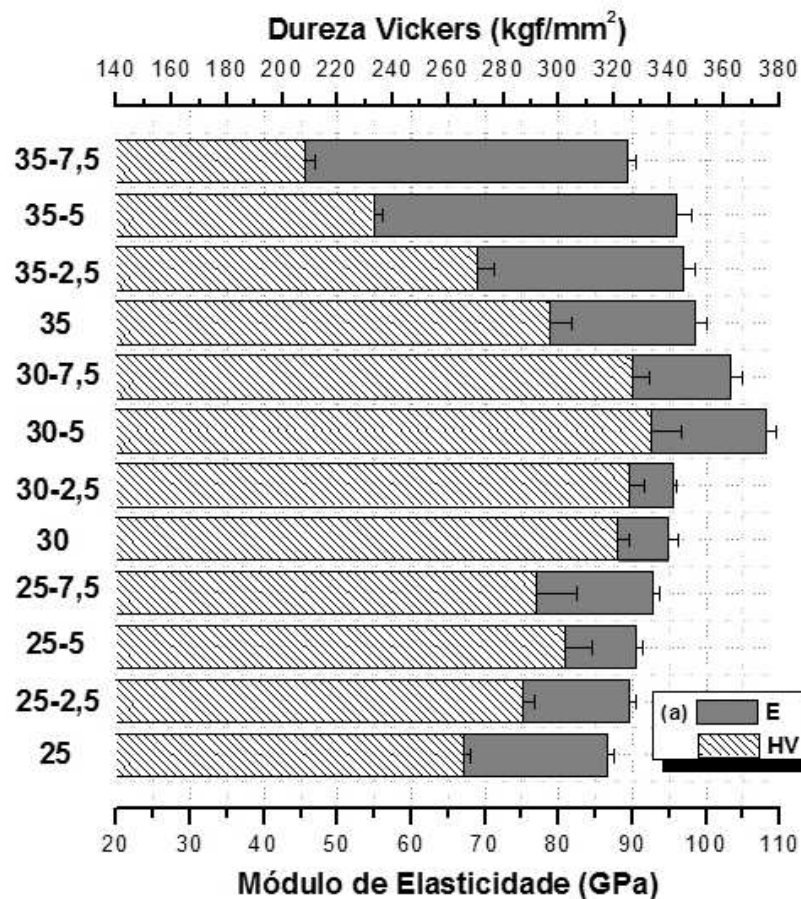


Figura 5.46. Módulos de Elasticidade e durezas das composições estudadas para resfriamento em forno (a) e ao ar (b) com taxas de 0,05 e 11°C/s para uma faixa de temperaturas entre 700 e 500°C. Os valores apresentados à esquerda de cada figura correspondem às concentrações de nióbio e tântalo, respectivamente.

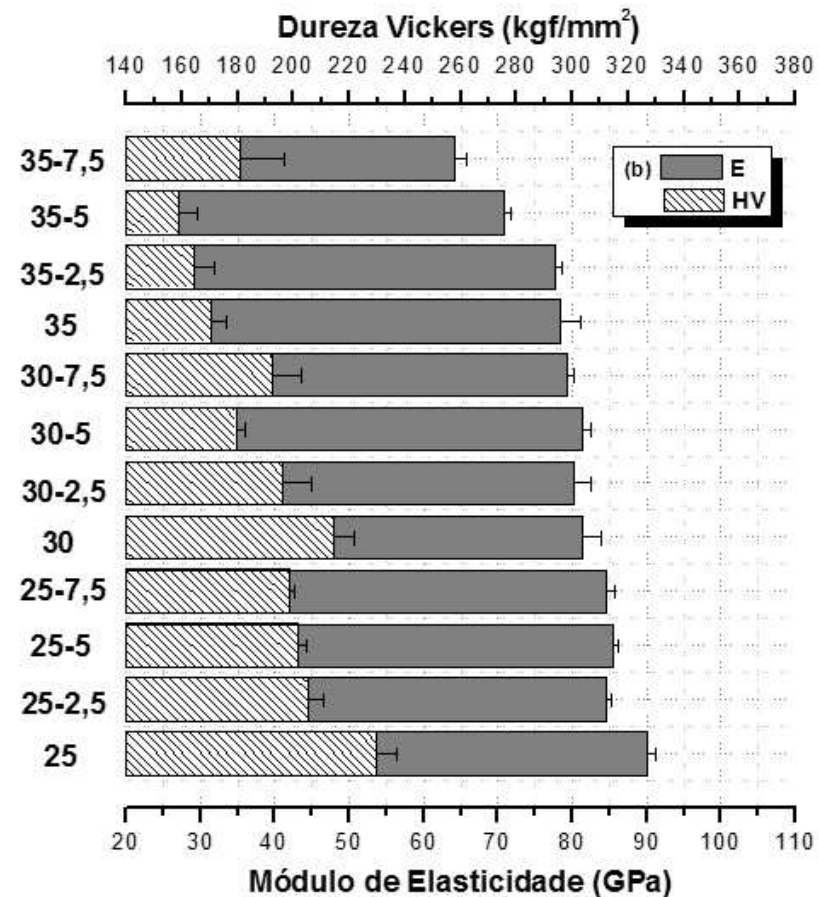
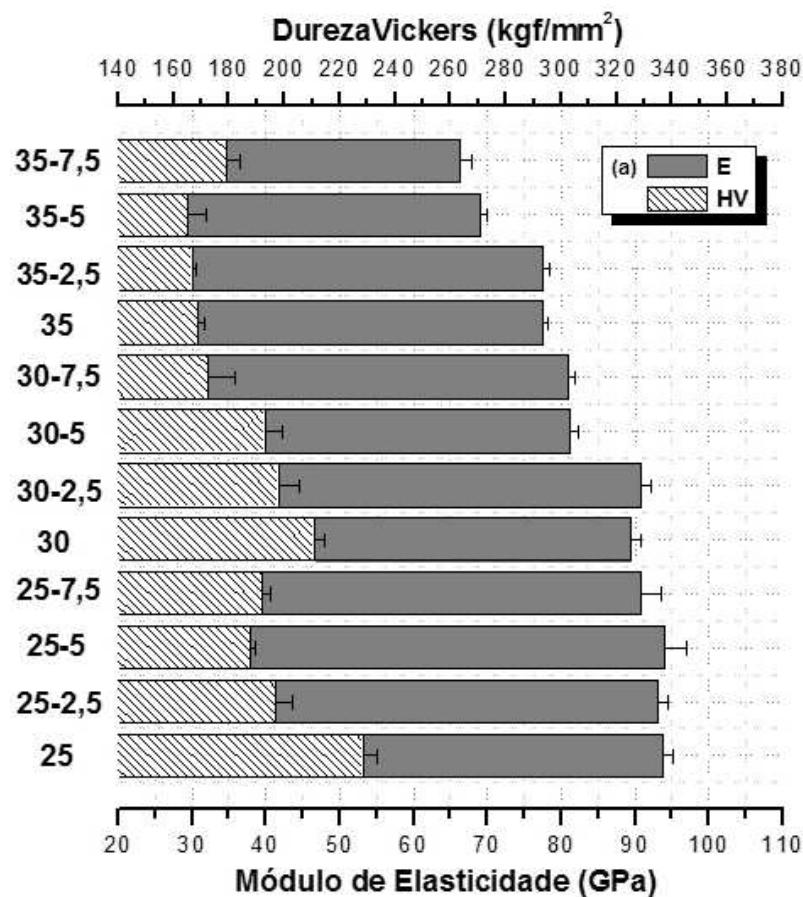


Figura 5.47. Módulos de Elasticidade e durezas das composições estudadas para resfriamento em óleo (a) e água (b) com taxas de 130 e 200°C/s para uma faixa de temperaturas entre 700 e 500°C. Os valores apresentados à esquerda de cada figura correspondem às concentrações de nióbio e tântalo, respectivamente.

Tabela 5.6. Propriedades Físicas de ligas resfriadas em forno, ar, óleo e água com taxas de resfriamento de 0,05, 11, 130 e 200°C/s, respectivamente.

Composição (% em peso)	Propriedades	Meio de Resfriamento			
		Forno	Ar	Óleo	Água
Ti-25Nb	Densidade (g/cm ³)	5,180	5,089	5,030	5,195
	Coefficiente de Poisson	0,40	0,34	0,38	0,36
	E (GPa)	87 ± 1	100 ± 2	94 ± 1	90 ± 1
Ti-25Nb-2,5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,238	5,249	5,114	5,232
	Coefficiente de Poisson	0,42	0,36	0,38	0,39
	E (GPa)	90 ± 1	100 ± 3	93 ± 1	85 ± 1
Ti-25Nb-5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,167	5,210	5,270	5,287
	Coefficiente de Poisson	0,39	0,38	0,37	0,40
	E (GPa)	90 ± 1	100 ± 1	94 ± 3	85 ± 1
Ti-25Nb-7,5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,545	5,463	5,441	5,561
	Coefficiente de Poisson	0,38	0,36	0,39	0,41
	E (GPa)	93 ± 1	105 ± 2	91 ± 3	85 ± 1
Ti-30Nb	Densidade (g/cm ³)	5,224	5,294	5,250	5,217
	Coefficiente de Poisson	0,36	0,39	0,41	0,38
	E (GPa)	95 ± 1	99 ± 2	90 ± 1	81 ± 3
Ti-30Nb-2,5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,378	5,391	5,391	5,406
	Coefficiente de Poisson	0,36	0,36	0,36	0,39
	E (GPa)	94 ± 1	96 ± 1	91 ± 1	80 ± 2
Ti-30Nb-5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,568	5,572	5,591	5,546
	Coefficiente de Poisson	0,35	0,38	0,38	0,38
	E (GPa)	108 ± 1	88 ± 1	81 ± 1	81 ± 1
Ti-30Nb-7,5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,639	5,627	5,661	5,616
	Coefficiente de Poisson	0,35	0,38	0,38	0,39
	E (GPa)	102 ± 1	87 ± 1	81 ± 1	79 ± 1
Ti-35Nb	Densidade (g/cm ³)	5,327	5,453	5,503	5,314
	Coefficiente de Poisson	0,39	0,39	0,40	0,39
	E (GPa)	94 ± 6	85 ± 3	78 ± 1	78 ± 3
Ti-35Nb-2,5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,565	5,530	5,527	5,524
	Coefficiente de Poisson	0,37	0,39	0,39	0,39
	E (GPa)	97 ± 2	83 ± 1	78 ± 1	78 ± 1
Ti-35Nb-5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,673	5,637	5,615	5,645
	Coefficiente de Poisson	0,36	0,39	0,40	0,40
	E (GPa)	96 ± 2	78 ± 2	69 ± 1	71 ± 1
Ti-35Nb-7,5Ta	Densidade (g/cm ³)	5,799	5,794	5,794	5,811
	Coefficiente de Poisson	0,38	0,41	0,41	0,41
	E (GPa)	89 ± 1	72 ± 1	66 ± 2	64 ± 2

As condições de resfriamento em óleo e água permitiram que valores menores de dureza e módulo de elasticidade fossem obtidos (figura 5.47). Esse resultado é proveniente da redução da densidade de precipitados de ω , supressão de α e surgimento da fase martensítica α'' . Isso é mais bem compreendido ao verificar que no sistema Ti-Nb as relações entre fases e propriedades são dadas da seguinte forma: $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$ (módulo de elasticidade) e $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (dureza) (Lee, Ju e Chern Lin, 2002). A fase ω , por ser de difícil detecção em altas taxas de resfriamento, não foi observada em todas as amostras (tabela 5.2).

Também é visto que as duas condições de resfriamento apresentaram o mesmo perfil em razão das taxas de 120 e 200°C/s produzirem resultados semelhantes (tabela 5.2). Suas diferenças são observadas na variação das frações volumétricas das fases. A tendência de queda do módulo de elasticidade com o aumento do teor de Nb e Ta (figura 5.47) é ocasionada pela crescente retenção de β , cuja maior concentração de soluto em sua estrutura cristalina favorece o aumento do parâmetro de rede (Dobromyslov e Elkin, 2001), como mostra a figura 3.4. Logo, as distâncias interatômicas se tornam maiores e o módulo é reduzido. Essa queda contínua do módulo de elasticidade é prevista pelo cálculo de orbitais moleculares de estruturas eletrônicas, descrito na seção 2.3. Na figura 5.39 são apresentadas as posições das composições estudadas dentro do diagrama $\overline{Bo}-\overline{Md}$. Por esse estudo, a propriedade elástica de uma liga pode ser avaliada pelo parâmetro Bo. Nas amostras resfriadas em água, o valor de Bo variou de 2,835 (Ti-25Nb) a 2,871 (Ti-35Nb-7,5Ta). O aumento do valor de Bo corresponde a uma redução do módulo de elasticidade, o que é coerente com os resultados obtidos ao variarem de (90 ± 1) GPa a (64 ± 2) GPa (tabela 5.6). Pela figura 3.10a é estimado que esse comportamento de queda se mantenha até 42% de Nb. Na tabela 5.6 são também apresentados, além dos módulos de elasticidade, os coeficientes de Poisson e as densidades para cada condição de resfriamento estudada.

Os módulos de elasticidade mais baixos obtidos nas condições de resfriamento em óleo e água levaram ao interesse de determinar as propriedades à tração das ligas apenas nesses meios. As propriedades como redução de área e limite de escoamento e de resistência à tração são apresentadas na figura 5.48 e permitem melhor visualização do comportamento das ligas. A tabela 5.7 mostra seus valores numéricos e o alongamento total, o qual não foi possível de ser obtido para todas as composições.

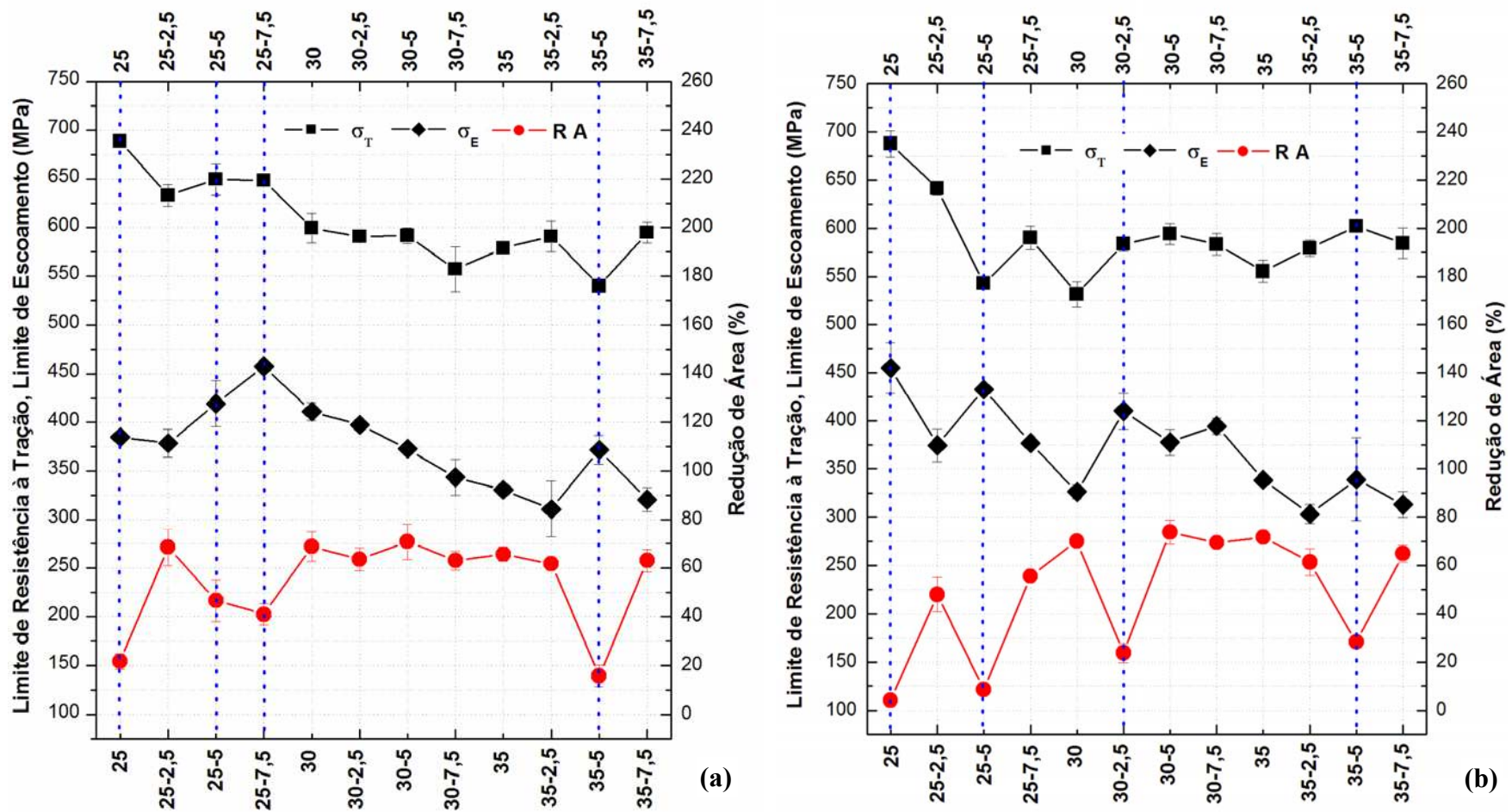


Figura 5.48. Propriedades à tração de corpos de prova resfriados em óleo (a) e água (b) a partir de 1000°C. As linhas pontilhadas em azul correspondem aos corpos de prova que tiveram reduções de área abaixo do esperado, como consequência da precipitação irregular da fase ω .

Tabela 5.7. Propriedades mecânicas de ligas resfriadas em óleo e água.

Composição (% em peso)	σ_E (MPa)	σ_T (MPa)	AT (%)	RA (%)
Ti-25Nb ¹	385 ± 2	689 ± 1	19 ± 1	22 ± 3
Ti-25Nb ²	455 ± 26	688 ± 14	6 ± 1	4 ± 3
Ti-25Nb-2,5Ta ¹	379 ± 14	633 ± 11	33 ± 5	68 ± 8
Ti-25Nb-2,5Ta ²	374 ± 17	641 ± 7	25 ± 1	48 ± 7
Ti-25Nb-5Ta ¹	419 ± 23	649 ± 16	23 ± 2	47 ± 9
Ti-25Nb-5Ta ²	433 ± 1	543 ± 4	-	9 ± 2
Ti-25Nb-7,5Ta ¹	457 ± 6	649 ± 6	-	41 ± 4
Ti-25Nb-7,5Ta ²	377 ± 2	590 ± 12	29 ± 3	56 ± 2
Ti-30Nb ¹	411 ± 9	599 ± 15	31 ± 3	69 ± 6
Ti-30Nb ²	326 ± 7	532 ± 13	30 ± 3	70 ± 1
Ti-30Nb-2,5Ta ¹	398 ± 6	591 ± 6	-	64 ± 5
Ti-30Nb-2,5Ta ²	410 ± 19	584 ± 7	-	24 ± 4
Ti-30Nb-5Ta ¹	373 ± 3	592 ± 8	-	71 ± 7
Ti-30Nb-5Ta ²	378 ± 14	594 ± 11	34 ± 2	74 ± 5
Ti-30Nb-7,5Ta ¹	344 ± 19	557 ± 23	28 ± 1	63 ± 4
Ti-30Nb-7,5Ta ²	394 ± 8	583 ± 11	31 ± 5	70 ± 2
Ti-35Nb ¹	331 ± 6	579 ± 4	38 ± 1	66 ± 3
Ti-35Nb ²	338 ± 3	555 ± 11	36 ± 1	72 ± 1
Ti-35Nb-2,5Ta ¹	311 ± 29	591 ± 16	33 ± 2	62 ± 2
Ti-35Nb-2,5Ta ²	303 ± 10	579 ± 8	33 ± 1	61 ± 5
Ti-35Nb-5Ta ¹	372 ± 15	540 ± 4	-	16 ± 5
Ti-35Nb-5Ta ²	339 ± 43	602 ± 6	-	28
Ti-35Nb-7,5Ta ¹	321 ± 12	595 ± 10	23 ± 1	63 ± 5
Ti-35Nb-7,5Ta ²	313 ± 13	585 ± 16	23 ± 1	65 ± 4

¹Resfriamento em óleo; ²resfriamento em água.

