

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR MANOLO MARCIAL.....
TAQUIRE DE LA CRUZ..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28/07/2011


.....
ORIENTADOR

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

Manolo Marcial Taquire De la Cruz

**Efeito da Adição de Oxigênio na Estabilidade e
Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb
Aplicadas como Biomaterial**

Campinas, 2011.

114/2011

Manolo Marcial Taquire De la Cruz

Efeito da Adição de Oxigênio na Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas de Ti-Nb Aplicadas como Biomaterial

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Rubens Caram Junior

Campinas
2011

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

T169e Taquire De la Cruz, Manolo Marcial
Efeito da adição de oxigênio na estabilidade e
metaestabilidade de fases em ligas de Ti-Nb aplicadas
como biomaterial / Manolo Marcial Taquire De la Cruz.
--Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Ligas de Titânio. 2. Transformações de fase. 3.
Biomateriais. 4. Propriedades mecânicas. I. Caram
Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Effect of oxygen additions in the phase stability and
metastability of Ti-Nb alloys applied as bioamterials

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Phase transformation, Biomaterials,
Mechanical properties

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Carlos Triveño Rios

Data da defesa: 28-07-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

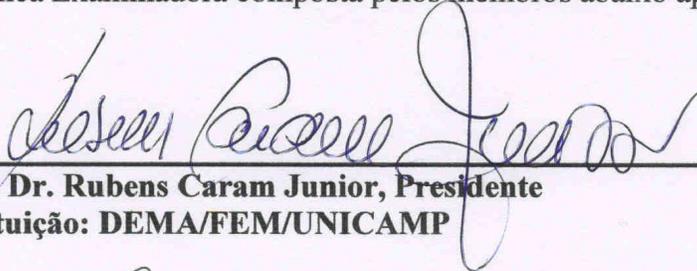
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Efeito da Adição de Oxigênio na Estabilidade e
Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti – Nb
Aplicadas como Biomaterial**

Autor: Manolo Marcial Taquire De la Cruz

Orientador: Rubens Caram Junior

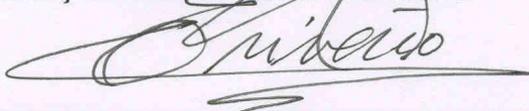
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



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



Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Triveño Rios
Instituição: UFMT/Mato Grosso

Campinas, 28 de Julho de 2011

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos.

Agradecimentos:

Com a oportunidade de me expressar através desta folha gostaria de agradecer a todos que de forma direta e indiretamente contribuíram neste trabalho:

A todo o povo brasileiro, pela amabilidade e simpatia que sempre mostraram comigo ao longo deste tempo.

A meu pai e a minha mãe, por sempre acreditarem em mim.

Ao Prof. Rubens Caram, por sua orientação e gentileza de me acolher em seu grupo de pesquisa.

Aos amigos e companheiros de grupo:

Flávia Cardoso, pelas primeiras correções do meu “portunhol”, onde quer que esteja você fica na paz de Deus. A Alessandra Cremasco, pelo auxílio e ajuda experimental. Com certeza absoluta, sem a ajuda dessas meninas o início teria sido muito mais complicado.

Ao Eder e o Rodrigo, pela convivência e pelos primeiros aprendizados do que é uma verdadeira “gambiarra”, e ainda, as aulas de “português formal” que nunca esquecerei.

A Giorgia Aleixo, Alexandra Hayama, Juliana Feletto e Paulo Eduardo pela amizade e ajuda no decorrer do trabalho.

Ao Victor Opini e Nathalia Veríssimo (“Nachi”) amigos em diversos momentos. Gostei muito de nossas conversas e também do yakisoba.

Ao pessoal técnico e administrativo do DEMA: Claudinete Leal, Rita H.B.Jacon, Emilcio Cardoso, José Luiz Lisboa, João Polis pelo auxílio em diversas etapas do trabalho.

A CAPES e FAPESP, pelo apoio financeiro.

“Estudar o anormal é a melhor forma de compreender o normal”.

(William James)

Resumo

DE LA CRUZ, Manolo Marcial Taquire, *Efeito da Adição de Oxigênio na Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas de Ti-Nb Aplicadas como Biomaterial*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado)

Em se tratando de biomateriais ortopédicos, as ligas de titânio tipo β apresentam diversas vantagens em relação às ligas do tipo $\alpha + \beta$. Ligas contendo elementos β estabilizadores são mais interessantes em função da alta resistência mecânica específica, da elevada resistência à corrosão e da excelente biocompatibilidade. Em adição, essas ligas exibem baixo módulo de elasticidade, característica fundamental na fabricação de implantes ortopédicos. O objetivo deste trabalho é a avaliação da estabilidade e metaestabilidade de ligas de Ti tipo β do sistema Ti-Nb com adições de oxigênio. Amostras com composições Ti-30Nb-xO e Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25; 0,5$) (% em peso) foram preparadas por fusão a arco voltaico, homogeneizadas quimicamente em altas temperaturas, forjadas a quente e finalmente, submetidas a diferentes taxas de resfriamento. Tais amostras foram caracterizadas em relação à microestrutura por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura e de difração de raios-X, enquanto o comportamento mecânico foi avaliado por meio de ensaios de dureza Vickers, de medidas de módulo de elasticidade por meio de técnicas acústicas e de nano-dureza usando a técnica de nano-indentação. Os resultados obtidos indicam que baixas taxas de resfriamento conduzem à microestrutura formada pelas fases α e β e eventualmente, com a precipitação da fase ω . Por outro lado, altas taxas de resfriamento conduziram à formação da estrutura metaestável martensítica α'' . À medida que o teor de

oxigênio foi incrementado e sob resfriamento lento, obteve-se a precipitação acentuada de fase α . Sob elevadas taxas de resfriamento, o aumento dos teores de O e Nb resultaram na estabilização da fase β e na redução da fração volumétrica da fase metaestável α' . As medidas de módulo de elasticidade mostram que em amostras submetidas a baixas taxas de resfriamento, a adição de oxigênio levou ao aumento do módulo de elasticidade. Para todas as taxas de resfriamento estudadas, observou-se que a dureza elevou-se com o aumento do teor de oxigênio, o que está associado à formação de solução sólida intersticial e à precipitação acentuada da fase α .

Palavras chaves: Ligas de titânio, transformações de fase, biomateriais, propriedades mecânicas.

Abstract

DE LA CRUZ, Manolo Marcial Taquire, *Effect of Oxygen Additions in the Phase Stability and Metastability of Ti-Nb Alloys Applied as Biomaterials*. Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2011. 87 p. Master Thesis.

In the case of orthopedic biomaterials, β -type titanium alloys have several advantages compared to the $\alpha+\beta$ titanium alloys. Alloys containing β -stabilizing elements are often interesting due to high mechanical strength, high corrosion resistance and superior biocompatibility. Furthermore, due to low elastic modulus, these alloys are promising candidate in the manufacturing of orthopedic implants. The main goal of this work is to study the phase stability and metastability in β type Ti-Nb alloys with oxygen additions. Samples with concentrations Ti-30Nb-xO and Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0.25$ and 0.5) (wt%) were prepared by using an arc melting furnace and homogenized chemically at high temperatures, hot forged and finally, submitted to different cooling rates. These samples were characterized in relation to their microstructure by applying optical microscopy and X-ray diffraction, while the mechanical behavior was evaluated by Vickers hardness tests and elastic modulus measurements using acoustic technique. These results indicate that low cooling rates lead to α and β phase formation and eventually, to ω phase precipitation. On the other hand high cooling rates led to α'' martensitic structure formation. For lower cooling rates, as the oxygen concentration increased, the volume fraction of α precipitates increased. At higher cooling rates O and Nb additions had an effective role in enhancing the β phase stability and in diminishing the volume fraction of α'' martensite phase. It was found that samples submitted to lower cooling rates presented an

increase in the elastic modulus values as the oxygen content was increased. It was possible to observe that, for all cooling rates applied, the hardness values increased as the oxygen content was increased. These results are associated with formation of interstitial solid solution and α phase precipitation.

Keywords: Titanium alloys, phase transformation, biomaterials, mechanical properties.

Índice	Página
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Equações	xvix
Nomenclatura	xx

Capítulo 1 Introdução

1.1	Considerações Iniciais	1
1.2	Objetivos do Presente Trabalho	5

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1	Características relevantes do Ti	6
2.2	Aspectos metalúrgicos do Ti	7
2.3	Transformações de fase em ligas de Ti	10
2.4	Ligas do sistema Ti-Nb	15

Capítulo 3 Materiais e Métodos

3.1	Preparação das matérias-primas	26
-----	--------------------------------	----

3.2	Obtenção das ligas	26
3.3	Tratamentos térmicos de homogeneização e conformação a quente	28
3.4	Análise da composição química	28
3.5	Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo	29
3.6	Análise microestrutural	31
3.7	Análise por difração de raios-X	32
3.8	Medidas de módulo de elasticidade	32
3.9	Medição de microdureza Vickers	34

Capítulo 4 Resultados e Discussões

4.1	Obtenção das ligas	36
4.2	Microestrutura de amostras resfriadas ao forno	37
4.3	Microestrutura de amostras resfriadas em água	46
4.4	Microestrutura de amostras resfriadas continuamente	53
4.5	Efeito da adição de oxigênio no módulo de elasticidade e na dureza	71

Capítulo 5 Conclusões

5.1	Conclusões	76
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	78

Referências Bibliográficas

Lista de Figuras

Página

Figura 1.1 (a) Prótese total de quadril constituída por três partes, o acetábulo, cabeça e haste femoral que pode ser fabricada em titânio, (b) Parafusos e placas de fixação óssea utilizados na estabilização de fraturas ósseas.....	2
Figura 2.1 Células unitárias das fases α e β : (a) Célula unitária da estrutura hexagonal compacta, fase α e (b) Célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado, fase β	8
Figura 2.2 (a) Célula unitária da estrutura ortorrômbica da fase α'' e (b) Célula unitária da estrutura hexagonal da fase ω	9
Figura 2.3 Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio isomorfas. As fases estáveis são indicadas por linhas contínuas enquanto que as metaestáveis, por linhas tracejadas [Nag, 2008].....	10
Figura 2.4. Na nucleação da fase α no interior da matriz da fase β , o plano basal (0001) da fase α surge junto ao plano (110) da fase β [Viswanathan, 2003].....	11
Figura 2.5 Microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando (a) lamelas da fase α e (b) estrutura de Widmastatten [Banerjee, 2007], [Lütjering, 2003].....	11
Figura 2.6 Diagrama esquemático da transformação da fase β na fase α'' pela contração e expansão dos parâmetros de rede “a”, “b” e “c” da fase β	13
Figura 2.7 (a) Variação do parâmetro de rede “a” da fase martensita α'' em ligas Ti-Nb e (b) razão entre os parâmetros de rede “b” e “a” da fase martensítica α'' em ligas Ti-Nb [Moffat, 1988].....	14

Figura 2.8	Diagrama esquemático do mecanismo de formação da fase ω na matriz de fase β	15
Figura 2.9	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM, 1996].....	17
Figura 2.10	Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb. [Aleixo, 2008].....	18
Figura 2.11	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-O [ASM, 1996].....	19
Figura 2.12	Posições intersticiais na estrutura hexagonal compacta do titânio α . A esfera azul refere-se à posição octaédrica, a esfera cinza à posição tetraédrica e a esfera vermelha à posição hexaédrica, respectivamente [Hennig, 2005].....	20
Figura 2.13	Efeito dos elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e o carbono nos parâmetros de rede do Ti à temperatura ambiente [Conrad, 1981].....	21
Figura 2.14	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md [Morinaga, 1993]..	24
Figura 2.15	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md expandido [Abdel-Hady, 2006].....	24
Figura 3.1	Forno de fusão a arco, (a) visão frontal e (b) visão interna.....	27
Figura 3.2	Equipamento de análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X e (b) analisador de O e N.....	29
Figura 3.3	Detalhes do conjunto experimental de resfriamento contínuo.....	30
Figura 3.4	Rota de processamento após a fusão a arco até o aquecimento por indução e resfriamento contínuo.....	31
Figura 3.5	Microscópio óptico Olympus BX60M.....	32
Figura 3.6	Diagrama esquemático do arranjo empregado na determinação de constantes elásticas de ligas de titânio.....	34
Figura 3.7	Equipamento empregado nas medidas de microdureza Vickers.....	35
Figura 4.1	(a) Micrografia óptica mostrando a fase α precipitada em contornos de grão e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb resfriada em forno.....	38
Figura 4.2	(a) Micrografia óptica mostrando precipitação da fase α com morfologia lamelar, com precipitação intragranular e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,25O resfriada em forno.....	38

Figura 4.3	(a) Micrografia óptica mostrando precipitação da fase α com morfologia lamelar e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O resfriada em forno.....	39
Figura 4.4	Comparação entre microestruturas e difratogramas das ligas de titânio Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em forno.....	40
Figura 4.5	Ocupação de interstícios octaédricos da estrutura HC por átomos de oxigênio, o que provoca aumento do parâmetro de rede “c”.....	41
Figura 4.6	Evolução dos parâmetros de rede das fases α e β na liga de Ti-30Nb com a adição de oxigênio.....	42
Figura 4.7	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb após resfriamento em forno.....	42
Figura 4.8	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em forno.....	43
Figura 4.9	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,5O após resfriamento em forno.....	44
Figura 4.10	Evolução dos parâmetros de rede das fases α e β na liga de Ti-35Nb com a adição de oxigênio.....	44
Figura 4.11	Comparação entre microestruturas e difratogramas das ligas de titânio Ti-35Nb-xO (x = 0; 0,25 e 0,5) resfriadas em forno.....	45
Figura 4.12	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb após resfriamento em água.....	46
Figura 4.13	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em água.....	47
Figura 4.14	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O após resfriamento em água.....	48
Figura 4.15	Comparação entre microestruturas e difratogramas das ligas de titânio Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em água.....	49
Figura 4.16	Evolução dos parâmetros de rede da fase martensítica na liga de Ti-30Nb com a adição de oxigênio.....	50
Figura 4.17	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb após resfriamento em água.....	51

Figura 4.18	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em água.....	52
Figura 4.19	(a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,5O após resfriamento em água.....	52
Figura 4.20	Perfis de temperatura nas regiões dos termopares de I a IV ao longo das amostras das ligas: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-0,25O e (c) Ti-30Nb-0,5O.....	54
Figura 4.21	Perfis de temperatura nas regiões dos termopares de I a IV ao longo das amostras das ligas: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-0,25O e (c) Ti-35Nb-0,5O.....	55
Figura 4.22a	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb nas regiões dos seis termopares.....	57
Figura 4.22b	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,25O nas regiões dos seis termopares.....	58
Figura 4.22c	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O nas regiões dos seis termopares..	59
Figura 4.22d	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb nas regiões dos seis termopares.....	60
Figura 4.22e	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O nas regiões dos seis termopares.	61
Figura 4.22f	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,5O nas regiões dos seis termopares..	62
Figura 4.23	Micrografias da amostra Ti-30Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).....	65
Figura 4.24	Micrografias da amostra Ti-30Nb-0,25O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).....	66
Figura 4.25	Micrografias da amostra Ti-30Nb-0,50O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).....	67
Figura 4.26	Micrografias da amostra Ti-35Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).....	68
Figura 4.27	Micrografias da amostra Ti-35Nb-0,25O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).....	69
Figura 4.28	Micrografias da amostra Ti-35Nb-0,5O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).....	70
Figura 4.29	Medidas de módulo de elasticidade (a) e de dureza Vickers (b) nas ligas de Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas continuamente.....	71
Figura 4.30	Medidas de módulo de elasticidade (a) e de dureza Vickers (b) nas ligas de Ti-35Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas continuamente.....	73

Lista de Tabelas

Página

Tabela 2.1	Raios dos vazios intersticiais da estrutura hexagonal compacta (α) e da estrutura cúbica de corpo centrado (β) do Ti C.P. [Conrad, 1981].....	20
Tabela 2.2	Teor mínimo necessário de elemento β -estabilizador (% em peso) para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente e de forma metaestável [Lütjering, 2003].....	22
Tabela 2.3	Valores de B_0 e M_d de elementos de liga do Ti.....	23
Tabela 3.1	Grau de pureza dos metais utilizados na preparação de ligas Ti-Nb-O. O titânio usado é Ti C.P. de ASTM Grau 2.....	26
Tabela 3.2	Composições químicas das amostras das ligas Ti-Nb-O (% em peso).....	27
Tabela 4.1	Composições nominais e medidas por fluorescência de raios-X e pela análise de teor de oxigênio e nitrogênio (% em peso).....	37
Tabela 4.2	Parâmetros de rede das fases α e β e a razão “c/a” da célula unitária hc nas ligas Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em forno.....	41
Tabela 4.3	Parâmetros de rede das fases α e β e razão “c/a” da célula unitária hc nas ligas Ti-35Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em forno.....	46
Tabela 4.4	Parâmetros de rede das fases α e β e volume da célula unitária das ligas de Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em água.....	51
Tabela 4.5	Parâmetros de rede das fases α e β e volume da célula unitária das ligas de Ti-35Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em água.....	53
Tabela 4.6	Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas às amostras de ligas Ti-Nb-O.....	56
Tabela 4.7	Valores médios de dureza Vickers e módulo de elasticidade e fases identificadas nas amostras de composição Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) e resfriadas continuamente.....	77

Tabela 4.8 Valores médios de dureza Vickers e módulo de elasticidade e fases identificadas nas amostras de composição Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) e resfriadas continuamente.....78

Equações	Página
2.1 Relação de orientação entre as fases α e β	10
2.2 Relação de orientação entre as fases α' e β	12
2.3 Relação de orientação entre as fases α'' e β	12
3.1 Velocidade longitudinal de ondas sonoras.....	33
3.2 Velocidade transversal de ondas sonoras.....	33
3.3 Razão de Poisson.....	33
3.4 Módulo de elasticidade.....	33
3.5 Medida de dureza.....	35

Nomenclatura

Letras Latinas

Unidades

Ti-CP	Titânio comercialmente puro	
a	Parâmetro de rede	[nm]
b	Parâmetro de rede	
c	Parâmetro de rede	[nm]
c	Velocidade do som	[km/s]
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada	
d	Distância interplanar	[nm]
d	Espessura da amostra	[cm]
D	Média dos comprimentos das diagonais	[μ m]
E	Módulo de elasticidade	[GPa]
F	Carga	[gf]
G	Módulo de elasticidade transversal	[GPa]
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta	
HF	Ácido fluorídrico	
HNO ₃	Ácido nítrico	
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	

HV	Dureza ou microdureza Vickers	
M_i	Linha do início da transformação martensítica	
M_f	Linha do fim da transformação martensítica	
n	Ordem de difração	
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[°C]
V	Velocidade	[km/s]

Letras Gregas

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

Abreviações

DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry)
JCPDS	Joint Comitee for Powder Difraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações Iniciais

Baixo módulo de elasticidade, superior resistência à corrosão, alta resistência mecânica e elevada biocompatibilidade são características essenciais para que um biomaterial metálico possa ser utilizado em ortopedia [Yaszimski, 2004]. Em geral, em aplicações envolvendo biomateriais estruturais, três tipos de materiais são comumente utilizados: os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas Cr-Co e o titânio comercialmente puro (Ti CP) e suas ligas [Lutjering, 2003]. O Ti CP e as ligas de titânio apresentam-se como materiais muito adequados nesse tipo de aplicação, o que se deve principalmente a elevada biocompatibilidade e também, ao comportamento mecânico, principalmente quando comparados aos aços inoxidáveis ou às ligas de Cr-Co [Disegi, 2000].

As primeiras aplicações do titânio como biomaterial estrutural remontam aos anos 50, quando a liga Ti-6Al-4V, que foi desenvolvida para ser aplicada na indústria aeroespacial e por exibir excelente conjunto de propriedades mecânicas, foi aplicada na fabricação de dispositivos para estabilização de fraturas ósseas. Outra aplicação iniciada naquela época e que é ainda de grande importância na medicina foi o uso do titânio e suas ligas na fabricação da haste metálica empregada na restauração das funções da articulação coxo-femoral, na cirurgia de reconstrução total de quadril [Long, 1998]. O objetivo de tal cirurgia é a substituição de partes danificadas da

articulação do quadril, por dispositivos que funcionam articulados. O implante é formado por três partes, o acetábulo que é preso ao quadril e confeccionado em material polimérico, a haste femoral metálica, que pode ser fabricada em titânio e que é inserida no fêmur a ser recuperado e uma esfera fabricada em material metálico ou cerâmico, que é fixada na haste metálica. A figura 1.1 exemplifica essas duas aplicações envolvendo o titânio e suas ligas como biomaterial estrutural: a haste da prótese coxo-femoral e parafusos e placas de fixação ósseas.

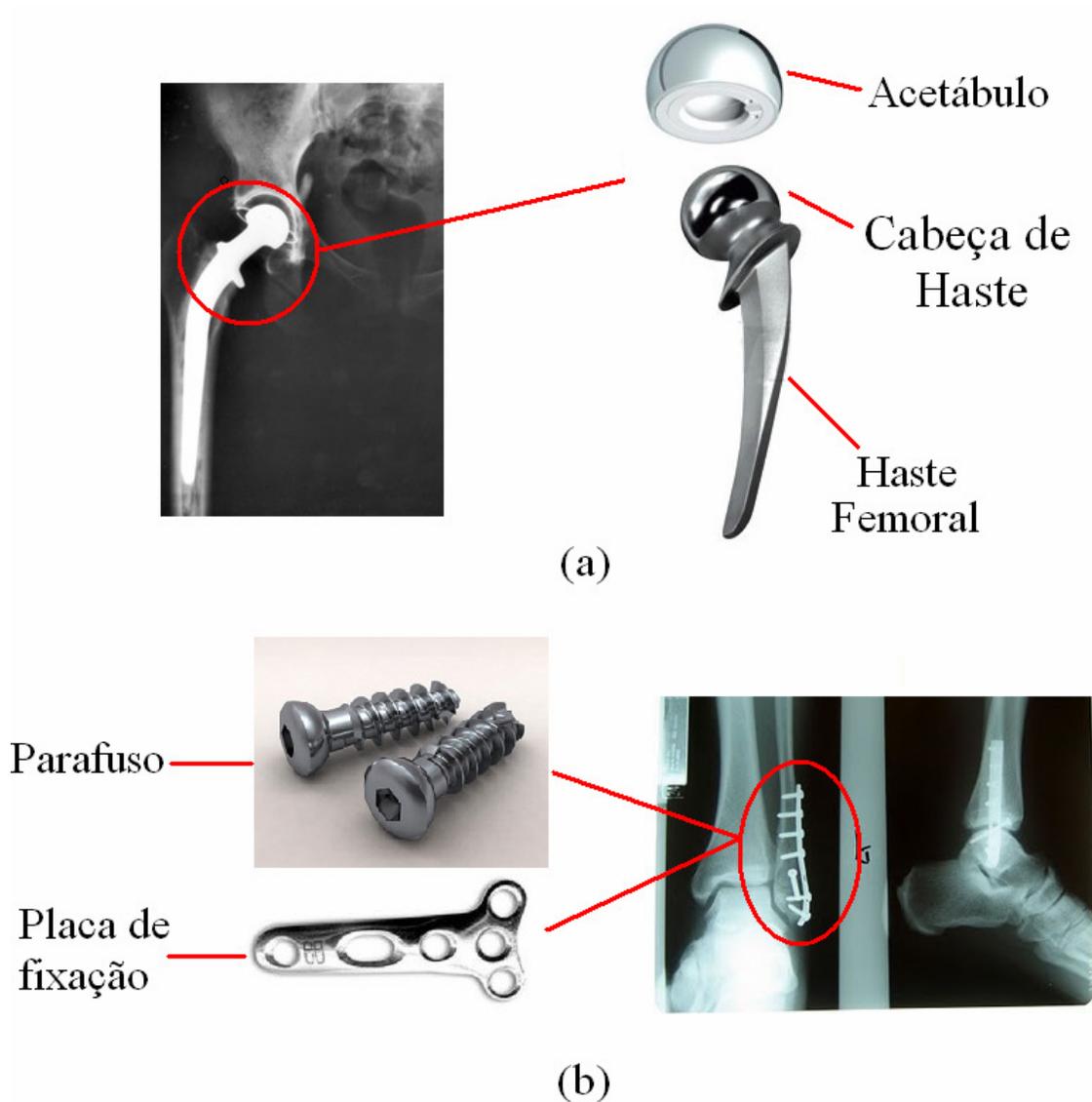


Figura 1.1. (a) Prótese total de quadril constituída por três partes, o acetábulo, cabeça e haste femoral que pode ser fabricada em titânio, (b) Parafusos e placas de fixação óssea utilizados na estabilização de fraturas ósseas.

Em relação à liga Ti-6Al-4V, nos últimos anos, a literatura registra diversos estudos apontando para a toxicidade do alumínio e do vanádio. Enquanto o Al é geralmente associado a desordens neurológicas, em particular ao Mal de Alzheimer, o V tem sido relacionado a problemas citotóxicos [Yaszimski, 2004]. Em função de tais fatos, esforços têm sido envidados com o objetivo de desenvolver novas ligas de titânio, com características mais biocompatíveis e de baixa toxicidade. Nesse sentido, a substituição do V por outros elementos já foram realizadas, como é o caso da liga do tipo $\alpha + \beta$, Ti-5Al-2,5Fe, a qual exibe comportamento mecânico semelhante à liga Ti-6Al-4V [Niinomi, 2002], [Long, 1998]. Outra tentativa de se obter ligas do tipo $\alpha + \beta$ refere-se à liga Ti-6Al-7Nb, onde o V é substituído pelo Nb. A desvantagem em ambos os casos é a presença do elemento Al.

As ligas de Ti do tipo $\alpha + \beta$, principalmente a liga Ti-6Al-4V, exibem diversas características interessantes, tais como elevada resistência mecânica e ótima trabalhabilidade. Entretanto, tal tipo de liga exibe também módulo de elasticidade relativamente elevado, o que nem sempre é desejável. De acordo com a lei de Wolff, um osso modifica sua arquitetura interna e sua forma externa em resposta às solicitações mecânicas que o mesmo percebe. O implante de uma haste de elevada rigidez no fêmur limita suas deformações elásticas, o que pode resultar em perda e degeneração óssea. Dessa forma, é importante que materiais metálicos empregados na confecção de hastes femorais exibam módulo de elasticidade reduzido, pois estudos sugerem que a haste metálica de uma prótese de quadril com baixo módulo de elasticidade simula melhor o fêmur (o módulo de elasticidade do osso humano varia entre 10 e 30 GPa) na distribuição de tensões nos tecidos próximos ao implante [Yaszimski, 2004].

Esse fato sugere que o desenvolvimento de novas ligas de titânio a serem utilizadas como biomaterial estrutural deve explorar as ligas de titânio do tipo β , pois além de exibirem comportamento mecânico compatível com aplicações ortopédicas, podem ser obtidas a partir de elementos não tóxicos e não alérgicos como o Nb [Yaszimski, 2004][Hanada, 2005]. Nesse contexto, ligas do sistema Ti-Nb estão sendo estudadas com o objetivo de serem aproveitadas como biomaterial estrutural à medida que o Nb é um elemento de elevada biocompatibilidade e de alto poder β -estabilizador. Além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de Nb, o que sugere a possibilidade de obtenção de ligas do sistema Ti-Nb de custo reduzido.

Um aspecto importante que deve ser considerado no desenvolvimento de ligas de titânio aplicadas como biomaterial estrutural é a estreita relação entre comportamento elástico e a natureza da microestrutura [Leyens, 2003], pois é fato conhecido que o módulo de elasticidade (dentre outras propriedades mecânicas) é fortemente dependente das frações volumétricas das fases presentes no material. O módulo de elasticidade de um material está relacionado com as forças de interação entre os átomos da rede cristalina [Song, 1999]. Portanto, ao se controlar as transformações de fases em ligas de titânio, é possível exercer controle sobre suas propriedades. Em transformações de fases no estado sólido de um material, a estrutura cristalina inicial é modificada levando ao rearranjo de seus átomos [Hennig, 2005]. O novo arranjo atômico está relacionado a um estado de maior equilíbrio e estabilidade, permitindo assim, a redução da energia livre de Gibbs [Collings, 1986]. O interesse em compreender transformações de fases no estado sólido está intimamente associado à possibilidade de induzir tais transformações, as quais podem resultar em alterações nas propriedades do material, obtendo dessa forma vantagens do ponto de vista tecnológico [Hennig, 2005], [Christian, 1983]. Um exemplo clássico de aplicação de transformações de fase no estado sólido no sentido de aprimorar propriedades é o caso do endurecimento de aços provocado por transformações martensíticas [Bhadeshia, 1980]. Como o equilíbrio de fases está associado à composição química, à temperatura e à pressão, mudanças dessas variáveis podem induzir transformações de fase.

Outro aspecto de grande relevância e que deve ser considerado no desenvolvimento de ligas de titânio é o efeito da presença de elementos intersticiais em suas propriedades mecânicas. Sabe-se que o comportamento mecânico do titânio e de suas ligas é muito sensível à presença de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Desses elementos, o oxigênio é o soluto intersticial mais importante nas ligas de titânio, pois influencia intensamente a estabilidade de fases e dessa forma, as propriedades mecânicas do material. Além de ser um elemento α -estabilizador, o oxigênio também atua como um agente supressor da precipitação da fase ω , que é uma fase indesejável em ligas de titânio por causar a fragilização exagerada das mesmas [Banerjee, 2007].

1.2. Objetivos do Presente Trabalho

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar o efeito da adição de oxigênio na estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas de Ti-Nb aplicadas como biomaterial. Em função de tal objetivo, o presente trabalho inclui a realização das seguintes tarefas:

- a. Obtenção de ligas Ti-Nb-O por fusão em forno a arco, com a adição de oxigênio na forma de TiO_2 ;
- b. Avaliação do efeito dos teores de liga na microestrutura em ligas Ti-Nb-O submetidas a diferentes condições de processamento;
- c. Avaliação do efeito dos teores de liga no comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-O submetidas a diferentes condições de processamento.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

O objetivo do presente trabalho é compreender o efeito da adição de oxigênio em transformações de fase e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb. Nesse contexto, este capítulo trata da apresentação de informações da literatura sobre transformações de fase em ligas de Ti, bem como sobre resultados prévios do efeito da adição de oxigênio nas mesmas.