Os corpos de prova resfriados em óleo e água apresentaram, de modo geral, alta ductilidade e baixa resistência mecânica em relação às ligas apresentadas na tabela 2.1, e que declina com o aumento das concentrações de Nb e Ta (figura 5.48). O valor mais alto de limite de escoamento,

próximo a 450 MPa, foi obtido em Ti-25Nb (figura 5.48b) e Ti-25Nb-7,5Ta (figura 5.48a), enquanto que para a liga Ti-35Nb-7,5Ta, com mais baixo módulo de elasticidade, esse valor é de 313 MPa (tabela 5.7). Na redução de área foram observadas algumas variações, principalmente nos corpos de prova resfriados em água. As composições Ti-25Nb, Ti-25Nb-5Ta, Ti-30Nb-2,5Ta e Ti-35Nb-5Ta apresentaram valores de redução de área de 4, 9, 24 e 28%, os quais são considerados baixos quando comparados com Ti-30Nb-5Ta que apresentou 74% (tabela 5.7).

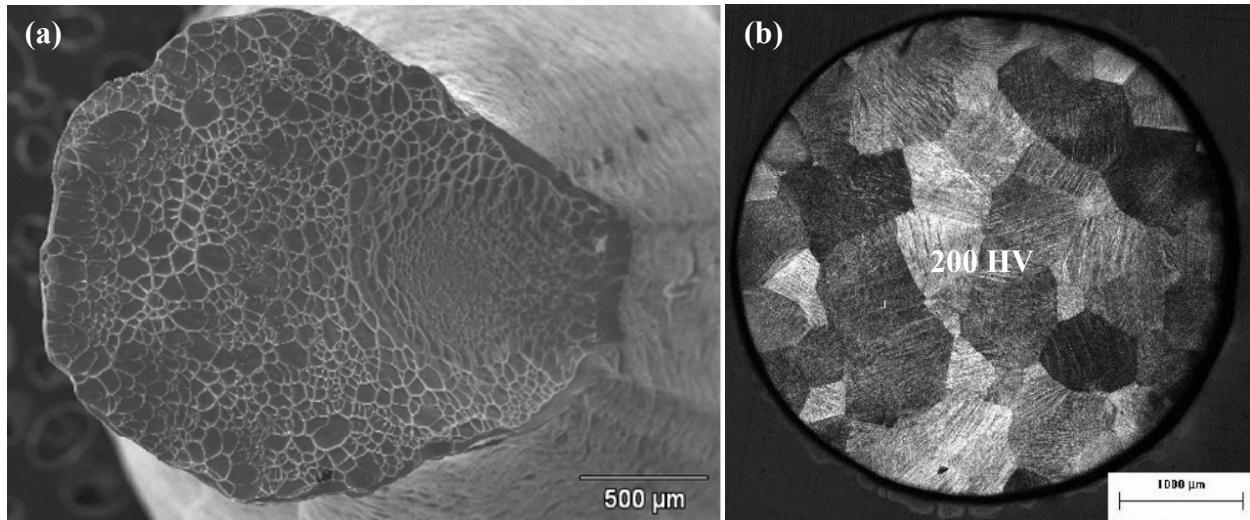


Figura 5.49 Corpo de prova de composição Ti-25Nb-2,5Ta resfriado em água. (a) superfície de fratura; (b) micrografia (MO) e dureza da seção transversal abaixo da superfície de fratura.

A baixa ductilidade nessas ligas foi investigada a partir das superfícies de fratura e micrografias de duas composições: Ti-25Nb-2,5Ta e Ti-25Nb-5Ta. A primeira liga (figura 5.49), cuja fase predominante é a martensita, exibe modo de fratura transgranular coerente com a alta ductilidade apresentada. Na segunda liga são perceptíveis tanto a fratura transgranular quanto intergranular, como mostra a figura 5.50a. Em seu detalhe superior à esquerda são observados microcavidades indicando que a fratura é microscopicamente dúctil, no entanto, o detalhe abaixo mostra uma região bastante plana localizada em toda a periferia da seção transversal do corpo de prova. Essas regiões possuem altos valores de dureza (~300 HV) em relação ao seu interior (~180 HV) (figura 5.50b). A difração de raios-X realizada em sua zona periférica (detalhe acima da figura 5.50c) mostra que a alta dureza é ocasionada pela precipitação da fase ω nos grãos de β . Segundo Froes e colaboradores (1980), a presença da fase ω poderia conduzir a alta resistência

mecânica com razoável ductilidade quando sua fração volumétrica é controlada, de outra maneira, sua formação pode provocar severas perdas de ductilidade. Tal afirmação torna evidente que os baixos valores de redução de área são causados pela precipitação irregular da fase ω .

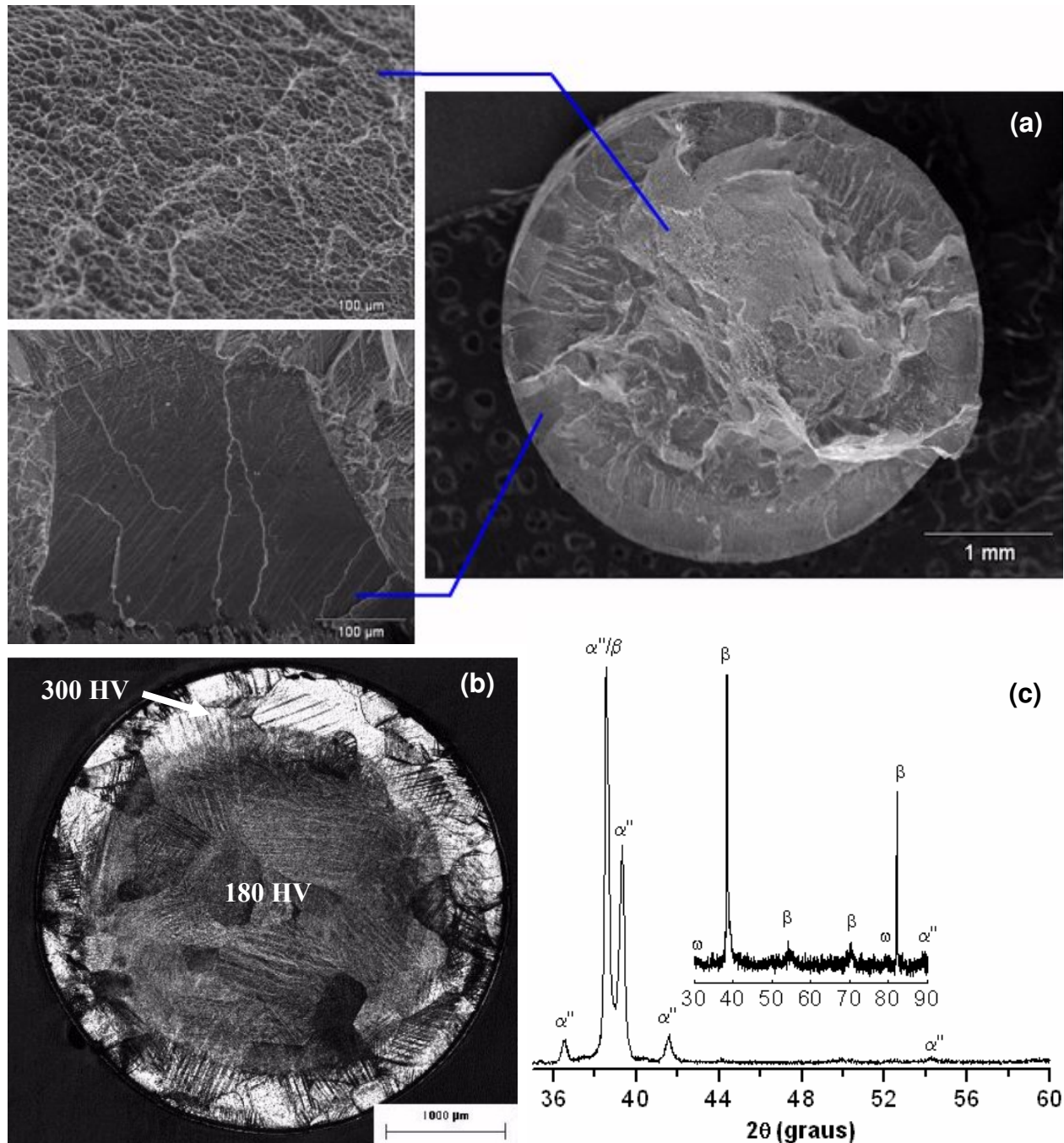


Figura 5.50. Corpo de prova de composição Ti-25Nb-5Ta resfriado em água. (a) superfície de fratura; (b) Micrografia (MO) e dureza das fases; (c) Difratomogramas de raios-X da seção transversal e região periférica (detalhe acima) do corpo de prova.

A figura 5.48b mostra que a composição Ti-25Nb-5Ta apresentou alto limite de escoamento e baixa resistência à tração quando comparada com a maioria das ligas estudadas. Esse comportamento também se deve à distribuição irregular de seus precipitados que inicialmente aumenta a resistência da liga, retardando o escoamento. Posteriormente, sua presença impede a deformação plástica e assim, quando o carregamento é aumentado, rachaduras são produzidas conduzindo à fragilização macroscópica e falha prematura.

Outro exemplo condizente com a falta de controle da precipitação é visto na composição Ti-35Nb-5Ta. A fase ω , nesse caso, foi identificada por microscopia de transmissão (figura 5.40). Na figura 5.51b observa-se que a parte central do corpo de prova é circundada por uma região com mais alta dureza, que teve influência sobre a superfície de fratura (figura 5.51a). Essas constatações sugerem que as ligas que tiveram suas propriedades mecânicas comprometidas poderiam alcançar valores similares às outras se a precipitação irregular fosse evitada.

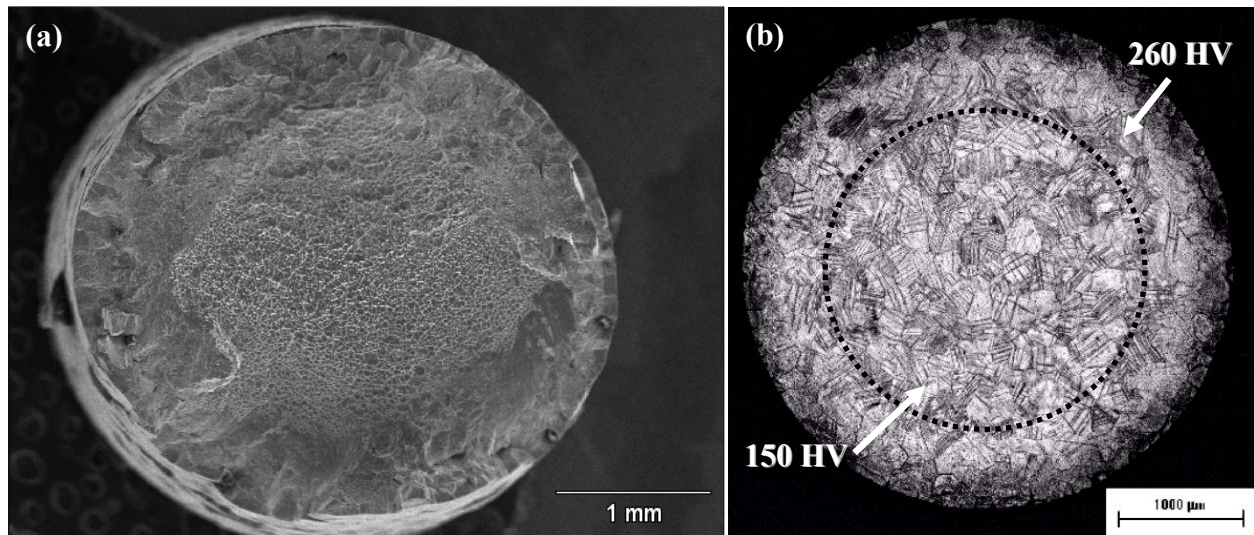


Figura 5.51. Corpo de prova de composição Ti-35Nb-5Ta resfriado em água. (a) superfície de fratura; (b) micrografia (MO) e dureza da seção transversal abaixo da superfície de fratura. O círculo pontilhado delimita a região com menor dureza.

5.6 Mecanismos de Deformação da Liga Ti-35Nb-7,5Ta

A investigação das microestruturas de composição Ti-35Nb-7,5Ta em seções deformadas nas condições de resfriamento em óleo e água mostrou que diferentes respostas no modo de deformação foram obtidas pela variação da taxa de resfriamento. Nos difratogramas de raios-X das seções longitudinais das roscas (corpos de prova) para os dois tipos de resfriamento (detalhe 1 das figuras 5.52b e 5.52d) foi identificada apenas a fase β . Por outro lado, picos da martensita α'' são observados em adição aos picos de β nas regiões deformadas (detalhe 2 das figuras 5.52b e 5.52d). Esses picos de α'' são mais intensos na condição de resfriamento em água, ao passo que maior presença de maclas é vista na condição de resfriamento em óleo (detalhe 2 da figura 5.52a), o que indica que seus modos dominantes de deformação são diferentes.

Em ligas de titânio do tipo β os mecanismos de deformação são fortemente influenciados pela estabilidade da fase β (Abdel-Hady, Hinoshita e Morinaga, 2006; Grosdidier e Philippe, 2000). É relatado que a deformação dessas ligas pode ocorrer por meio de escorregamento, maclação ou transformação martensítica induzida por deformação (Sakaguchi, Niinomi e Akahori, 2004; Ishiyama, Hanada e Izumi, 1991). O tipo e concentração de elementos de liga são responsáveis por controlar a estabilidade da fase β , cujo aumento gera tendência para que a deformação ocorra por escorregamento (Morinaga et al, 1993). Dessa forma, pode-se afirmar que a mudança da taxa de resfriamento de 130°C/s (resfriamento em óleo) para 200°C/s (resfriamento em água) alterou significativamente a estabilidade da fase β de tal forma que o mecanismo dominante passa de maclação para transformação martensítica induzida por deformação. Essa transformação de fase é difícil de ocorrer em ligas com grande quantidade de fase ω (Ishiyama, Hanada e Izumi, 1991). Nesse ponto, é visto pelos padrões de difração de área selecionada das figuras 5.11 e 5.41 que a fase ω foi formada desde a mais baixa até a mais alta taxa de resfriamento aplicada. Assim sendo, as microestruturas de partida nas duas condições estudadas são constituídas por $\beta + \omega_{ate}$, onde a densidade de precipitados da fase ω_{ate} deve ser maior para taxa mais baixa. Logo, a transformação martensítica induzida por deformação seria facilitada, principalmente na mais alta taxa de resfriamento, onde a quantidade de fase ω_{ate} é insuficiente para impedir sua formação. Essa condição é observada nos estudos de Ishiyama, Hanada e Izumi (1991) ao avaliarem o efeito dos elementos de liga sobre o mecanismo de deformação.

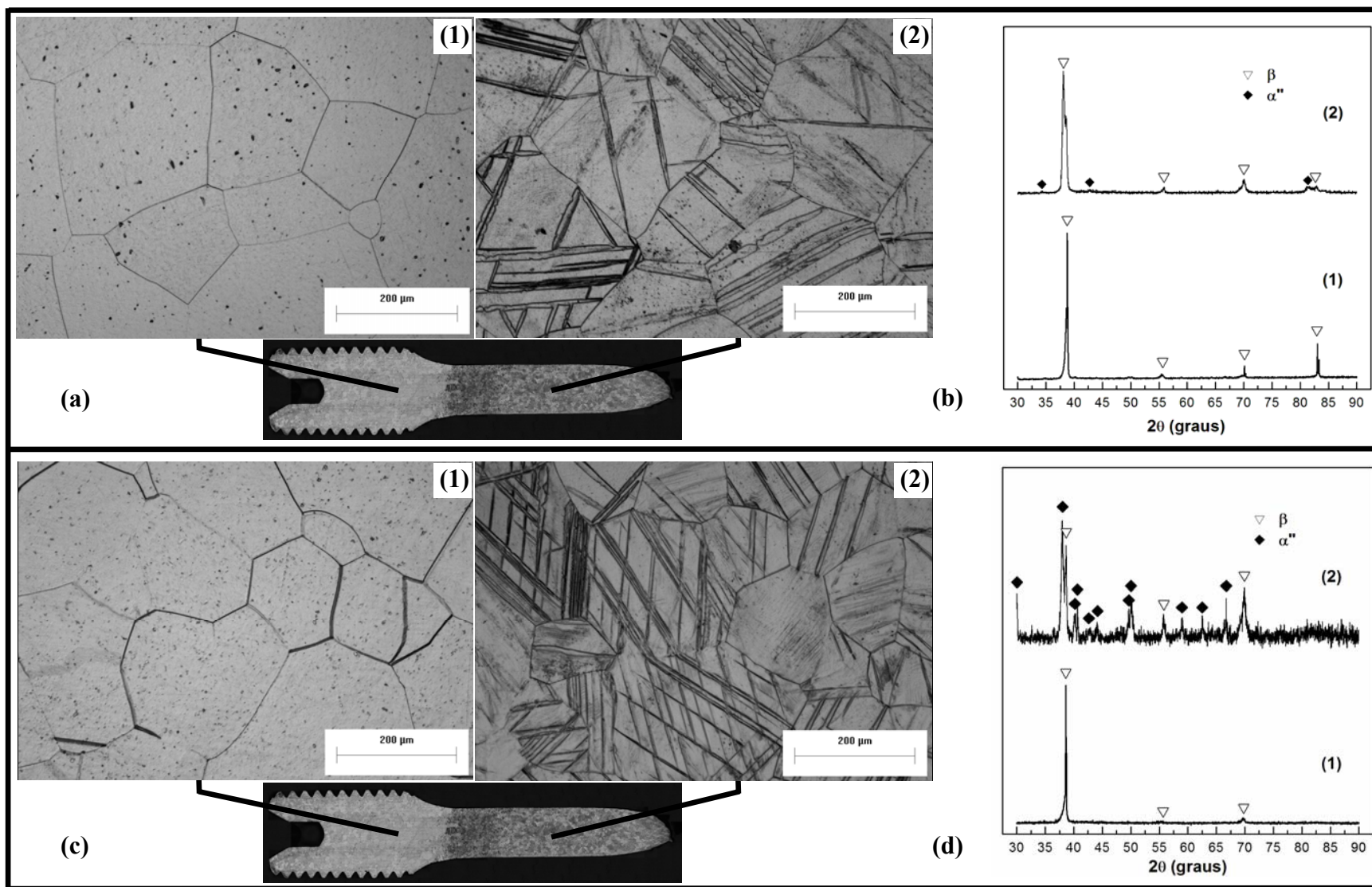


Figura 5.52. Micrografias (MO) e difratogramas de raios-X das seções longitudinais dos corpos de prova resfriados em óleo (a-b) e água (c-d) de composição Ti-35Nb-7,5Ta.

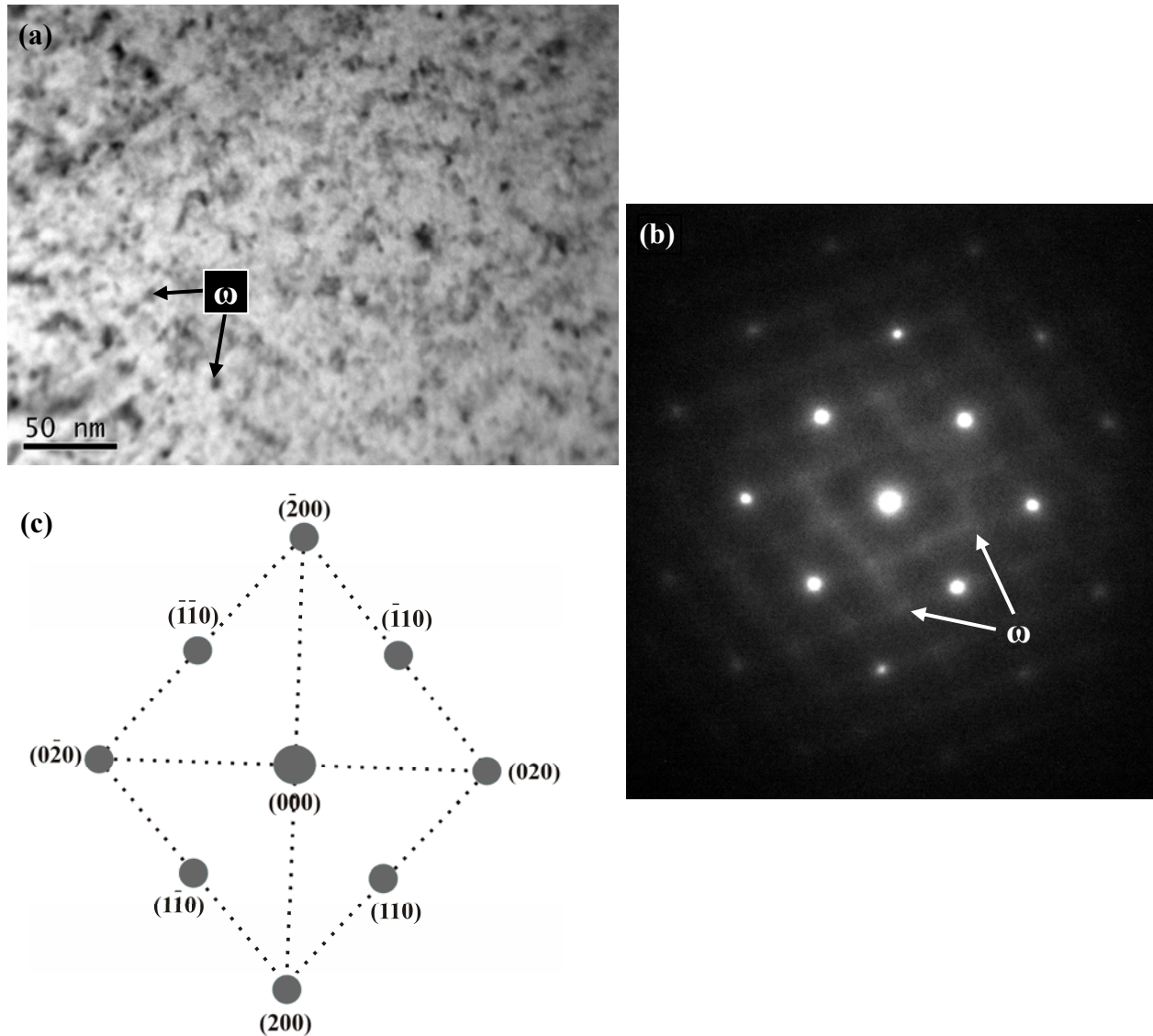


Figura 5.53. Micrografia (MET) e SADP da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em óleo. (a) Imagem de campo claro, (b) SADP mostrando o eixo de zona $[001]_{\beta}$ e (c) padrão de difração indexado.

Para uma melhor avaliação dos mecanismos de deformação atuantes, as seções deformadas para as duas taxas de resfriamento foram analisadas por microscopia de transmissão. Na amostra resfriada em óleo não foi possível observar as maclas de deformação, mas o SADP mostra, além da fase β , uma intensidade difusa que indica a existência do ω_{ate} , como esperado (figura 5.53b). Essas linhas retas ao invés de pontos correspondem à formação da fase ω nos estágios iniciais (Sass, 1972). Seus precipitados, embora com morfologia não definida, são vistos na imagem de campo claro da figura 5.53a.

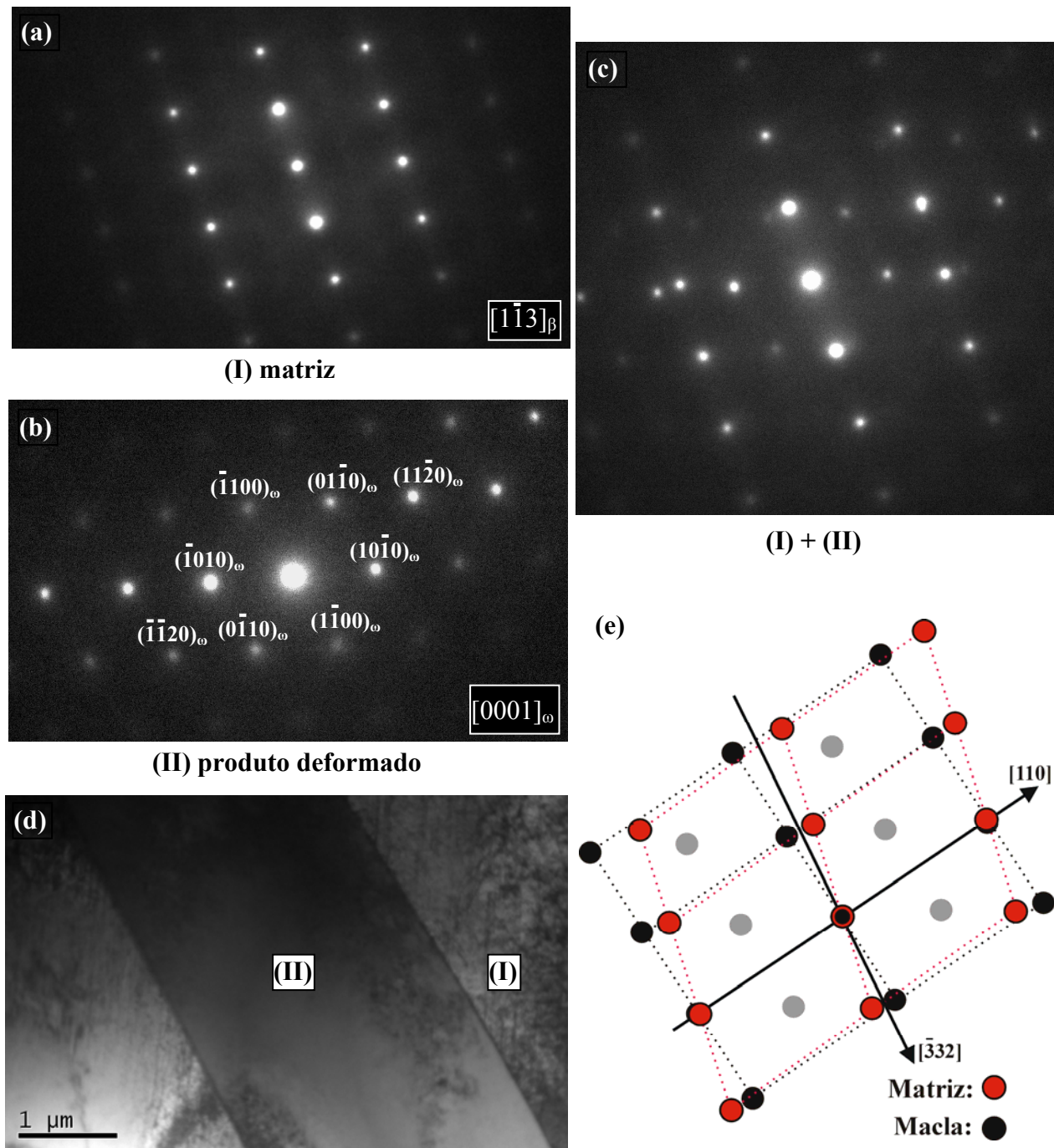


Figura 5.54. Região referente ao comprimento útil do corpo de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta resfriado em água. Os SADP correspondem aos eixos de zona $[1\bar{1}3]_{\beta}$ (a) e $[0001]_{\omega}$ (b). A soma das reflexões de (a) e (b) são apresentadas em (c). (d) Imagem de campo claro (MET), mostrando a macla de deformação. (e) Relações geométricas observadas entre a matriz e a macla, onde o eixo de zona $[1\bar{1}3]_{\beta}$ = eixo de maclação.

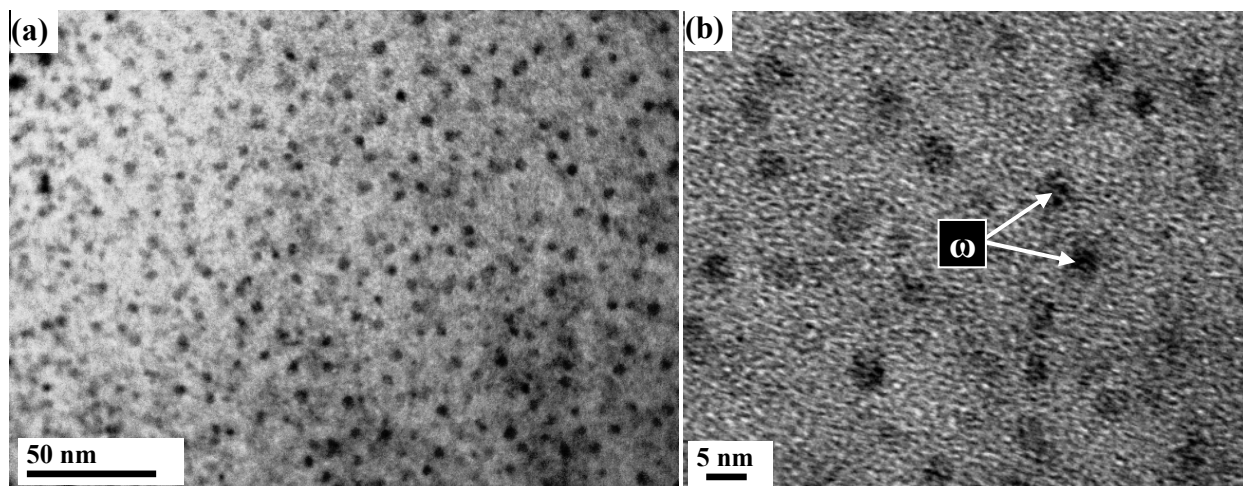


Figura 5.55. Imagem de campo claro (MET) do comprimento útil do corpo de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta resfriado em água, mostrando os precipitados de ω .

Na amostra resfriada em água foi encontrada uma macla, na qual as relações entre matriz e produto deformado se mostram consistentes com a maclação $\{332\} \langle 113 \rangle$ (figura 5.54d-e). É confirmado em muitas ligas de Ti que a fase β metaestável tem uma alta ductilidade devido à ocorrência não usual da maclação mecânica $\{332\} \langle 113 \rangle$, desde que a maclação $\{112\} \langle 111 \rangle$ é extensivamente encontrada em outros metais com estrutura CCC (Hanada, Yoshio e Izumi, 1986^a). A maclação $\{332\} \langle 113 \rangle$ foi observada em sistemas Ti-Mo, Ti-V e Ti-Nb (Hanada, Yoshio e Izumi, 1986^b) e há registros de que a fase ω pode ser induzida durante esse processo de deformação (Hanada e Izumi, 1986; Ishiyama, Hanada e Izumi, 1991). A figura 5.54b mostra que o SADP do produto deformado é coerente com as reflexões da fase ω na direção $[0001]$ paralela ao feixe transmitido. A fase β , nesse caso, é transformada em uma variante da fase ω na maclação (Ishiyama, Hanada e Izumi, 1991). Na figura 5.54a é visto através do padrão de difração da matriz que as reflexões são apenas da fase β . A alta densidade de precipitados da fase ω com tamanho de 5 nm, observada na figura 5.55, é coerente com fato de que sua formação advém da deformação, pois o mesmo não é visto na amostra não deformada (figura 5.41a). Como discutido anteriormente, embora exista pequena quantidade de maclas, o mecanismo dominante no corpo de prova resfriado em água é a transformação martensítica induzida por deformação. A falta de padrão de difração de elétrons da martensita α'' pode estar relacionada ao efeito de relaxação da fina lâmina que causa a reversibilidade da transformação para a fase β , durante a preparação das amostras para MET (Yang et al., 2008; Blackburn e Williams, 1968).

5.7 Investigações das Ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta na Condição Envelhecida

A figura 4.2 da seção 4.1.2 apresenta os diferentes tratamentos térmicos que foram aplicados nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta. Suas propriedades à tração na condição de resfriamento em água mostraram baixa resistência mecânica que pode ser melhorada por meio do envelhecimento. A alta ductilidade e módulos de elasticidade relativamente baixos observados nas duas composições (tabelas 5.6 e 5.7) tornam-nas preferíveis para tal emprego, já que tratamentos térmicos de envelhecimento tendem a reduzir os níveis de deformação e elevar a rigidez do material.

5.7.1 Pré-Envelhecimento a 260°C por 4h

A amostra Ti-35Nb na condição de resfriamento em água apresentou as fases α'' e β (figura 5.56a). Embora a fase ω não tenha sido identificada por técnicas difração de raios-X (tabela 5.8), os resultados obtidos para o grupo de ligas estudadas indicam que a fase ω_{ate} é formada nessa composição. O pré-envelhecimento a 260°C por 4h foi escolhido com base nas informações obtidas na literatura (Froes et al, 1980; Qazi, Marquardt e Rack, 2004; Prima et al, 2006) e após 15 min de tratamento térmico foi observada nítida alteração microestrutural devido à decomposição quase que completa de α'' (figura 5.56b). A curva de aquecimento da liga Ti-35Nb quando submetida à análise térmica (figura 5.44a) mostra que a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ ocorre próxima a 200°C. Apesar de nem sempre existir correspondência direta, as curvas de aquecimento dinâmico oferecem boa estimativa das transformações de fase que se processam durante o envelhecimento. Segundo Mantani e Tajima (2006), a decomposição da martensita é seguida pela precipitação da fase ω nessa composição. No difratograma de raios-X ao final de 4h foram identificadas as fases β e ω . Essa temperatura encontra-se dentro do campo de formação de ω_{iso} (figura 3.8). Os valores médios de dureza mostram aumento de 100 HV após 4h de tratamento (tabela 5.7).

No pré-envelhecimento a 260°C para a amostra Ti-35Nb-7,5Ta não foi identificado nenhum tipo de precipitação por difração de raios-X, mas leve aumento nos valores de dureza foi observado (tabela 5.8). Os resultados obtidos por MET, vistos na figura 5.41, mostram que existe

fraca precipitação da fase ω_{ate} nessa liga. Portanto, o pequeno aumento da dureza após o tratamento a 260°C é consequência do crescimento da fase ω_{iso} a partir da fase ω_{ate} . É conhecido que a fase ω_{ate} é responsável pelo crescimento acelerado da fase ω_{iso} refletindo em aumento significativo nos estágios iniciais de envelhecimento (Tang, Ahmed e Rack, 2000; Duerig, Terlinde e Williams, 1980). Para a amostra em questão, a baixa densidade de precipitados da fase ω_{ate} foi insuficiente para promover resposta apreciável no endurecimento da liga.

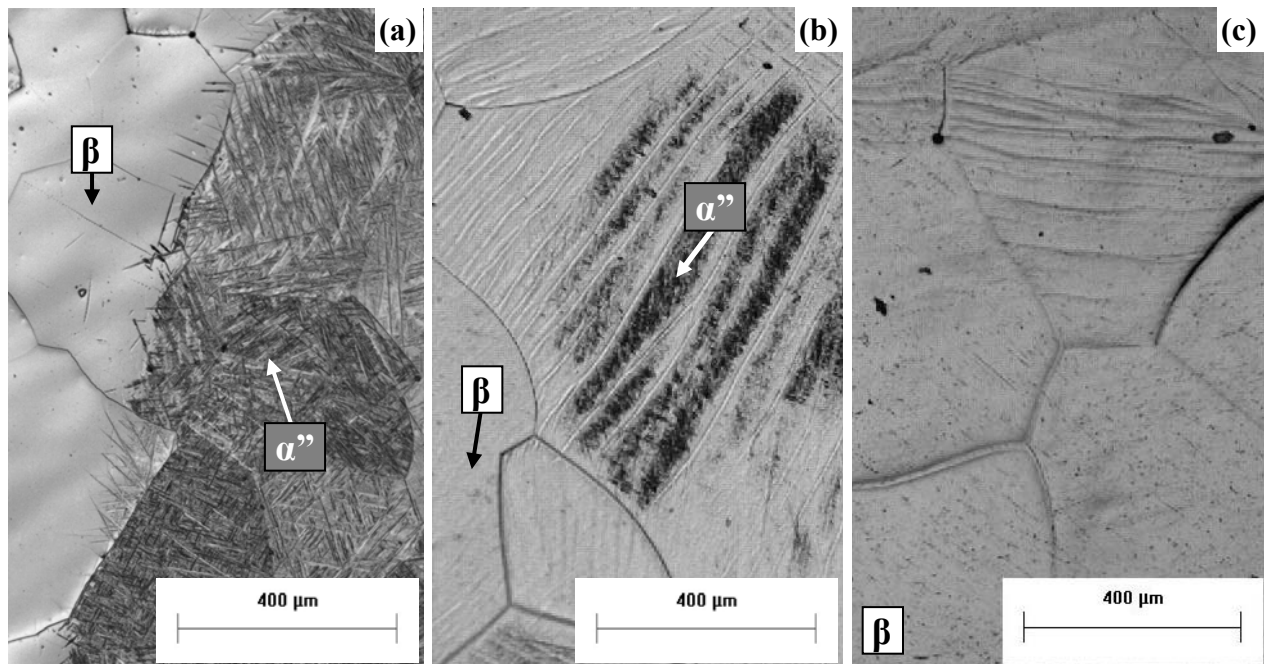


Figura 5.56. Micrografias (MO) da liga Ti-35Nb solubilizada a 1.000 C por 1h e resfriada em água (a) e pré-envelhecida a 260°C por 15 min (b) e 4h (c).