2.1. Características relevantes do Ti

Em aplicações industriais, em relação à densidade, dois metais podem ser considerados como leves: o alumínio e o magnésio. O titânio também pode ser incluído nessa mesma categoria. Embora, a densidade do Ti seja próxima da metade da do aço, sua aplicação industrial é bastante restrita em função de seu alto custo de produção e transformação. A elevada afinidade do Ti com o oxigênio resulta em inúmeros problemas, incluindo a queda de sua ductilidade [Hennig, 2005]. O Ti é um metal de transição pertencente ao grupo IV da tabela periódica, possui número atômico 22, massa atômica igual a 47,8 g/mol e sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 3p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^2$ [Nag, 2008]. Como a camada “d” desse elemento é parcialmente preenchida, existe grande possibilidade de formação de soluções sólidas com a maioria dos elementos de liga com raios atômicos próximos ao do Ti [Banerjee, 2007].

O Ti exibe propriedades físicas e mecânicas que podem ser consideradas altamente interessantes. Esse elemento é largamente aplicado como material estrutural em uma grande variedade de produtos, principalmente naqueles onde é necessária elevada razão entre resistência mecânica e peso, como na fabricação de equipamentos e dispositivos para as indústrias aeronáutica, esportiva e biomédica [Leyens, 2003]. Por outro lado, devido a sua alta resistência à corrosão e bio-corrosão, o titânio é também aplicado na fabricação de componentes utilizados na indústria petroquímica e na medicina.

2.2. Aspectos metalúrgicos do Ti

O Ti puro ou na forma de ligas com outros elementos pode exibir diferentes fases cristalinas, que dependem de fatores como temperatura, pressão e composição. Essas fases podem ser formadas em equilíbrio ou distante do mesmo, envolvendo respectivamente as fases α e β ou as fases α' , α'' e ω . Quando as condições de equilíbrio são atingidas, a formação de fases estáveis é controlada pela minimização da energia livre de Gibbs (G) [Nag, 2008]. Caso essas condições não sejam alcançadas, são formadas fases metaestáveis, o que resulta no aumento da energia livre de Gibbs. Eventualmente, quando as condições tornam-se favoráveis, fases metaestáveis podem transformar-se em fases mais estáveis, levando à redução da energia livre.

Na literatura, existe volume considerável de estudos associados às transformações de fase envolvendo o elemento Ti, tanto do ponto de vista teórico, como experimental [Leyens, 2003], [Hennig, 2005]. Em geral, tais estudos objetivam avaliar correlações entre microestrutura e comportamento físico e mecânico [Lütjering, 2003]. O Ti puro apresenta transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C, transformando-se da fase α em fase β quando é aquecido. A fase α tem estrutura hexagonal compacta (HC), grupo espacial $P6_3/mmc$ (N° 194) [Hahn, 2006], como é apresentado na figura 2.1a.

A fase β , mostrada na figura 2.1b, apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com grupo espacial $Im\bar{3}m$ (N° 229) [Hahn, 2006]. A temperatura de transformação alotrópica entre as fases α e β , que é conhecida como “temperatura β transus”, pode ser alterada pela adição de elementos de liga [Lütjering, 2003]. Elementos dos grupos IIIA e IVA, Al e Ga e os

intersticiais H, C, N e O são conhecidos como elementos α -estabilizadores e aumentam a temperatura β transus. Outros elementos, tais como V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fe e metais nobres, têm o efeito inverso na temperatura β transus e são conhecidos como elementos β -estabilizadores [Lütjering, 2003]. De acordo com Leyens e Peters [Leyens, 2003], os elementos Zr e Sn têm baixíssimo efeito β -estabilizador e podem ser considerados com comportamento neutro.

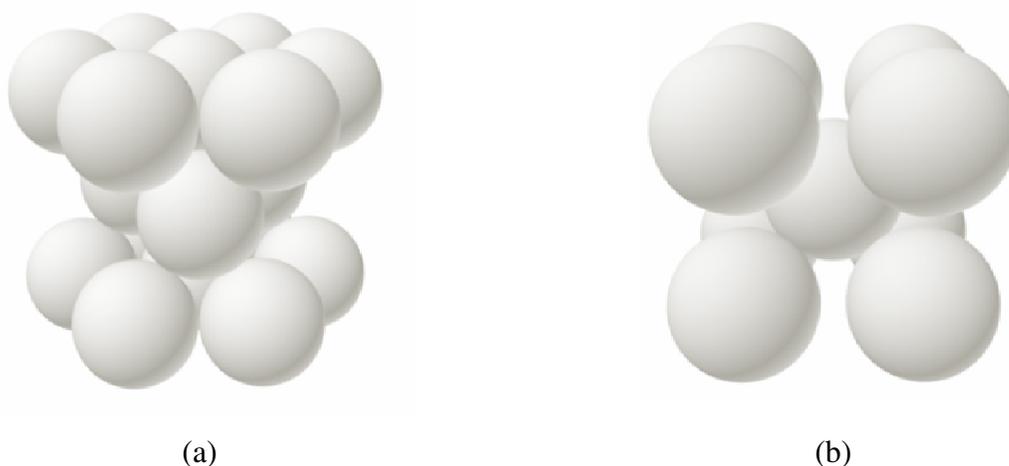


Figura 2.1. Células unitárias das fases α e β : (a) Célula unitária da estrutura hexagonal compacta, fase α e (b) Célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado, fase β .

A mudança do equilíbrio termodinâmico resultante da ação de tratamentos térmicos (aquecimento e/ou resfriamento) ou ainda, de variações de pressão, pode levar à formação de fases metaestáveis [Nag, 2008], [Banerjee, 2007]. Nas ligas de Ti, existe uma série de fases metaestáveis, tais como as fases martensíticas α' , α'' e a fase ω [Leyens, 2003]. Dependendo do tipo de fase metaestável precipitada por alteração das condições termodinâmicas, é possível alterar propriedades, o que eventualmente, poder ser de interesse tecnológico. Por exemplo, a formação de estruturas martensíticas do tipo α' em ligas β de Ti pode provocar aumento considerável da dureza [Moffat, 1988]. Por outro lado, a formação da fase ω pelo aumento da pressão produz material altamente frágil, o que é indesejável [Hennig, 2005]. As fases metaestáveis podem ser formadas por diferentes mecanismos, tais como cisalhamento e colapso de planos atômicos ou também, pela separação de fases.

A fase martensítica α' exibe estrutura hexagonal, com grupo espacial $P6_3/mmc$ [Hahn, 2006], com características cristalográficas semelhantes a da fase α estável. Tal fato resulta em padrões de difração de raios-X também semelhantes. A fase α' é formada pelo cisalhamento dos planos atômicos como resultado da alta taxa de resfriamento a partir do campo β [Ping, 2006]. O resfriamento rápido inibe a difusão de átomos durante a transformação da fase estável em outra fase. Em termos de microestrutura, a fase α' pode apresentar morfologia na forma de agulhas ou do tipo acicular, o que depende do teor e do tipo de elemento de liga.

A outra fase martensítica refere-se à fase α'' , com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Cmcm$ (Nº 63), conforme apresenta a figura 2.2a. O protótipo dessa estrutura é semelhante à estrutura do α -U [Banumathy, 2009]. A fase ω , com estrutura cristalina mostrada na figura 2.2b é outra fase metaestável que pode ser gerada por meio do resfriamento rápido a partir do campo β (fase ω atérmica) ou por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento (fase ω isotérmica). Kim e co-autores [Kim, 2006] mostraram que a precipitação da fase ω isotérmica está associada à perda da ductilidade e ao aumento da dureza nas ligas de Ti. A estrutura da fase ω é hexagonal, de grupo espacial P_6/mmm ou trigonal de grupo espacial $P\bar{3}m1$ [Bagariatskii, 1959].

Na figura 2.3 é mostrado um diagrama de fases qualitativo de ligas de Ti tipo β com fases estáveis e metaestáveis [Nag, 2008]. Nota-se que com o aumento do teor de elementos betagênicos é possível reduzir também a temperatura final da transformação martensítica (M_f), a qual pode situar-se abaixo da temperatura ambiente, o que possibilita a manutenção da fase β pelo resfriamento rápido.

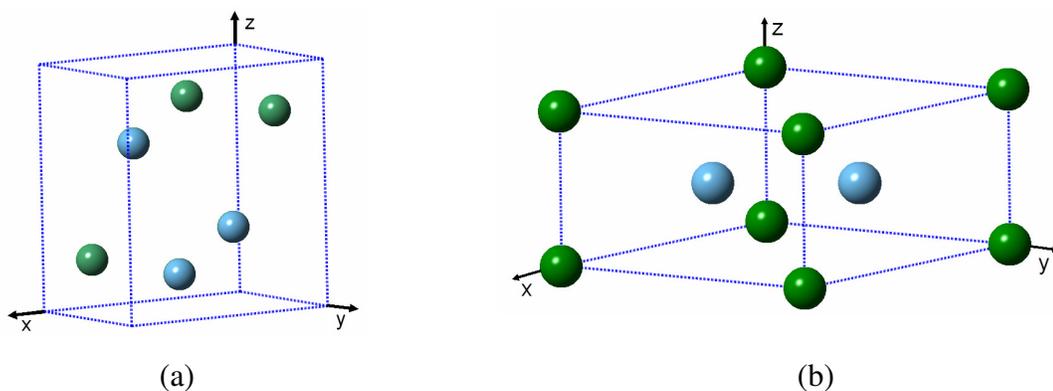


Figura 2.2. (a) Célula unitária da estrutura ortorrômbica da fase α'' e (b) Célula unitária da estrutura hexagonal da fase ω .

Ao contrário da fase martensita α' , que pode formar-se pelo resfriamento rápido, a fase α'' pode também formar-se como resultado da aplicação de forças externas, gerando martensita induzida por deformação [Duerig, 1980].

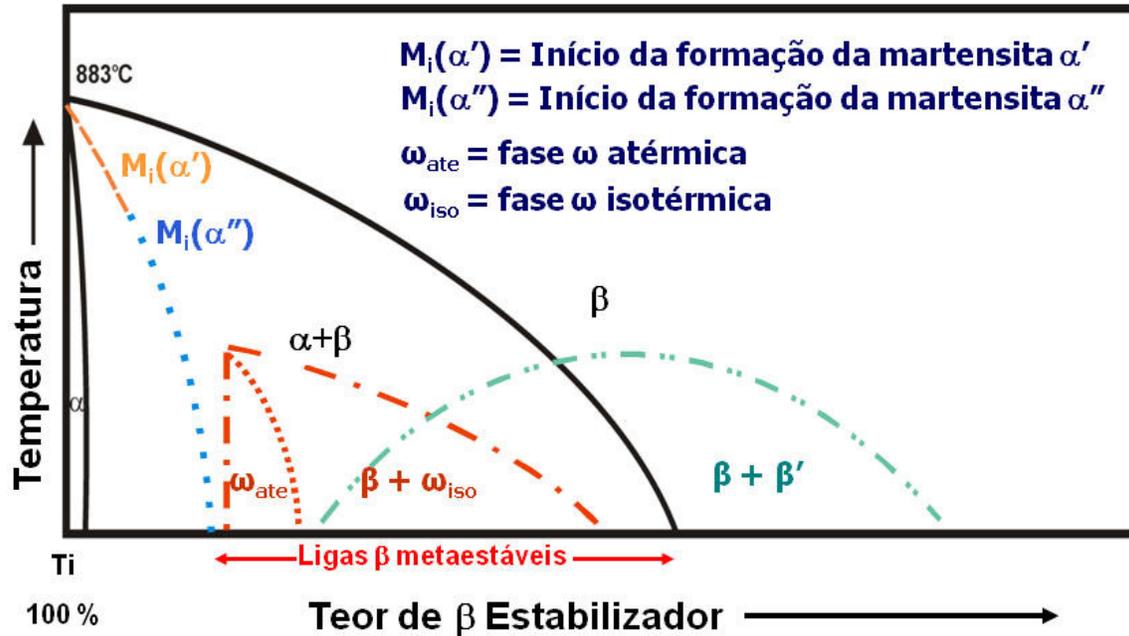


Figura 2.3. Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio isomorfas. As fases estáveis são indicadas por linhas contínuas enquanto que as metaestáveis, por linhas tracejadas [Nag, 2008].

2.3. Transformações de fase em ligas de Ti

As ligas de titânio quando resfriadas lentamente a partir do campo β resultam na precipitação da fase α . A morfologia da microestrutura da liga dependerá da forma como a fase α é nucleada na matriz da fase β [Nag, 2008]. A nucleação da fase α na matriz da fase β obedece relações de orientação cristalográfica, que foram inicialmente estudadas por Burgers em ligas de Zr [Burgers, 1936] e são apresentadas na figura 2.4. Uma dessas relações de orientação envolve os planos e direções dados pela equação 2.1.

$$(0001)_\alpha // (110)_\beta ; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta \quad (\text{Equação 2.1})$$

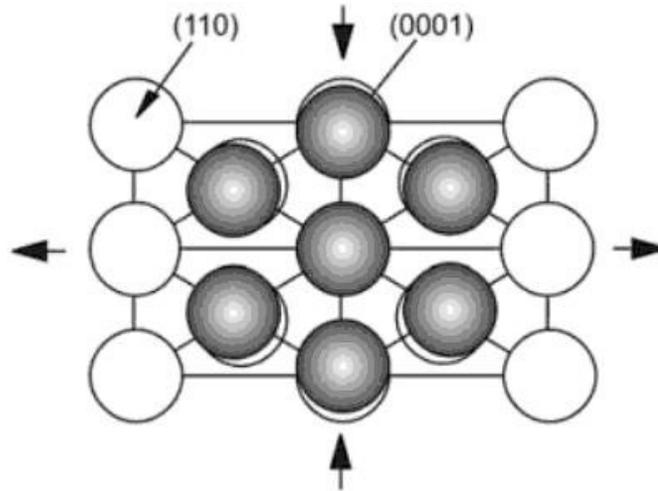


Figura 2.4. Na nucleação da fase α no interior da matriz da fase β , o plano basal (0001) da fase α surge junto ao plano (110) da fase β .

A precipitação da fase α ocorre preferencialmente junto a contornos de grão e o crescimento prossegue em direção ao interior dos grãos da fase β , o que permite a formação de colônias da fase α . Exemplos desse tipo de microestrutura, denominado de lamelar, são apresentados na figura 2.5a. [Banerjee, 2007]. Quando o crescimento da fase α em tais colônias não prossegue, novas placas da fase α são nucleadas. Esse tipo de nucleação e crescimento resulta na formação da estrutura conhecida como Widmastatten, que é mostrada na figura 2.5b [Lütjering, 2003] [Viswanathan, 2003].

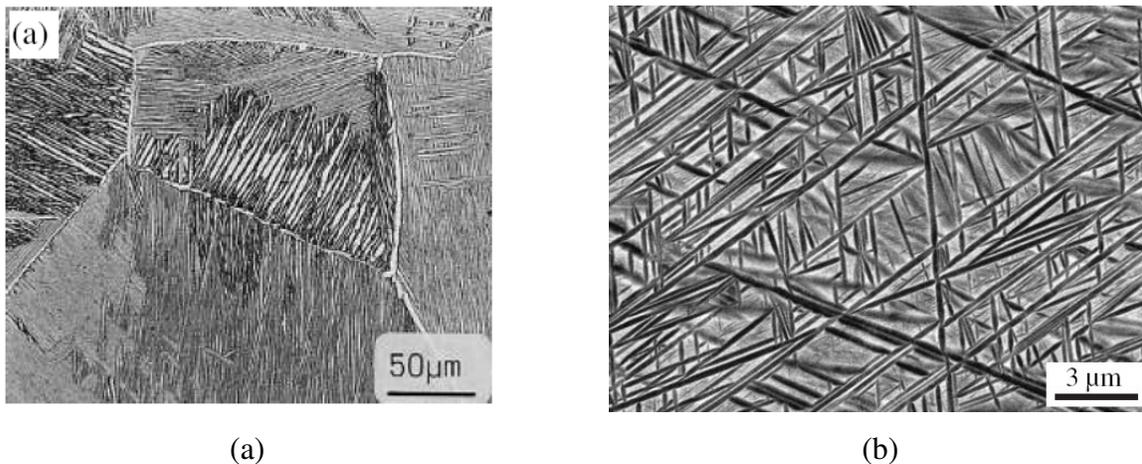


Figura 2.5. Microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando (a) lamelas da fase α e (b) estrutura de Widmastatten [Banerjee, 2007], [Lütjering, 2003].

As transformações martensíticas, já mencionadas anteriormente, resultam na formação de fases metaestáveis. Quando as ligas de Ti são resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas surge o movimento cooperativo de átomos resultando no cisalhamento de planos atômicos [Banumathy, 2009]. Nas ligas de titânio, dependendo do teor de elementos β -estabilizadores, os dois tipos de martensita já mencionados podem ser formados, a martensita α' e a martensita α'' [Nag, 2008].

Para o sistema Ti-Nb, a fase α' é formada quando a liga exibe teores de Nb inferiores a 11% (% de Nb em peso) e nesse caso, a morfologia da fase α' consiste de colônias de agulhas com tamanho entre 50 - 100 μm [Banerjee, 2007], que crescem no interior dos grãos da matriz β . As relações de orientação cristalográfica entre a fase β e a fase martensítica α' são dadas pela equação 2.2.

$$\begin{aligned} [111]_{\beta} (11\bar{2})_{\beta} // [2\bar{1}\bar{1}3]_{\alpha'} (\bar{2}112)_{\alpha'} & \quad \text{(Equação 2.2)} \\ [111]_{\beta} (\bar{1}01)_{\beta} // [2\bar{1}\bar{1}3]_{\alpha'} (\bar{1}011)_{\alpha'} & \end{aligned}$$

A outra forma de martensita, a do tipo α'' , tem estrutura cristalina do tipo ortorrômbica e do ponto de vista cristalográfico, pode ser considerada como uma distorção da fase α' . A martensita α'' é observada em ligas de Ti com teores mais elevados de elementos β -estabilizadores resfriadas rapidamente a partir do campo β . No sistema Ti-Nb, esses teores envolvem concentrações superiores a 11% em peso de Nb. As possíveis relações de orientação cristalográfica entre a matriz β e a martensita ortorrômbica são dada pela equação 2.3.

$$\begin{aligned} [100]_{\beta} // [100]_{\alpha''} ; [010]_{\beta} // \frac{1}{2}[01\bar{1}]_{\alpha''} ; [001]_{\beta} // \frac{1}{2}[011]_{\alpha''} & \quad \text{(Equação 2.3)} \\ [100]_{\alpha''} // [100]_{\beta} ; [010]_{\alpha''} // [011]_{\beta} ; [001]_{\alpha''} // [0\bar{1}1]_{\beta} & \end{aligned}$$

A figura 2.6 esquematiza a formação da fase martensítica α'' a partir da fase β . No resfriamento rápido, a transformação da fase β na fase α não é possível e assim, surge a fase ortorrômbica, o que se deve à contração e expansão de alguns dos parâmetros de rede da fase β para formar a fase α'' .

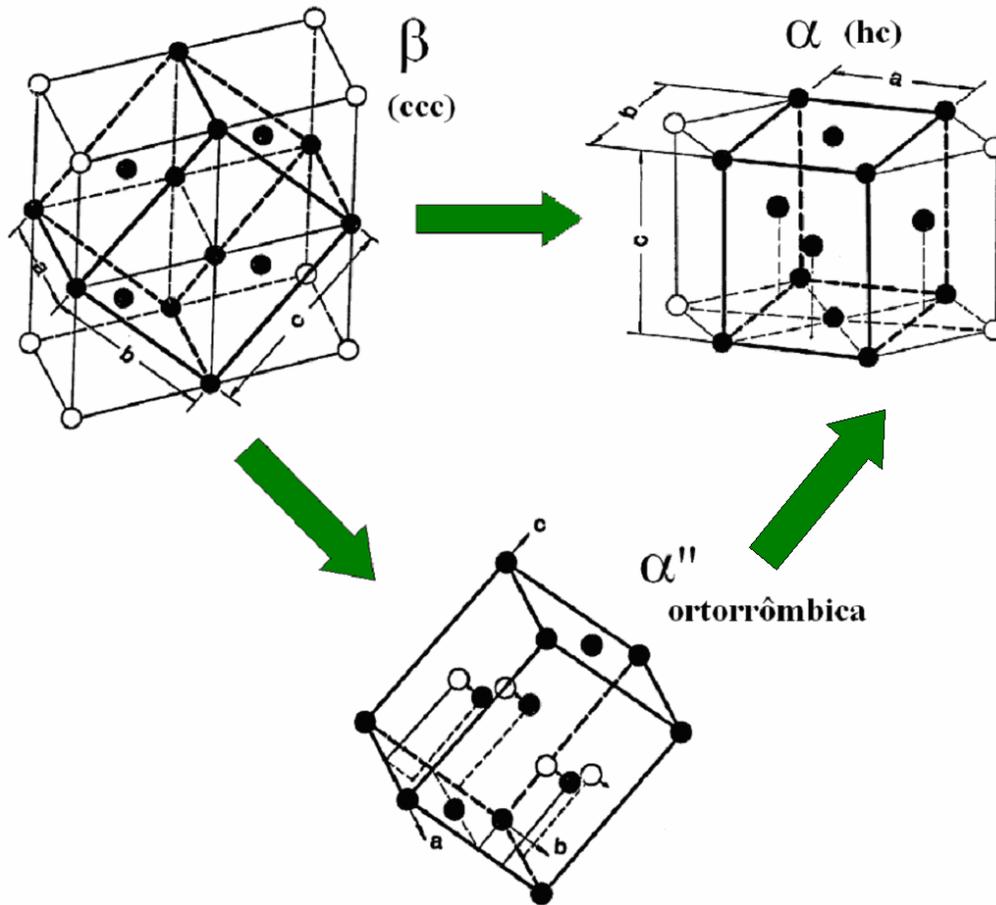
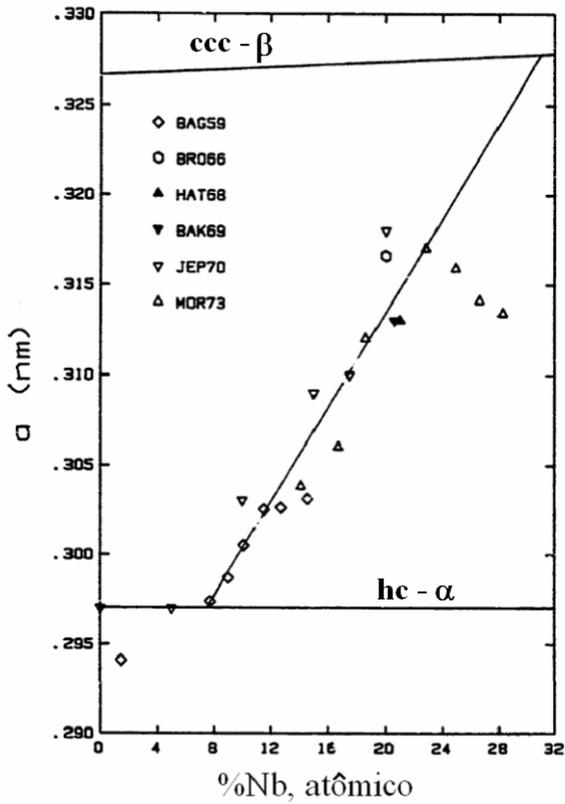


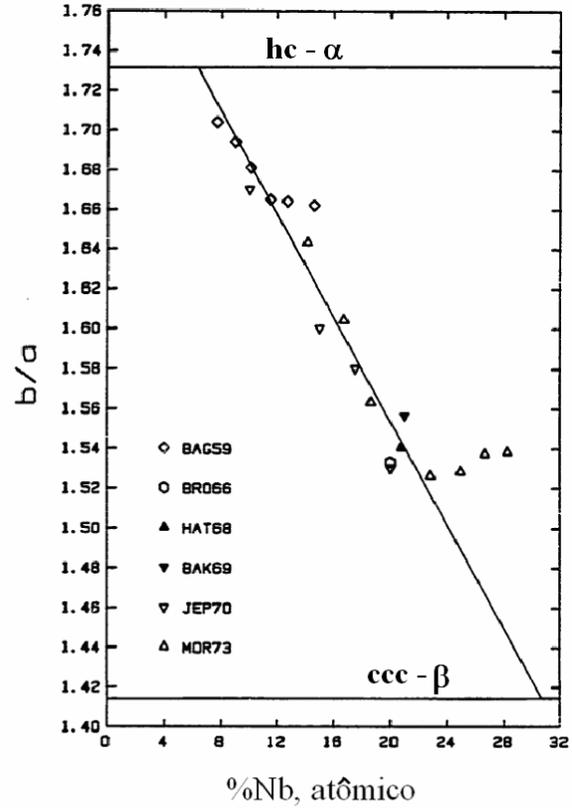
Figura 2.6. Diagrama esquemático da transformação da fase β na fase α'' pela contração e expansão dos parâmetros de rede “a”, “b” e “c” da fase β .

Dessa forma, a estrutura ortorrômbica α'' pode ser vista como uma transição da estrutura CCC da fase β para a estrutura hexagonal da fase α . Ajustando-se adequadamente os parâmetros de rede dessa fase ortorrômbica é possível obter as estruturas cristalinas das fases α e α' e mesmo da fase β [Yakonova, 2007].

A figura 2.7 mostra a evolução de parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica em função do teor de Nb em ligas de Ti. Conforme mostra a figura 2.7a, o aumento do teor de Nb resulta no aumento do parâmetro “a” e à medida que o teor de Nb aumenta, o parâmetro de rede “a” aproxima-se ao parâmetro de rede “a” da estrutura CCC da fase β . Por outro lado, conforme mostra a figura 2.7b, a razão entre os parâmetros “b” e “a” da estrutura ortorrômbica diminui com o aumento do teor de Nb.



(a)



(b)

Figura 2.7. (a) Variação do parâmetro de rede “a” da fase martensita α em ligas Ti-Nb e (b) razão entre os parâmetros de rede “b” e “a” da fase martensítica α em ligas Ti-Nb [Moffat, 1988].

A formação da fase ω é observada em ligas de Ti que exibem a fase β estabilizada. Essa fase pode ser formada durante o resfriamento rápido a partir de altas temperaturas no campo β ou por tratamentos térmicos de envelhecimento. Quando gerada durante o resfriamento rápido, essa fase é denominada por fase ω atérmica (ω_{ate}). A fase ω_{ate} pode ser formada mesmo em condições onde a difusão atômica é bastante reduzida e isso leva à conclusão que sua formação não envolve processo de ativação térmica. A completa reversibilidade das transformações é ainda outra evidência da natureza atérmica. As partículas da fase ω_{ate} formadas durante resfriamento rápido são extremamente pequenas (2 – 4 nm) e uniformemente distribuídas. Tal tamanho dificulta sua identificação por técnicas de microscopia e de difração de raios-X. Em geral, apenas a microscopia eletrônica de transmissão possibilita sua observação.

Na literatura existem diversos estudos relacionados aos mecanismos envolvidos na formação da fase ω_{ate} [De Fontaine, 1979], [Nag, 2008], [Afonso, 2010]. A razão de tais estudos se deve principalmente aos efeitos deletérios que essa fase causa nas propriedades mecânicas das ligas de Ti. De acordo com De Fontaine e co-autores [De Fontaine, 1971], a transformação da fase $\beta \rightarrow \omega$ ocorre quando a estrutura CCC da fase β torna-se instável, o que resulta no colapso de planos (222), na direção $\langle 111 \rangle$ da fase β , conforme indica a figura 2.8. A relação de orientação cristalográfica entre a fase ω_{ate} e a matriz β é definida como $(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$ e $[11\bar{2}0]_{\omega} \parallel [1\bar{1}0]_{\beta}$ [Afonso, 2010].

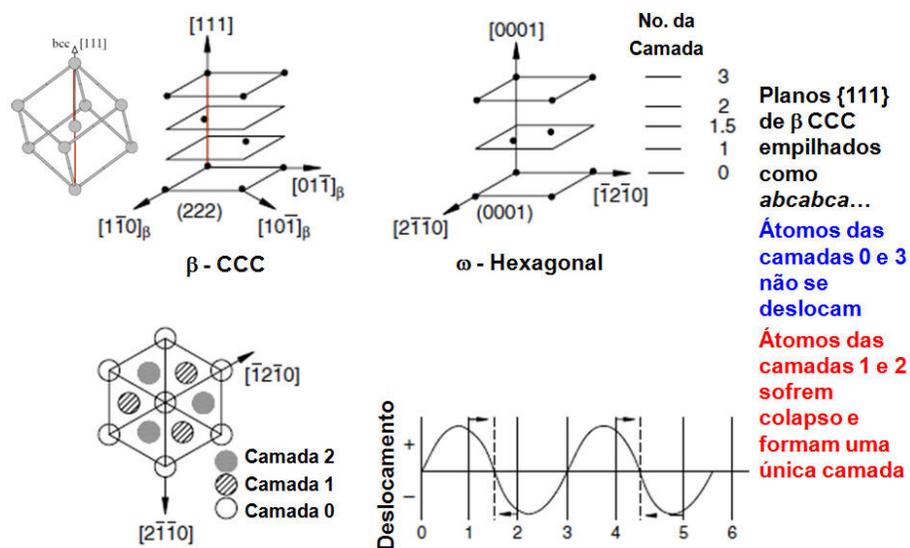


Figura 2.8. Diagrama esquemático do mecanismo de formação da fase ω na matriz de fase β .

2.4. Ligas do sistema Ti-Nb

As ligas de titânio apresentam propriedades decorrentes tanto da composição química, quanto de tratamentos termomecânicos empregados em seus processamentos [Song, 1999], [Ma, 1998] e são classificadas de acordo com as fases estabilizadas à temperatura ambiente [Zhou, 2004]. Essas ligas são classificadas em três grupos principais: ligas α , ligas β , ligas $\alpha + \beta$, as quais refletem a contribuição das fases α e β nas suas microestruturas à temperatura ambiente [Leyens, 2003]. Ligas de Ti tipo α , $\alpha + \beta$ e β desenvolvidas comercialmente oferecem ampla variedade de propriedades mecânicas, tais como elevada resistência mecânica, alta ductilidade e suficiente tenacidade, por meio do controle da composição da liga, da fração em volume das fases

constituintes e da microestrutura final formada. Em relação ao módulo de elasticidade, a maioria das ligas de Ti utilizadas possui valores entre 70 e 110 GPa, que é aproximadamente a metade dos valores de módulo de elasticidade encontrados em aços.

Em termos de aplicações biomédicas, particularmente na ortopedia, o desenvolvimento de novas ligas de Ti deve envolver necessariamente as ligas β , pois as mesmas exibem baixo módulo de elasticidade e podem ser obtidas a partir de elementos biocompatíveis, tais como o Mo, o Nb, Zr e o Ta [Fraker, 1977], [Lin, 2002], [Long, 1998], [Karasevskaya, 2003], [Afonso, 2010]. Em princípio, são ligas com altas concentrações de solutos estabilizadores da fase β e apresentam apenas essa fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento da fase α tão baixa que não há precipitação dessa fase, predominando a fase β metaestável após tratamentos térmicos convencionais [Donachie, 1982].

A figura 2.9 apresenta o diagrama de fase em equilíbrio do sistema Ti-Nb. Em tal diagrama a única fase sólida estável acima de 882,5 °C é a fase β . Entretanto, em baixas temperaturas e baixos conteúdos de Nb, as fases estáveis são as fases α e β [Ahmed, 1996]. Porém, quando são aplicados resfriamentos rápidos, o sistema deixa o equilíbrio e a ocorrência de fases metaestáveis α' , α'' e ω é possível [Nag, 2008].

Conforme já mencionado, em ligas de Ti contendo até 11% de Nb em peso e submetidas a resfriamento rápido é possível obter estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal) acicular. Ao se elevar tal teor, o resfriamento rápido leva à formação de martensita do tipo α'' ortorrômbica [Dobromyslov, 2003]. Quando tal teor atinge valores próximos a 27,5% Nb, a microestrutura dessa liga resfriada rapidamente é também constituída pela fase β metaestável. Teores superiores a 36% de Nb permitem obter microestruturas formadas pela fase β estável. Em adição à fase β , o resfriamento rápido de ligas de Ti contendo Nb pode formar pequenas quantidades de fase ω , definida como fase ω atérmica. Essa fase é também encontrada em ligas submetidas a envelhecimento em médias temperaturas. À medida que o teor de Nb aumenta, a precipitação de fase ω torna-se menos intensa. Quando essas ligas sofrem envelhecimento em tal temperatura, a matriz β dissolve Nb até o limite de solubilidade e o equilíbrio metaestável entre as fases β e ω é alcançado [Moffat, 1988].

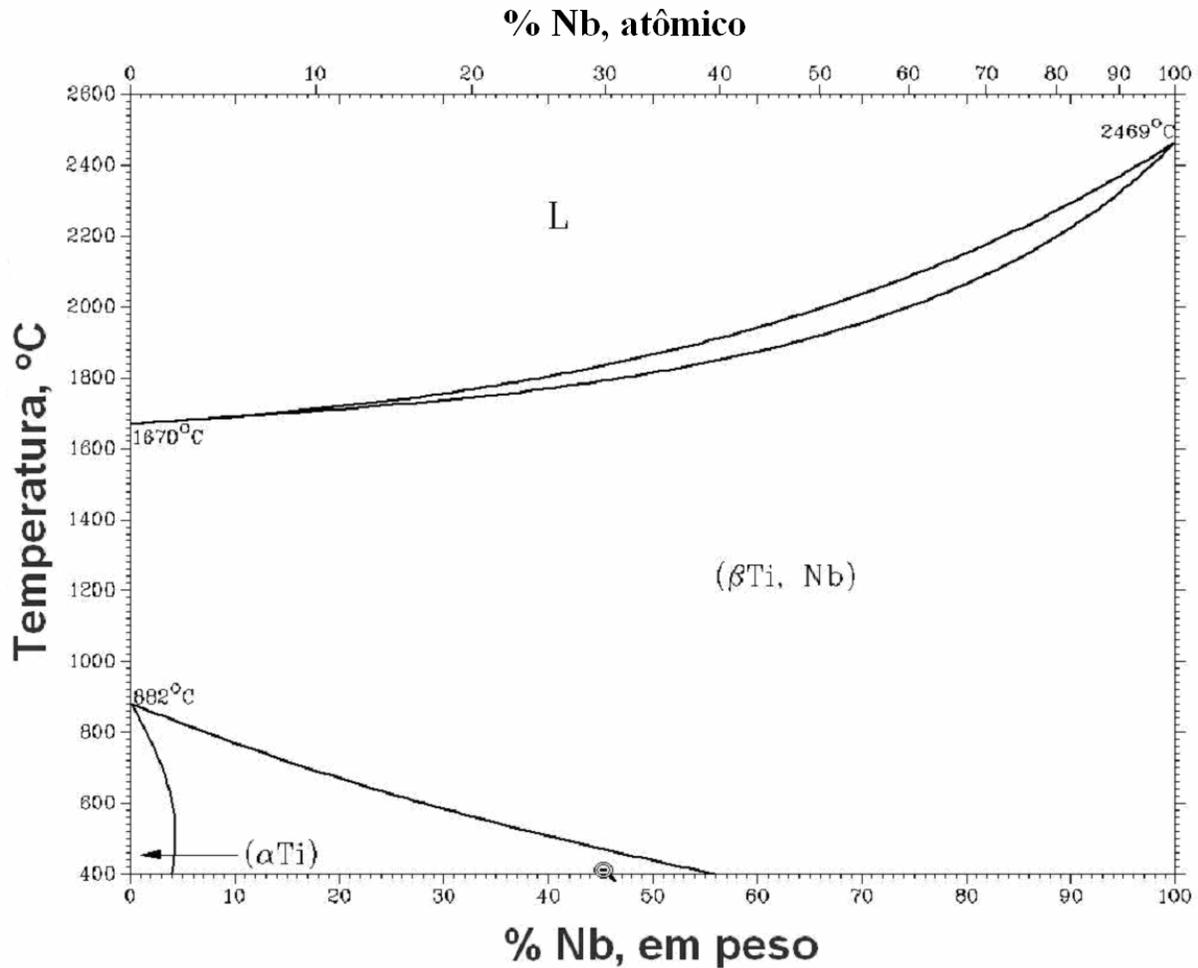


Figura 2.9. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM, 1996].

Conforme já mencionado, em ortopedia é interessante o uso de ligas de Ti com baixo módulo de elasticidade. Implantes com baixa rigidez simulam melhor os tecidos substituídos, evitando dessa maneira a perda óssea. A literatura revela um número significativo de estudos sobre transformações de fase em ligas de Ti, onde o objetivo principal é a produção de ligas com baixo módulo de elasticidade. Alguns desses estudos são baseados no método proposto inicialmente por Morinaga [Morinaga, 1993]. É fato conhecido que a redução do módulo de elasticidade está intimamente associada à retenção da fase β ou da precipitação da fase α' . Por outro lado, quando ocorre a precipitação da fase ω , tal módulo aumenta drasticamente. A figura 2.10 mostra a variação do módulo de elasticidade com a composição para ligas do sistema Ti-Nb [Aleixo, 2008].

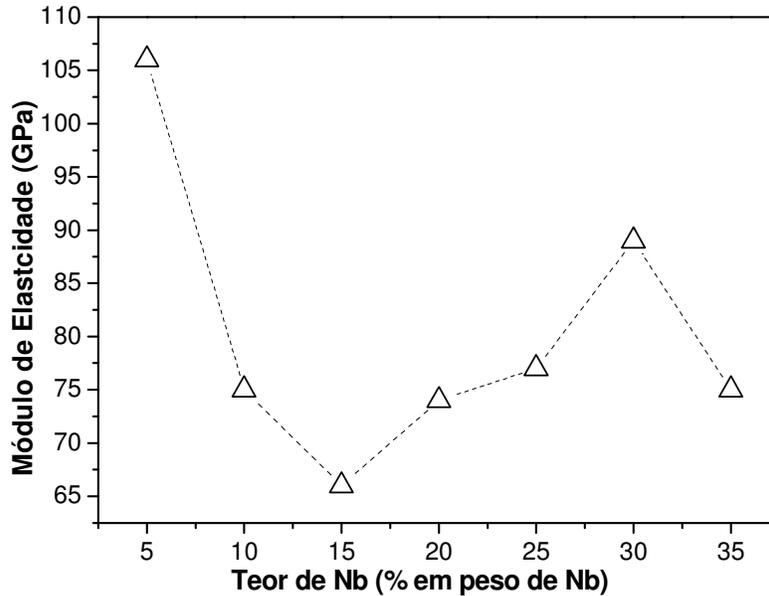


Figura 2.10. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb. [Aleixo, 2008].

Os resultados apresentados envolvem amostras que foram resfriadas rapidamente a partir do campo β de temperaturas. Valores mínimos de módulo de elasticidade são verificados em ligas com composição superiores a Ti-35Nb (% em peso). Esses resultados indicam que ligas de Ti tipo β com baixo módulo elástico podem ser obtidas aumentando a quantidade de elemento de liga até o ponto de supressão da fase ω após a têmpera. Outra forma de suprimir a formação da fase ω é pela adição de um terceiro elemento de liga, como é o caso do Zr, do Sn e do oxigênio [Ozaki, 2004].

Sistema Ti-O

É fato conhecido que as propriedades mecânicas do Ti e suas ligas são extremamente sensíveis à presença dos elementos intersticiais como O, N, C e H [Conrad, 1981]. Dentre tais elementos, o oxigênio pode ser considerado o mais importante, à medida que sua presença em ligas de Ti altera de forma significativa o comportamento mecânico das mesmas. A figura 2.11 apresenta-se o diagrama de fase em equilíbrio do sistema binário Ti-O, o qual mostra que o oxigênio é um elemento α -estabilizador, pois sua adição amplia o campo de existência da fase α .

A máxima solubilidade do oxigênio na fase α é de aproximadamente 14,5% em peso [ASM, 1996] [Lee, 1990]. Além disso, o oxigênio exibe alta solubilidade no Ti, mesmo à temperatura ambiente. Entretanto, quando seu teor eleva-se demasiadamente, existe a possibilidade de formação de fases ordenadas.

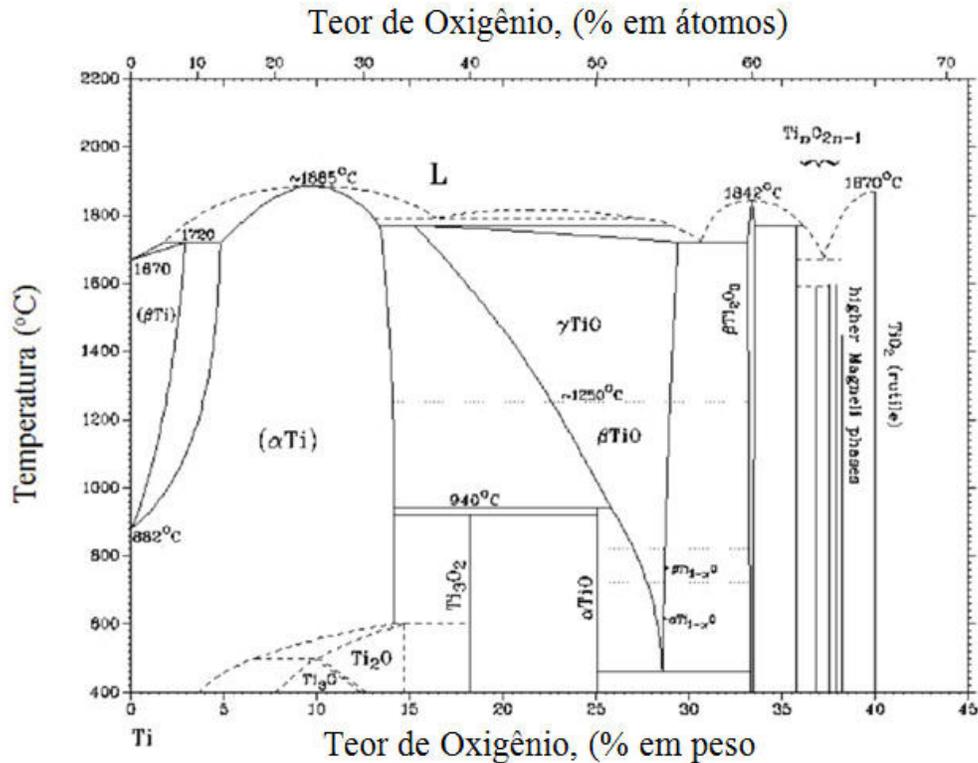


Figura 2.11. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-O [ASM, 1996].

Conforme mostra a figura 2.12, à temperatura ambiente, a estrutura hexagonal compacta do Ti apresenta posições intersticiais octaédrica, tetraédrica e hexaédrica. Se os átomos de Ti são tomados como esferas rígidas de raio R e os mesmos estão se tocando ao longo das direções compactas da estrutura hexagonal, então, os raios dos vazios octaédricos e tetraédricos correspondem, respectivamente, a $0,41R$ e $0,22R$ [Hennig, 2005]. Por outro lado, a adição de átomos de oxigênio à fase α resulta na ocupação de vazios octaédricos, o que produz distorção da estrutura hexagonal compacta [Conrad, 1981]. Esse fenômeno, por sua vez, resulta na expansão da célula unitária da estrutura hexagonal compacta na direção C . Entretanto, vale salientar que o valor do parâmetro no plano basal permanece quase que constante. De acordo com Conrad e co-autores [Conrad, 1981], a razão entre os parâmetros “ c ” e “ a ” aumenta de 1,587 no Ti c.p. para

1,591 em ligas de Ti com teor de oxigênio próximo a 0,5% em peso. Na tabela 2.1 são mostrados os valores dos raios dos vazios octaédrico e tetraédrico das estruturas hexagonal compacta (α) e cúbica de corpo centrado (β). É importante notar que na estrutura hexagonal compacta, o tamanho do vazio octaédrico é maior que o tamanho do vazio tetraédrico de ambas as fases α e β . Além disso, o raio atômico do oxigênio é ligeiramente menor que o raio do vazio octaédrico. Dessa forma, pode-se admitir que o oxigênio ocupe a posição octaédrica da estrutura hexagonal compacta. O efeito dos elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono na estrutura cristalina da fase α do titânio é mostrado na figura 2.13.

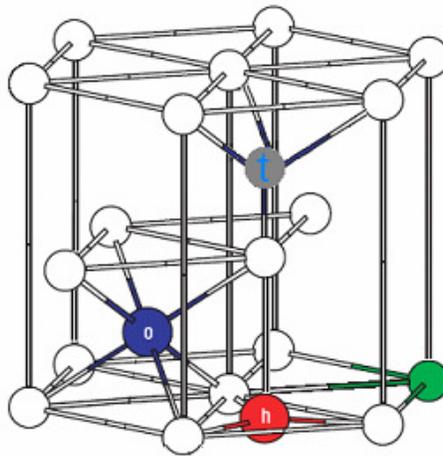


Figura 2.12. Posições intersticiais na estrutura hexagonal compacta do titânio α . A esfera azul refere-se à posição octaédrica, a esfera cinza à posição tetraédrica e a esfera vermelha à posição hexaédrica, respectivamente [Hennig, 2005].

Tabela 2.1. Raios dos vazios intersticiais da estrutura hexagonal compacta (α) e da estrutura cúbica de corpo centrado (β) do Ti C.P. [Conrad, 1981].

Estrutura	Raio do vazio octaédrico (nm)	Raio do vazio tetraédrico (nm)
α - Ti	0,061	0,033
β - Ti	----	0,044

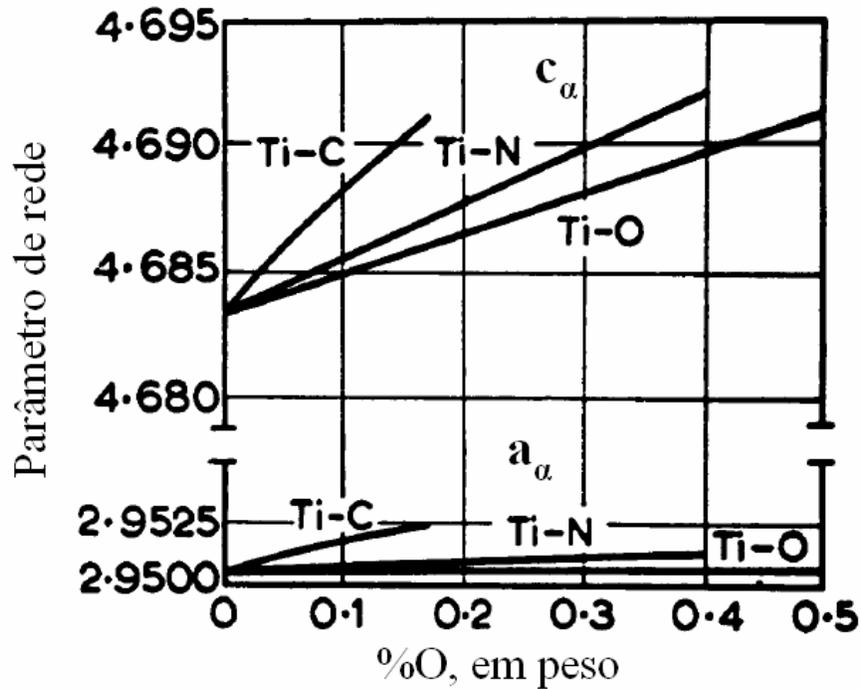


Figura 2.13. Efeito dos elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e o carbono nos parâmetros de rede do Ti à temperatura ambiente [Conrad, 1981].

A adição de oxigênio ao Ti e suas ligas têm efeito significativo sobre as propriedades mecânicas, em especial sobre a ductilidade. De acordo com Gupta e co-autores [Gupta, 1962], átomos de oxigênio em solução sólida na matriz de Ti são adsorvidos pelas discordâncias e a saturação das mesmas poderia explicar, em princípio, a fragilização Ti. O efeito do teor de oxigênio e de tratamentos térmicos de envelhecimento na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta foi investigado por Qazi e co-autores [Qazi, 2004]. A partir dos resultados obtidos em tal pesquisa, constatou-se que adição desse elemento intersticial provoca o aumento dos parâmetros de rede da estrutura cristalina CCC da fase β . Além disso, observou-se que a adição de oxigênio também provoca o aumento da tensão limite de escoamento em ligas na condição solubilizada. Segundo tais pesquisadores, esse aumento pode estar associado à formação de solução sólida do oxigênio com o Ti. Finalmente, resultados de microscopia eletrônica de transmissão sugerem que a adição de oxigênio tende a suprimir a formação da fase ω em ligas tipo β . Outro estudo realizado no sentido de investigar o efeito da adição de oxigênio em ligas de titânio foi conduzido por Lee e co-

autores [Lee, 1990]. Tal investigação concluiu que a adição de oxigênio à liga Ti6Al4V permite o aumento do módulo de elasticidade pela estabilização mais acentuada da fase α .

A análise de inúmeros estudos associados ao desenvolvimento de ligas de Ti tipo β para uso em implantes ortopédicos indica que em geral, o teor de elementos β -estabilizadores é escolhido a partir de resultados experimentais. Nesses casos, o teor de elementos de liga utilizado deve ser suficiente para definir ligas de titânio com propriedades mecânicas indicadas para a aplicação na substituição e reparo de tecidos duros. Em geral, o que se deseja é a obtenção de materiais com alta resistência mecânica associada a baixo módulo de elasticidade e assim, a meta a ser perseguida é a estabilização da fase β , seja apenas por meio da alteração do teor de elementos de liga ou por meio da alteração do teor de elementos de liga combinada com a imposição de tratamentos térmicos. Nesses casos, é comum relacionar o teor de elementos β -estabilizadores com o teor equivalente de Mo. Essa equivalência é razoavelmente estabelecida e permite prever o teor mínimo de elemento β -estabilizador para (meta) estabilizar a fase β . Dentro desse contexto, a tabela 2.2 exhibe, para diversos elementos β -estabilizadores, o teor mínimo necessário à estabilização metaestável da fase β .

Uma alternativa a tais procedimentos empíricos é a aplicação do método de cálculo do orbital molecular descrito por Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993] e por Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006]. A estabilidade de fase em ligas de Ti calculada por Morinaga e co-autores usando o método de orbital molecular baseia-se no cálculo de dois parâmetros: B_o e M_d . O primeiro parâmetro, B_o , representa a ordem da ligação e está relacionado com força da ligação covalente entre o átomo de Ti e os outros elementos de liga. O segundo parâmetro, M_d , é o nível de energia do orbital d e se relaciona com a eletronegatividade e o raio atômico dos elementos de liga.

Tabela 2.2. Teor mínimo necessário de elemento β -estabilizador (% em peso) para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente e de forma metaestável [Lütjering, 2003].

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

De acordo com a definição destes parâmetros, o valor médio de Bo para ligas pode ser tão pequeno quanto se queira e o valor médio de Md pode ser tão alto quanto se deseja para que se alcancem baixos módulos elásticos. A figura 2.14 mostra o mapa de estabilidade Bo e Md para ligas de Ti, enquanto a tabela 2.3 apresenta os valores de Bo e Md para o Ti e diversos de seus elementos de liga. No caso de uma liga metálica, os valores médios de Bo e Md, designados como \overline{Bo} e \overline{Md} , são calculados considerando a composição (% em átomos) de cada elemento. Por meio de tais parâmetros é possível conceber mapas de estabilidade à temperatura ambiente de uma liga de Ti.

Tabela 2.3. Valores de Bo e Md de elementos de liga do Ti.

3d	Bo	Md	4d	Bo	Md	5d	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	2,282	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			

De acordo com Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993], tal mapa permite prever a extensão dos campos α , $\alpha+\beta$ e β . A estabilidade da fase β é maior quando \overline{Bo} é alto e quando \overline{Md} exibe valor reduzido. Além disso, é possível ainda prever, usando os parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} , a região onde estruturas martensíticas serão formadas sob resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Outro aspecto que pode ser identificado usando tal mapa é o mecanismo de deformação plástica de ligas de titânio, quais sejam a formação de maclas ou a ocorrência de deslizamento de planos atômicos. A prevalência de um modo em relação a outro está associada à estabilidade da fase β . Assim, dentro de um campo onde a fase β é estável, é possível distinguir regiões onde os respectivos modos de

deformação são mais prováveis. Outra possibilidade do mapa Bo x Md é a previsão de condições de precipitação da fase metaestável ω . Em trabalho recente, Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006] ampliaram o mapa de Morinaga e co-autores, incluindo o efeito de teores mais elevados de elementos de liga, como mostra a figura 2.15.

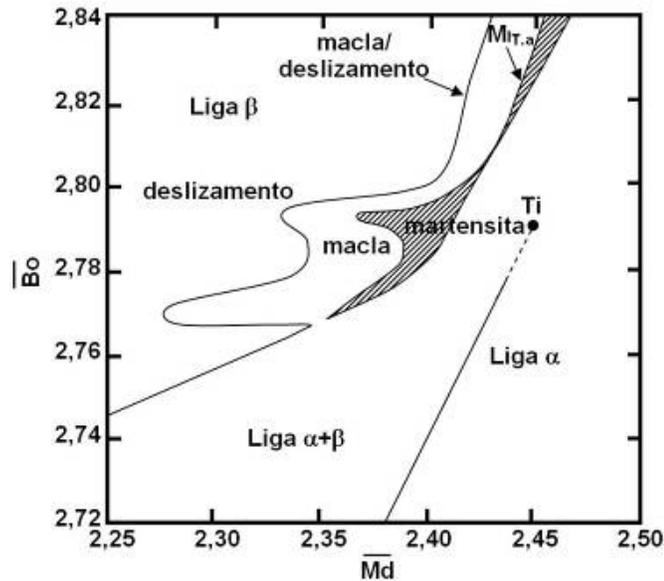


Figura 2.14. Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md [Morinaga, 1993].

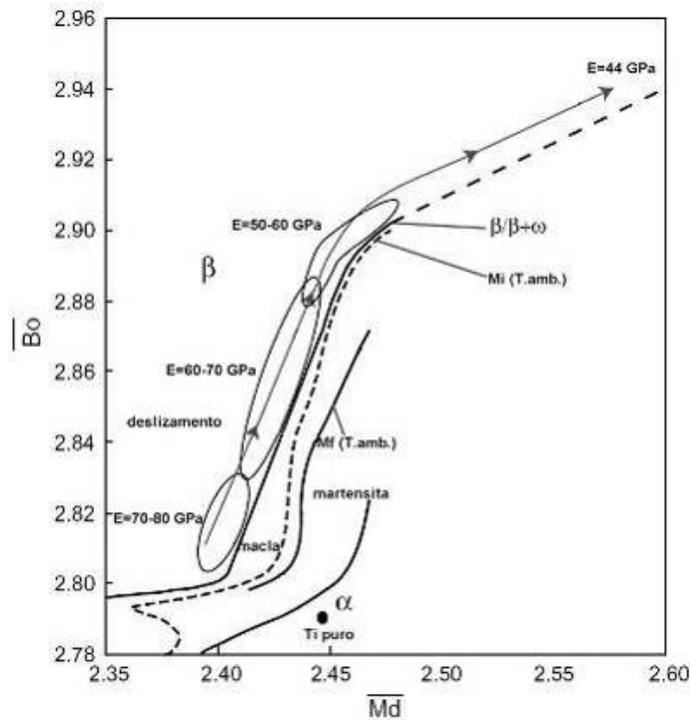


Figura 2.15. Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md expandido [Abdel-Hady, 2006].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na preparação e caracterização de ligas de Ti tipo β com adições de oxigênio. Nesse sentido, o procedimento experimental envolveu as seguintes tarefas:

- a. Preparação das matérias-primas utilizadas para a fusão das ligas;
- b. Obtenção da liga por meio da fusão em forno a arco voltaico;
- c. Tratamentos térmicos de homogeneização química;
- d. Análise química por fluorescência de raios-X e pela técnica de fusão em gás inerte;
- e. Conformação plástica a quente;
- f. Aquecimento por indução e resfriamento contínuo;
- g. Análise microestrutural via microscopia óptica;
- h. Caracterização estrutural por difração raios-X;
- i. Medidas de módulo de elasticidade por ensaio de ultra-som;
- j. Medidas de microdureza Vickers;

3.1. Preparação das matérias-primas

As amostras das ligas de Ti foram preparadas a partir do corte dos metais (Ti e Nb) em tamanho suficientemente pequeno para a inserção no cadinho do forno de fusão a arco. A adição de oxigênio se deu pela incorporação de Ti_2O em pó de alta pureza ao Ti e ao Nb. A procedência e grau de pureza dos elementos metálicos e do óxido de titânio em pó são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Grau de pureza dos metais utilizados na preparação de ligas Ti-Nb-O. O titânio usado é Ti C.P. de ASTM Grau 2.

Elemento	Grau de Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,81	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,99	CBMM*
TiO₂	99,99	Aldrich Chem. Co. Inc

* Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM

Após o corte dos metais Ti e Nb, os mesmos passaram pelo processo de decapagem. Ao titânio foi aplicada solução de decapagem com água destilada, HNO_3 e HF na proporção de 1:1:1 para remoção de óxidos formados na superfície. Ao Nb foi aplicada a solução composta por água destilada, H_2SO_4 , HNO_3 e HF na proporção de 1:2:2:2. Após a decapagem, os metais foram enxaguados em água corrente, em acetona e finalmente, secados com o auxílio de secador de ar quente. O TiO_2 não necessitou de nenhum procedimento de limpeza. Após a realização destes procedimentos, os metais apresentavam-se em condições para a fusão. As composições estudadas são apresentadas na tabela 3.2.

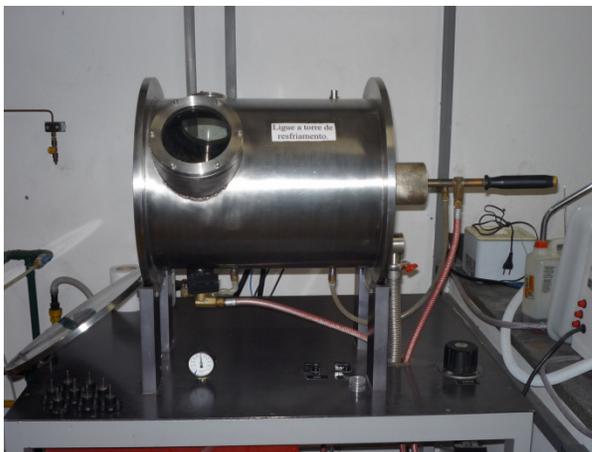
3.2. Obtenção das ligas

Antes da fusão em forno a arco, os elementos foram pesados em balança analítica objetivando as composições previstas. As massas de cada elemento foram calculadas com a finalidade de obter lingotes de 100 g.

Tabela 3.2. Composições químicas das amostras das ligas Ti-Nb-O (% em peso).

Amostra	Composição (% em peso)
1	Ti-30Nb
2	Ti-30Nb-0,25O
3	Ti-30Nb-0,50O
4	Ti-35Nb
5	Ti-35Nb-0,25O
6	Ti-35Nb-0,50O

A fusão dos elementos foi realizada em forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio sob atmosfera inerte obtida por imposição de vácuo e injeção de argônio de alta pureza (99,999 %), em cadinho de cobre refrigerado a água. O forno de fusão a arco, mostrado na figura 3.1, é constituído por câmara cilíndrica em aço inoxidável, com parede dupla para circulação de água de refrigeração. Na preparação das ligas, as amostras foram refundidas no mínimo 7 vezes para garantir a fusão completa dos elementos e também, proporcionar maior homogeneidade química.



(a)



(b)

Figura 3.1. Forno de fusão a arco, (a) visão frontal e (b) visão interna.