Tabela 5.8. Valores médios de dureza obtidos a partir de 5 impressões ao longo das amostras de composições Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta.

Composição (% em peso)	Condição de Tratamento Térmico	HV	Fases*
Ti-35Nb	Solubilização e Resfriamento em Água	~170	α'' e β
	Pré-envelhecimento a 260°C após 4h	~270	β e ω
Ti-35Nb-7,5Ta	Solubilização e Resfriamento em Água	~180	β
	Pré-envelhecimento a 260°C após 4h	~205	β

* Identificadas por difração de raios-X

5.7.2 Envelhecimento a 400, 450 e 500°C

Os tratamentos térmicos a 400, 450 e 500°C foram feitos a partir de amostras resfriadas em água e pré-envelhecidas a 260°C por 4h. A figura 5.57 apresenta as curvas de dureza das amostras de composição Ti-35Nb. Nela é visto que o envelhecimento a 260°C/ 4h/ 400°C (curva em vermelho) promoveu rápida resposta de endurecimento após 15 min devido ao crescimento da fase ω desde o pré-envelhecimento. O aumento imediato da dureza é resultante do aumento da fração volumétrica da fase ω a uma densidade constante de precipitados, o qual é mais efetivo abaixo da temperatura de início de formação da fase ω (ω_s) (Azimzadeh e Rack, 1998). De acordo com os estudos de Moffat e LARBALÉSTIER (1988^b) (figura 3.8), a temperatura ω_s encontra-se próximo a 375°C para o sistema Ti-Nb. Desse modo, verifica-se que os mecanismos aqui descritos ocorrem no pré-envelhecimento a 260°C. O diagrama esquemático (figura 5.58), onde é vista a região que delimita a ω_s para qual a temperatura de 260°C está inserida, apresenta a composição Ti-35Nb em termos de Mo_{eq} calculado segundo a equação 2 do capítulo 2.

Nota-se nessa condição de tratamento (260°C/ 4h/ 400°C) que o endurecimento da amostra ocorreu ainda de forma acelerada até 1h. Para tempos maiores somente um pequeno aumento de dureza é observado. Esse aumento gradual está associado com o contínuo crescimento dos precipitados da fase ω_{iso} que nesse momento ocorre sob fração volumétrica constante (Azimzadeh e Rack, 1998).

Para o envelhecimento a 400°C, realizado a partir da amostra solubilizada e resfriada em água, verifica-se que o endurecimento é acompanhado por sucessivas transformações de fase (figura 5.57). Conforme discutido anteriormente, a microestrutura de partida é composta por $\beta + \alpha'' + \omega_{ate}$ e as transformações de fases identificadas na amostra durante o envelhecimento ocorrem de maneira semelhante àquelas observadas na curva DSC de aquecimento: decomposição da martensita e precipitação das fases ω e α , respectivamente (figura 5.44a). Embora a temperatura de 400°C esteja bem acima da temperatura de transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$, alguns picos de martensita ainda são encontrados após 1h.

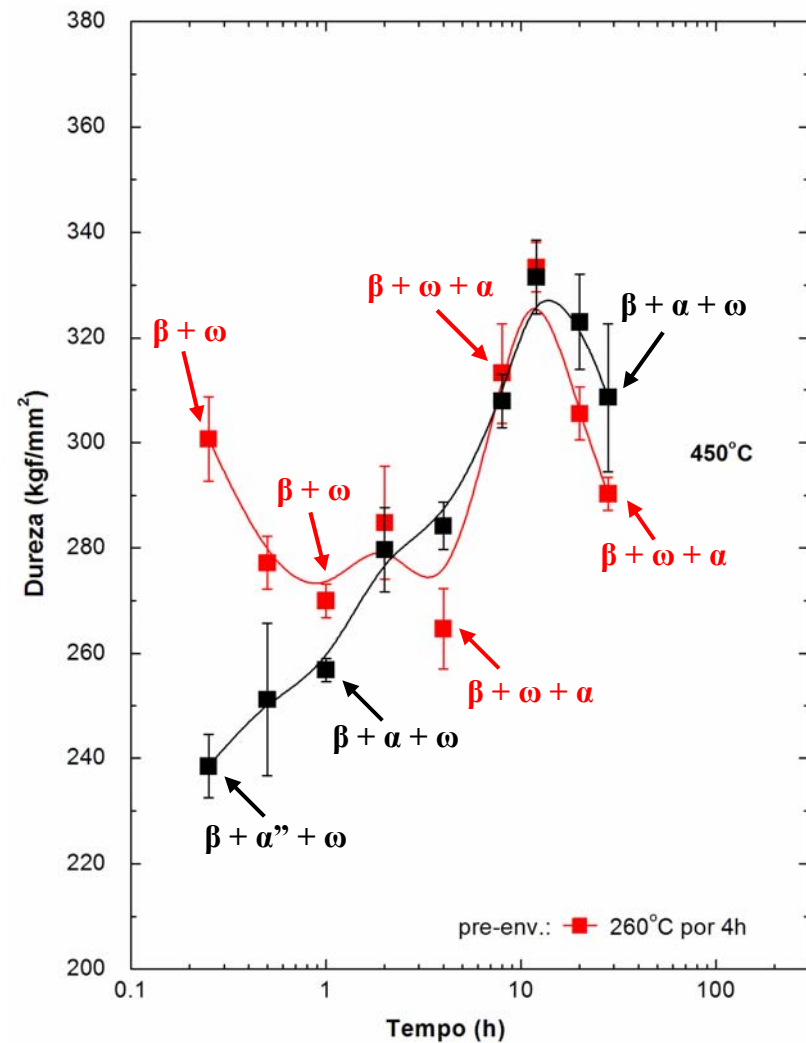
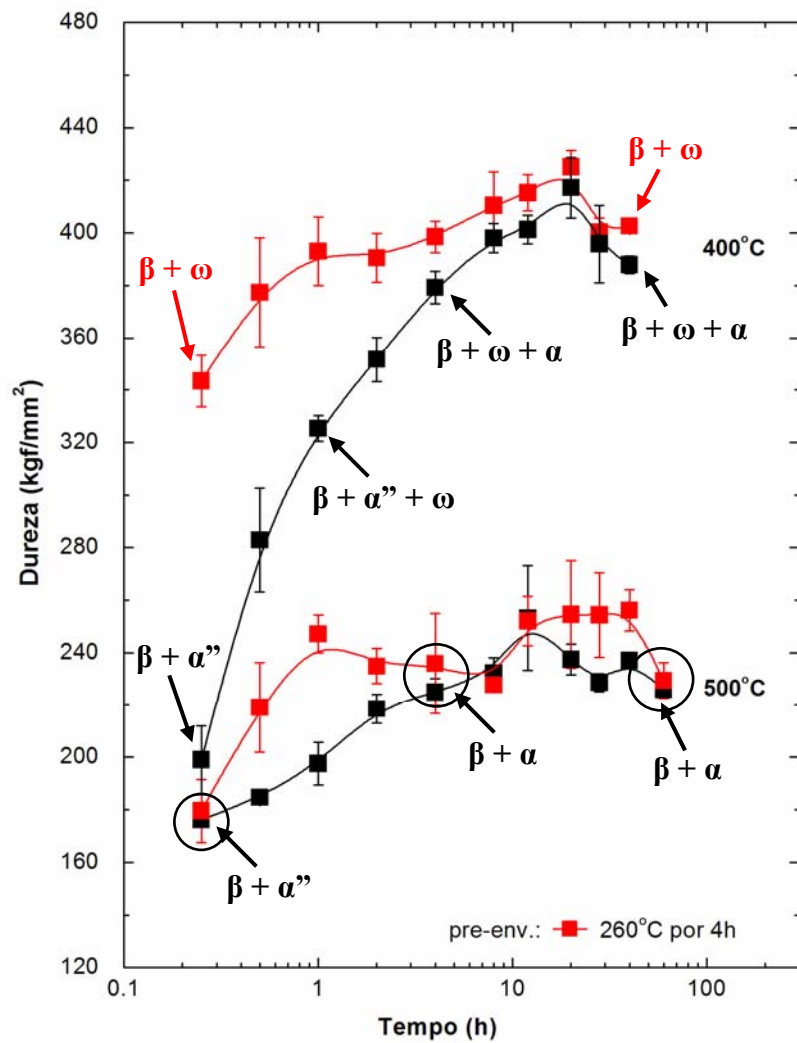


Figura 5.57. Variação na dureza devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento a 400, 450 e 500°C para a composição Ti-35Nb. As curvas em vermelho correspondem às amostras que foram pré-envelhecidas a 260°C por 4h e as fases apresentadas para alguns intervalos de tempo foram identificadas por meio de difração de raios-X.

Pelos difratogramas de raios-X obtidos para alguns intervalos de tempo, a fase ω também foi identificada após 1h de tratamento térmico (figura 5.57), mas o rápido aumento da dureza observado entre 15min e 1h aponta para o crescimento da fase ω_{iso} a partir da fase ω_{ate} , cuja densidade de precipitados é menor do que na amostra tratada a 260°C/ 4h/ 400°C, como mostram os valores de dureza vistos na figura 5.57. Isso é também fundamentado no fato de que o envelhecimento em temperaturas elevadas promove o crescimento de alguns precipitados da fase ω_{ate} , enquanto que em baixas temperaturas todos os precipitados da fase ω_{ate} crescem espontaneamente. A fase ω_{iso} é, por sua vez, uma continuação da fase ω_{ate} e quando essa estrutura é formada, os elementos estabilizantes de β são continuamente rejeitados durante o envelhecimento, sendo distinguida da fase ω_{ate} pelo seu tamanho levemente maior e pelo gradiente de composição ao longo da interface ω/β (Duerig, Terlinde e Williams, 1980).

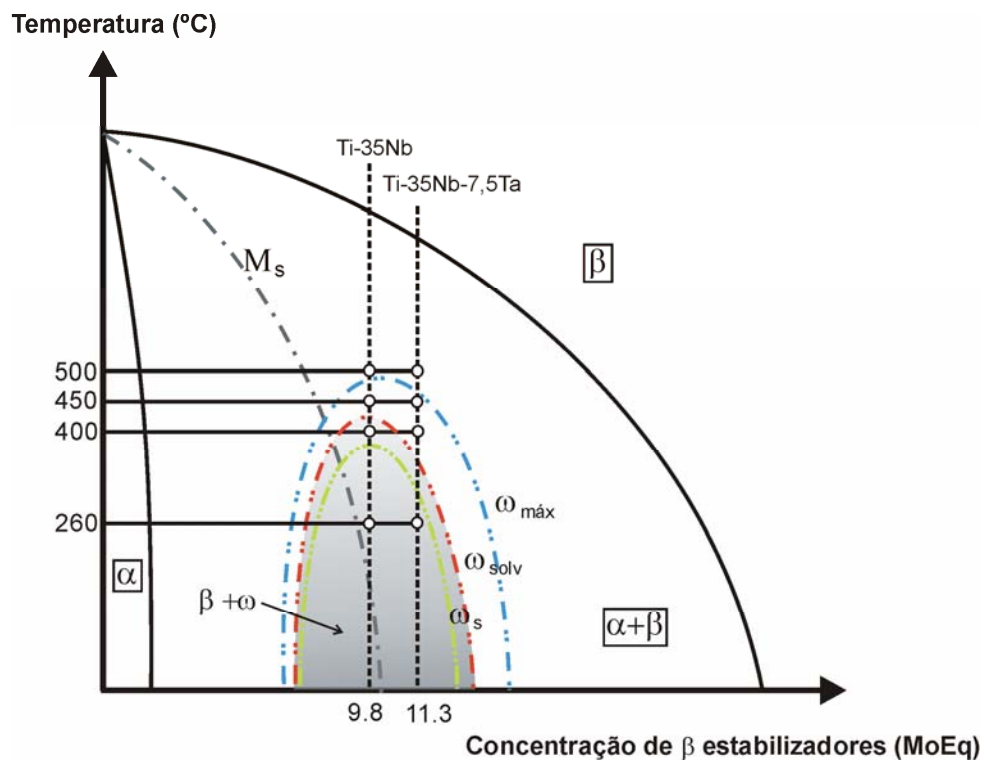


Figura 5.58. Diagrama esquemático das composições Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta segundo suas concentrações de Mo_{eq} . As regiões que delimitam ω_s , ω_{solv} e $\omega_{máx}$ foram traçadas com base nos estudos de Azimzadeh e Rack (1998) e no comportamento de envelhecimento das amostras estudadas.

A precipitação da fase α foi observada após 4 h de envelhecimento a 400°C (figura 5.57). Durante o envelhecimento da liga em temperaturas acima de ω_s é esperado que o processo de transição $\beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha$ ocorra, existindo um estágio em que as fases α , β e ω coexistam em uma determinada faixa de temperaturas (Moffat e Larbalestier, 1988^b; Azimzadeh e Rack, 1998). Para o sistema Ti-Nb essa faixa está entre 375 e 425°C (figura 3.8) e seu limite máximo corresponde à curva ω -solvus (ω_{solv}). Assim sendo, a temperatura de envelhecimento a 400°C localiza-se abaixo da curva ω_{solv} , como mostra a figura 5.58. Nesse condição de tratamento térmico, a precipitação da fase α contribui para o aumento contínuo da dureza que atingiu seu valor máximo após 20h de tratamento térmico. Em contrapartida, o endurecimento na amostra anterior parece ser alcançado somente por uma intensa precipitação de ω , uma vez que após 40h não foi identificada a formação de α .

Na amostra tratada a 260°C/ 4h/ 450°C foi notado aumento da dureza nos primeiros 15 min seguido de uma queda contínua até 1h de tratamento (curva em vermelho à direita da figura 5.57), indicando a ocorrência de dissolução gradual da fase ω . Isso mostra que a temperatura 450°C encontra-se entre ω_{solv} e $\omega_{m\acute{a}x}$ (figura 5.58). Nessa faixa de temperaturas, a fase ω formada se torna instável, o que provoca sua dissolução, que se torna mais rápida à medida que a temperatura de envelhecimento é mais próxima de $\omega_{m\acute{a}x}$ (Azimzadeh e Rack, 1998). A partir de 4h de envelhecimento um novo aumento nos valores de dureza é observado e é ocasionado pela precipitação da fase α .

Para a amostra apenas envelhecida a 450°C, o mesmo mecanismo de crescimento e dissolução da fase ω acompanhada pela formação da fase α ocorreu, mas de forma menos evidente devido à ausência do pré-envelhecimento, que aumenta a fração volumétrica da fase ω . Embora a temperatura de 450°C provoque sua instabilidade, o tratamento térmico até 28h não foi suficiente para a completa dissolução da fase ω , como mostra a figura 5.57. Essa persistência da fase ω acima da ω_{solv} por um tempo bastante prolongado foi observada nos estudos de Azimzadeh e Rack (1998) para a liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al tratada a 460°C, cujas partículas da fase ω foram dissolvidas após 64h nessa temperatura. É sugerido que o limite de tempo para a estabilidade da fase ω em temperaturas elevadas é determinado pelo grau de incoerência entre a interface ω/β e que em sistemas com menor incoerência, tal como o Ti-Nb, a fase ω é estável para

temperaturas mais altas e tempos mais longos do que para aqueles que possuem alta incoerência (Blackburn e Williams, 1969).

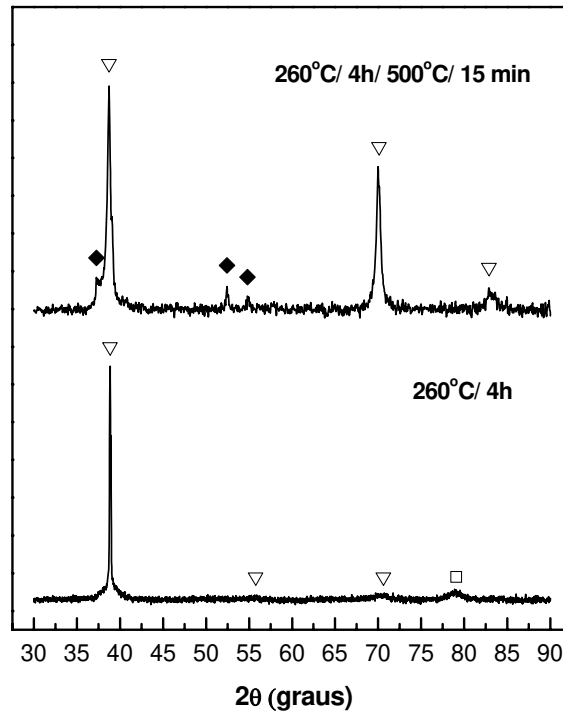


Figura 5.59. Difratomogramas de raios-X da amostra Ti-35Nb pré-envelhecida a 260°C por 4h e em seguida envelhecida a 500°C por 15min. Fases identificadas: ∇ β , \square ω e \blacklozenge α'' .

Na amostra tratada a 260°C/ 4h/ 500°C verificou-se dissolução acelerada dos precipitados da fase ω , indicada pela redução do valor de dureza em 15min de envelhecimento, que nesse estágio passou a possuir o mesmo valor encontrado na condição de resfriamento em água (figura 5.57 e tabela 5.8). Dessa forma, considera-se que a temperatura de 500°C é maior do que $\omega_{\text{máx}}$ para composição Ti-35Nb (figura 5.58), acima do qual a fase ω é incapaz de se manter por períodos longos de tempo. Outro fato que ocorreu concomitante à dissolução da fase ω foi a formação da fase α'' , como mostra a figura 5.59. Segundo Ohmori et al. (2001), a interface ω/β poderia servir como potente sítio de nucleação para a martensita, no entanto, esse estudo não deixa claro se esse fenômeno ocorre somente em sistemas com alta incoerência onde é conhecido que a fase α nucleia na interface ω/β (Blackburn e Williams, 1969). A formação isotérmica da martensita também é vista em ligas Fe-30Ni, cuja reação procede como o resultado da nucleação de placas adicionais e não através do crescimento de placas existentes (Reed-Hill, 1994).

Na ausência da fase ω é proposto que o crescimento dos precipitados da fase α é maior, adquirindo morfologia com alta razão de aspecto (Azimzadeh e Rack, 1998). A figura 5.60 mostra as microestruturas obtidas nessa condição de tratamento. Próximo aos contornos de grãos (figura 5.60a) as agulhas de α são cercadas por regiões desnudas conhecidas como zonas livres de precipitação, desenvolvidas pela rejeição de soluto durante a nucleação heterogênea e crescimento da fase α a partir do contorno. Nela também é vista fina precipitação intragranular da fase α que, sob mais alto aumento, apresenta tamanho médio menor que $1\ \mu\text{m}$ após 60h de envelhecimento (figura 5.60b). O mesmo efeito microestrutural e de endurecimento foi obtido a partir do tratamento térmico a 500°C sem pré-envelhecimento.