3.3. Tratamentos térmicos de homogeneização e conformação a quente

As amostras preparadas foram tratadas termicamente a 1.000 °C por 24 h em forno resistivo com o objetivo de redução de heterogeneidades composicionais resultantes da solidificação no cadinho refrigerado do forno de fusão a arco. Visando reduzir a oxidação das amostras, foi empregada novamente atmosfera inerte obtida com o uso de vácuo e injeção de argônio de alta pureza.

Na sequência, as amostras foram deformadas plasticamente a quente pelo uso de forjamento rotativo em forja SWGER (modelo 3F-4). Tal procedimento de conformação plástica foi utilizado no sentido de modificar a microestrutura das ligas, tornando-as refinadas, além de fornecer amostras com dimensões que permitiram a obtenção de corpos de prova cilíndricos. O forjamento a quente envolveu aquecimento a 1000°C, seguido da conformação plástica e resfriamento ao ar.

Conforme experiência anterior, o período de tempo empregado na estabilização da amostra na temperatura de trabalho foi de 20 minutos e entre as etapas de conformação, as amostras foram reaquecidas por 5 minutos, obtendo-se ao final do procedimento de conformação plástica, cilindros com 12 mm de diâmetro e 130 mm de comprimento.

Tais cilindros foram usinados objetivando a eliminação da camada de óxido formada durante o forjamento rotativo, obtendo-se ao final, cilindros com 11 mm de diâmetro, que foram novamente submetidos a tratamentos térmicos de solubilização a 1.000 °C por 1 hora com o propósito de aliviar de tensões microestruturais produzidas pelo forjamento.

3.4. Análise da composição química

Após a preparação das amostras, as mesmas foram submetidas à análise química pela técnica de fluorescência de raios-X visando determinar teores dos metais nas amostras. Nesse caso, as amostras foram cortadas em cortadora ISOMET 4000 com disco abrasivo, embutidas em resina e finalmente, lixadas com o uso de lixas de água de Al_2O_3 grana 200, 400, 600 e 800 e lixa de SiC grana 1200. Em seguida, as amostras foram analisadas em espectrômetro marca Rigaku, modelo RIX 3100, que é visto na figura 3.2 (a).



(a)



(b)

Figura 3.2. Equipamento de análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X e (b) analisador de O e N.

Os elementos intersticiais O e N foram analisados pela técnica de fusão em gás inerte. Após o tratamento térmico de solubilização, foram obtidas três amostras de cada composição, que foram cortadas em pequenos pedaços com massa entre 0,010 e 0,015 g, decapadas em solução de HF e HNO₃ na proporção de 1:3 para remoção de óxidos superficiais, conforme a norma ASTM E 1409 [2008]. Os teores de oxigênio e nitrogênio foram determinados em equipamento marca LECO, modelo TC400, que usa o princípio de fusão em gás inerte como técnica de medida e visto na figura 3.2 (b).

3.5. Aquecimento por Indução e Resfriamento Contínuo

Objetivando investigar as transformações de fases em função da aplicação de diferentes taxas de resfriamento, foi empregado um sistema similar ao Ensaio Jominy (realizado em ligas Fe-C). Nesse sistema, uma amostra cilíndrica é inserida no centro de uma bobina de indução eletromagnética e aquecida até a temperatura de 1.000 °C (dentro do campo de fase β), mantida nessa temperatura por 15 min e em seguida, resfriada a partir de uma de suas extremidades. Nas amostras foram inseridos seis termopares em diferentes posições. As diferentes taxas de resfriamento foram determinadas pelo uso destes termopares, que foram convenientemente conectados a um sistema de aquisição de dados computadorizado.

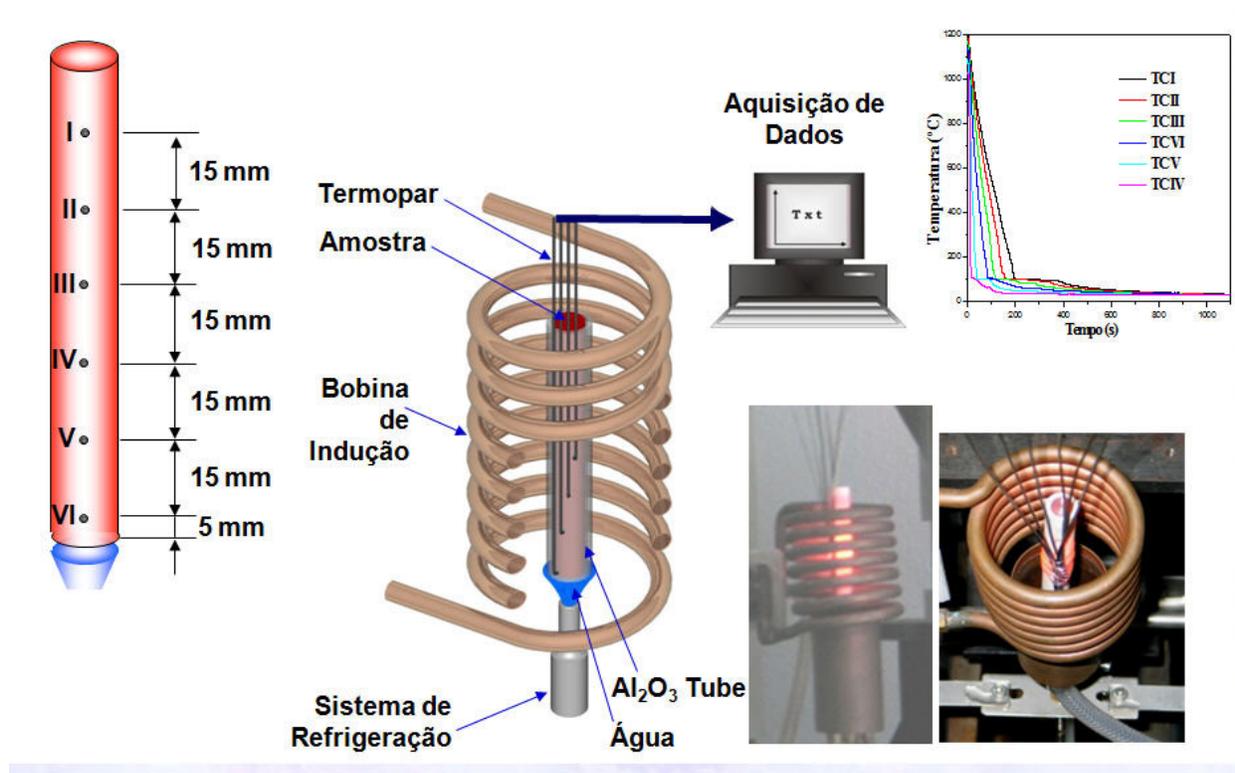


Figura 3.3. Detalhes do conjunto experimental de resfriamento contínuo.

As curvas de resfriamento foram obtidas pelo aquecimento das amostras por indução. Na sequência, o sistema de aquecimento é desligado e imediatamente acionado o sistema de refrigeração, que consiste na imposição de contato de fluxo de água com uma das extremidades da amostra. O fluxo de água é mantido até que todos os outros termopares atinjam temperaturas próximas à temperatura ambiente. Após o tratamento térmico, a peça foi cortada e a seção transversal relativa a cada termopar foi caracterizada. A figura 3.3 exibe detalhes de um experimento de têmpera com taxa de resfriamento variável. As taxas de resfriamento foram obtidas pelo ajuste linear das curvas de resfriamento entre as temperaturas de 800 e 400 °C. As etapas do processamento após a fusão a arco até o aquecimento por indução e resfriamento contínuo são mostradas na figura 3.4. Além desse experimento, partes dos corpos de prova foram tratadas termicamente a 1000 °C por 30 min e resfriados em água e em forno com o objetivo obter referências para a interpretação dos resultados obtidos no ensaio de resfriamento contínuo.

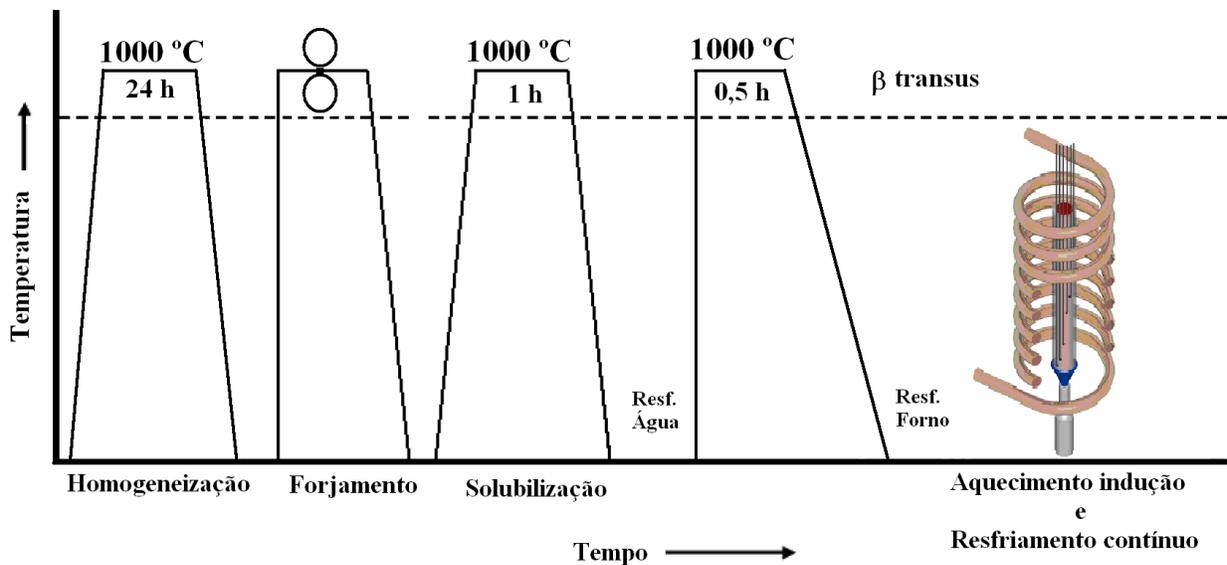


Figura 3.4. Rota de processamento após a fusão a arco até o aquecimento por indução e resfriamento contínuo.

3.6. Análise microestrutural

A análise metalográfica envolveu a preparação das amostras em concordância com a norma ASTM E3-95. As amostras foram seccionadas e embutidas a frio em resina de poliéster. Na sequência, essas amostras foram lixadas em grana 100, 400, 600, 800 e 1200 e submetidas a banho de acetona em equipamento de ultra-som Branson 220 durante 3 minutos para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento.

Após o lixamento e limpeza, aplicou-se o polimento mecânico com o uso de pasta de diamante de 6,0 μm , em pano de Nylon Struers DP-MOL lubrificado com álcool etílico absoluto e polimento final com pasta de diamante de 1,0 μm em pano de Nylon Struers DP-NAP lubrificado com álcool etílico absoluto, até a total eliminação de riscos. Na revelação da microestrutura foi empregada a solução de ataque químico de Kroll: 65 ml de água destilada, 5 ml HF (48%) e 30 ml de HNO₃. As microestruturas das amostras foram analisadas por microscopia óptica, empregando-se microscópio ótico de luz refletida modelo Olympus BX60M mostrado na figura 3.5.

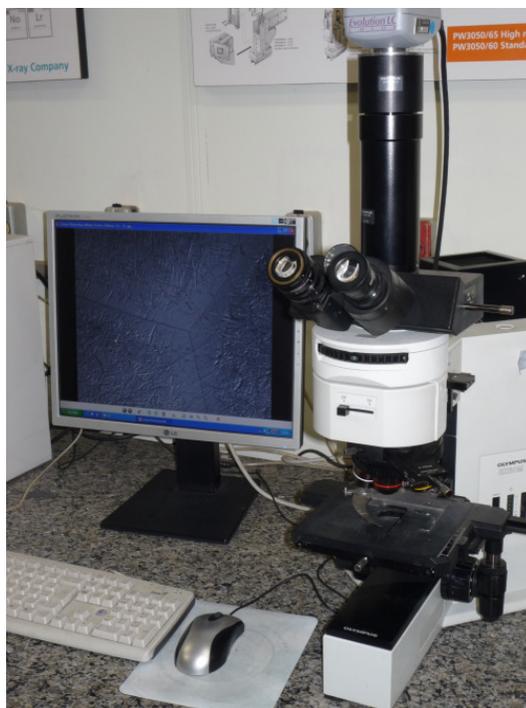


Figura 3.5. Microscópio óptico Olympus BX60M.

3.7. Análise por difração de raios-X

A identificação das fases presentes nas seis regiões de cada uma das seis amostras obtidas após o resfriamento contínuo foi realizada por meio de medidas de difração de raios-X. Os dados foram coletados em um difratômetro de marca Panalytical modelo X'pert PRO, com geometria Bragg-Brentano. Essa configuração tem a vantagem de manter a amostra imóvel e na horizontal. O difratômetro utilizado é equipado com um tubo de Cu e radiação K_{α} de comprimento de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, (a componente K_{β} foi eliminada com o uso de filtro de Ni). O sistema óptico do feixe incidente e refletido, conta com fendas de diferentes tamanhos, o que otimiza as medidas. Os parâmetros de operação do difratômetro foram tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo angular de $0,02^{\circ}$ e varredura entre $30^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$.

3.8. Medidas de módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade foi determinado por meio da análise da propagação de ondas

ultra-sônicas nas amostras segundo a norma ASTM E111 [2004]. A velocidade do som nas amostras analisadas pode ser relacionada às constantes elásticas das mesmas. A identificação precisa da velocidade de propagação do som no meio permite a determinação dessas constantes elásticas, o que é realizado pela imposição de dois tipos de onda sonora, ondas transversais, onde a vibração das partículas ocorre na direção normal à direção de propagação e ondas longitudinais, onde a vibração coincide com a direção de propagação. Um diagrama esquemático do sistema de medidas de módulo de elasticidade é mostrado na figura 3.6.

O período de tempo compreendido entre a transmissão e recepção de seu eco leva à determinação da velocidade no meio, tanto para ondas longitudinais como para ondas transversais. Tais velocidades relacionam-se com as constantes elásticas por meio das equações 3.1 e 3.2. Nessas equações, a densidade (ρ) do meio também é um parâmetro necessário e a mesma é determinada por meio do método de Arquimedes:

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

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

onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal e G é o módulo de elasticidade transversal. Por meio da equação 3.3 é possível ainda determinar o coeficiente de Poisson, ν .

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

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

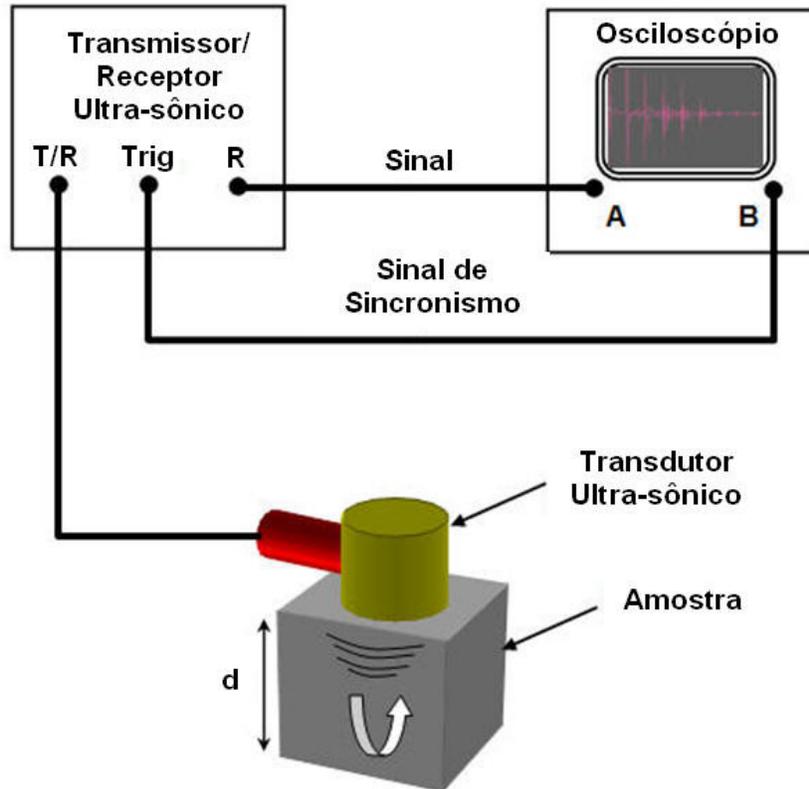


Figura 3.6. Diagrama esquemático do arranjo empregado na determinação de constantes elásticas de ligas de titânio.

O módulo de elasticidade das ligas de Ti-Nb-O submetidas ao resfriamento contínuo foi avaliado em amostras com acabamento superficial, faces planas e dimensões de $\varnothing 11 \times 3$ mm.

3.9. Medição de microdureza Vickers

A dureza das amostras foi medida pelo uso da técnica Vickers em equipamento da marca Buehler modelo 2100, o qual possui microscópio óptico acoplado ao indentador, como mostra a figura 3.7. O indentador é composto por uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. A superfície da amostra a ser analisada é polida até obter as faces paralelas. Em cada amostra foram realizadas dez impressões para obter o valor médio final. Os valores de dureza Vickers foram obtidos pela aplicação de carga de 200 gf durante período de tempo de 15 segundos. O valor foi determinado pela equação 3.5:

$$HV = \frac{1,8544F}{D^2} \quad (3.5)$$

onde D (em μm) é a média dos comprimentos das diagonais da impressão realizada pelo penetrador e F (em g) é a carga aplicada.



Figura 3.7. Equipamento empregado nas medidas de microdureza Vickers.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo referem-se à obtenção, à caracterização microestrutural e à avaliação do módulo de elasticidade e da dureza Vickers de amostras das ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb sob adição de diferentes teores de oxigênio e submetidas a diferentes taxas de resfriamento.

4.1. Obtenção das ligas

As ligas do sistema Ti-Nb-O foram preparadas por fusão a arco voltaico em atmosfera inerte de argônio, o processo envolveu a fusão por no mínimo 7 vezes, o que possibilitou a obtenção das ligas com boa homogeneidade química. Visando aumentar tal homogeneidade, após a fusão as amostras passaram por tratamento térmico de homogeneização em atmosfera inerte de argônio a 1000°C por 24 horas, seguido de resfriamento lento no interior do forno. As amostras foram submetidas à análise de composição química e os resultados sugerem que a composição medida e a composição nominal exibem satisfatória concordância, conforme mostra a tabela 4.1. Tal tabela exhibe resultados obtidos por espectrometria de fluorescência de raios-X e da análise de oxigênio e nitrogênio, bem como os valores nominais das ligas.

Os corpos de prova empregados nos estudos de resfriamento sob diferentes taxas foram preparados a partir de lingotes contendo 100 gramas, que posteriormente foram forjados a quente por meio de forjamento rotativo a 1000 °C, que está acima da temperatura β transus. Com o intuito de reduzir tensões mecânicas decorrentes do forjamento, essas amostras foram submetidas a tratamento térmico de solubilização no campo β (~1000 °C) por aproximadamente 1 hora. Em seguida, as mesmas foram submetidas a três condições de resfriamento: ao forno, em água e resfriamento sob diferentes taxas usando a técnica de resfriamento contínuo.

Tabela 4.1. Composições nominais e medidas por fluorescência de raios-X e pela análise de teor de oxigênio e nitrogênio (% em peso).

Amostra	Nominal	Composição (% em peso)			
		Medida Ti	Medida Nb	Medida O	Medida N
1	Ti-30Nb	Balanço	31,6±0,05	0,100±0,01	0,002±0,002
2	Ti-30Nb-0,25O	Balanço	31,5±0,05	0,298±0,08	0,009±0,002
3	Ti-30Nb-0,5O	Balanço	32,1±0,07	0,510±0,03	0,005±0,004
4	Ti-35Nb	Balanço	35,7±0,06	0,112±0,01	0,006±0,001
5	Ti-35Nb-0,25O	Balanço	35,4±0,01	0,301±0,04	0,009±0,003
6	Ti-35Nb-0,5O	Balanço	35,9±0,02	0,550±0,03	0,006±0,003

4.2. Microestrutura de amostras resfriadas ao forno

A figura. 4.1a, apresenta micrografia da liga Ti-30Nb resfriada ao forno. São observados detalhes dos contornos de grão da matriz β , com crescimento da fase α com morfologia acicular. Na figura 4.1b observa-se o difratograma de raios-X da mesma amostra, onde é possível observar a coexistência das fases α e β . Os parâmetros de rede calculados a partir do difratograma são $a = 0,3285$ nm para a fase β . Para a fase α , o parâmetro de rede obtido foi $a = 0,2952$ nm e $c = 0,4687$ nm. Esses resultados estão em boa concordância com os valores reportados por Kim e co-autores

[Kim, 2006]. Em relação à liga Ti-30Nb-0,250, como observa-se na figura 4.2a, o efeito da adição de oxigênio acentua a precipitação da fase α com nucleação intragranular, o que era esperado.

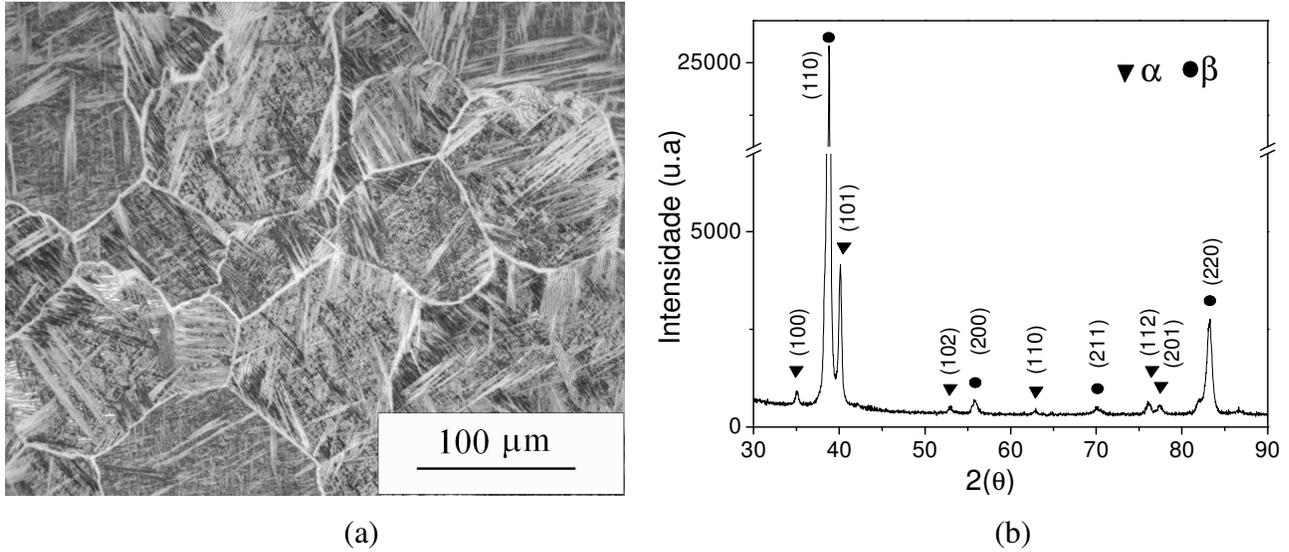


Figura 4.1. (a) Micrografia óptica mostrando a fase α precipitada em contornos de grão e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb resfriada em forno.

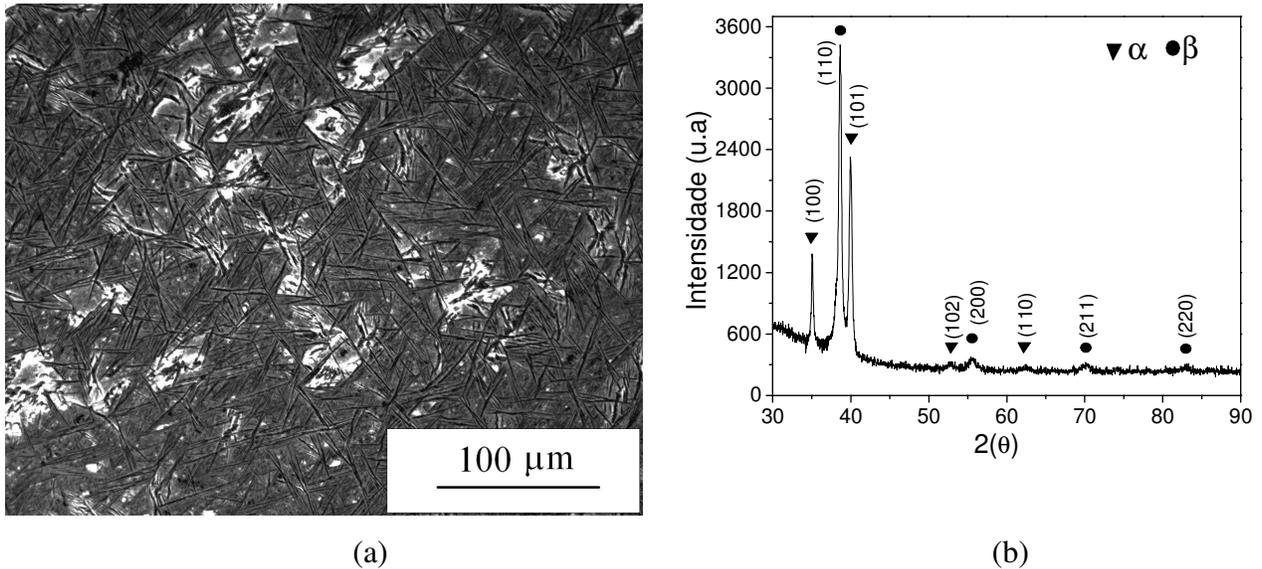


Figura 4.2. (a) Micrografia óptica mostrando precipitação da fase α com morfologia lamelar, com precipitação intragranular e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,250 resfriada em forno.

A ocorrência das fases α e β é verificada pelo padrão de difração de raios-X mostrado na figura 4.2b. Os parâmetros de rede calculados para essa composição são $a = 0,3292$ nm para a fase β e $a = 0,2960$ nm e $c = 0,4696$ nm para a fase α .

Na figura 4.3a, observa-se a micrografia óptica da liga Ti-30Nb-0,5O onde se constata que a nucleação da fase α se intensifica à medida que o teor de oxigênio aumenta. De fato, o elemento oxigênio atua como α -estabilizador conforme esperado [Guo, 2002]. Entretanto, qualitativamente conclui-se das micrografias das figuras 4.2a e 4.3a que a fração volumétrica da fase α aumenta à medida que o teor de oxigênio aumenta. A análise do difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O, mostrado na figura 4.3b, permite identificar as fases α e β . Além disso, os parâmetros de rede calculados são: $a = 0,3285$ nm para a fase β e $a = 0,2952$ nm e $c = 0,4713$ nm para a fase α .

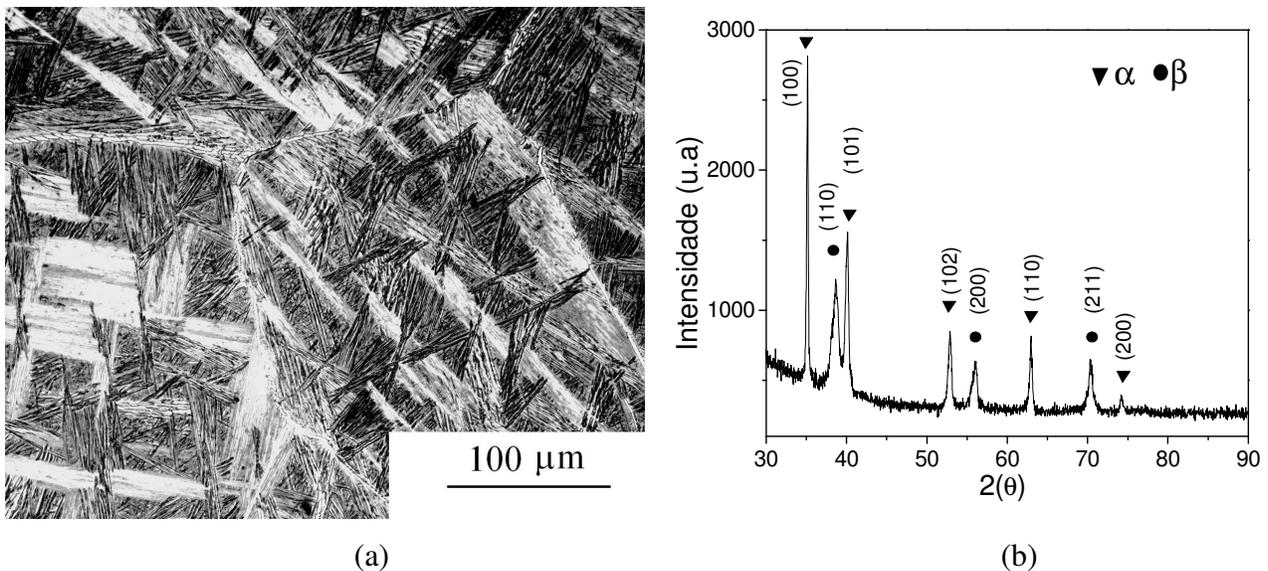


Figura 4.3. (a) Micrografia óptica mostrando precipitação da fase α com morfologia lamelar e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O resfriada em forno.

A figura 4.4 apresenta comparação entre os difratogramas de raios-X e micrografias das amostras Ti-30Nb, sem e com adição de oxigênio, que leva à conclusão de que a fração volumétrica da fase α aumentou com a adição do teor de oxigênio. O aumento na intensidade dos picos de difração da fase α está associado ao aumento da fração volumétrica dessa fase. Como é mostrado na tabela 4.2, os parâmetros de rede da fase β praticamente não se alteraram com a

adição de oxigênio. O valor do parâmetro de rede dessa fase se mantém igual a $a = 0,3287$ nm. Resultados semelhantes foram obtidos por Kim e co-autores onde o parâmetro de rede da fase β foi calculado como sendo igual a $0,329$ nm. [Kim, 2006].