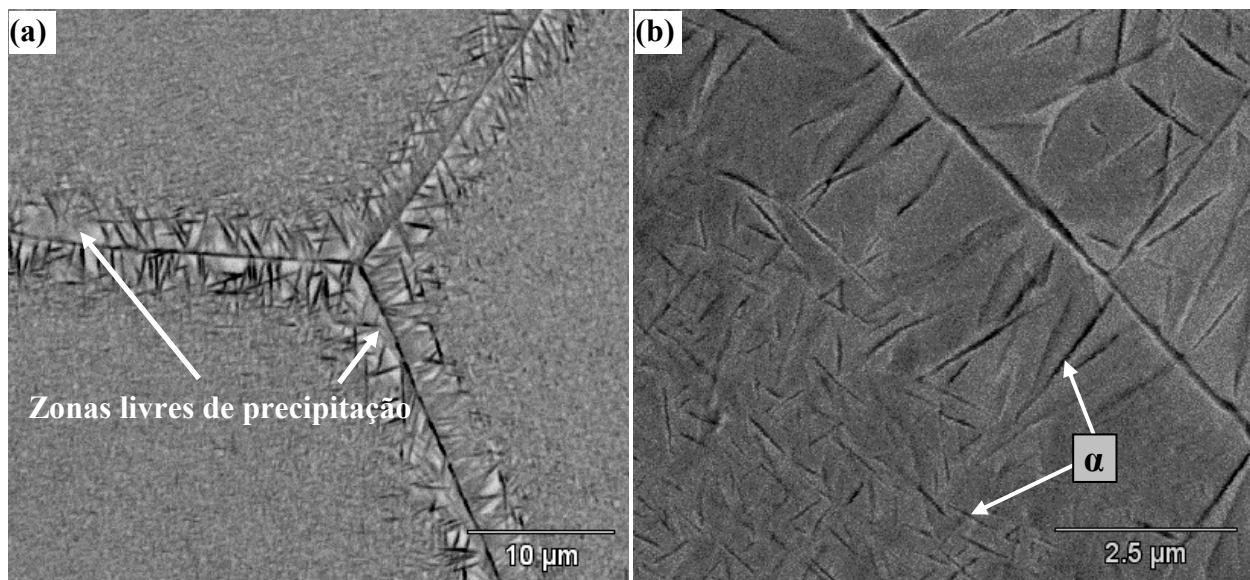


Figura 5.60. Microgafias (MEV) da amostra Ti-35Nb envelhecida a 260°C /4h/ 500°C /60h. (a) Imagem de elétrons retroespalhados; (b) Imagem de elétrons secundários.

A figura 5.61 apresenta as curvas de dureza das amostras de composição Ti-35Nb-7,5Ta. Sua maior concentração de elementos betagênicos aumenta a quantidade de molibdênio equivalente (Mo_{eq}), de acordo com a equação 2.2. Portanto, a adição de 7,5% de Ta desloca o percentual de Mo_{eq} para a direita como mostra a figura 5.58, onde a composição Ti-35Nb-7,5Ta corresponde a Mo_{eq} igual a 11,3%. Nessa equação, valores acima de 10% são exigidos para reter a fase β sob resfriamento rápido (Bania, 1994).

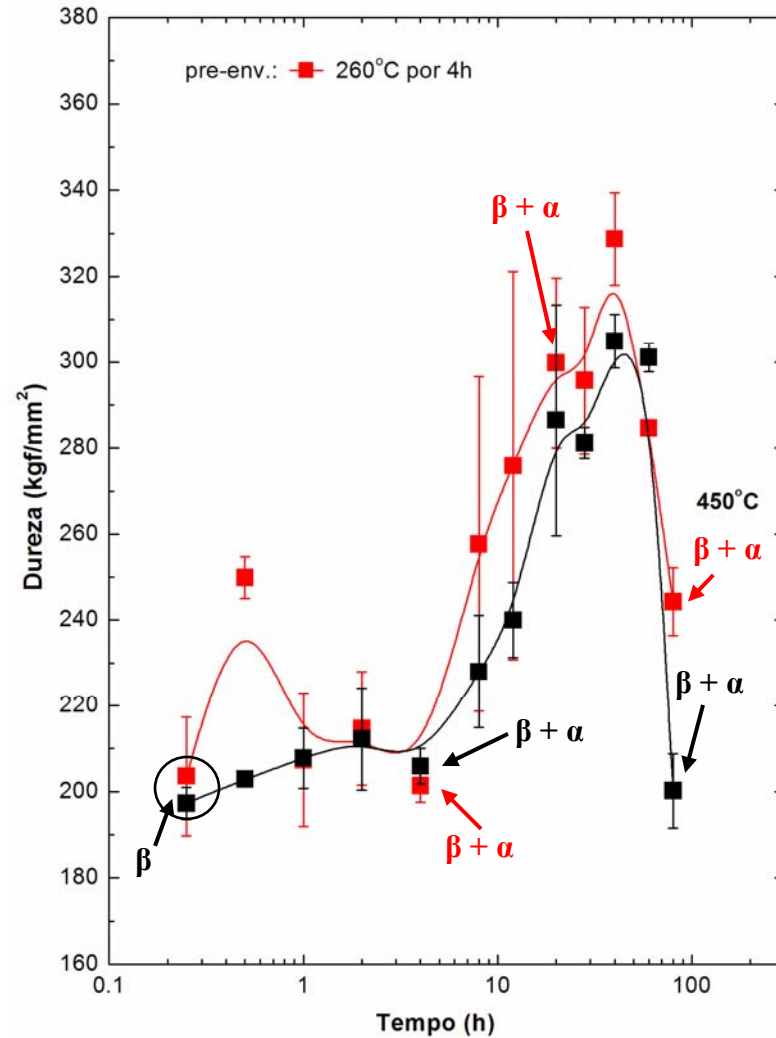
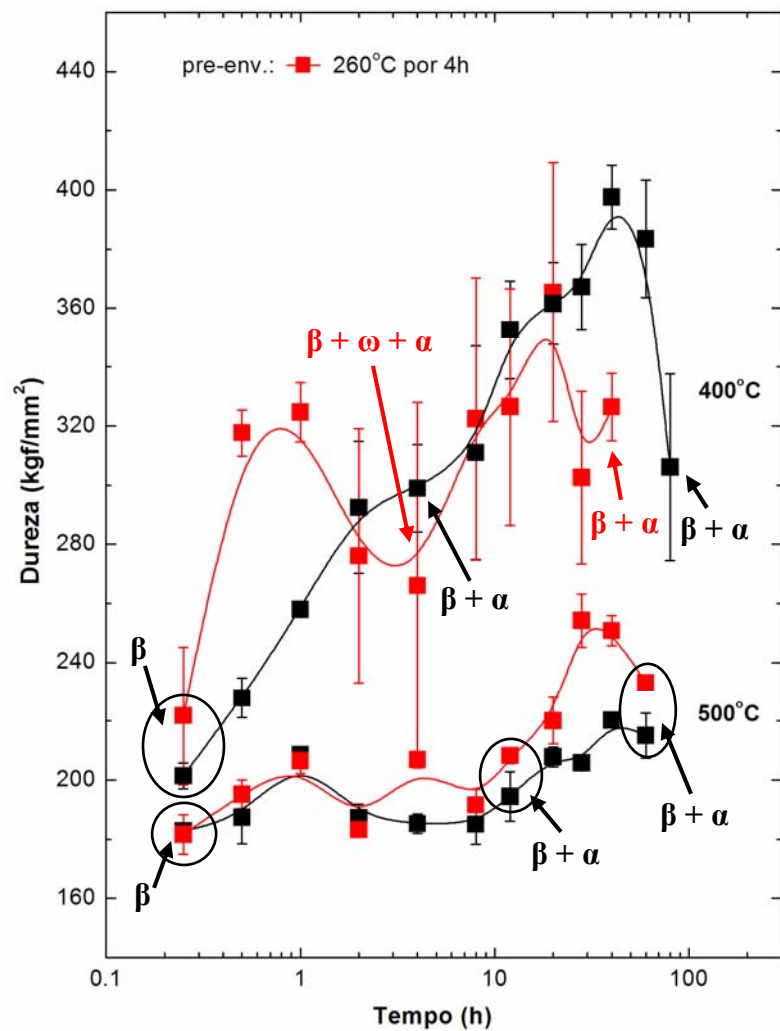


Figura 5.61. Variação na dureza devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento a 400, 450 e 500°C para a composição Ti-35Nb-7,5Ta. As curvas em vermelho correspondem às amostras que foram pré-envelhecidas a 260°C por 4h e as fases apresentadas para alguns intervalos de tempo foram identificadas por meio de difração de raios-X.

A análise da curva de envelhecimento a 260°C/ 4h/ 400°C apresentada na figura 5.61 indica que a queda da dureza a partir de 1h de tratamento térmico acompanhada por altas variações em seus valores é o resultado da instabilidade da fase ω . Esse comportamento a 400°C mostra a forte influência da composição sobre os campos de existência das fases e posiciona essa temperatura entre ω_{solv} e $\omega_{\text{máx}}$ (figura 5.58). Dessa forma, a dissolução mais rápida da fase ω em relação à amostra Ti-35Nb para a mesma condição de tratamento térmico pode ser entendida como um maior distanciamento da ω_{solv} . O aumento gradual a partir de 4h é devido à nucleação e crescimento dos precipitados da fase α . Durante esse processo, a fase ω_{iso} é dissolvida, mas ainda persiste por tempo relativamente longo em algumas regiões da amostra.

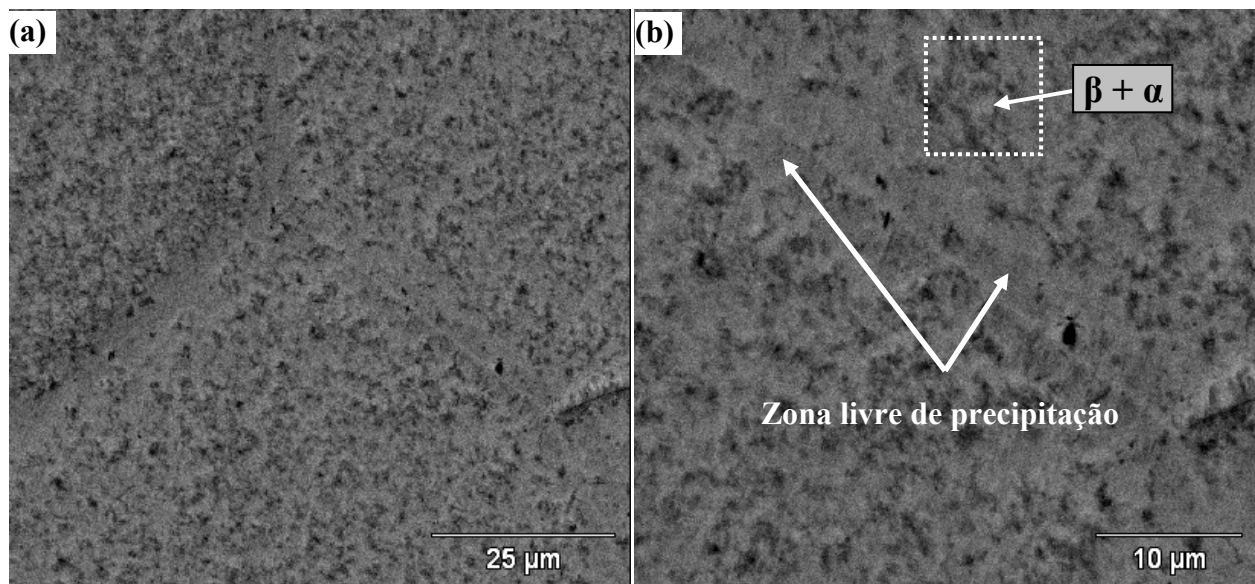


Figura 5.62. Microgafias (MEV) da amostra Ti-35Nb-7,5Ta envelhecida a 260°C /4h /500°C /60h. (a-b) Imagens de elétrons retroespalhados.

Na amostra envelhecida a 400°C, a fase ω não foi identificada por difração de raios-X (figura 5.61). Entretanto, o padrão de difração de área selecionada (SADP) mostra as reflexões da fase ω_{ate} da liga Ti-35Nb-7,5Ta resfriada em água (figura 5.41), o que leva a crer que os poucos precipitados da fase ω_{ate} devem ter sido dissolvidos nos estágios iniciais do envelhecimento, sendo o endurecimento da amostra conduzido exclusivamente pela precipitação da fase α .

Em 260°C /4h /450°C, a maior proximidade dessa última temperatura de tratamento térmico com $\omega_{\text{máx}}$ (figura 5.58) reduz a capacidade de crescimento dos precipitados da fase ω . O aumento da dureza ainda é perceptível no início do envelhecimento e sua curva apresenta o mesmo perfil obtido no tratamento a 400°C sob as mesmas condições, o que evidencia que os mecanismos atuantes são similares, embora a fase ω não tenha sido identificada por difração de raios-X (figura 5.61). As curvas das amostras diretamente envelhecidas a 400 e 450°C (curvas em preto da figura 5.61) mostram que o aumento da dureza após 40h foi seguido pelo superenvelhecimento. De acordo com Azimzadeh e Rack (1998), o superenvelhecimento ocorre a uma fração volumétrica constante da fase α e está associado com a mudança no tamanho e morfologia de seus precipitados. Com aumento da temperatura para 500°C foi notado menor efeito de endurecimento da amostra, que deve ter sido ocasionado por alterações no mecanismos de precipitação da fase α no interior e no contorno dos grãos. O envelhecimento a 260°C/ 4h/ 500°C/ 60h mostra que a microestrutura da amostra apresenta menor densidade de precipitados com zonas livres de precipitação mais largas em relação à composição Ti-35Nb (figuras 5.60a e 5.62b). O aumento da temperatura conduz ao alargamento das zonas desnudas (Qazi, Marquardt e Rack, 2004), mas não se sabe ao certo se há influência da concentração de β -estabilizadores. Ao contrário do que é observado na amostra Ti-35Nb, também não foram encontradas placas da fase α que surgem a partir do contorno de grão.

5.7.3 Relações entre Propriedades e Microestruturas das Ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta Envelhecidas

As propriedades físicas e mecânicas de ligas envelhecidas foram obtidas em amostras tratadas a 450°C para ambas as composições, Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta. Nos tratamentos térmicos a 400°C foram alcançados os maiores níveis de endurecimento, mas dureza tão elevada seria problemática devido à obtenção de um material muito frágil, principalmente quando a precipitação da fase ω é preponderante (Froes et al., 1980; Kim et al., 2006). Por outro lado, o envelhecimento a 500°C tem pouco efeito de endurecimento quando comparado com a condição de resfriamento em água. Para temperatura de 450°C é observada dureza intermediária, que propicia melhor ajuste entre resistência mecânica e ductilidade.

A tabela 5.9 mostra os valores das propriedades das ligas envelhecidas obtidos por ensaios de tração e por método ultra-sônico para determinação do módulo de elasticidade. Para a composição Ti-35Nb são apresentados os dados referentes a 12h de envelhecimento, ou seja, para o maior valor de dureza apresentado (figura 5.57). Através da comparação entre as tabelas 5.7 e 5.9, verifica-se que o limite de escoamento nas duas condições de envelhecimento é maior do que o dobro apresentado na liga solubilizada e resfriada em água. Contudo, a ductilidade é drasticamente reduzida, apresentando queda próxima a 90%, tanto no alongamento quanto na redução de área. O módulo de elasticidade de 78 GPa sobe para 87(450°C) e 93 GPa (260°C/450°C). O maior valor de módulo encontrado nessa liga é corente com a mais alta fração volumétrica da fase ω gerada durante o pré-envelhecimento (Lee, Ju e Chern Lin, 2002; Fan, 1993).

Tabela 5.9. Propriedades Físicas e Mecânicas das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-7,5Ta envelhecidas a 450°C.

Composição/Envelhecimento	σ_T (MPa)	σ_E (MPa)	E (GPa)	AT (%)	RA (%)
Ti-35Nb (450°C/ 12h)	923 ± 38	865 ± 33	87 ± 2	5	4 ± 2
Ti-35Nb (260°C/ 4h/ 450°C/ 12h)	952 ± 34	705 ± 13	93 ± 2	5 ± 1	6 ± 1
Ti-35Nb-7,5Ta (450°C/ 40h)	919 ± 15	859 ± 10	87 ± 1	10 ± 2	13

Pela análise da superfície de fratura dos corpos de prova (figura 5.63), foi observado que na liga envelhecida a 450°C por 12 h existem dois modos de fratura: a transgranular, com a presença de microcavidades de diferentes tamanhos (detalhe 1 da figura 5.63a) e a intergranular (detalhe 2 da figura 5.63a). Zhou, Niinomi e Akahori (2004^b) sugerem que a fratura intergranular é ocasionada pela presença dos precipitados da fase ω . De fato, nota-se que esse é o modo predominante na superfície de fratura da liga com tratamento prévio a 260°C (figura 5.63b).

Para o melhor entendimento dos diferentes modos de fratura identificados, foram investigadas as microestruturas abaixo das superfícies de fratura dos corpos de prova (figura 5.64). As imagens de elétrons retroespalhados (detalhes 1, 2 e 3) da liga a 450°C mostram que precipitados da fase α possuem diferentes tamanhos e que são distribuídos de forma irregular ao longo da microestrutura.