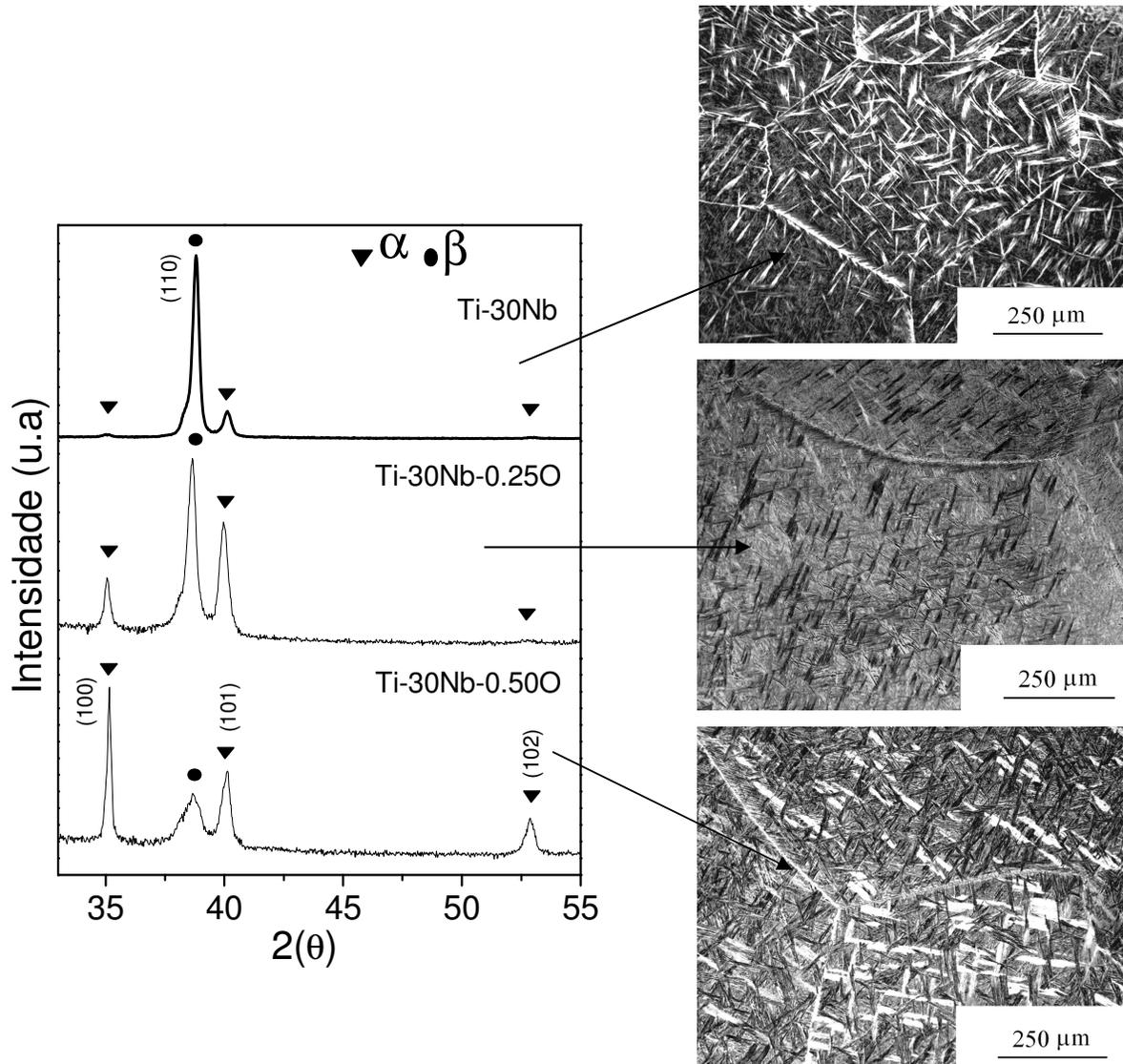


Figura 4.4. Comparação entre microestruturas e difratogramas das ligas de titânio Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas em forno.

Por outro lado, em relação à fase α , o parâmetro "a" permaneceu quase que constante e o parâmetro "c" aumentou à medida que o teor de oxigênio aumentou. Uma possível explicação

para isso seria que o oxigênio ao se dissolver em solução sólida na liga, tende a ocupar posições octaédricas da fase α [Conrad, 1981].

Tabela 4.2. Parâmetros de rede das fases α e β e a razão “c/a” da célula unitária hc nas ligas Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em forno.

Liga (% em peso)	Fase β	Fase α		
	a (nm)	a (nm)	c (nm)	c/a
Ti-30Nb	0,3285	0,2952	0,4687	1,5877
Ti-30Nb-0,25O	0,3292	0,2960	0,4696	1,5865
Ti-30Nb-0,5O	0,3285	0,2952	0,4713	1,5965

Como consequência, distorções na estrutura hexagonal compactas são observadas. A figura 4.5 ilustra o efeito do oxigênio na estrutura HC, cada átomo de oxigênio (esfera verde) dentro da fase α é envolvido por seis átomos de Ti/Nb (esfera vermelha) e a interação do átomo de oxigênio com os seus vizinhos mais próximos leva ao alongamento da célula na direção paralela ao eixo c [Hennig, 2005]. A variação dos parâmetros de rede em função do teor de oxigênio é mostrada na figura 4.6.

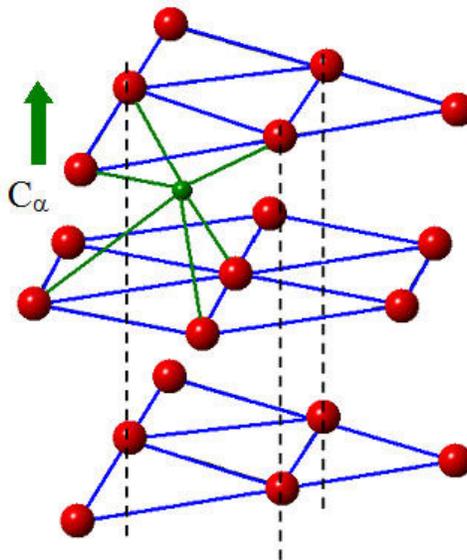


Figura 4.5. Ocupação de interstícios octaédricos da estrutura HC por átomos de oxigênio, o que provoca aumento do parâmetro de rede “c”.

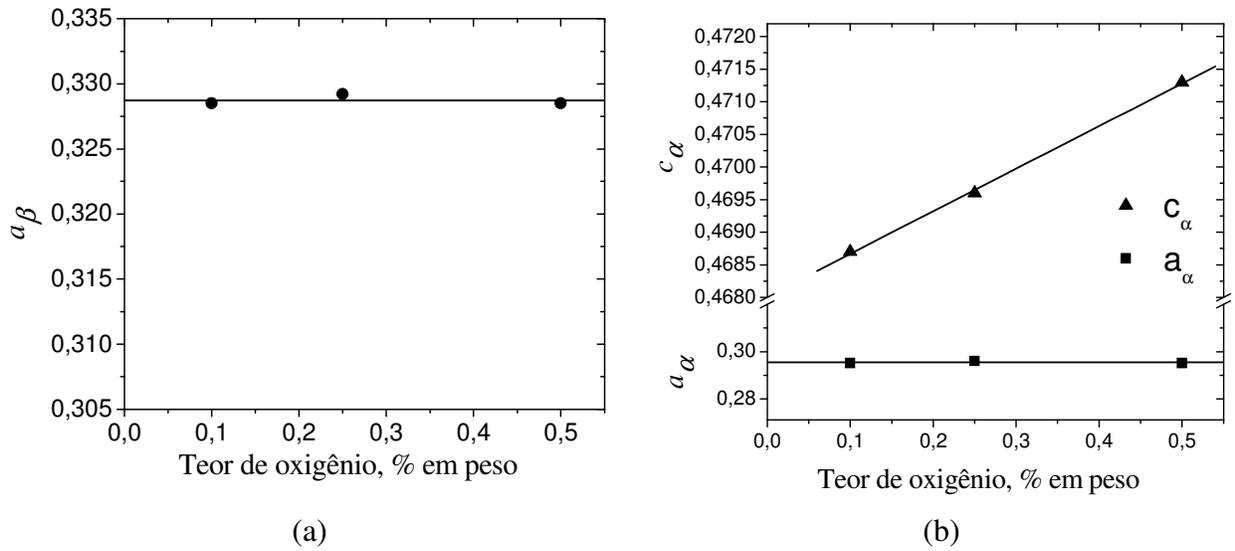


Figura 4.6. Evolução dos parâmetros de rede das fases α e β na liga de Ti-30Nb com a adição de oxigênio.

A figura 4.7a mostra a micrografia da liga Ti-35Nb resfriada ao forno. O aumento do teor de Nb acentua a estabilização da fase β . Entretanto, o padrão de difração de raios-X mostrado na figura 4.7b mostra a coexistência das fases α e β , como era esperado. A análise de tal difratograma permitiu calcular as constantes de rede de cada fase. Para a fase β obteve-se $a = 0,3285$ nm e para a fase α , $a = 0,2960$ nm e $c = 0,4732$ nm.

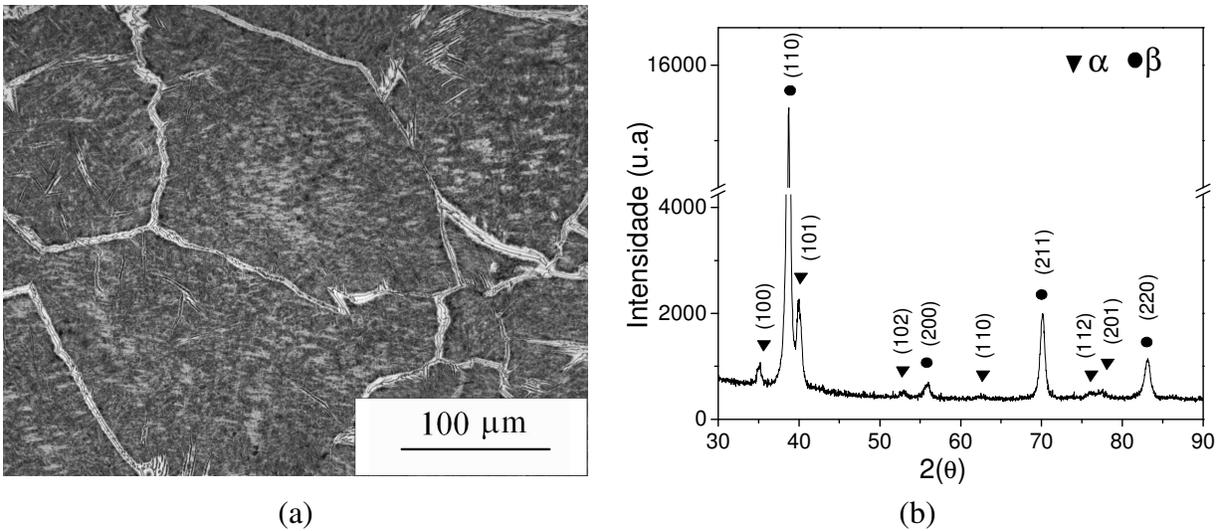


Figura 4.7. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb após resfriamento em forno.

Por outro lado, a adição de oxigênio resultou na precipitação acentuada da fase α nos contornos de grão, o que resultou na revelação mais nítida dos mesmos, conforme observado na figura 4.8a. Nessa figura, a região mais clara está associada à fase α . Nota-se também a dispersão da precipitação da fase α no interior dos grãos. Além disso, são observadas zonas livres de precipitação nos contornos de grão (regiões mais escuras). Na figura 4.8b é mostrado o padrão de difração de raios-X da liga Ti-35Nb-0,250 resfriada em forno. As duas fases identificadas são α e β , que apresentam constantes de rede $a = 0,3298$ nm para fase β e $a = 0,2965$ nm e $c = 0,4710$ nm para a fase α .

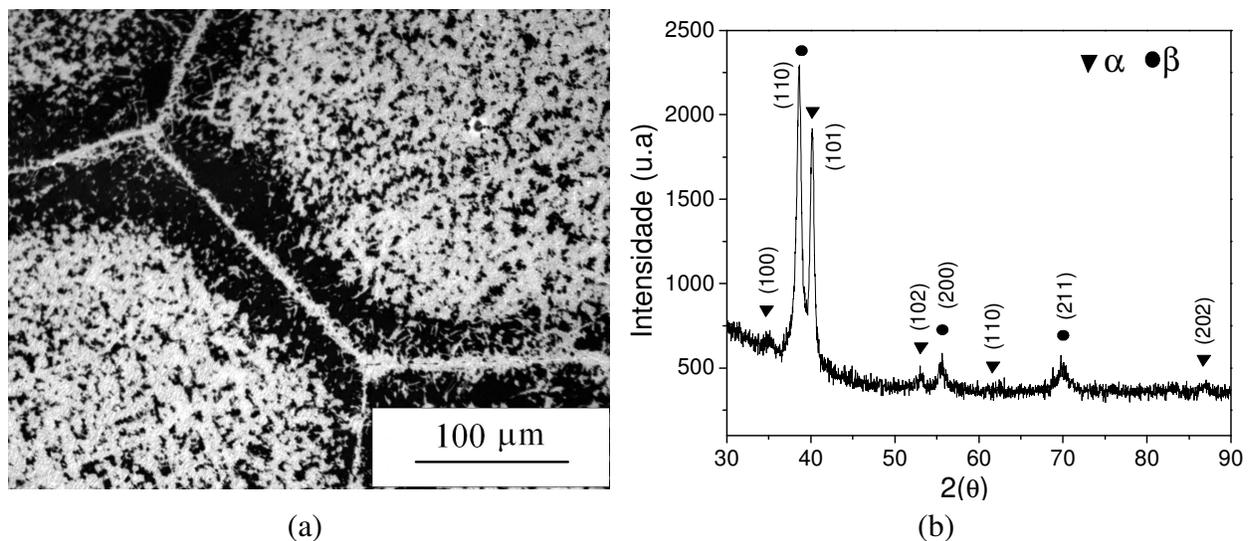


Figura 4.8. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0.250 após resfriamento em forno.

Ao se aumentar o teor de oxigênio para 0,5%, conforme mostra a figura 4.9a, a precipitação da fase α é nítida, principalmente no interior do grão. A fase α exibe morfologia acicular e cresce também no interior do grão da fase β . Assim, enquanto o aumento do teor de Nb resultou na estabilização mais acentuada da fase β , a adição de oxigênio facilita a nucleação da fase α , resultando na distribuição dessa fase de forma dispersa no interior dos grãos da fase β .

A figura 4.9b exibe o difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,50. As constantes de rede calculadas para as duas fases são: $a = 0,3287$ nm para a fase β e $a = 0,2953$ nm e $c = 0,4744$ nm para a fase α .

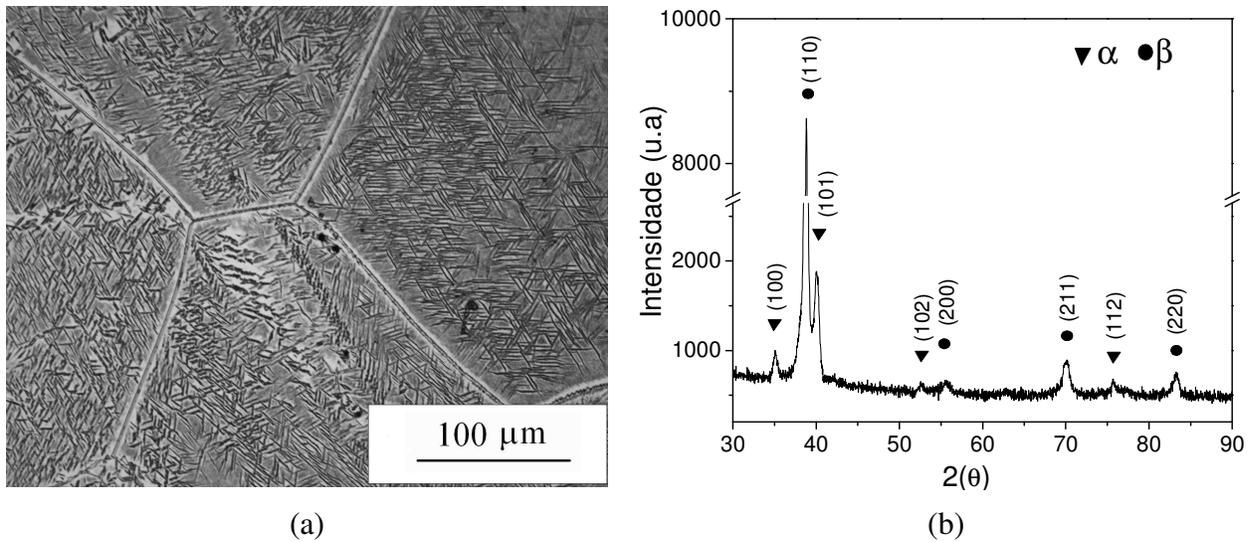


Figura 4.9. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0.5O após resfriamento em forno.

Na tabela 4.3 são apresentados os parâmetros de rede das fases α e β . É importante observar que a variação nas constantes de rede segue a mesma tendência apresentada pelas ligas Ti-30Nb-xO. Observa-se que as ligas com maior conteúdo de Nb apresentam valores quase semelhantes de parâmetros de rede das fases α e β em comparação com as ligas Ti-30Nb-xO.

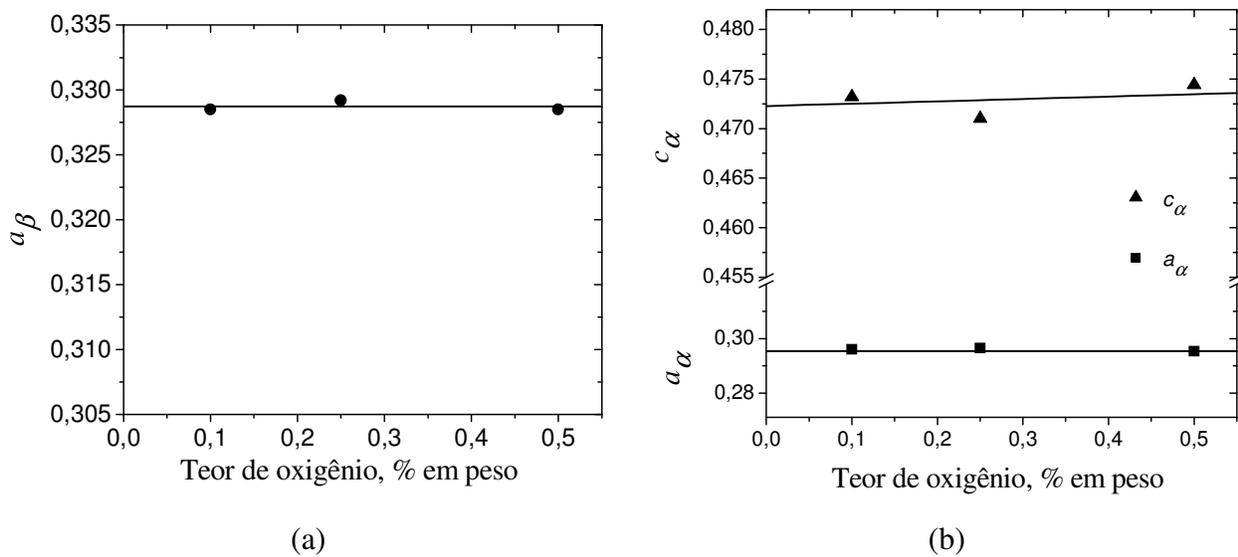


Figura 4.10. Evolução dos parâmetros de rede das fases α e β na liga de Ti-35Nb com a adição de oxigênio.

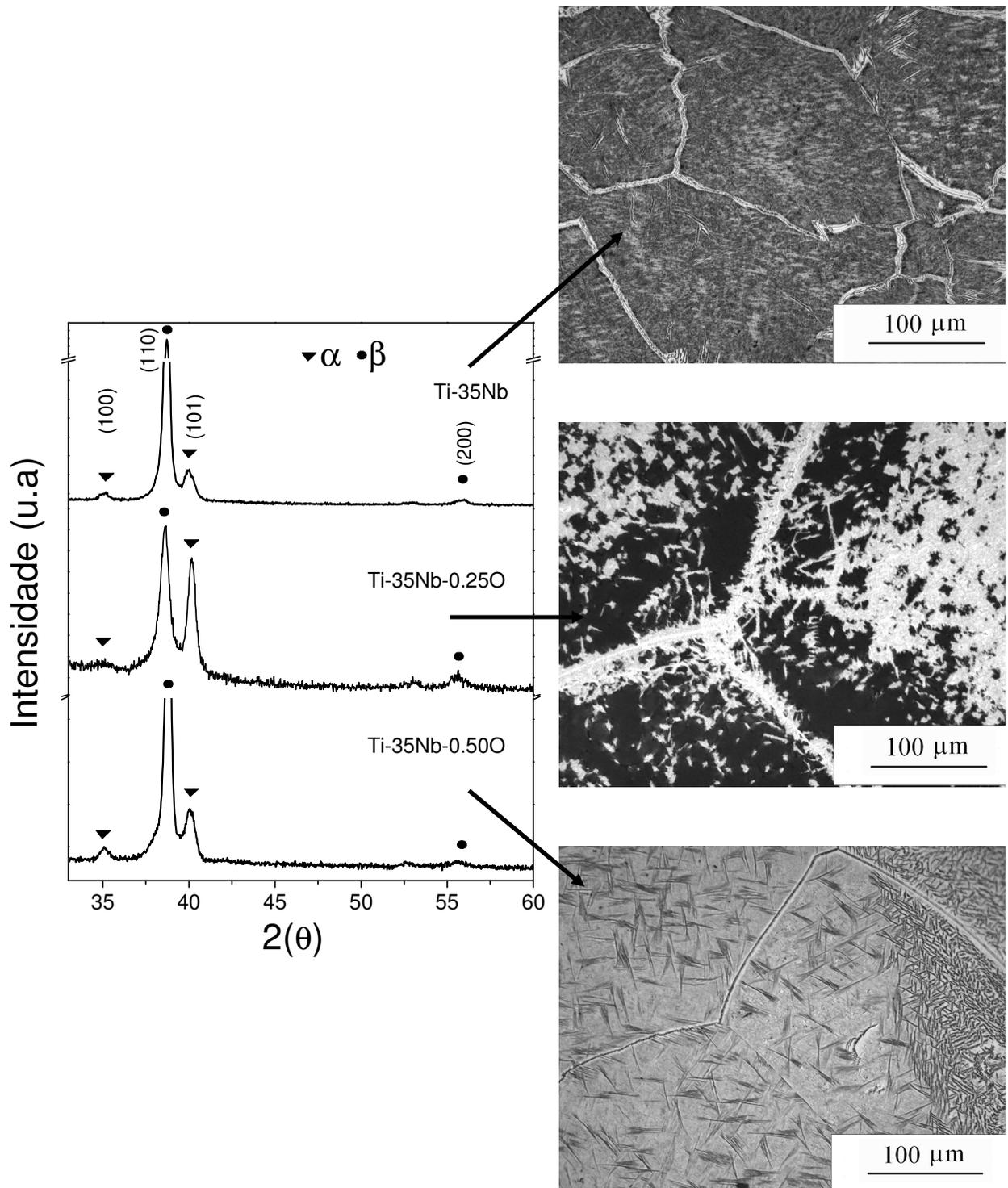


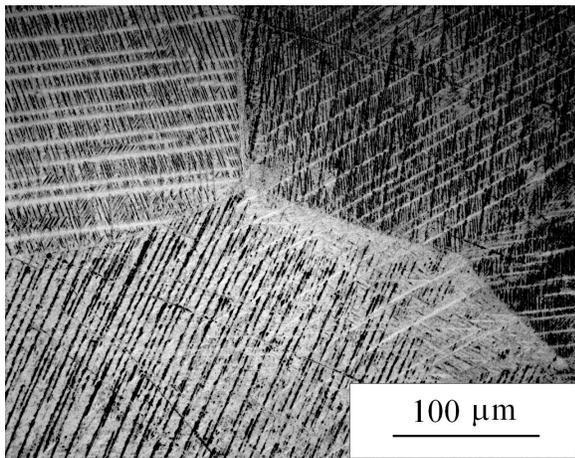
Figura 4.11. Comparação entre microestruturas e difratogramas das ligas de titânio Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas em forno.

Tabela 4.3. Parâmetros de rede das fases α e β e razão “c/a” da célula unitária hc nas ligas Ti-35Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) resfriadas em forno.

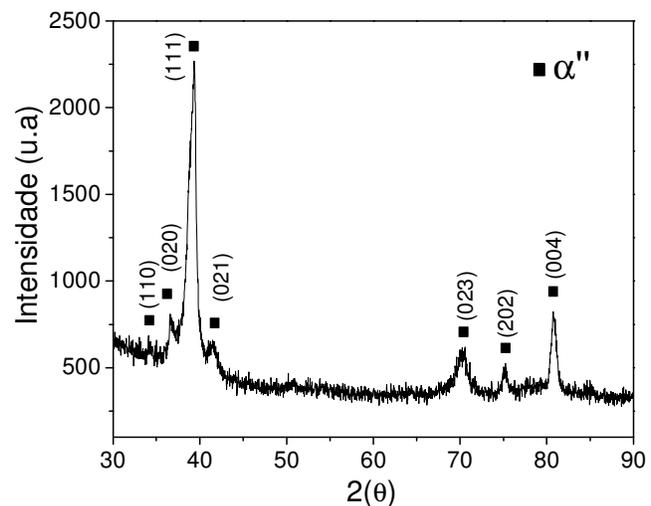
Liga (% em peso)	Fase β	Fase α		
	a (nm)	a (nm)	c (nm)	a/c
Ti-35Nb	0,3285	0,2960	0,4733	1,5989
Ti-35Nb-0,25O	0,3298	0,2965	0,471	1,5885
Ti-35Nb-0,5O	0,3287	0,2953	0,4744	1,6065

4.3. Microestrutura de amostras resfriadas em água

A figura 4.12a, exibe a microestrutura da liga Ti-30Nb resfriada em água, onde se observa a completa formação da fase martensítica devido ao resfriamento rápido. Observa-se também que essa estrutura martensítica tem morfologia de agulhas ao longo dos grãos da matriz β . O padrão de difração mostra a formação de uma única fase, sem evidências de formação de outra fase, como é visto na figura 4.12b. Provavelmente, a fração volumétrica da fase β é pequena para ser detectada pela difração de raios-X.



(a)



(b)

Figura 4.12. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb após resfriamento em água.

Por meio desse difratograma verificou-se que todos os picos de difração correspondem à fase ortorrômbica. A largura dos picos de difração é um indicativo claro da existência da fase α'' . Os parâmetros de rede dessa estrutura ortorrômbica foram calculados como sendo iguais a $a = 0,3113$ nm, $b = 0,4911$ nm e $c = 0,4653$ nm. Tais resultados estão em boa concordância com resultados reportados por Kim e co-autores [Kim, 2006] e Obbard e co-autores [Obbard, 2011].

Por outro lado, a adição de 0,25% em peso de oxigênio à liga Ti-30Nb resfriada em água contribuiu com a estabilização da fase β quando a amostra dessa liga foi resfriada rapidamente a partir do campo β . A figura 4.13a mostra a micrografia óptica da liga Ti-30Nb-0,25O, na qual se observa a existência de duas fases, a martensita α'' e a fase β (região mais clara). O padrão de difração de raios-X mostrado na figura 4.13b mostra picos de difração correspondentes à fase β e à fase martensítica α'' . Embora, os picos de difração da fase martensítica α'' sejam menos intensos, ainda é possível observá-los e usar tal informação no cálculo dos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede da fase β são $a = 0,3279$ nm e da fase martensítica α'' são $a = 0,3144$ nm, $b = 0,4822$ nm e $c = 0,4645$ nm.

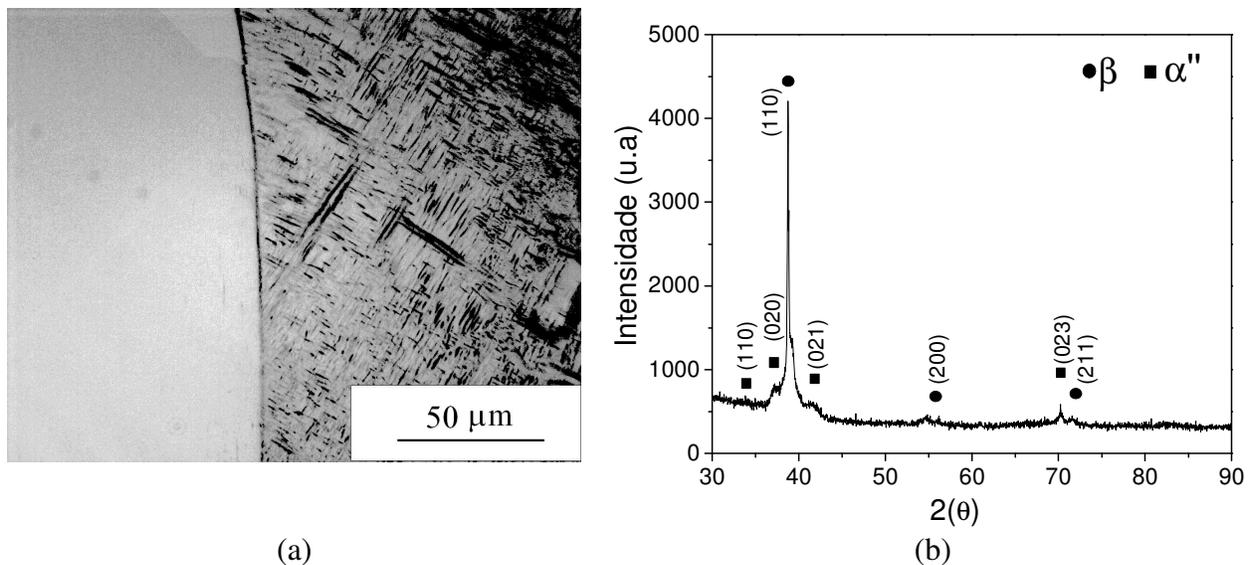


Figura 4.13. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em água.