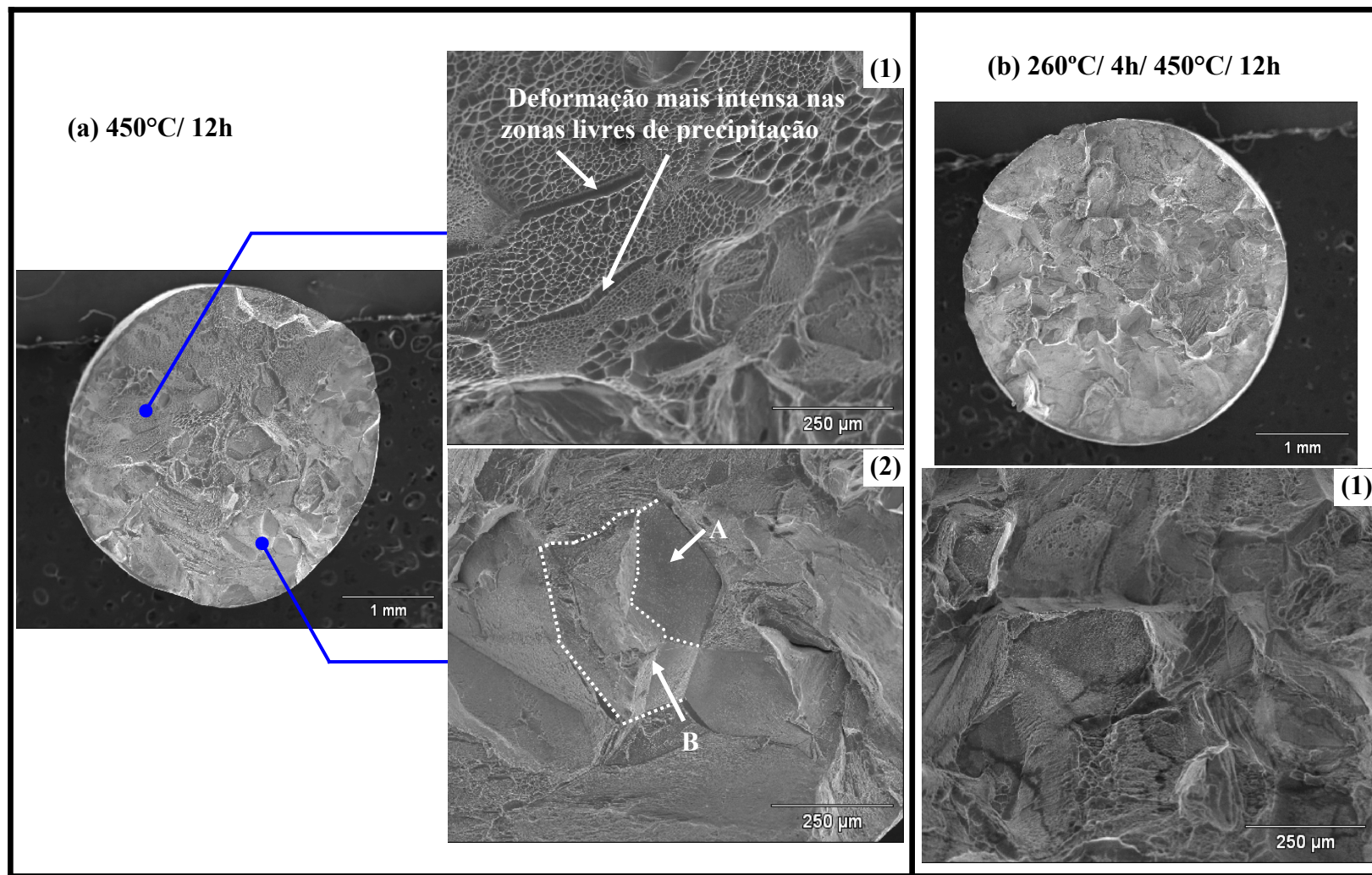


Figura 5.63. Superfícies de fratura dos corpos de prova de composição Ti-35Nb envelhecidos a 450°C por 12h (a) e a 260°C por 4h seguido de tratamento térmico a 450°C por 12h (b). As regiões delimitadas em 2 correspondem as áreas onde houve a formação de placas de α com baixa (A) e alta (B) razão de aspecto.

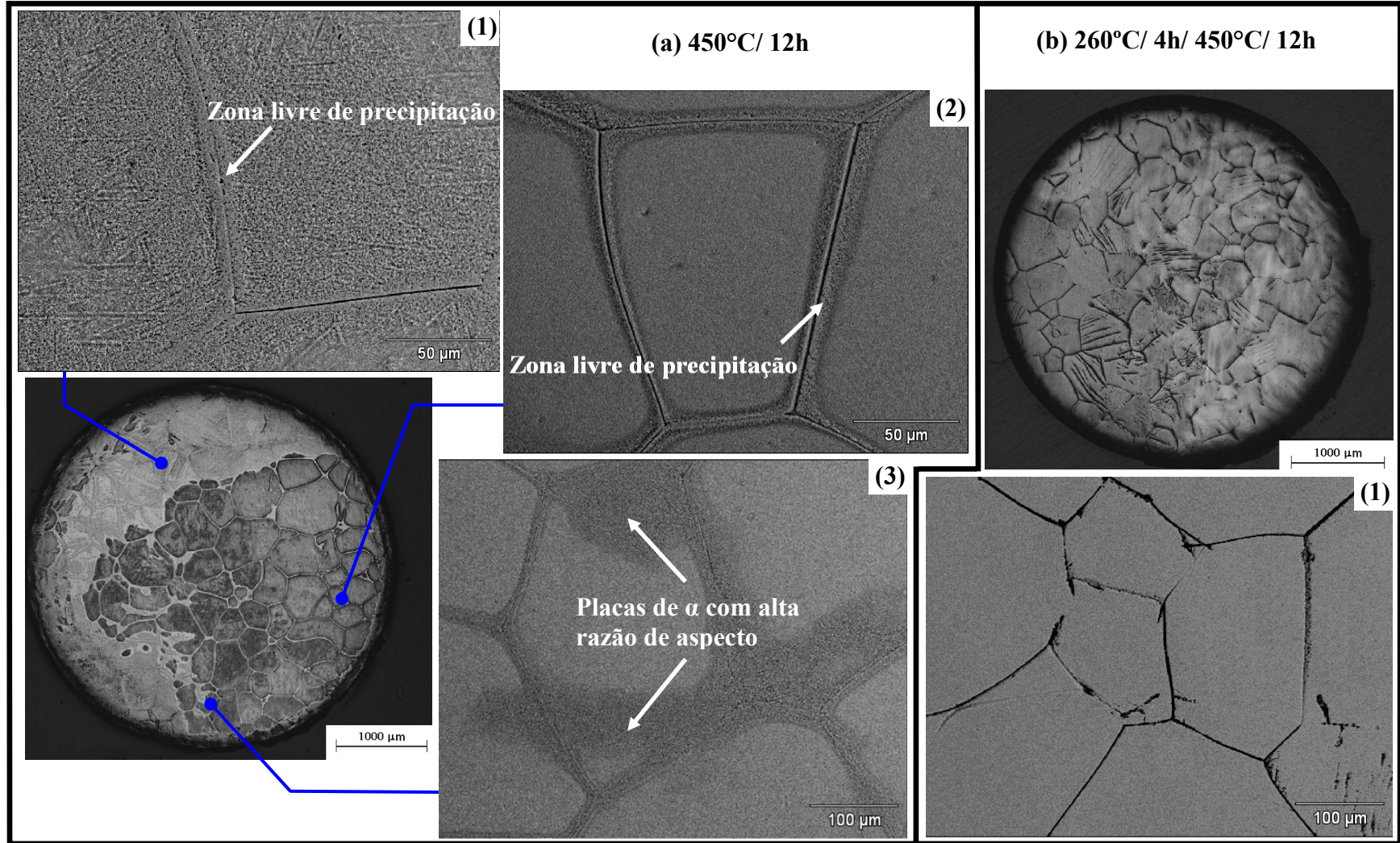


Figura 5.64. Micrografias de composição Ti-35Nb das seções transversais dos corpos de prova envelhecidos a 450°C por 12h (a) e a 260°C por 4h seguido de tratamento térmico a 450°C por 12h (b). As imagens de 1 a 4 foram obtidas a partir de elétrons retroespalhados.

Essa liga, anteriormente constituída pelas fases β , α'' e ω_{ate} , foi envelhecida a uma temperatura que não estimula o crescimento da fase ω e que não garante sua estabilidade. Portanto, em regiões onde a martensita foi formada, é necessário que ocorra a reversão $\alpha'' \rightarrow \beta$ para que ω precipite. Por outro lado, em regiões onde houve formação de $\beta + \omega_{ate}$, o crescimento da fase ω_{iso} é facilitado. No envelhecimento a 450°C por 12h foi verificada a coexistência de $\beta + \omega + \alpha$ (figura 5.57) e, nesse caso, o crescimento da fase α estaria limitado aos espaçamentos entre as partículas da fase ω adjacentes, adquirindo um formato com baixa razão de aspecto (Azimzadeh e Rack, 1998). Em tratamentos térmicos onde a fase α não é limitada pela presença da fase ω , suas partículas cresceriam livremente na matriz de β . Dessa forma, pela análise das figuras 5.63 e 5.64, pode-se afirmar que as regiões de fratura transgranular (detalhe 1 da figura 5.63a) correspondem às regiões onde o crescimento das agulhas da fase α foi maior devido à ausência da fase ω (detalhes 1 e 3 da figura 5.64a), enquanto que as regiões de fratura intergranular correspondem às regiões com precipitação das fases ω e α (detalhes 2 e 3 da figura 5.64a). Como observado na microestrutura apresentada no detalhe 3 da figura 5.64a, esses dois processos ocorrem também no mesmo grão e sua consequência sobre a superfície de fratura é exemplificada no detalhe 2 da figura 5.63a. Pelas imagens de elétrons retroespalhados da figura 5.64a foi também observada a existência das zonas livres de precipitação nessa temperatura. As cavidades mais alongadas apresentadas na superfície de fratura (detalhe 1 da figura 5.63a) provavelmente estão associadas à formação dessas zonas, as quais são mais dúcteis devido à presença da fase β e diminuem a resistência mecânica da liga.

Para o corpo de prova envelhecido a 260°C/ 450°C (figura 5.64b), seu aspecto mais homogêneo é devido ao efeito do pré-envelhecimento. Assim, no envelhecimento a 450°C, a microestrutura de partida é composta por $\beta + \omega$. A distribuição uniforme dos precipitados da fase ω em toda a microestrutura, por sua vez, não possibilitou que ocorressem variações no tamanho dos precipitados de α (detalhe 1 da figura 5.64b).

No envelhecimento a 450°C em corpos de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta a resistência mecânica alcançou, de modo geral, valores levemente abaixo daqueles obtidos para a liga Ti-35Nb. Suas propriedades são apresentadas na figura 5.65 para 20, 28 e 40h de tratamento térmico. A melhor condição obtida entre os tempos de envelhecimento foi após 20h. Nessa

condição, o limite de escoamento se elevou de 313 MPa (liga solubilizada e resfriada em água) para 748 MPa, apresentando queda de 55% na ductilidade (tabela 5.7 e figura 5.65). Como mostra a figura 5.65, seu alongamento total é próximo a 12% com módulo de elasticidade de 81GPa. Essas propriedades encontram-se dentro da faixa de ligas utilizadas e desenvolvidas para implantes ortopédicos (tabela 2.1 da seção 2.2).

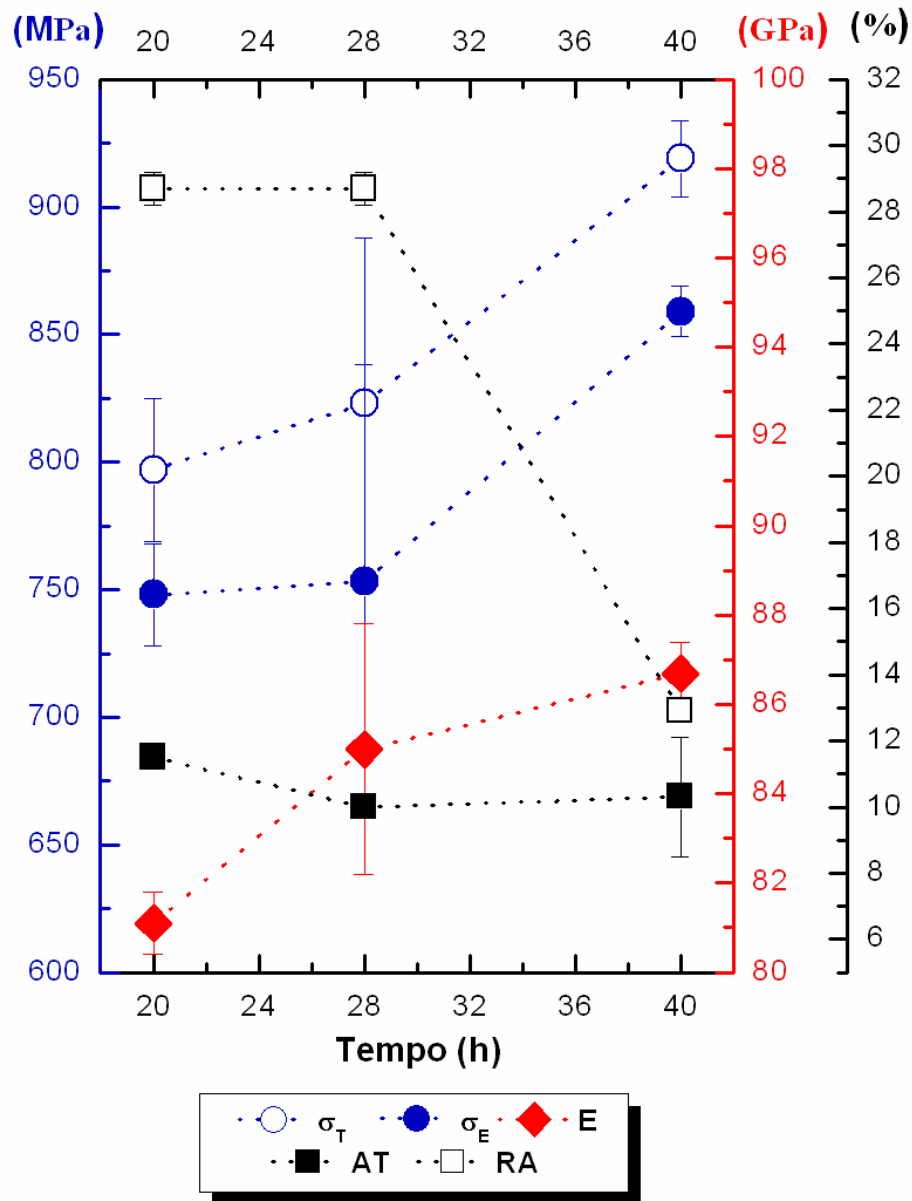


Figura 5.65. Propriedade Físicas e Mecânicas da liga Ti-35Nb-7,5Ta envelhecida a 450°C por 20, 28 e 40 h. Os módulos de elasticidade apresentados foram obtidos por método ultra-sônico.

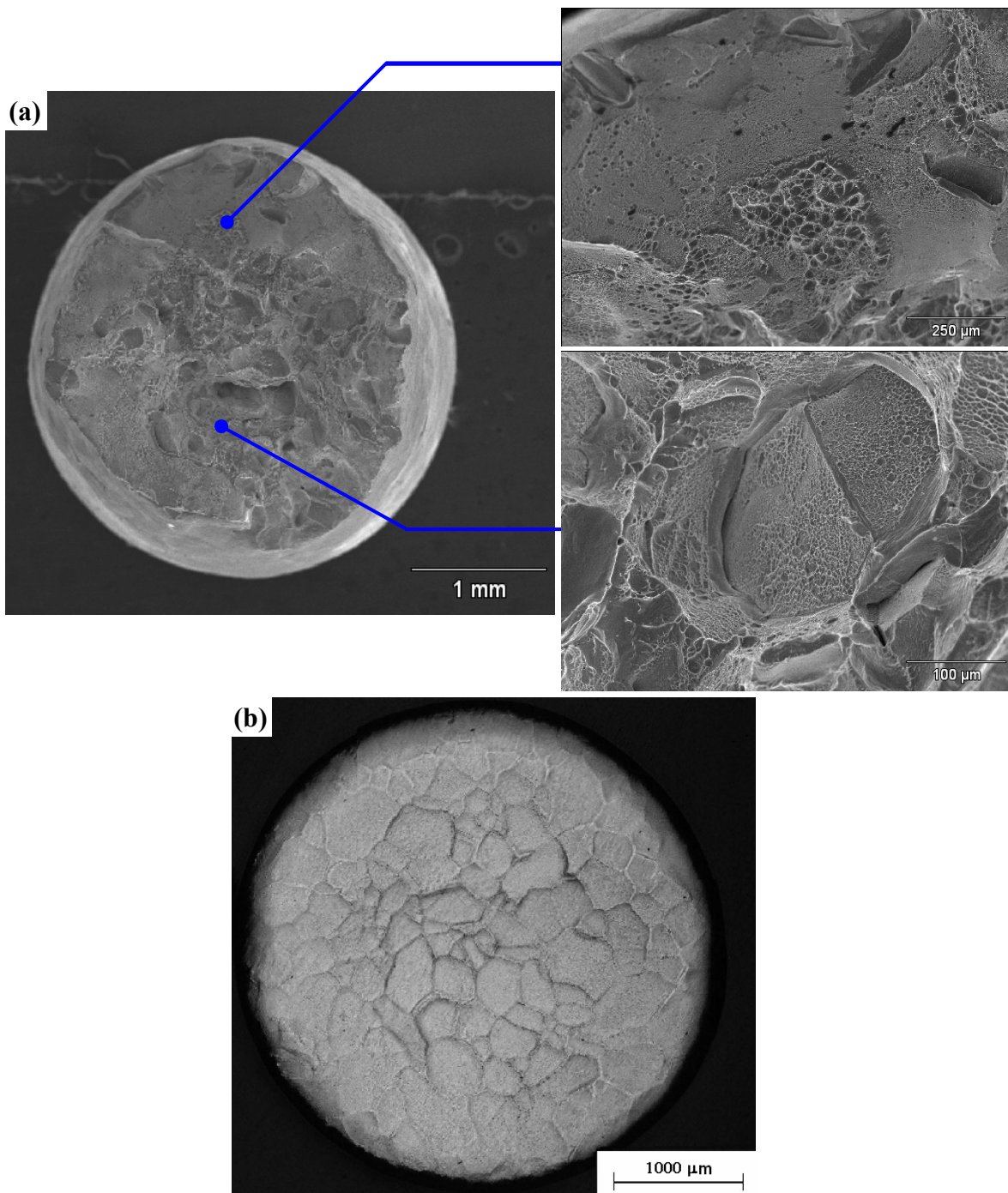


Figura 5.66. Corpo de prova de composição Ti-35Nb-7,5Ta envelhecido a 450°C por 20 h. (a) superfície de fratura e detalhes à direita com maior ampliação; (b) Micrografia (MO) da seção transversal abaixo da superfície de fratura.

Um comparativo entre as propriedades das duas composições estudadas mostra que a liga Ti-35Nb-7,5Ta é preferível ao apresentar, além de menor módulo de elasticidade, condições de aumento resistência mecânica com menor perda na ductilidade. Como pode ser visto na tabela 5.9, o tratamento térmico após 40h apresentou resistência mecânica equivalente àquelas alcançadas para a composição Ti-35Nb com valores mais altos de alongamento e redução de área. Essa resistência mecânica pode ainda ser melhora pelo controle do tamanho de grão. Pela figura 5.66b é estimado que o tamanho de grão varie entre 100 e 400 μm . Nessa composição também não foram observados os mesmos problemas de heterogeneidade microestrutural encontrados na liga Ti-35Nb devido à falta do pré-envelhecimento (figuras 5.64a e 5.66b), uma vez que o envelhecimento ocorre a partir de uma microestrutura constituída pelas fases $\beta + \omega_{\text{ate}}$, cujos poucos precipitados da fase ω_{ate} são dissolvidos no início do envelhecimento a 450°C. As superfícies de fratura para os tempos de 20, 28 e 40h foram muito semelhantes e mostram modo de fratura tipicamente transgranular, embora algumas regiões apresentem indícios de fratura intergranular, que podem ser vistos no detalhe à direita da figura 5.66a para um tempo de 20h.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Os resultados obtidos a partir da análise das transformações de fases e propriedades das ligas Ti-(25; 30; 35)Nb-(0; 25; 5; 7,5)Ta permitem enunciar as seguintes conclusões:

- a) A fase α pôde ser observada até uma taxa de resfriamento estimada em 11°C/s nas composições estudadas, exceto para Ti-35Nb-7,5Ta. Para a fase ω , os resultados indicam que sua formação ocorre desde as mais baixas taxas de resfriamento até as mais elevadas, sempre que a fase β é retida.
- b) A martensita α'' foi encontrada nas ligas Ti-25Nb- (0; 2,5; 5)Ta a partir de taxas de resfriamento de 2°C/s . Em outras concentrações, sua ocorrência foi verificada em taxas mais elevadas, acima de 32°C/s . De todas as composições estudadas, somente a Ti-35Nb-7,5Ta teve concentração de elementos suficiente para deslocar a M_s para temperaturas abaixo da temperatura ambiente.
- c) Os ensaios de análise térmica permitiram observar que as ligas ternárias apresentaram etapas de decomposição de α'' similares àquelas observadas nas ligas Ti-25Nb, Ti-30Nb e Ti-35Nb. A β -transus, por sua vez, foi fracamente reduzida com as adições de Ta.