Em relação à liga Ti-30Nb-0,5O resfriada em água, com microestrutura mostrada na figura 4.14a, são observados apenas grãos da fase β , sem evidências claras da formação da fase

martensítica. A figura 4.14b mostra o padrão de difração de raios-X, onde se verifica pequena fração volumétrica da fase martensítica α'' . Embora a micrografia não apresente detalhes da formação de martensita, o citado difratograma exibe evidências de tal fase. Foi detectado o pico $2\theta = 38^\circ$ associado ao plano (110) da fase β . Tal pico se apresenta bastante largo, o que indica a distorção causada pela presença da fase ortorrômbica α'' .

É interessante observar que a adição 0,5% em peso de oxigênio também resultou na estabilização da fase β após resfriamento em água. Os parâmetros de rede foram calculados como sendo iguais a: $a = 0,3284$ nm na fase β e $a = 0,3280$ nm, $b = 0,4610$ nm e $c = 0,4720$ nm na fase α'' .

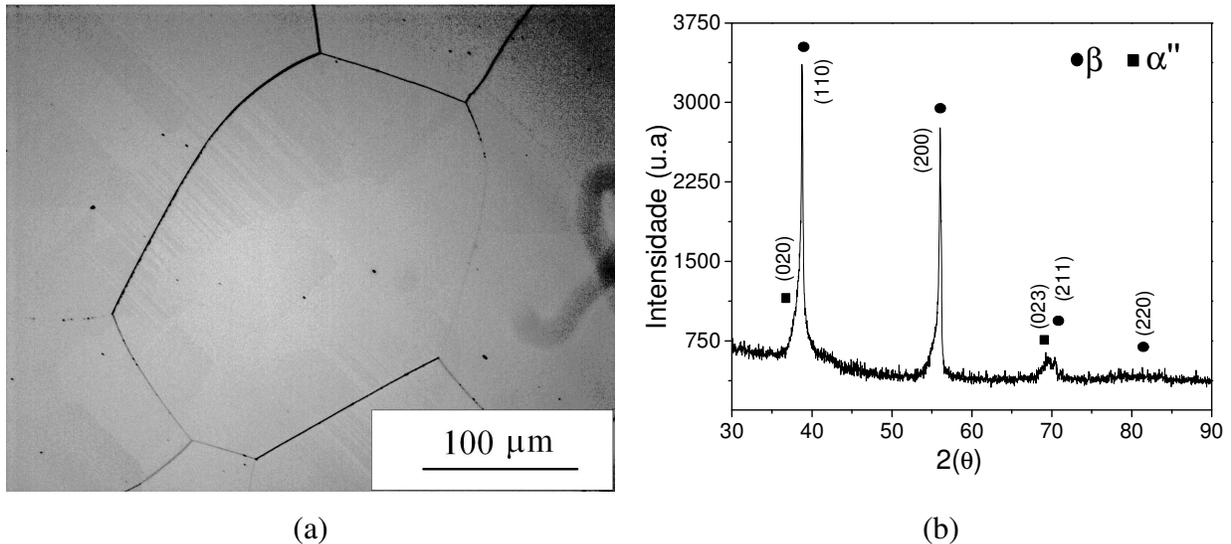


Fig. 4.14. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O após resfriamento em água.

A figura 4.15 compara microestruturas e difratogramas das ligas de Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25; 0,50$). Como mencionado anteriormente, a liga sem adição de oxigênio apresenta a fase martensítica α'' combinada com a fase β . À medida que o teor de oxigênio é aumentado, a fração volumétrica da fase martensítica diminui. Da mesma forma, no difratograma de raios-X da figura 4.15, os picos da fase α'' tornam-se menos acentuados à medida que o teor de oxigênio aumenta. Assim, pode-se concluir que a temperatura final de transformação martensítica diminui com o

aumento do teor de oxigênio. De acordo com Kim e co-autores [Kim, 2008], o oxigênio torna a fase β mais estável em ligas de Ti-Nb resfriadas rapidamente.

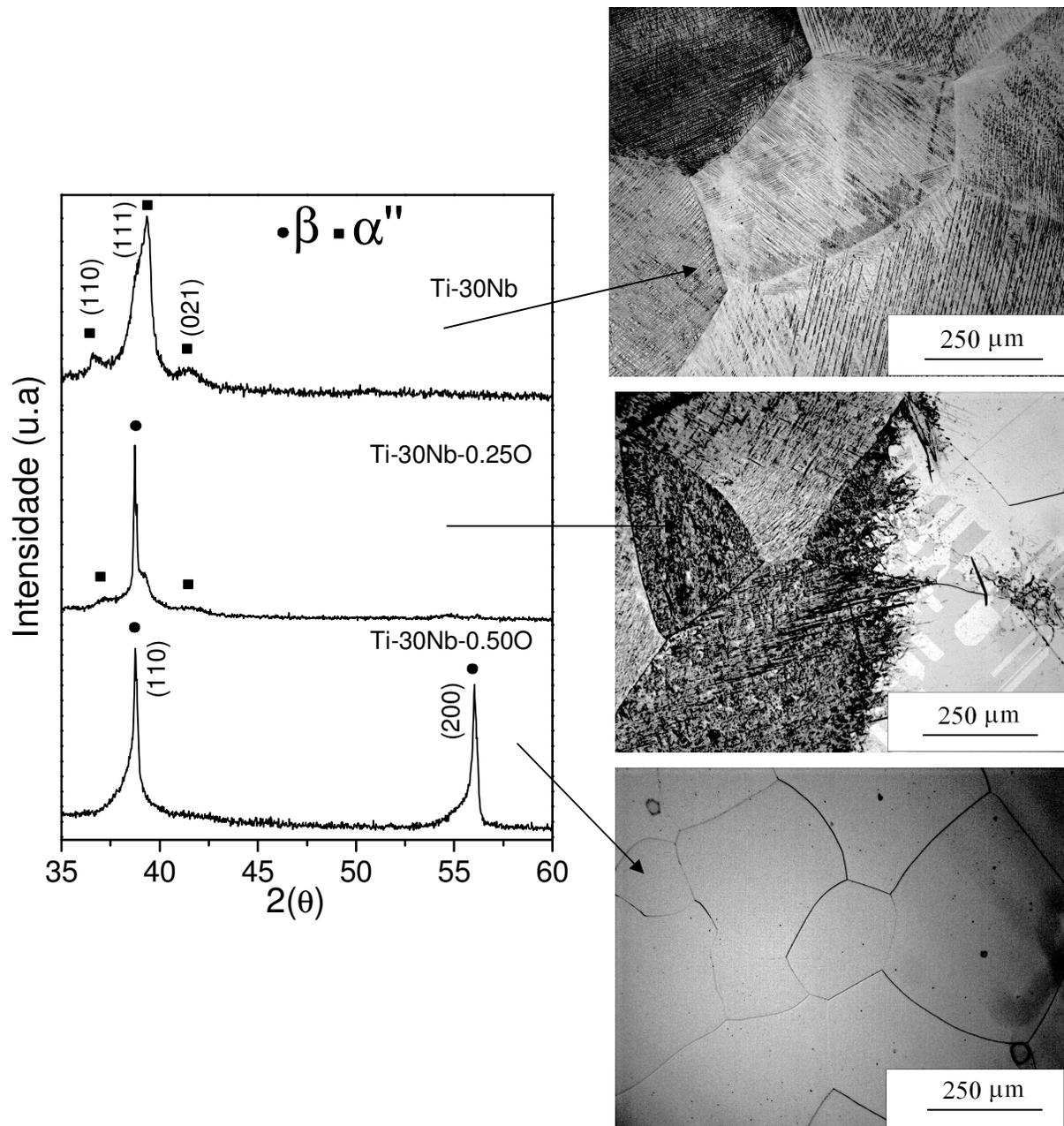


Fig. 4.15. Comparação entre microestruturas e difratogramas das ligas de titânio Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas em água.

A tabela 4.4 exibe valores dos parâmetros de rede das ligas de Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) após o resfriamento em água. Conforme observado na figura 4.16, quando se considera o

teor de oxigênio nas amostras, existe clara diferença entre tais parâmetros. Observou-se que à medida que a adição de oxigênio aumenta, maior é o parâmetro "a", enquanto o parâmetro "b" se reduz. Em relação ao parâmetro "c", o mesmo permanece quase que constante com a adição de oxigênio.

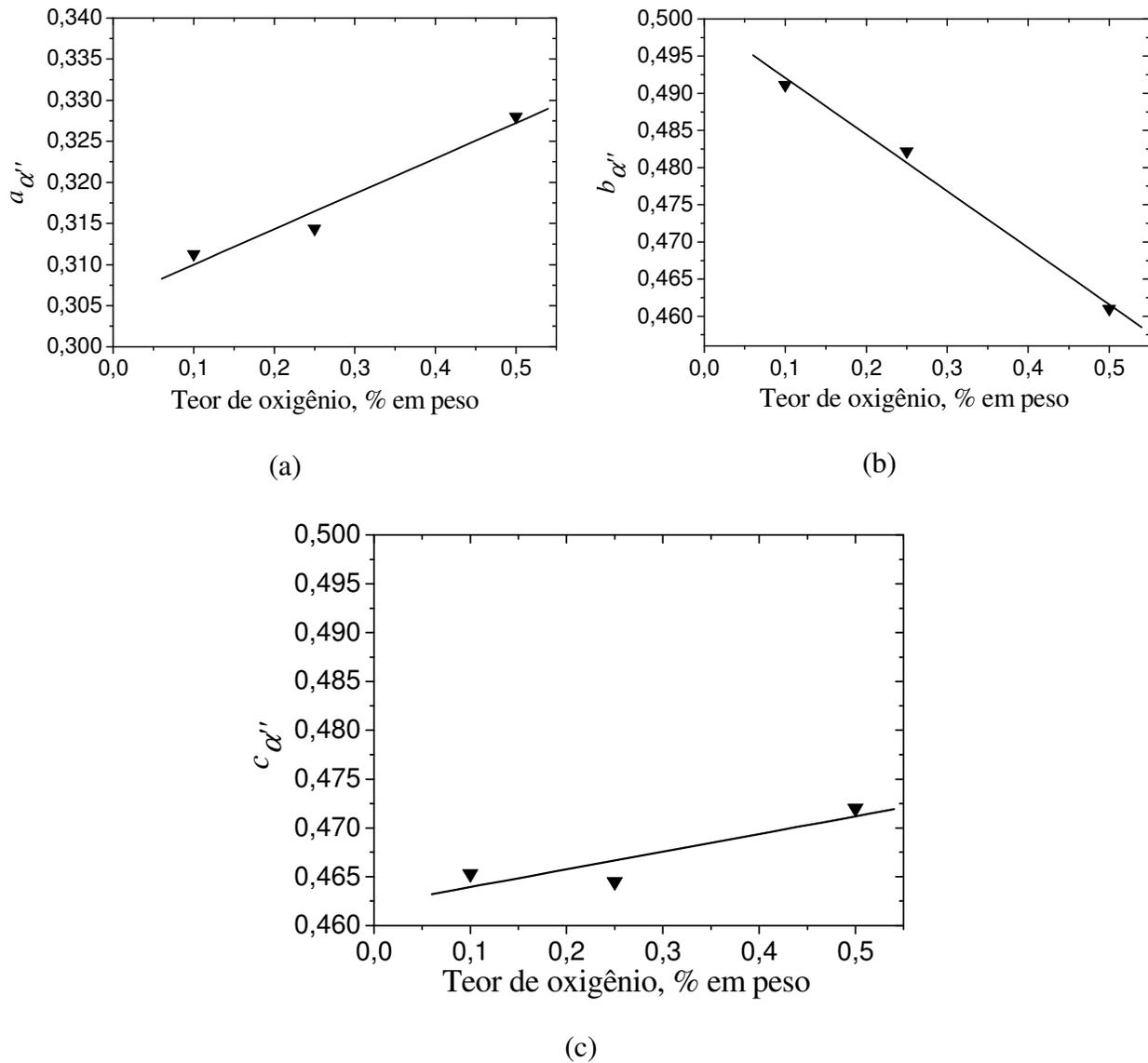


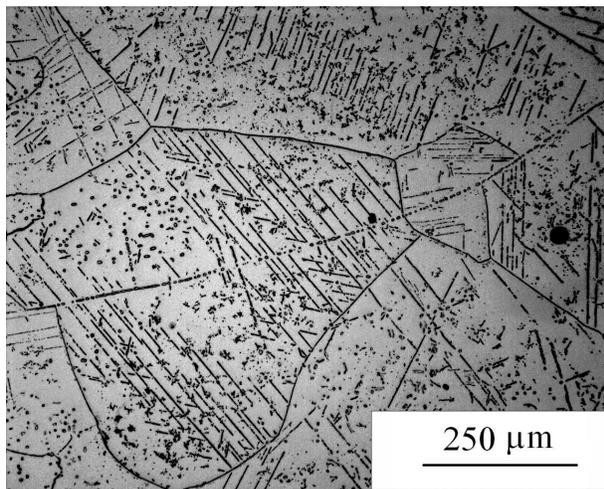
Figura 4.16. Evolução dos parâmetros de rede da fase martensítica na liga de Ti-30Nb com a adição de oxigênio.

A figura 4.17a, mostra a microestrutura da liga Ti-35 Nb resfriada em água, onde se observa a formação da fase martensita α'' com morfologia acicular. O aumento do teor de Nb, de

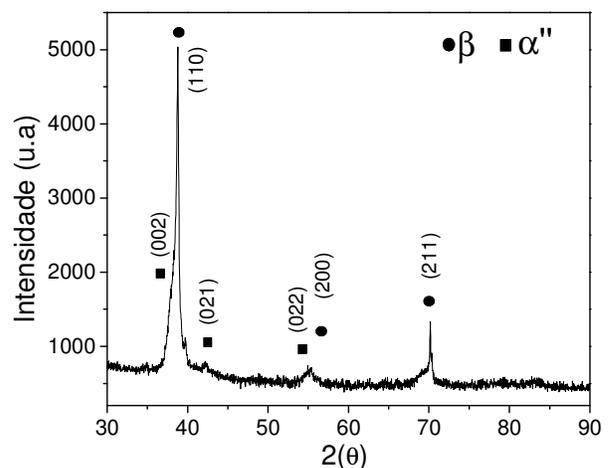
30% de Nb em peso para 35% em peso de Nb, resultou na diminuição da fração volumétrica da fase martensítica. Esse resultado confirma que a adição de Nb estabiliza a fase β . Jepson e co-autores [Jepson, 1970] estudaram a influência da concentração de solutos β -estabilizadores na cinética da transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ em ligas de Ti-Nb e mostraram que a temperatura de transformação martensítica depende, em princípio, da concentração de Nb na liga. Quando o teor de Nb aumenta, a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ torna-se menos viável. As constantes de rede calculadas a partir do difratograma da figura 4.17b são $a = 0,3285$ para fase β e $a = 0,3151$ nm, $b = 0,4810$ nm e $c = 0,4664$ nm para a fase α'' .

Tabela 4.4. Parâmetros de rede das fases α e β das ligas de Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas em água.

Liga (% em peso)	Fase β	Fase α''		
	a (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ti-30Nb	---	0,3113	0,4911	0,4653
Ti-30Nb-0,25O	0,3279	0,3144	0,4822	0,4645
Ti-30Nb-0,5O	0,3284	0,3280	0,4610	0,4720



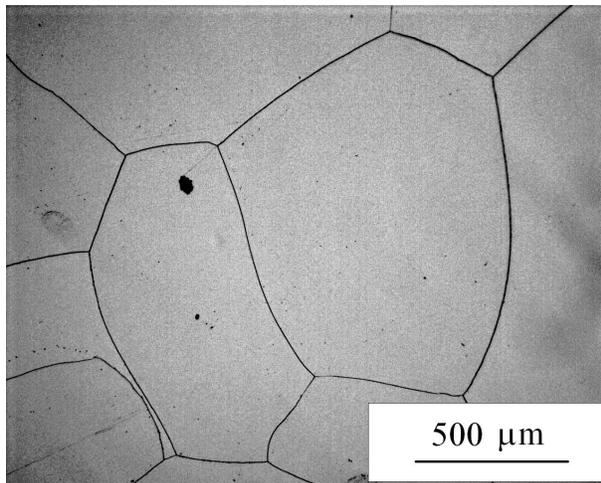
(a)



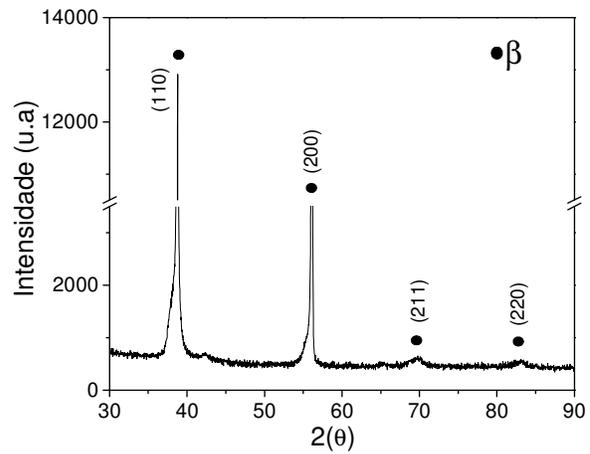
(b)

Fig. 4.17. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb após resfriamento em água.

A figura 4.18 mostra a microestrutura e o difratograma da liga Ti-35Nb-0,25O. Observa-se que a adição de oxigênio contribuiu para a estabilização da fase β , suprimindo a formação da estrutura martensítica. Em relação à liga Ti-35Nb com adição de 0,50% em peso de oxigênio, nota-se a formação dos grãos da fase β e nenhuma formação martensítica, conforme mostra a figura 4.19. Os resultados de difração de raios-X corroboraram tal resultado.

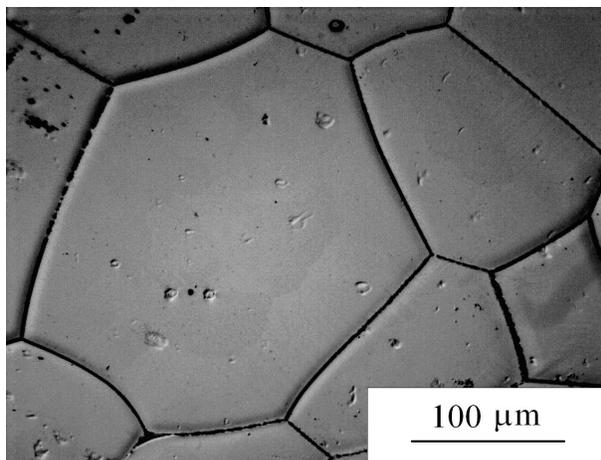


(a)

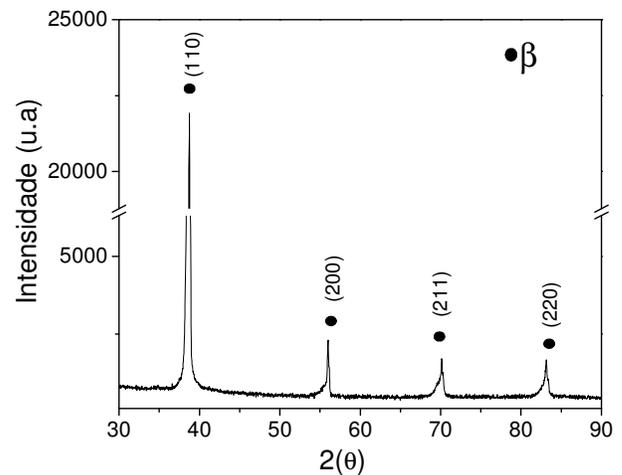


(b)

Fig. 4.18. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em água.



(a)



(b)

Fig. 4.19. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,50O após resfriamento em água.

A análise dos difratogramas permite constatar que a única fase formada foi a fase β . Observa-se também que a largura dos picos de difração é mais estreita, o que indica que não houve formação da fase martensítica. O cálculo dos parâmetros de rede resultou em $a = 0,3282$ nm para a fase β da liga Ti-35Nb-0,25O e $a = 0,3285$ nm para a fase β da liga Ti-35Nb-0,5O. Os resultados obtidos são resumidos na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros de rede das fases β e α'' das ligas de Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas em água.

Liga (% em peso)	Fase β	Fase α''		
	a (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ti-35Nb	0,3285	0,3151	0,4810	0,4664
Ti-35Nb-0,25O	0,3282	-----	-----	-----
Ti-35Nb-0,5O	0,3285	-----	-----	-----

4.4. Microestrutura de amostras resfriadas continuamente

Como forma de avaliar o efeito da taxa de resfriamento na microestrutura das amostras das ligas Ti-Nb-O empregou-se o dispositivo apresentado na figura 3.3. Na seqüência, são apresentados os resultados relativos às curvas de resfriamento impostas às amostras e em seguida, as microestruturas obtidas por microscopia óptica das regiões dos respectivos termopares. O termopar I foi o que apresentou a menor taxa de resfriamento, pois sua posição é a mais distante da extremidade resfriada com fluxo de água e o termopar VI, o de maior taxa de resfriamento, uma vez que sua posição corresponde à região da amostra que entrou em contato com a água. Isto é válido para todas as amostras de diferentes composições.

As figuras 4.20a, 4.20b e 4.20c e 4.21a, 4.21b e 4.21c apresentam tais curvas de resfriamento. Considerando que todos os experimentos de resfriamento contínuo foram executados sob as mesmas condições, as curvas de resfriamento deveriam ser semelhantes para todas as ligas estudadas. Entretanto, pequenas variações existentes entre um experimento e outro resultaram em leves diferenças entre os experimentos. Ocorreu também, a movimentação de

temopares em alguns experimentos, como é visto nas curvas de resfriamento expostas nas figuras 4.20c e 4.21a. Como as temperaturas onde ocorreram tais variações são baixas, os resultados não foram descartados. As taxas de resfriamento para todas as ligas estudadas foram determinadas na faixa de temperaturas entre 800°C até 400°C.

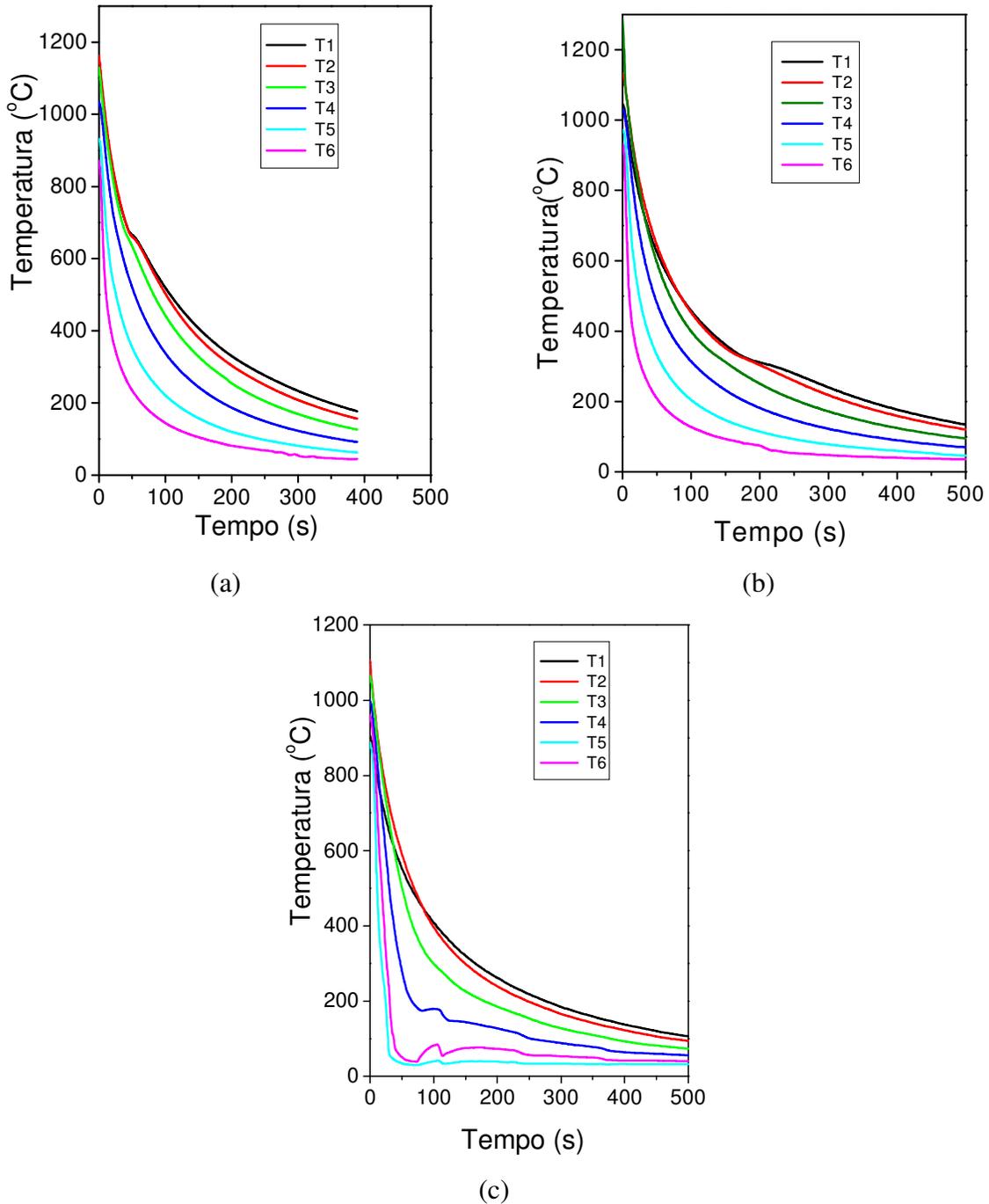
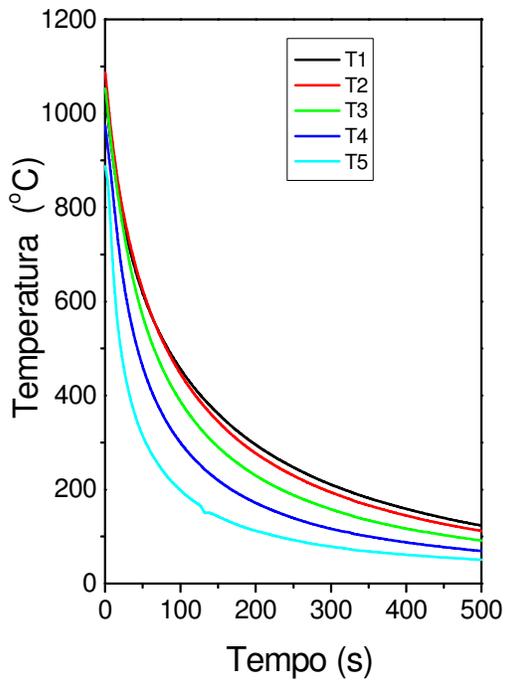
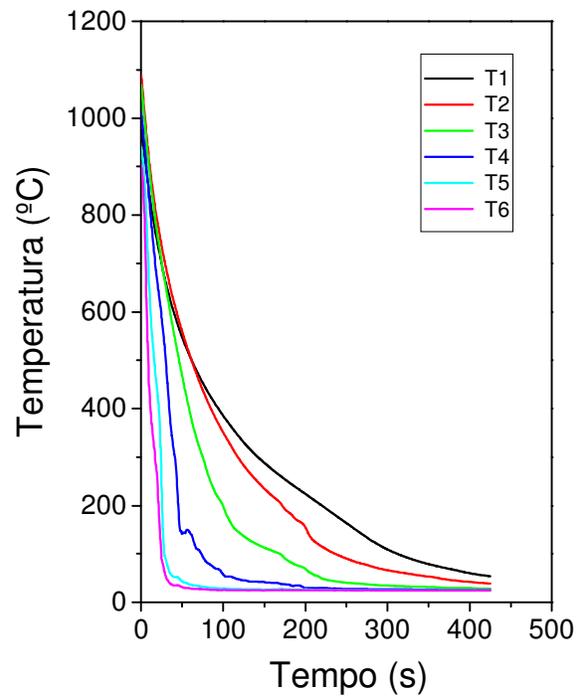


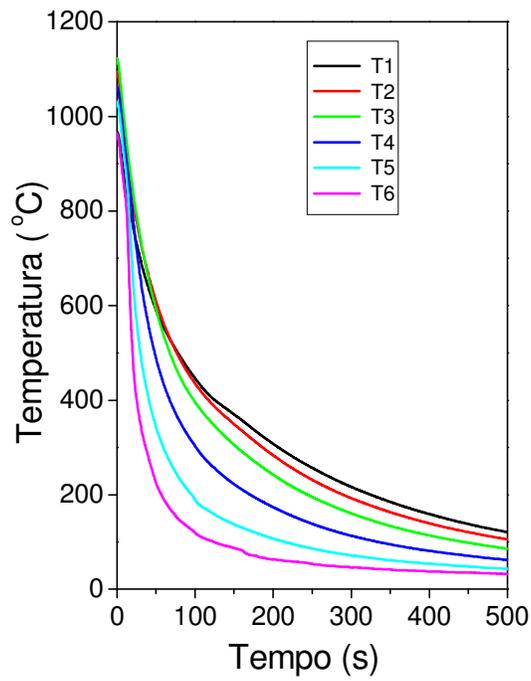
Figura 4.20. Perfis de temperatura nas regiões dos termopares de I a IV ao longo das amostras das ligas: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-0,25O e (c) Ti-30Nb-0,5O.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.21. Perfis de temperatura nas regiões dos termopares de I a IV ao longo das amostras das ligas: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-0,25O e (c) Ti-35Nb-0,5O.

A tabela 4.6 resume as taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas às amostras cilíndricas nas diferentes regiões. As taxas de resfriamento para a liga Ti-30Nb das regiões I a III mostraram leve diferença. A variação foi de 3 a 8 $^{\circ}\text{C/s}$. Somente nas regiões IV, V e VI foi obtida variação significativa nas taxas de resfriamento. Foram obtidos valores entre 12 e 135 $^{\circ}\text{C/s}$. Da mesma forma, as taxas de resfriamento para a liga Ti-30Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) mostram que as regiões I e II também não apresentaram diferenças significativas. Novamente, apenas nas regiões IV, V e VI a variação foi significativa. Os valores das taxas ficaram entre 13 e 141 $^{\circ}\text{C/s}$. O mesmo comportamento observa-se nas outras composições. Apenas a taxa de resfriamento da região do termopar VI da liga Ti-35Nb não foi obtida em função de movimentação do termopar.

Tabela 4.6. Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas às amostras de ligas Ti-Nb-O.

Composições	I	II	III	IV	V	VI
Ti-30Nb	3,0	7,0	8,0	12,0	27,0	135,0
Ti-30Nb-0,25O	4,0	5,0	9,0	13,0	29	141
Ti-30Nb-0,5O	4,0	5,0	8,0	17,0	32,0	138,0
Ti-35Nb	3,0	5,0	8,0	12,0	25,0	---
Ti-35Nb-0,25O	3,0	5,0	6,0	10,0	23,0	139,0
Ti-35Nb-0,5O	4,0	5,0	8,0	17,0	32,0	134,0

A formação das fases nas ligas Ti-Nb e Ti-Nb-O depende essencialmente da composição e das taxas de resfriamento impostas. Nas figuras 4.22a até 4.22f são apresentados os difratogramas de raios-X das ligas que foram submetidas a diferentes taxas de resfriamento (regiões I a VI), onde as fases formadas variaram segundo a taxa de resfriamento imposta. Essencialmente, detectou-se a presença das fases α , β , α' e ω . Apesar do oxigênio ser um elemento que atua como estabilizador da fase α , não há sinais evidentes de que a martensita hexagonal tenha se formado.

A figura 4.22a mostra o difratograma da liga Ti-30Nb. Da região I a III foram observados picos de difração referentes às fases α e β . Possivelmente, ocorreu a precipitação da fase ω na região I, embora não seja observado pico dessa fase no difratograma, o que pode estar relacionado a baixa fração em volume dessa fase. À medida que a taxa de resfriamento aumentou, a precipitação da fase α é inibida. Entretanto, à medida que a taxa de resfriamento aumenta das regiões IV a VI são observados picos relativos à fase martensita α'' . Este resultado está em concordância com a literatura que sugere que o aumento da taxa resfriamento em ligas de Ti favorece a formação de estruturas martensíticas [Aleixo, 2008].

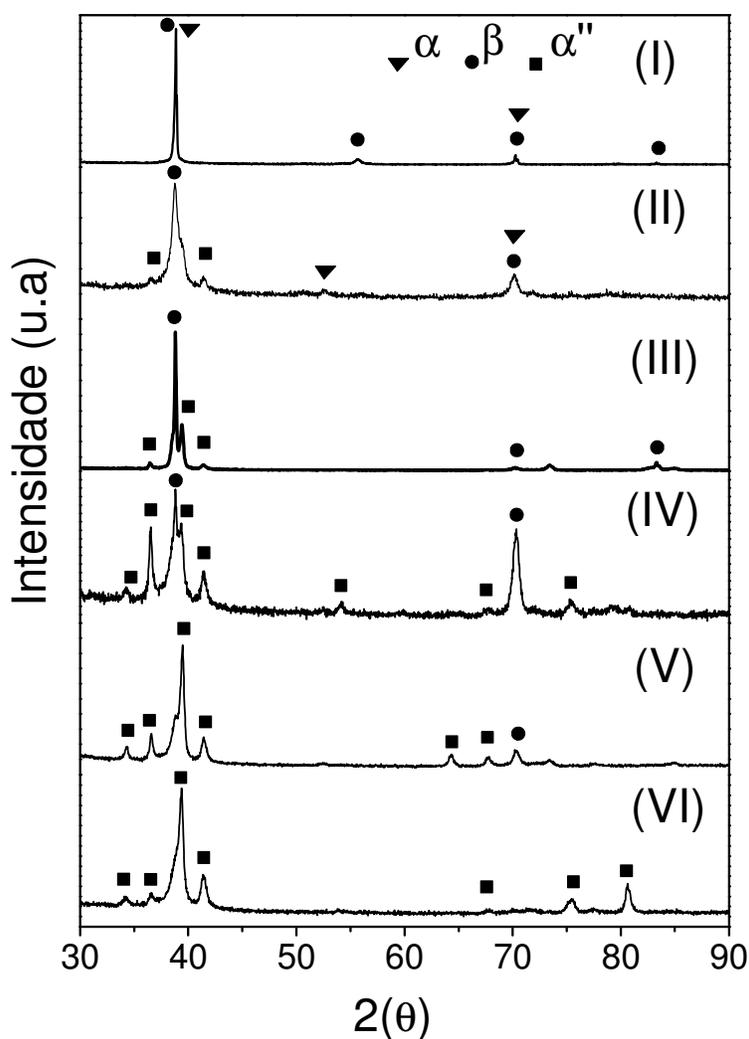


Figura 4.22a. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb nas regiões dos seis termopares.

O difratograma da Ti-30Nb-0,25O mostrado na figura 4.22b indica a presença de picos de difração referentes às fases β e α'' . Nas regiões de menor taxa de resfriamento I, II e III, verificou-se a presença da fase β e eventualmente, o início da transformação martensítica na região III. À medida que a taxa de resfriamento aumenta, observa-se a formação da fase α'' nas regiões IV, V e VI. Porém, a adição de oxigênio pode ter propiciado a retenção da fase β , como se observa na região VI. Este resultado é coerente com os resultados mostrados na liga Ti-30Nb-0,25O resfriada ao forno e vistos anteriormente. É importante salientar que após o forjamento a orientação preferencial dos grãos tornou-se evidente nas amostras, como mostra a figura 4.22b. Nesse difratograma são vistos alguns picos de difração que correspondem ao suporte de amostras de alumínio ($2\theta = 44,7^\circ$).

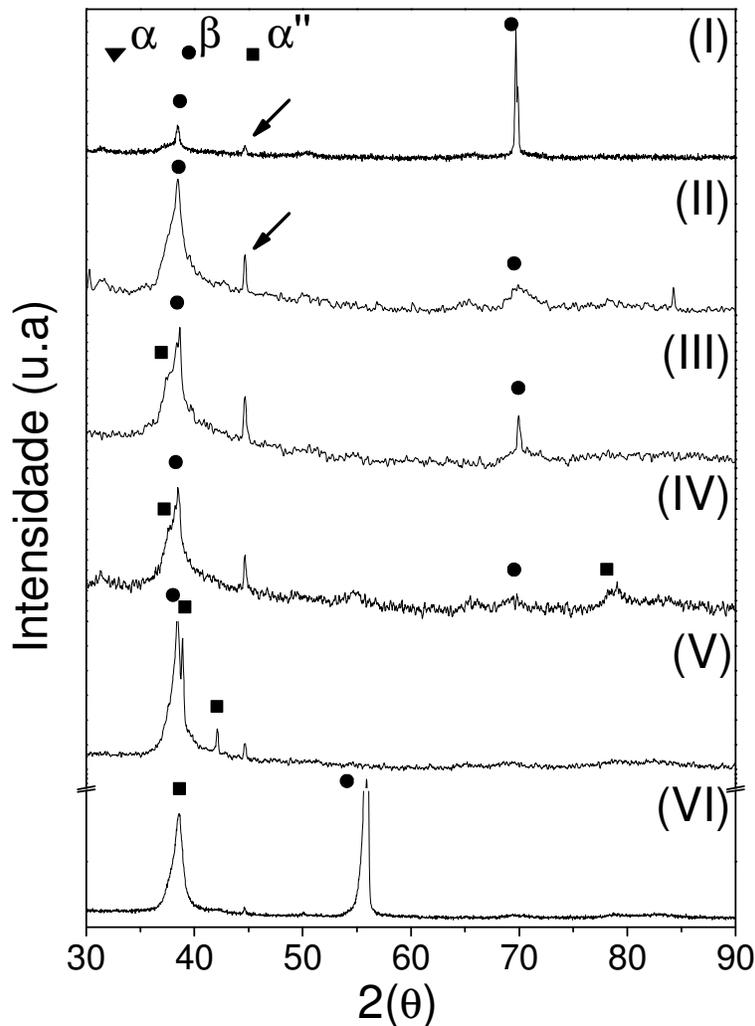


Figura 4.22b. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,25O nas regiões dos seis termopares.

Para a liga Ti-30Nb-0,5O com difratograma mostrado na figura 4.22c, verificou-se a ocorrência das fases estáveis α e β nas regiões I, II e III. No entanto, a região III que foi submetida a taxas de resfriamento intermediárias, apresentou o início da transformação martensítica. Com o aumento da taxa de resfriamento nas regiões IV e V, observou-se a presença da fase martensítica α'' e a fase β . O mesmo ocorreu na região de taxa de resfriamento mais elevada, região VI. Um fato a ser considerado é que a adição de oxigênio possibilitou a retenção da fase β mesmo em regiões (V e VI) onde a taxa de resfriamento é alta. Tais resultados permitem concluir que a adição de oxigênio à liga Ti-30Nb torna à transformação martensítica menos viável, pois diminui a fração volumétrica da fase α'' , favorecendo a retenção da fase β sob taxas de resfriamento altas.

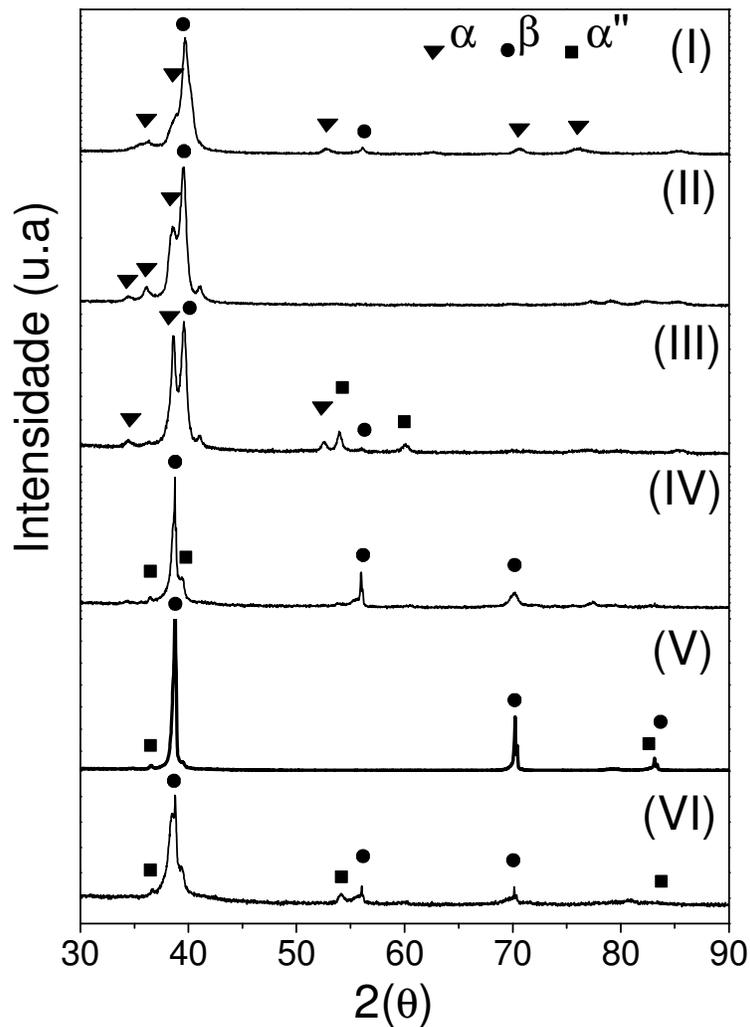


Figura 4.22c. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-0,5O nas regiões dos seis termopares.

Para a liga Ti-35Nb sem adição de oxigênio e com difratograma mostrado na figura 4.22d, observa-se a precipitação mais intensa da fase β quando o teor de Nb aumentou. Além da fase β , é possível identificar a presença da fase ω na região I.

À medida que a taxa de resfriamento aumenta da região II à região V, verificou-se a presença da fase β . Na região VI foram observados indícios de formação da fase α'' , além da fase β retida.

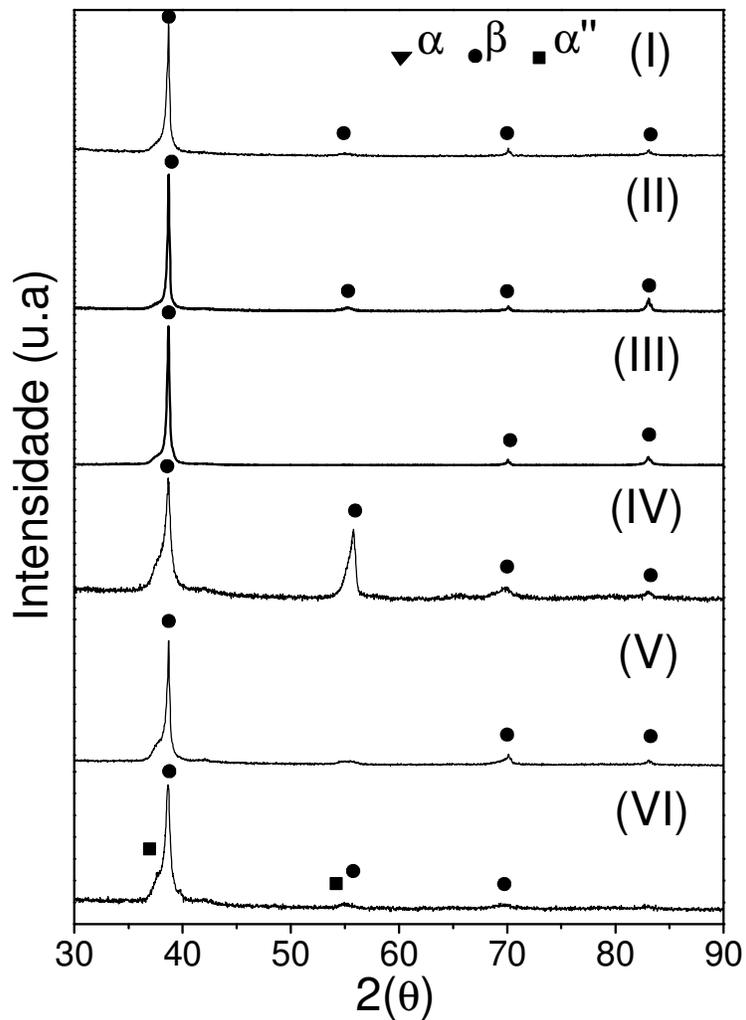


Figura 4.22d. Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb nas regiões dos seis termopares.

Com a adição 0,25% de oxigênio à liga Ti-35Nb, constata-se a presença das fases α , β e α'' , conforme é visto no difratograma da figura 4.22e. Na região I, verificou-se a ocorrência da fase β e sinais de precipitação de fase α . Da região II até a região V observa-se a presença da fase β e na região VI, a de maior taxa de resfriamento, a coexistência das fases β e α'' . Verificou-se também a diminuição da fração em volume da fase α'' à medida que a taxa de resfriamento aumenta (região VI). O pico não identificado (seta) pertence ao plano (200) do suporte de alumínio.

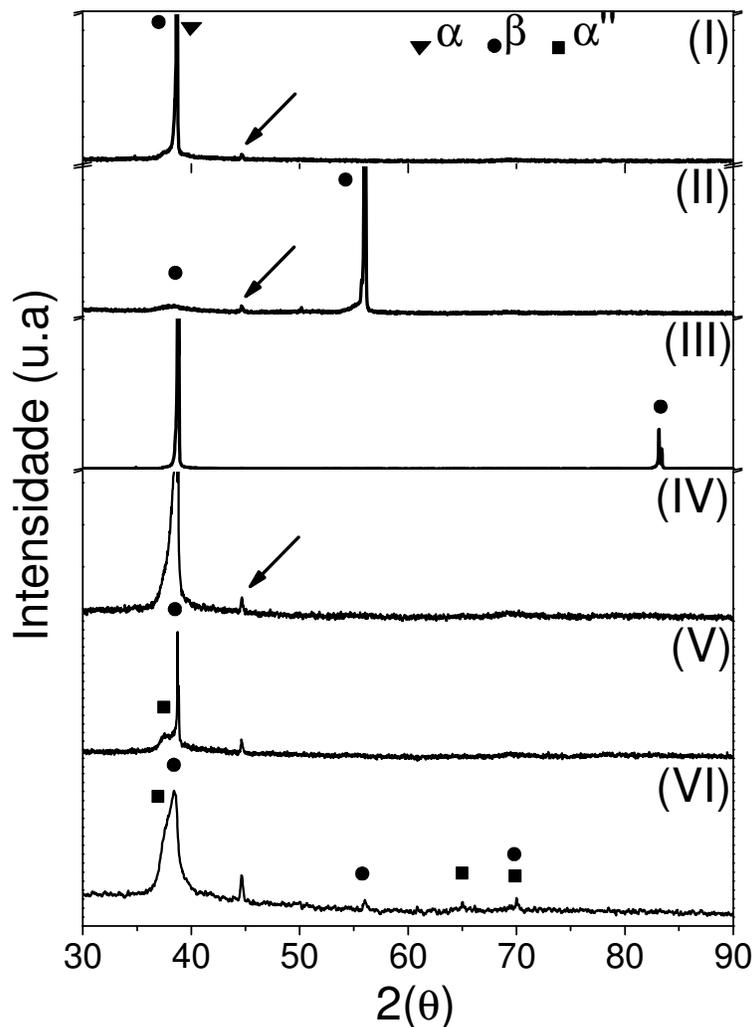


Figura 4.22e. Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O nas regiões dos seis termopares.

Em relação à liga Ti-35Nb-0,50, da região I até a região VI verificou-se unicamente a presença da fase β . Tal fato permite estabelecer que a adição dos elementos Nb e O levaram à

estabilização da fase β . A figura 4.22f mostra os difratogramas de cada região da liga Ti-30Nb-0.5O, onde é possível observar apenas a fase β .

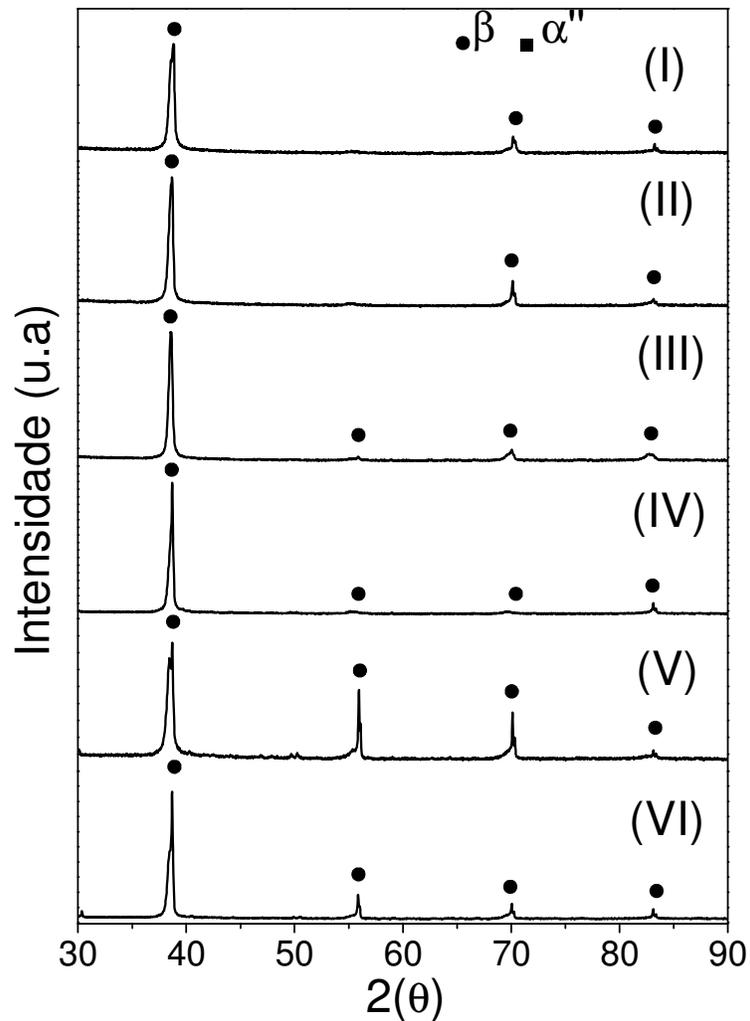


Figura 4.22f. Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,5O nas regiões dos seis termopares.

Na figura 4.23 são apresentadas micrografias obtidas via microscopia óptica de amostras da liga Ti-30Nb de cada uma das seis regiões com taxas de resfriamento distintas. Consta-se por meio dessas micrografias a precipitação da fase α e da fase β para baixas taxas de resfriamento e evidências da formação da fase martensítica sob altas taxas de resfriamento. Na micrografia óptica da região I (menor taxa de resfriamento), constata-se microestrutura formada pela fase β e α , está última com morfologia acicular. Na região II, observa-se além das fases β e α , a formação parcial da fase martensítica α'' . À medida que a taxa de resfriamento aumenta, a

precipitação da fase α torna-se mais difícil, observa-se também as zonas livres de precipitado nos contornos de grão conforme indicam as microestruturas das regiões III e IV. Na região VI, a de maior taxa de resfriamento, observa-se a formação intensa de fase martensítica na matriz da fase β .

A figura 4.24 mostra as micrografias obtidas via microscopia óptica da liga Ti-30Nb-0,25O em cada uma das seis regiões com taxas de resfriamento distintas. Constatou-se a manutenção da fase β , claros indícios da precipitação da fase α nas regiões I e II e alguns indícios da formação da fase martensítica nas regiões V e VI. Quando tais resultados são comparados com os da liga Ti-30Nb, constata-se a supressão da formação martensítica nas regiões II, III e IV. Esse fato está em concordância com os respectivos difratogramas de raios-X. À medida que a taxa de resfriamento aumentou, na região V observa-se o início da transformação martensítica. Na região VI, a de maior taxa de resfriamento, observou-se elevada fração volumétrica da fase martensita α' .

A figura 4.25 mostra as micrografias obtidas no resfriamento contínuo da liga Ti-30Nb-0,50O. A primeira constatação refere-se à precipitação mais acentuada da fase α . O aumento do teor de oxigênio de 0,25 para 0,5% resultou no aumento da fração volumétrica da fase α sob baixas taxas de resfriamento, o que era esperado, à medida que o oxigênio é um elemento α -estabilizador. Esse fato também foi verificado nas amostras com resfriamento em forno. Entretanto, sob taxas de resfriamento mais altas observa-se a supressão da precipitação da fase α como se observa nas regiões IV e V e indícios da formação martensítica α' . Na microestrutura da região VI submetida a maior taxa de resfriamento observa-se a formação da fase martensítica α' em matriz β . Tais resultados são coerentes com os resultados obtidos por difração de raios-X.

Em relação às análises microestruturais das ligas de Ti com 35 % em peso de Nb, a figura 4.26 exhibe as micrografias relativas às posições dos termopares resfriadas sob taxas distintas. As micrografias da liga Ti-35Nb submetida a taxas de resfriamento menores (região I e II) mostraram sinais tênues de precipitação da fase α na matriz da fase β . Além dessas fases, a fase

ω atérmica também poderia ser formada. O elevado teor de elemento β estabilizador inibe quase que completamente a precipitação da fase α quando a taxa de resfriamento é baixa. Por outro lado, à medida que essa taxa de resfriamento aumenta a precipitação da fase martensítica causa mudanças na distribuição do Nb, enriquecendo a fase β e tornando-a mais estável, o que é observado nas regiões II, III, IV e V da figura 4.26. Ao final do processo, a microestrutura é basicamente formada pelas fases α' e β (região VI).

O experimento de resfriamento contínuo da liga Ti-35Nb-0,25O com as micrografias apresentadas na figura 4.27 revelou que a adição de oxigênio à liga Ti-35Nb provoca a precipitação da fase α em regiões com taxa de resfriamento baixa (regiões I e II), o que mostra concordância com o respectivo difratograma de raios-X. Com o aumento da taxa de resfriamento é possível observar nas regiões II, III, a diminuição da fração em volume da fase α . Uma comparação entre as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb com teor de oxigênio em 25%, permite verificar a estabilização da fase β e supressão da fase martensítica α' quando se adicionou Nb, mesmo sob taxas de resfriamento altas como se observa na região VI da figura 4.27. À medida que o teor de oxigênio adicionado à liga Ti-35Nb, aumentou de 0,25% a 0,50% os resultados obtidos confirmaram os indícios já observados na figura 4.27. Conforme é visto nas micrografias das regiões I, II, III, IV e V da figura 4.28, a retenção da fase β ocorre à medida que a taxa de resfriamento aumenta. Além disso, observa-se na micrografia da região do termopar VI da figura 4.28 que não há qualquer resquício de formação de fase martensita α' . A adição de oxigênio, aparentemente, leva à supressão da fase martensítica.

Dessa forma, as figuras 4.26, 4.27 e 4.28 permitem delinear o efeito da adição de oxigênio à liga Ti-35Nb. A primeira observação é que a adição de oxigênio provoca a substituição parcial da fase martensítica pela fase β . Por outro lado o aumento do teor de Nb de 30 para 35% implica na estabilização da fase β permitindo sua retenção, como foi mencionado anteriormente. Portanto, ao se reter a fase β , ocorre a supressão da formação da fase martensita, isso significa que a formação da fase β ocorre com maior facilidade com a adição de Nb.

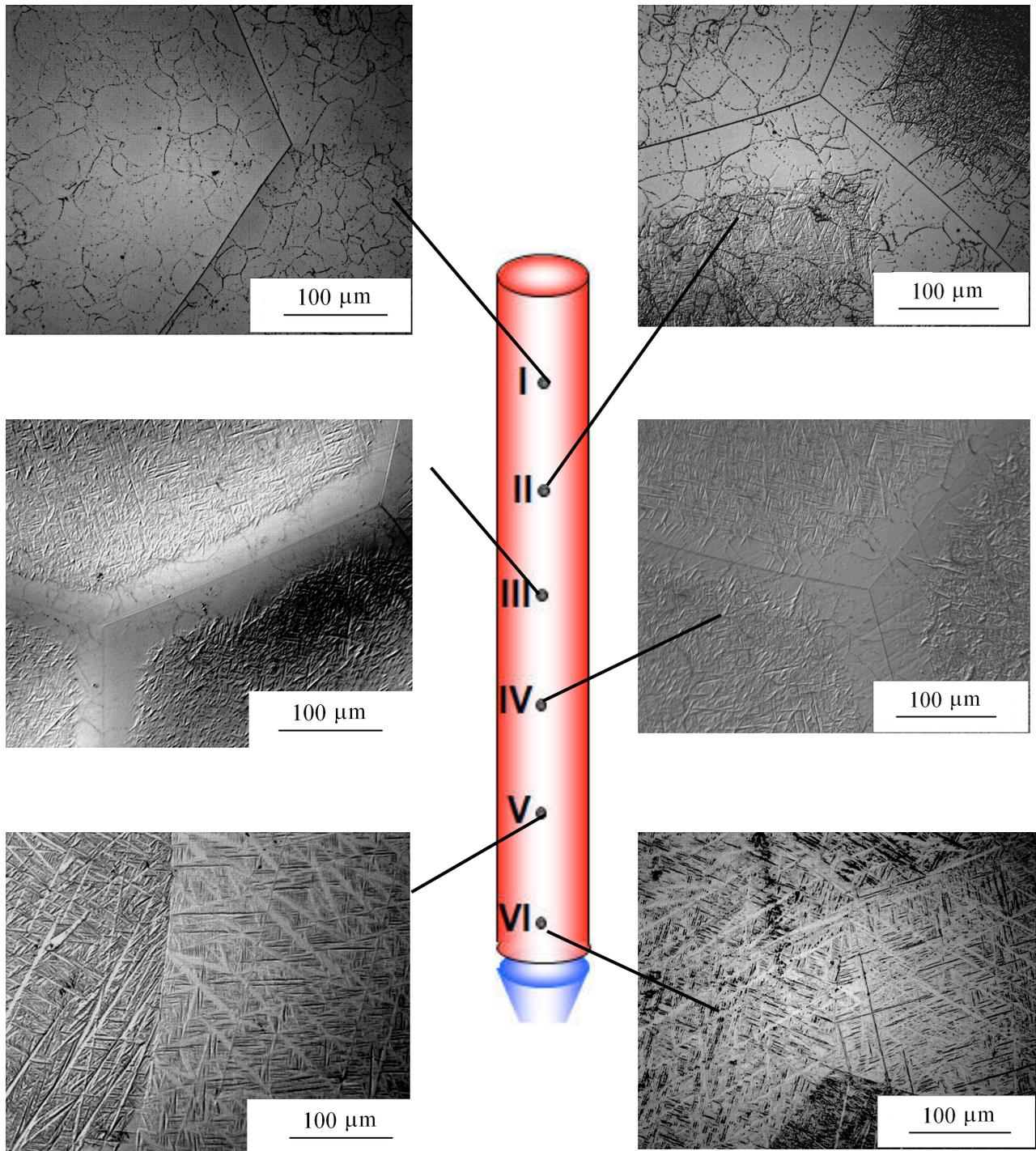


Figura 4.23. Micrografias da amostra Ti-30Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).