- d) Os mais altos módulos de elasticidade e dureza foram alcançados nas condições de resfriamento em forno e ao ar devido à alta densidade de precipitados da fase ω , ao passo que em taxas mais altas (óleo e água) sua precipitação foi consideravelmente reduzida, promovendo queda acentuada desses valores. Menores reduções foram observadas com o aumento da adição de elementos. A liga Ti-35Nb-7,5Ta foi a que apresentou o menor módulo de elasticidade, (64 ± 2) GPa, na condição de resfriamento em água.
- e) Baixa resistência mecânica e alta ductilidade foram verificadas nas ligas resfriadas em óleo e água a partir de 1.000°C. Algumas discrepâncias observadas no alongamento total e redução de área foram provocadas pela precipitação irregular da fase ω .
- f) Os mecanismos dominantes na deformação da liga Ti-35Nb-7,5Ta foram identificados como maclação, na condição de resfriamento em óleo e transformação martensítica induzida por deformação, na condição de resfriamento em água. A maclação $\{332\} \langle 113 \rangle$ não usual foi observada nessa composição e veio acompanhada da transformação da fase β em uma variante da fase ω .
- g) O envelhecimento da liga Ti-35Nb a 450°C provocou a instabilidade dos precipitados da fase ω , que teve sua dissolução acelerada com o aumento da temperatura para 500°C. O pré-envelhecimento a 260°C por 4h permitiu a formação de maior densidade desses precipitados, os quais desempenharam, no tratamento térmico a 450°C, papel importante no controle do tamanho das agulhas da fase α .
- h) No envelhecimento da liga Ti-35Nb-7,5Ta, o uso do pré-envelhecimento trouxe efeitos negativos para os tratamentos térmicos realizados em temperaturas mais elevadas. A instabilidade da fase ω , que foi notada desde o envelhecimento a 400°C, provocou altas variações na dureza das amostras durante seu processo de dissolução.
- i) Os resultados obtidos nos ensaios de tração de ligas envelhecidas mostraram que a composição Ti-35Nb-7,5Ta, tratada termicamente a 450°C por 20h, foi a que obteve

propriedades mais satisfatórias, as quais são compatíveis com as ligas utilizadas e desenvolvidas para implantes ortopédicos.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A realização da presente investigação permite sugerir as seguintes linhas de pesquisa complementares:

- a) Avaliação do efeito de elementos intersticiais na estabilização das fases de ligas Ti-Nb-Ta.
- b) Otimização da resistência mecânica da liga Ti-35Nb-7,5Ta na condição de resfriamento em água a partir do controle do tamanho de grão.
- c) Avaliação da resistência à fadiga da liga Ti-35Nb-7,5Ta.
- d) Avaliação do efeito de adições maiores que 7,5% de Ta sobre a supressão da fase ω e de sua consequência sobre o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb.

Referências Bibliográficas

- Abdel-Hady M.; Fuwa, H.; Hinoshita, K.; Kimura, H.; Shinzato, Y.; Morinaga, M.. Phase Stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys, *Scripta Materialia*, v. 57, pp.1000-1003, 2007.
- Abdel-Hady M., Hinoshita K., Morinaga M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters, *Scripta Materialia*, v. 55, pp. 477-480, 2006.
- Afonso, C. R. M.; Aleixo, G. T.; Ramirez, A. J.; Caram, R., Influence of Cooling Rate on Microstructure of Ti-Nb Alloy for Orthopedic Implants, *Materials Science and Engineering C*, v. 27, pp. 908-913, 2007.
- Ahmed, T.; Long, M.; Silvestri, J.; Ruiz, C.; Rack, H. J., In: P.A. Blenkinsop, W.J. Evans, H.M. Flower (Eds.), *Titanium'95: Science and Technology*, Institute of Metals, London, 1996, pp. 1760–1767.
- Ahmed, T.; Rack, H. J., Martensitic Transformations in Ti-(16-26at.%)Nb Alloys, *Journal of Materials Science*, v. 31, pp. 4267-4276, 1996.
- Ahmed, T., Rack, H.J., Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys, *Materials Science & Engineering A*, v. 243, pp. 206-211, 1998.

Appolaire, B.; Héricher, L.; Aeby-Gautier, E.. Modelling of Phase Transformation Kinetics in Ti Alloys – Isothermal Treatments. *Acta Materialia*, v.53, pp.3001-3011, 2005.

ASM Aerospace Specification Metals In. Titanium Ti-3Al-2.5V, alpha annealed. Disponível em: <<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTA321>>. Acesso em: 10 abr. 2008.

ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition. [S. l.]: 1990. 1 CD-ROM.

ASTM Committee F04/Titanium Development Association Symp. on Medical Applications of Titanium and Its Alloys, *The Materials and Biological Issues*, Phoenix, AZ, pp.14-18, 1994.

ASTM Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700) F67-00, pp.1-5, 2000.

ASTM Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials E 494-95 (Reapproved 2001), pp. 1-13, 2001.

ASTM Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric] E 8M, pp. 1-22, 2001.

Aurelio, G.; Fernández Guillermet, A.; Cuello, G. J.; Campo, J., Structural Properties of Metastable Phases in Zr-Nb Alloys III. The Athermal Ω Phase, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 335, pp.132-138, 2002.

Azimzadeh S. and Rack H.J., Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29, pp.2455-2467, 1998.

- Aziz-Kerrzo, M.; Conroy, K. G.; Fenelon, A. M.; Farrell, S. T.; Breslin, C. B., Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials *Biomaterials*, v. 22, pp. 1531-1539, 2001.
- Bagariatskii, Iu A.; Nosova, G. I.; Tagunova, T. V., Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloys, *Soviet Physics Doklady*, v. 3, pp. 1014-1018, 1959.
- Banerjee, S; Krishnan, R., Martensitic Transformation in Zr-Ti Alloys, *Metallurgical Transactions*, v.4, pp. 1811-1819, 1973.
- Banerjee, R.; Nag, S.; Fraser, H. L., A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 282-289, 2005.
- Bania, P. J.. Beta-Titanium Alloys and their Role in the Titanium Industry, *JOM*, v.46, pp. 16-19, 1994.
- Blackburn, M. J., Some Aspects of Phase Transformations in Titanium Alloys, *The Science, Technology and Application of Titanium*, p. 633-643, 1970.
- Blackburn, M. J.; Williams, J. C., Phase Transformations in Ti-Mo e Ti-V Alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, p. 2461-2469, 1968.
- Bobyn, J. D.; Mortimer, E. S.; Glassman, A. H.; Engh, C. A.; Miller, J. E.; Brooks, C. E., Producing and Avoiding Stress Shielding, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, v. 274, pp. 79-96, 1992.
- Bothe, R.T.; Beaton, L. E.; Davenport, H. A., Reaction of bone to multiple metallic implants, *Surg. Gynecol. Obstet.*, v. 71, pp. 598-602, 1940.

- Boutin, P., Total hip arthroplasty using a ceramic prosthesis. Pierre Boutin (1924-1989), *Clin. Orthop. Relat. Res.*, v. 379, pp. 3-11, 2000.
- Breslauer, E.; Rosen A., Relationship between microstructure and mechanical properties in metastable β titanium 15-3 alloy, *Materials Science and Technology*, v. 7, pp. 441-446, 1991.
- Brown, A. R. G.; Clark, D.; Eastbrook, J.; Jepson, K. S., The Titanium-Niobium System, *Nature*, v.201, pp. 914-915, 1964.
- Cahn, J. W., On Spinodal Decomposition, *Acta Metallurgica*, v.9, pp. 795-801, 1961.
- Campbell, P.; Shen, F. –W., McKellop, H., Biologic and Tribologic Considerations of Alternative Bearing Surfaces, *Clin Orthop.*, v. 418, pp. 98-111, 2004.
- Charnley J., Total hip replacement by low-friction arthroplasty, *Clin Orthop Relat Res.*, v. 72, pp. 7-21, 1970.
- Collings, E. W., *Titanium Alloys*. In: *Materials Properties Handbook*. ASM Materials Park, 1994, p.1
- Cook, H. E., A Theory of the Omega Transformation, *Acta Metallurgica*, v.22, pp. 239-247, 1974.
- Cuello, G. J.; Aurelio, G.; Fernández Guillermet; Benites, G. M.; Campo, J., Bonding-Induced Atomic Ordering in the Athermal Ω Phase: Neutron Diffraction Test and Consequences upon Models of the Bond-Length Systematics in Alloys, *Scripta Materialia*, v.44, pp. 2821-2825, 2001.
- Davidson, J. A.; Kovacs, P.. Titanium molybdenum hafnium alloys for medical implants and devices, U. S., *Patent N° 5954724*, 1992.

- Davis, R.; Flower, H. M.; West, D. R. F., Martensitic Transformations in Ti-Mo Alloys, *Journal of Materials Science*, v.14, pp.712-722, 1979.
- De Fontaine, D., Mechanical Instabilities in the B.C.C. Lattice and the Beta to Omega Phase Transformation, *Acta Metallurgica*, v.18, pp. 275-279, 1970.
- De Fontaine D.; Paton, N. E.; Williams, J. C., The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, *Acta Met*, v.19, pp.1153, 1971.
- Destefani, J. D.; Company, B. C.. *Introduction to Titanium and Titanium Alloys*. In: ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, USA: ASM International, 1990. V. 2, pp. 1770-1782.
- Dieter, G. E.. *Mechanical Metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 1988, 529p.
- Dowson, D.. *Bio-tribology of natural and replacement synovial joints*. In: Mow V. C., Ratcliffe A., Woo S. L. –Y.. *Biomechanics of diarthrodial joints*. New York: Springer, 1992. V. II, Chap. 29, pp. 305-345.
- Dobromyslov, A. V.; Elkin, V. A., Martensitic Transformation and Metastable β -Phase in Binary Titanium Alloys with d-Metals of 4-6 Periods, *Scripta Materialia*, v.44, pp. 905-910, 2001.
- Dobromyslov, A. V.; Elkin, V. A., The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups, *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 324-326, 2006.
- Duerig, T. W.; Terlinde G. T.; Williams, J. C., Phase Transformations and Tensile Properties of Ti-10V-2Fe-3Al, *Metall. Trans.*, v. 11A, pp.1987-1998, 1980.
- Fan, Z., On Young Moduli of Ti-6Al-4VAlloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 29, pp. 1427-1432, 1993.

- Fedotov, S. G.; Chelidze, T.V.; Kovneristyy, Y. K.; V.V. Sanadze, W., Phase Transformation in Metastable Alloys of the Ti-Ta System during Heating, *Fizika Metallov I Metallovedenie*, v. 62, pp.328-332, 1986.
- Ferrandini, P. L.; Cardoso, F. F.; Souza, S. A.; Afonso, C. R.; Caram, R., Aging Response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-35Nb-7Ta Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 433, pp. 207-210, 2007.
- Flower, H. M.; Henry, S. D.; West, D. R. F., Beta Reversible Alpha Transformation in Dilute Ti-Mo Alloys. *Journal of Materials Science*, v.9, pp. 57-64, 1974.
- Flower, H. M.; Davis, R.; West, D. R. F.. In: Williams, J. C.; Belov, A. F.. Titanium and Titanium Alloys: Scientific and Tecnological Aspects. New York: Plenum Press, v. 3, 1982.
- Fonseca, K. B.; Pereira, H. H.; Silva, S. N., Avaliação de Falhas em Implantes Metálicos Coxo-Femoral e Joelho Retirados de Pacientes, *Revista Matéria*, v. 10, pp. 472-480, 2005.
- Froes, F. H.; Bomberger, H. B., The Beta Titanium Alloys, *Journal of Metals*, pp. 28-37, 1985.
- Froes, F. H.; Yolton, C. F.; Capenos, J. M.; Wells, M. G. H.; Williams, J. C., Age Hardening Response in the Metastable Beta Titanium Alloy Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III), *Metallurgical Transactions A*, v. 11, pp. 21-31, 1980.
- Frost, H. M., *The Laws of Bone Structure*, Illinois: Charles C Thomas, 1964, 167p.
- Frost, H., From Wolff's Law to the Utah Paradigm: Insights About Bone Physiology and Its Clinical Applications, *The Anatomic Record*, v. 262, pp. 398-419, 2001.
- Gilbert, R.; Shannon, R.. *Heating Treatment of Titanium and Titanium Alloys*. In: ASM Handbook, Heat Treating, USA: ASM International, 1991. V. 4, pp. 2043-2071.

Godley, R.; Starosvetsky, D.; Gotman, I., Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45Nb alloy for use in medical implants, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 17, pp. 63-67, 2006.

Gordin , D. M.; Gloriant, T.; Texier, G.; Thibon, I.; Ansel, D.; Duval, J. L.; Nagel, M. D., Development of a β -type Ti-12Mo-5Ta alloy for biomedical applications: cytocompatibility and metallurgical aspects, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 15, pp. 885-891, 2004.

Grosdidier, T.; Philippe, M. J., Deformation induced martensite and superelasticity in a beta-metastable titanium alloy, *Materials Science Engineering A*, v.291, pp. 218-223, 2000.

Hall, S., *Biomecânica básica*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1991, 320p.

Hanada, S.; Izumi, O., Deformation Behavior of Retained Beta-Phase in Beta-Eutectoid Ti-Cr Alloys, *J. Mater. Sci.*, v. 21, pp. 4131-4139, 1986.

Hanada, S.; Yoshio, T.; Izumi, O., Plastic deformation mode of retained β phase in β -eutectoid Ti-Fe alloys, *Journal of Materials Science*, v.21, pp.866-870, 1986^a.

Hanada, S.; Yoshio, T.; Izumi, O., Effect of Plastic Deformation Modes on Tensile Properties of Beta Titanium Alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, v.27, pp.496-503, 1986^b.

Hao, Y. L.; Niinomi, M.; Kuroda, D.; Fukunaga, K.; Zhou, Y. L.; Yang, R.; Suzuki, A., Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to alpha " martensite, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, pp. 3137-3144, 2002.

Hao YL, Niinomi M, Kuroda D, Fukunaga K, Zhou YL, Yang R, Suzuki A., Aging response of the Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34, pp. 1007-1012, 2003.

- Hao, Y. L.; Li, S. J.; Sun, S. Y.; Zheng, C. Y.; Hu, Q. M., Yang, R., Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation. *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, pp. 091906, 2005.
- Hickman, B. S., Precipitation of Omega Phase in Titanium-Vanadium Alloys, *Journal of the Institute of Metals*, v.96, p.330-337, 1968.
- Hickman, B. S., The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review. *Journal of Materials Science*, v.4, pp.554-563, 1969.
- Ho, W. F.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H., Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys, *Biomaterials*, v.20, pp.2115-2122, 1999.
- Hon, Y. -H.; Wang, J. -Y.; Pan, Y. -N., Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys, *Materials Transactions*, v. 44, pp. 2384-2390, 2003.
- Huang, Y. C.; Suzuki, S.; Kaneko, H.; Sato, T., Continuous Cooling Transformation of Beta Phase in Binary Titanium Alloys. In: Jaffee, R. I.; Promisel, N.. *The Science, Technology and Application of Titanium*. London: Pergamon Press, 1970, pp. 695-698.
- Ishiyama S.; Hanada S.; Izumi O., Effect of Zr and Al additions on deformation mode and beta phase stability of metastable beta Ti alloys, *ISIJ International*, v. 31, pp. 807-813, 1991.
- Jepson, K. S.; Brown, A. R. G.; Gray, J. A.. Effect of Cooling Rate on the Beta Transformation in Titanium-Niobium and Titanium-Aluminium Alloys. In: Jaffee, R. I.. *Science, Technology and Application of Titanium*. Oxford: Pergamon Press, 1970, pp. 677-690.
- Kajiwara, S., Roles of dislocations and grain boundaries in martensite nucleation, *Metall. Trans. A*, v. 17, pp. 1693-1702, 1986.
- Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Yu.V., Deformation behavior of beta-titanium alloys, *Materials Science & Engineering A*, v. 354, pp. 121-132, 2003.

- Katthagen, B. -D. *Bone Regeneration with Bone Substitutes: An Animal Study*. Homburg: Springer-Verlag, 1987, 159p.
- Kim, H. Y.; Hashimoto, S.; Kim, J. I.; Inamura, T.; Hosoda, H.; Miyazaki, S., Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy, *Materials Science and Engineering A*, v. 417, pp. 120-128, 2006.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, *Materials Science and Engineering A*, v. 243, pp. 244-249, 1998.
- Ledbetter, H; Datta, S., Cast-Iron Elastic-Constants-Effect of Graphite Aspect Ratio, *Z. Metallkd.*, v. 83, pp. 195-198, 1992.
- Lee, C. M.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H. Structure and Properties of Titanium-25Niobium-x Iron Alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 13, pp. 695-700, 2002.
- Lee, Y.T. Welsch, G. Young Modulus and Damping of Ti-6Al-4V Alloy as a Function of Heat Treatment and Oxygen Concentration, *Materials Science and Engineering A*, v. 128, pp. 77-89, 1990.
- Lemons, J; Freese, H., Metallic Biomaterials for Surgical Implant Devices, *Materials*, pp. 5-10, 2002. Disponível em: <<http://www.orthosupplier.com/bonezone/online/2002/fall/editorial-lemons-freese.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2008.
- Lenain, A.; Clément, N.; Véron, M.; Jacques, P. J., Characterization of the α Phase Nucleation in a Two-Phase Metastable β Titanium Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 14, pp. 722-727, 2005.
- Leyens, C.; Peters, M.. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Köln: Wiley-VCH, 1st reprint, 2004.

Li, X.; Chu, P. K.; Ding, C.. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R*, v. 47, pp. 49-121, 2004.

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

Lin, D.J., Chern Lin, J.H., Ju, C.P., Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys, *Biomaterials*, v. 23, pp. 1723-1730, 2002.

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

Lütjering, G.; Williams, J. C., *Titanium*, Springer-Verlag Press, Berlin, 1st edition, 2003.

Ma, J.; Wang, Q., Aging Characterization and Application of Ti-15-3 Alloy, *Materials Science Engineering A*, v. 243, pp. 150-154, 1998.

Mantani, Y.; Takemoto, Y.; Hida, M.; Sakakibara, A.; Tajima, M. Phase Transformation of α' Martensite Structure by Aging in Ti-8mass%Mo Alloy, *Materials Transactions*, v. 45, pp. 1629-1634, 2004.

Mantani, Y.; Tajima, M. Phase transformation of quench α' martensite by aging in Ti-Nb alloys, *Materials Science Engineering A*, v. 438, pp. 315-319, 2006.

Matsumoto, H.; Watanabe, s.; Hanada, S., Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength, *Materials Transactions*, v.46, pp. 1070-1078, 2005.

- McKee GK, Watson-Farrar J., Replacement of arthritic hips by the McKee-Farrar prosthesis, *J Bone J Surg.*, v. 48-B, pp. 245-259, 1996.
- Mendiratta, M. G.; Roberson, J. A., Tensile Properties to 550 Degrees C and Microstructures in Quenched and Aged Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo Alloy, *Metall. Trans. A*, v. 6, pp. 940-943, 1975.
- Mythili, R.; Thomas Paul, V.; Saroja, S.; Vijayalakshmi, M.; Raghunathan V. S., Study of transformation behavior in a Ti-4.4 Ta-1.9 Nb alloy, *Materials Science and Engineering A*, v. 390, pp. 299-312, 2005.
- Moffat, D. L.; Larbalestier, D. C., The Competition between Martensite and Omega in Quenched Ti-Nb Alloys, *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686, 1988^a.
- Moffat, D. L.; Larbalestier, D. C., The Competition between the Alpha and Omega Phases in Aged Ti-Nb Alloys, *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1687-1694, 1988^b.
- Morinaga, M.; Kato, M.; Kamimura, T.; Fukumoto, M. Theoretical Design of β -Type Titanium Alloys, *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 217-224, 1993.
- Morinaga, M.; Yukawa, N.; Adachi, H.. Alloying Effect on the Electronic-Structure of BCC Fe, *Journal of Physics F-Metal Physics*, v. 15, pp. 1071-1084, 1985.
- Morinaga, M.; Yukawa, H.. Alloy design with the aid of molecular orbital method, *Bull. Mater.*, v. 20, p. 805-815, 1997.
- Nag, Soumya. *Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys*. Ohio: The Ohio State University, 2008, 282 p. Dissertation.
- Nagels, J.; Stokdijk, M.; Rozing, P. M., Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty, *J. Shoulder Elbow Surg.*, v. 12, pp. 35-39, 2003.

- Niinomi, M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science Engineering A*, v. 243, pp. 231-236, 1998.
- Niinomi, M; Kuroda, D.; Fukunaga, K.; Morinaga, M.; Kato, Y.; Yashiro, T.; Suzuki, A.. Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 263, pp. 193-199, 1999.
- Niinomi, M., Recent Metallic Materials for Biomedical Applications, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, pp. 477-486, 2002.
- Niinomi, M.; Hattori, T.; Morikawa, K.; Kasuga, T.; Suzuki, A.; Fukui, H.; Niwa, S., Development of Low Rigidity β -type Titanium Alloy for Biomedical Applications, *Materials Transactions*, v. 43, pp. 2970-2977, 2002.
- Niinomi, M., Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, pp. 445-454, 2003.
- Ohmori, Y.; Ogo, T.; Nakai, K.; Kobayashi, S., Effects of ω -Phase Precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' Transformations in a Metastable β Titanium Alloy, *Materials Science and Engineering A*, v. 312, pp. 182-188, 2001.
- Okasaki, Y.; Ito, Y.; Kyo, K.; Tateishi, T., Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al, *Materials Science & Engineering A*, v. 213, pp. 138-147, 1996.
- Ozaki, T.; Matsumoto, H.; Watanabe, S. Hanada, S., Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus, *Materials Transactions*, v. 45, pp. 2776-2779, 2004.

- Prima, F.; Vermaut, P.; Texier, G.; Ansel, D.; Gloriant, T., Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 645-648, 2006.
- Porter, D. A.; Easterling, K. E.. *Phase Transformations in Metals and Alloys*: Chapman & Hall, London, 2nd edition, 1996.
- Qazi, J. I.; Marquardt, B.; Rack, H. J., High-Strength Metastable Beta-Titanium Alloys for Biomedical Applications, *JOM*, v. 56, pp. 49-51, 2004.
- Qazi, J. I.; Marquardt, B.; Allard, L. F.; Rack, H. J. Phase Transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O Alloys, *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 389-397, 2005.
- Raabe, D.; Sander, B.; Friák, M.; Ma, D.; Neugebauer, J., Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments, *Acta Materialia*, v. 55, pp. 4475-4487, 2007.
- Rack, H. J.; Qazi, J. I., Titanium Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.
- Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E., Workman, M. L. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 2.ed. Elsevier Academic, 2004, Cap. 7, Orthopedic Applications, pp.527-555.
- Reed-Hill, R. E.. *Physical Metallurgy Principles*. Boston: PWS Publishing Company, 3rd edition, 1994.
- Rios, P. R.; Siciliano Jr, F.; Sandim, H. R. Z.; Plaut, R. L.; Padilha, A. F., Nucleation and Growth during Recrystallization, *Materials Research*, v. 8, pp. 225-238, 2005.

- Saito, T.; Furuta, T.; Hwang, J.-H.; Kuramoto, S.; Nishino, K.; Suzuki, N.; Chen, R.; Yamada, A.; Ito, K.; Seno, Y.; Nonaka, T.; Ikehata, H.; Nagasako, N.; Iwamoto, C.; Ikuhara, Y.; Sakuma, T.. Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism, *Science*, v. 300, pp. 464-467, 2003.
- Sakaguchi, N.; Niinomi, M.; Akahori, T. Tensile deformation behaviour of Ti-Nb-Ta-Zr biomedical alloys, *Materials Transactions*, v.45, pp. 1113-1119, 2004.
- Sass, S. L., The Structure and Decomposition of Zr and Ti b.c.c. Solid Solutions. *J. Less-Common Met*, v.28, pp.157-173, 1972.
- Schutz, R. W. An overview of beta titanium alloy environmental behavior. In: Eylon D, Boyer RR, Koss DA, editors. Beta Titanium Alloys in the 1990s. Warrendale, PA: The Mineral, Metals & Materials Society, 1993:75-91.
- Semlitsch, M.; Staub, F., Weber, H., Titanium-Aluminium-Niobium Alloy, Development for Biocompatible, High-Strength Surgical Implants, *Biomedizinische Technik*, v. 30, pp. 334-339, 1985.
- Silcock, J. M., An X-Ray Examination of the ω Phase in TiV, TiMo, and TiCr Alloys, *Acta Metall Mater*, v. 6, pp. 481-492, 1958.
- Slater, J. C.. *The Self-consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids*. USA: McGraw-Hill, 1974, v. 4, 583p
- Song, Y.; Xu, D. S.; Yang, R.; Li, D.; Wu, W. T.; Guo, Z. X.; Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of beta-type bio-titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 260, pp. 269-274, 1999.
- Song, Y.; Yang, R.; Guo, Z.-X., First principles estimation of bulk modulus and theoretical strength of titanium alloys, *Materials Transactions*, v. 43, pp. 3028-3031, 2002.

- Takahashi, E.; Sakurai, T.; Watanabe, S.; Masahashi, N.; Hanada, S., Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys. *Materials Transactions*, 43: 2978-2983, 2002.
- Tang, X.; Ahmed, T.; Rack, H. J., Phase Transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, *Journal of Materials Science*, v.35, pp.1805-1811, 2000.
- Titanium. In: Military Handbook, Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures, USA: MIL-HDBK-5H, 1998. Chap. 5, pp.861-1002.
- Umemoto, M.; Owen, W. S., Effects of Austenitizing Temperature and Austenite Grain-Size on Formation of Athermal Martensite in an Iron-Nickel and an Iron-Nickel-Carbon Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 5, pp. 2041-2046, 1974.
- Vallet-Regí, M. Introduction to the world of biomaterials, *Anales de Química: International edition*, 1997, v.93, p.s6-s14, suppl.1.
- Venable, C. S.; Stuck, W. G., Beach, A., The effects on bone of the presence of metals based upon electrolysis: An experimental study, *Ann. Surg.*, v. 105, pp. 917, 1937.
- Walter, William Lindsay. *Severe Biomechanical Conditions in Total Hip Replacement*. Australia: Faculty of Medicine, University of New South Wales, 2007, 139p. Thesis (Doctorate).
- Wang, K., The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A*, v. 213, pp. 134-137, 1996.
- Wiles, P., The surgery of the osteoarthritic hip, *Br. J. Surg.*, v. 45, pp. 488, 1953.
- Williams, J. C.; Blackburn, M. J., The Influence of Misfit on the Morphology and Stability of the Omega Phase in Titanium-Transition Metals Alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 245, p. 2352-2355, 1969.

- Williams, J. C.; de Fontaine, D.; Paton, N. E., The ω -Phase as Example of an Unusual Shear Transformation, *Metall. Trans.*, v. 4, pp. 2701-2708, 1973.
- Williams, J. C.; Hickman, B. S., Tempering Behavior of Orthorhombic Martensite in Titanium Alloys, *Metall. Trans.*, v. 1, pp. 2648, 1970.
- Yu, S. Y.; Scully, J. R., Corrosion and passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in comparison to other biomedical implant alloys, *Corrosion*, v. 53, pp. 965-967, 1997.
- Yang, Y.; Li, G. P.; Cheng, G. M.; Wang, H.; Zhang, M.; Xu, F.; Yang, K., Stress-introduced α'' martensite and twinning in a multifunctional titanium alloy, *Scripta Materialia*, v.58, pp. 9–12, 2008.
- Yang, G.; Zhang, T., Phase Transformation and Mechanical Properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ Alloy with Low Modulus and Biocompatible, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 392, pp. 291-294, 2005.
- Zhou, Y. L.; Niinomi, M.; Akahori, T., Effects of Ta content on Young's Modulus and Tensile Properties of Binary Ti-Ta Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering A*, v. 371, pp. 283-290, 2004^a.
- Zhou, Y. L.; Niinomi, M.; Akahori, T., Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 384, pp. 92-101, 2004^b.
- Zwicker, U., Investigations on the $TiAl_5Fe_{2.5}$ Alloy as Implant Material, *Z. Metallkd.*, v. 77, pp. 714-720, 1986.

Anexos

Fichas de Difração de Raios-X

44-1288

Wavelength= 1.540598

β -Ti	2θ	Int	h	k	l
Titanium	38.482	100	1	1	0
	55.543	12	2	0	0
	69.607	17	2	1	1
	82.447	4	2	2	0
	94.927	5	3	1	0
	107.628	1	2	2	2
	121.308	6	3	2	1
	137.462	1	4	0	0
	162.567	4	4	1	1

Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: Int.: Calculated I/Icor.: 8.679

Ref: Calvert, L., Lakes Entrance, Victoria, Australia, Private Communication, (1993)

Sys.: Cubic

S.G.: Im3m (229)

a: 3.3065 b: c: A: C:

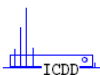
α : β : γ : Z: 2 mp:

Ref: Eppelsheimer, D., Perman, R., Nature (London), 166, 960 (1950)

Dx: 4.401 Dm: SS/FOM: F_g = 66(.0152, 9)

High temperature phase, stable above 1153 K. W type. PSC: cI2.

Mwt: 47.90. Volume[CD]: 36.15.



© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

Ti	2θ	Int	h	k	l
Titanium	35.093	25	1	0	0
	38.421	30	0	0	2
	40.170	100	1	0	1
	53.004	13	1	0	2
	62.949	11	1	1	0
	70.661	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
	114.278	3	1	1	4
	119.256	1	2	1	2

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.

Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Icor.: 0.9

Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P6₃/mmc (194)

a: 2.9505(1) b: c: 4.6826(3) A: C: 1.5871

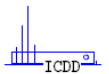
α : β : γ : Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.506 Dm: SS/FOM: F₁₇ = 387(.0026 , 17)

Color: Gray

Peak height intensity. Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. CAS #: 7440-32-6. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Component of pyrotechnic boom powders. Mg type. Silicon used as an internal stand. PSC: hP2. Validated by calculated pattern. To replace 5-682. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.



51-0631 Quality:

CAS Number:

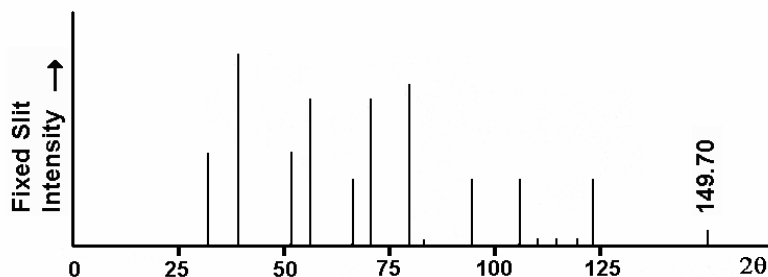
Molecular Weight: 47.90
Volume (CD): 52.72
Dx: 4.527 Dm:

S. G.: P6/mmm (191)
Cell Parameters:
a 4.646 b c 2.820
α β γ

SS/FOM: F16=3(0.108, 54)
l/lcor:
Rad: MoKa
Lambda: 0.7107
Filter:
d-sp:

ω - Ti
Titanium

Ref: Ming, L. -c., Manghnani, M., Katahara, K., Acta Metall., 29, 479 (1981)



2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
31.715	50	0	0	1	70.236	75	3	0	0	109.88	5	0	0	3
39.010	100	1	0	1	79.549	80	1	1	2	114.47	5	1	0	3
51.314	50	1	1	1	83.042	5	2	2	0	119.43	5	2	2	2
56.327	75	2	0	1	94.496	35	3	1	1	122.40	35	2	3	1
66.280	35	0	0	2	105.76	35	3	0	2	149.70	10	2	1	3

Ti-Alpha"-Orthorhombic Martensite
 (Materials Prop. Handbook-Titanium Alloys)

LATTICE TYPE: ORTHORHOMBIC

INITIAL DIRECT LATTICE PARAMETERS
 A = 3.01000 ALPHA = 90.00000
 B = 4.82000 BETA = 90.00000
 C = 4.62000 GAMMA = 90.00000

WAVELENGTH 1				
1.54184				
H	K	L	D(CALC)	MULT 2TH(CALC)
0	1	0	4.8200	2 18.407
0	0	1	4.6200	2 19.211
0	1	1	3.3353	4 26.728
1	0	0	3.0100	2 29.680
1	1	0	2.5531	4 35.150
1	0	1	2.5220	4 35.598
0	2	0	2.4100	2 37.312
0	0	2	2.3100	2 38.991
1	1	1	2.2346	8 40.363
0	2	1	2.1368	4 42.298
0	1	2	2.0831	4 43.441
1	2	0	1.8813	4 48.383
1	0	2	1.8325	4 49.755
1	2	1	1.7424	8 52.521
1	1	2	1.7129	8 53.495
0	2	2	1.6676	4 55.069
0	3	0	1.6067	2 57.348
0	0	3	1.5400	2 60.079
0	3	1	1.5175	4 61.063
2	0	0	1.5050	2 61.626
0	1	3	1.4669	4 63.408
1	2	2	1.4587	8 63.807
2	1	0	1.4366	4 64.909
2	0	1	1.4310	4 65.195
1	3	0	1.4174	4 65.899
2	1	1	1.3718	8 68.385
1	0	3	1.3710	4 68.432
1	3	1	1.3550	8 69.350
0	3	2	1.3190	4 71.532
1	1	3	1.3187	8 71.552
0	2	3	1.2977	4 72.893
2	2	0	1.2765	4 74.302
2	0	2	1.2610	4 75.376
2	2	1	1.2304	8 77.591
2	1	2	1.2199	8 78.387
1	3	2	1.2081	8 79.305
0	4	0	1.2050	2 79.549
1	2	3	1.1917	8 80.621
0	4	1	1.1660	4 82.778
0	0	4	1.1550	2 83.743
0	1	4	1.1232	4 86.685
1	4	0	1.1187	4 87.123
2	2	2	1.1173	8 87.259
0	3	3	1.1118	4 87.803
2	3	0	1.0984	4 89.154
1	4	1	1.0873	8 90.314
1	0	4	1.0783	4 91.273
2	0	3	1.0764	4 91.488
2	3	1	1.0686	8 92.346

0	4	2	1.0684	4 92.370
1	1	4	1.0523	8 94.208
2	1	3	1.0505	8 94.424
1	3	3	1.0429	8 95.328
0	2	4	1.0416	4 95.490
1	4	2	1.0068	8 99.936
3	0	0	1.0033	2 100.413
2	3	2	0.9920	8 102.005
1	2	4	0.9843	8 103.112
2	2	3	0.9828	8 103.334
3	1	0	0.9823	4 103.410
3	0	1	0.9805	4 103.676
0	5	0	0.9640	2 106.205
3	1	1	0.9608	8 106.714
0	4	3	0.9490	4 108.651
0	5	1	0.9437	4 109.558
2	4	0	0.9406	4 110.083
0	3	4	0.9378	4 110.578
3	2	0	0.9263	4 112.669
0	0	5	0.9240	2 113.092
2	4	1	0.9217	8 113.520
3	0	2	0.9203	4 113.797
1	5	0	0.9181	4 114.221
2	0	4	0.9163	4 114.569
3	2	1	0.9082	8 116.173
0	1	5	0.9075	4 116.319
1	4	3	0.9051	8 116.808
3	1	2	0.9039	8 117.044
1	5	1	0.9005	8 117.772
2	1	4	0.9002	8 117.837
1	3	4	0.8954	8 118.860
2	3	3	0.8942	8 119.107
0	5	2	0.8896	4 120.121
1	0	5	0.8833	4 121.561
2	4	2	0.8712	8 124.481
1	1	5	0.8688	8 125.069
0	2	5	0.8628	4 126.645
3	2	2	0.8597	8 127.456
2	2	4	0.8565	8 128.349
1	5	2	0.8532	8 129.273
3	3	0	0.8510	4 129.883
3	0	3	0.8407	4 132.996
3	3	1	0.8369	8 134.179
0	4	4	0.8338	4 135.204
1	2	5	0.8294	8 136.724
3	1	3	0.8282	8 137.148
0	5	3	0.8171	4 141.285
2	5	0	0.8118	4 143.499
1	4	4	0.8036	8 147.226
0	6	0	0.8033	2 147.337
2	4	3	0.8027	8 147.627
0	3	5	0.8010	4 148.504
2	5	1	0.7995	8 149.265
3	3	2	0.7986	8 149.765
2	3	4	0.7959	8 151.194
3	2	3	0.7938	8 152.449
0	6	1	0.7915	4 153.838
1	5	3	0.7886	8 155.708
2	0	5	0.7874	4 156.490
2	1	5	0.7771	8 165.501
1	6	0	0.7762	4 166.669
1	3	5	0.7740	8 169.695