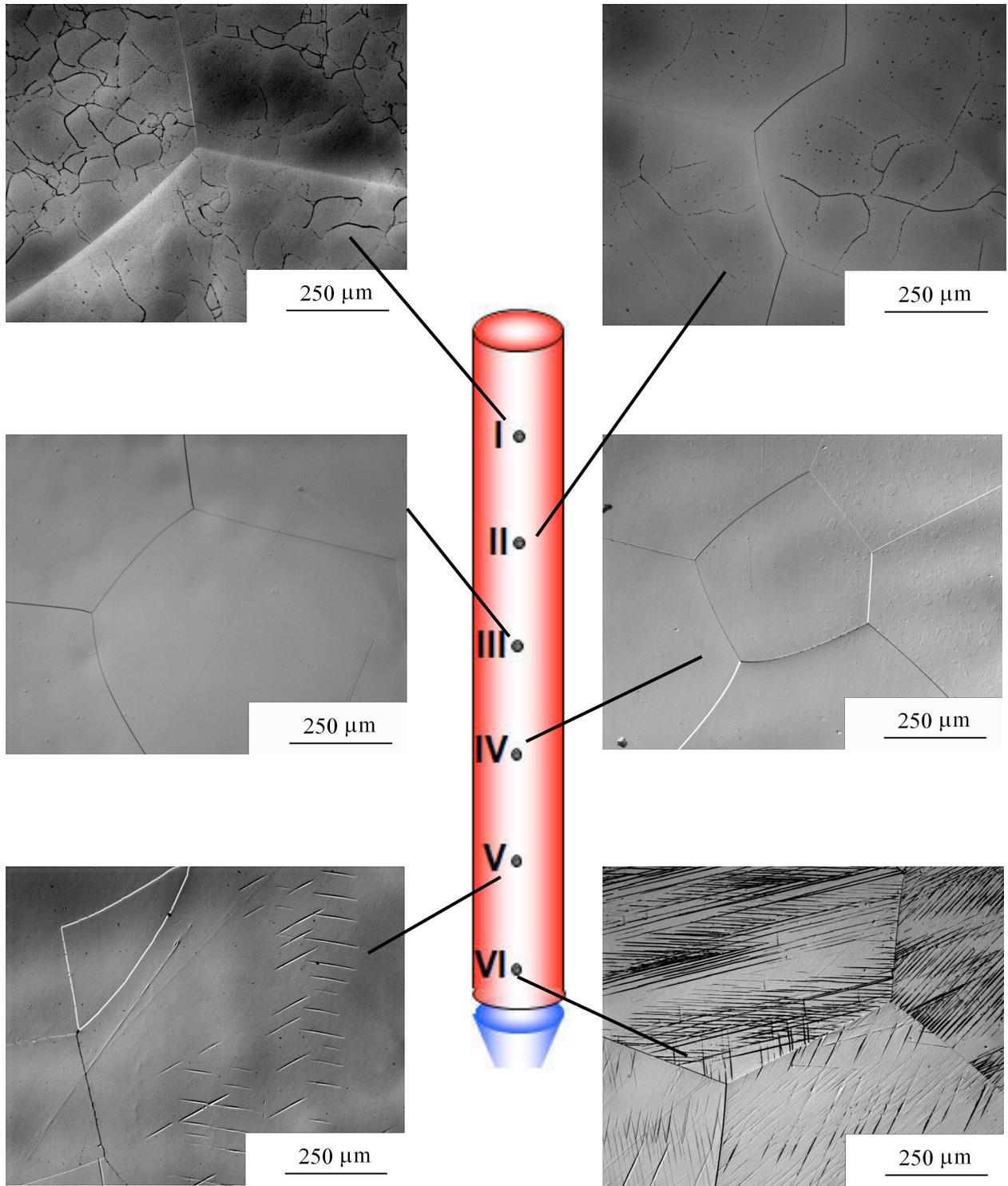


Figura 4.24. Micrografias da amostra Ti-30Nb-0,25O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).

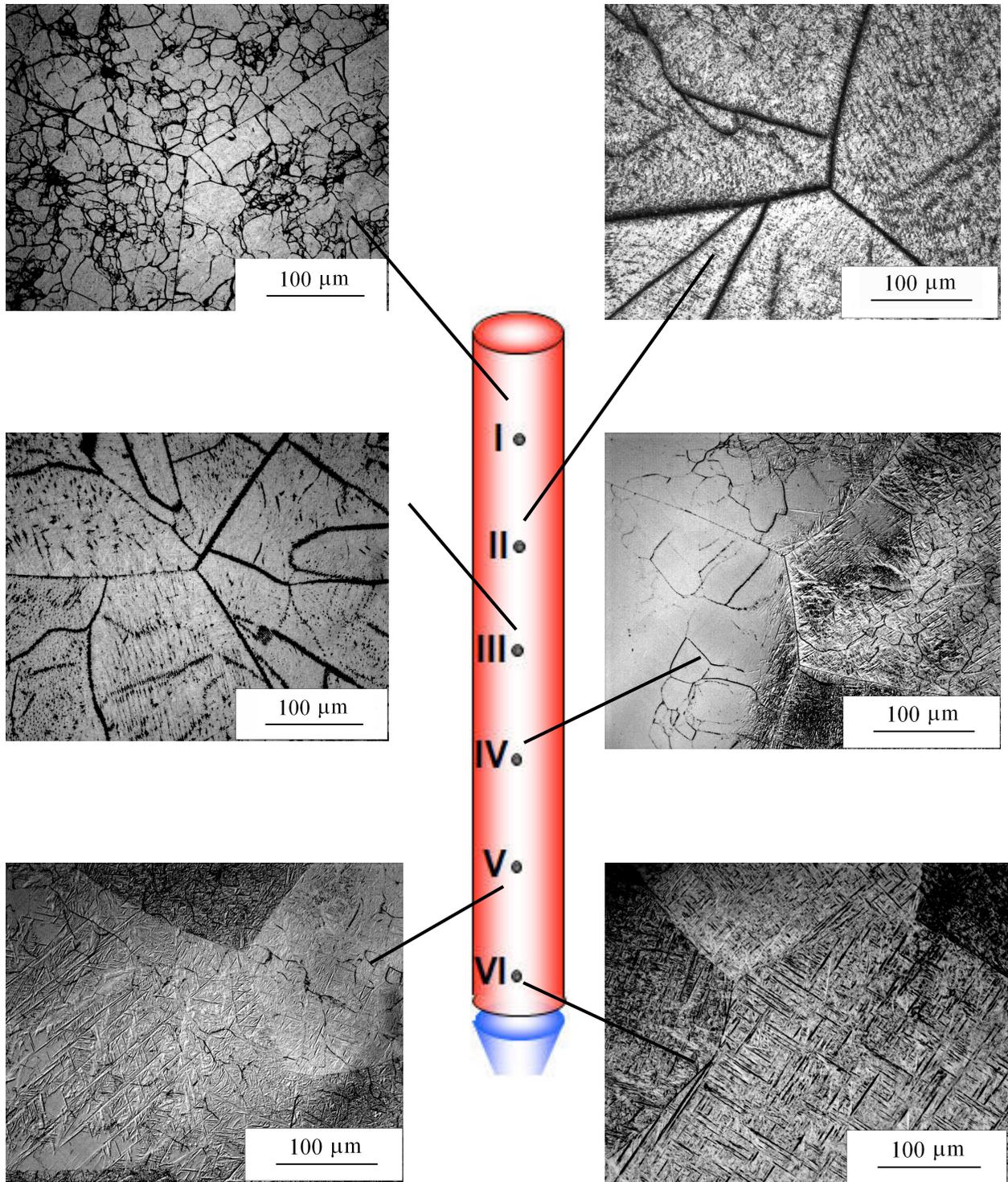


Figura 4.25. Micrografias da amostra Ti-30Nb-0,500 nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).

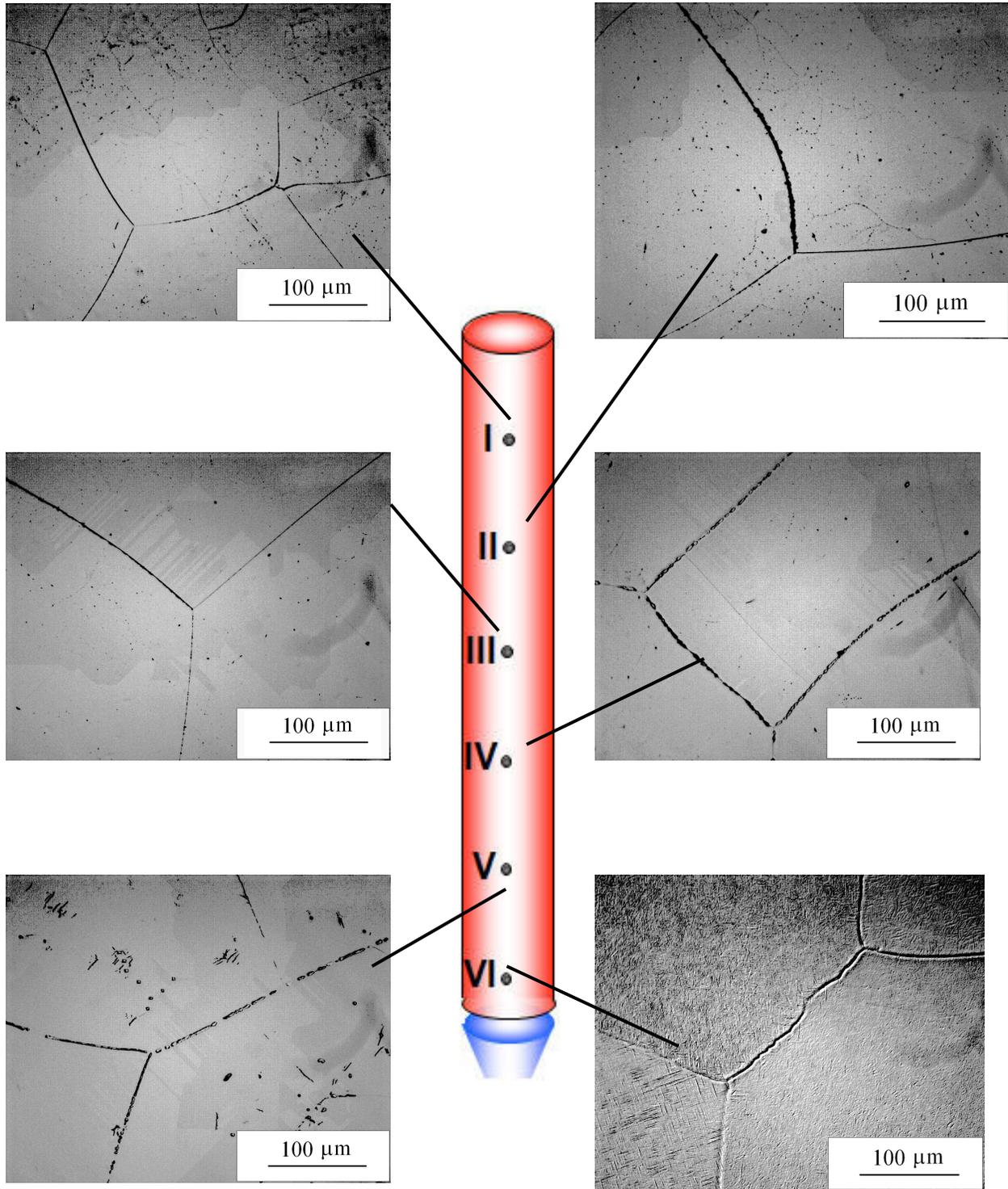


Figura 4.26. Micrografias da amostra Ti-35Nb nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).

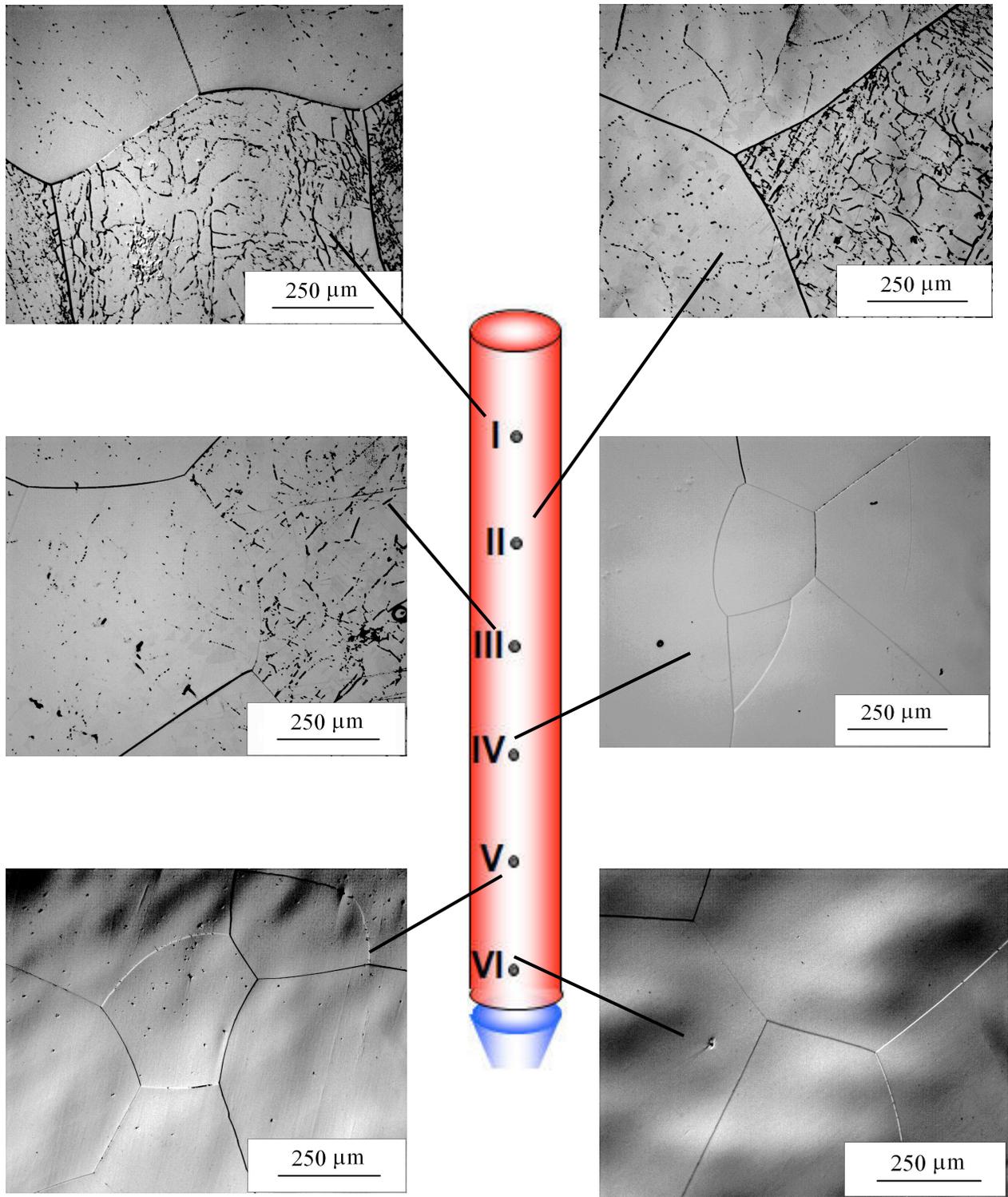


Figura 4.27. Micrografias da amostra Ti-35Nb-0,25O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).

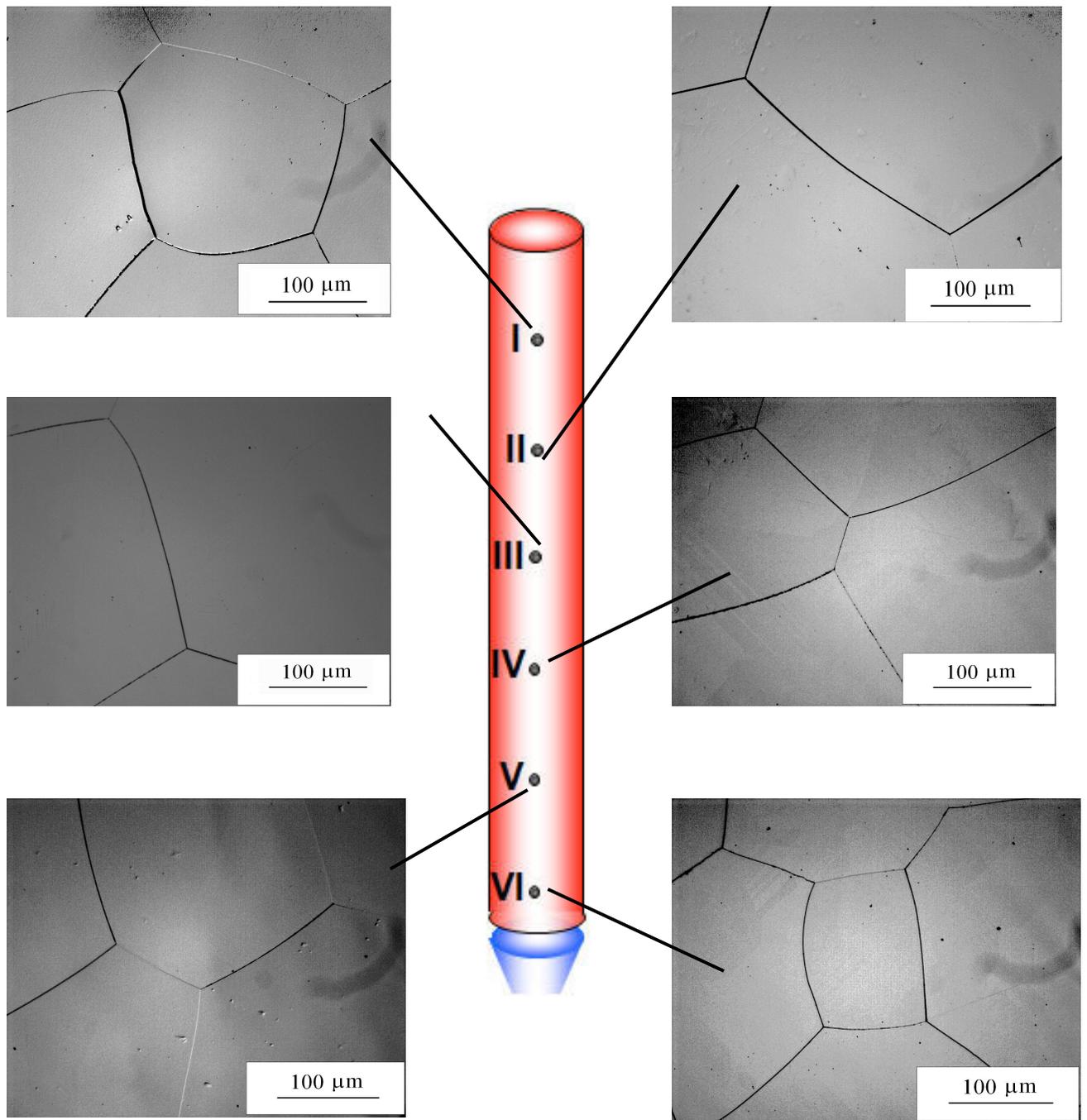
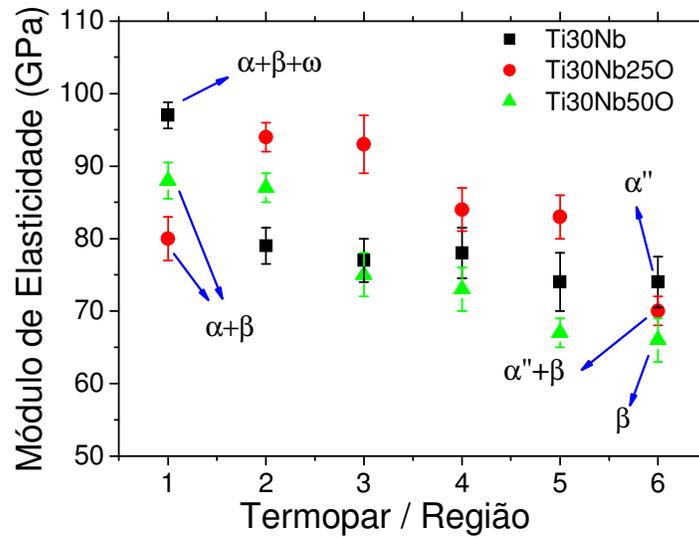


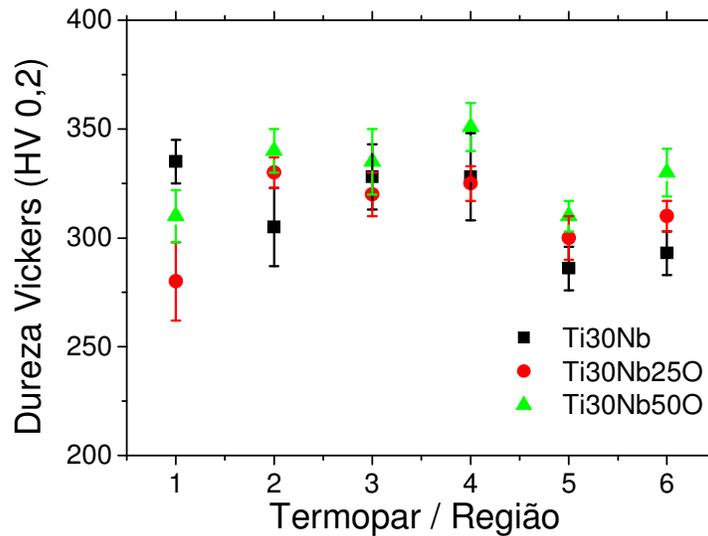
Figura 4.28. Micrografias da amostra Ti-35Nb-0,5O nas seis diferentes regiões de taxas de resfriamentos distintos (MO).

4.5. Efeito da adição de oxigênio no módulo de elasticidade e na dureza.

O módulo de elasticidade e a dureza Vickers de amostras submetidas ao resfriamento contínuo foram avaliados usando técnicas acústicas e de indentação, respectivamente. Os resultados obtidos nas ligas Ti-30Nb sem e com adição de oxigênio estão expostos na figura 4.29.



(a)

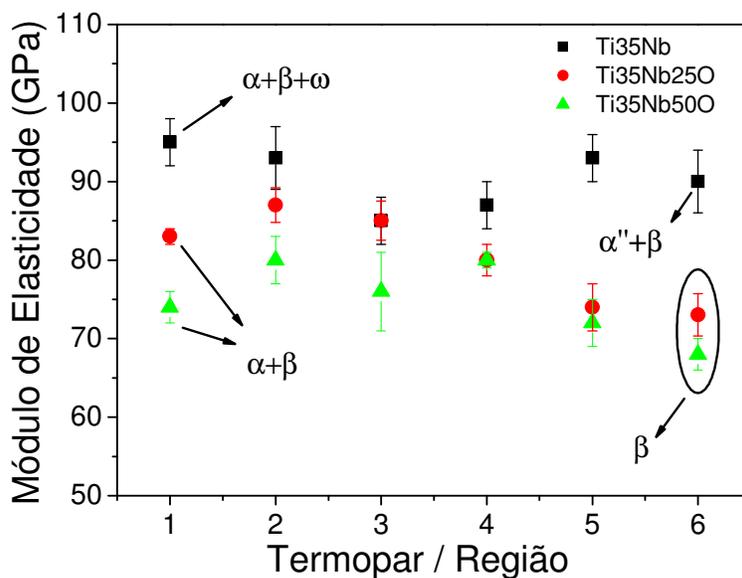


(b)

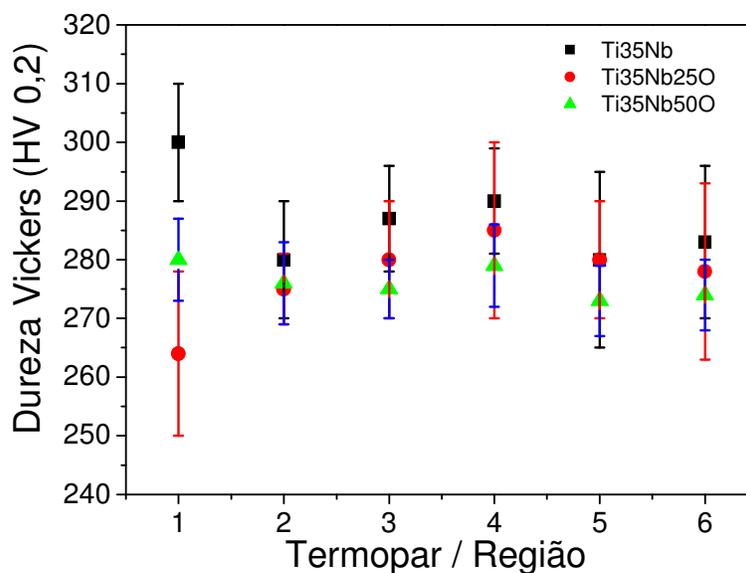
Figura 4.29. Medidas de módulo de elasticidade (a) e de dureza Vickers (b) nas ligas de Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas continuamente.

Observa-se que as amostras processadas sob baixas taxas de resfriamento exibem valores mais altos de módulo de elasticidade devido à precipitação acentuada da fase α e possivelmente, devido à presença da fase ω . A amostra da liga Ti-30Nb sem adição de oxigênio exibiu elevado valor de dureza, possivelmente devido à precipitação da fase ω , que decresce à medida que o teor de oxigênio aumenta, isso apenas em baixas taxas de resfriamento (região I). Os resultados indicam que a adição de oxigênio facilita a nucleação da fase α . Esse resultado é coerente com os resultados apresentados por Lee e co-autores [Lee, 2002]. De acordo com tais autores, em ligas Ti-Nb, o módulo de elasticidade e a dureza das fases varia conforme a seguinte sequência: $\beta < \alpha'' < \alpha' < \alpha < \omega$. Dessa forma, é possível afirmar que os valores de módulo de elasticidade e de dureza estão relacionados com a redução da fração volumétrica da fase α e também, com a retenção da fase β . À medida que o oxigênio é adicionado, os valores de módulo de elasticidade e dureza aumentam. Porém, à medida que as taxas de resfriamento aumentam, surge a possibilidade de formação da fase α'' . Tal fenômeno leva ao decréscimo do módulo de elasticidade e também, da dureza. Vale salientar que os resultados obtidos anteriormente indicam que a precipitação da fase ω pode ser inibida pela adição de oxigênio, o que torna a análise de valores de módulo e de dureza bastante complexa. Outro aspecto a ser considerado é que a adição de oxigênio pode, em algumas situações, inibir a formação da fase martensítica e permitir a retenção da fase β . No caso da liga com maior teor de oxigênio, Ti-30Nb-0,5O, ocorreu a retenção da fase β , o que gerou redução de valores de módulo de elasticidade e dureza em amostras resfriadas rapidamente.

No caso das ligas com maior teor de Nb, Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$), com módulo de elasticidade e dureza apresentados na figura 4.30, verificou-se comportamento semelhante ao apresentado pelas ligas Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$). A presença das fases define os valores obtidos. A liga Ti-35Nb sem adição de oxigênio, sob baixas taxas de resfriamento, apresentou altos valores de módulo e de dureza, que devem ter sido afetados pela presença da fase ω e pela precipitação da fase α . A adição de oxigênio inibe a precipitação da fase ω , o que reduz os valores do módulo e da dureza. À medida que a taxa de resfriamento aumenta, a fase martensítica é formada, o que leva à redução dos valores de módulo e de dureza. Sob altas taxas de resfriamento, a adição de oxigênio inibe a formação de martensita, permitindo a retenção da fase β .



(a)



(b)

Figura 4.30. Medidas de módulo de elasticidade (a) e de dureza Vickers (b) nas ligas de Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) resfriadas continuamente.

As tabelas 4.7 e 4.8 apresentam valores de módulo de elasticidade e de dureza, bem como as fases identificadas nas diferentes regiões e composições. A adição de oxigênio às ligas Ti-Nb causam o estímulo da precipitação da fase α em ligas resfriadas lentamente e a supressão da

formação da fase ω . Para ligas resfriadas rapidamente, essa adição provoca a supressão da precipitação da fase α'' , o que facilita a retenção da fase β .

Tabela 4.7. Valores médios de dureza Vickers e módulo de elasticidade e fases identificadas nas amostras de composição Ti-30Nb-xO ($x = 0,1; 0,25$ e $0,5$) e resfriadas continuamente.

Ti-30Nb			
Região	Módulo (GPa)	Dureza (HV)	Fases
I	97 ±1,8	335 ±10	α, β
II	79 ±2,5	305 ±18	α, β, α''
III	77 ±3,0	328 ±15	α, β, α''
IV	78 ±3,5	328 ±10	β, α''
V	74 ±2,5	286 ±10	β, α''
VI	74 ±2,0	293 ±10	α''
Ti-30Nb-0,25O			
Região	Módulo (GPa)	Dureza (HV)	Fases
I	80 ±3,0	280 ±18	α, β
II	94 ±2,0	330 ±7	α, β
III	93 ±4,0	320 ±10	β
IV	84 ±3,0	325 ±8	β
V	83 ±3,0	300 ±10	β, α''
VI	70 ±2,0	310 ±7	β, α''
Ti-30Nb-0,5O			
Região	Módulo (GPa)	Dureza (HV)	Fases
I	88 ±2,5	310 ±12	α, β
II	87 ±2,0	340 ±10	α, β
III	75 ±3,0	335 ±15	α, β, α''
IV	73 ±3,0	351 ±11	β, α''
V	67 ±2,0	310 ±7	β, α''
VI	66 ±3,0	330 ±11	β, α''

Tabela 4.8. Valores médios de dureza Vickers e módulo de elasticidade e fases identificadas nas amostras de composição Ti-35Nb-xO (x = 0,1; 0,25 e 0,5) e resfriadas continuamente.

Ti-35Nb			
Região	Módulo (GPa)	Dureza (HV)	Fases
I	95 ±3,0	300 ±10	α, β
II	93 ±2,0	280 ±10	α, β,
III	85 ±3,0	287 ±9	β
IV	87 ±3,0	290 ±9	β
V	93 ±3,0	280 ±15	β
VI	90 ±4,0	283 ±13	β, α''
Ti-35Nb-0,25O			
Região	Módulo (GPa)	Dureza (HV)	Fases
I	83 ±1,0	264 ±14	α, β
II	87 ±2,2	275 ±6	α, β
III	85 ±2,5	280 ±10	β
IV	80 ±2,0	285 ±15	β
V	74 ±3,0	280 ±10	β
VI	75 ±2,7	278 ±15	β,α''
Ti-35Nb-0,5O			
Região	Módulo (GPa)	Dureza (HV)	Fases
I	74 ±2,0	280 ±7	β
II	80 ±3,0	276 ±7	β
III	76 ±4,0	275 ±5	β
IV	80 ±1,0	279 ±10	β
V	72 ±3,0	273 ±6	β
VI	68 ±2,0	274 ±6	β

Capítulo 5

5.1. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi o de analisar o efeito da adição de oxigênio na estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb. Os resultados obtidos de tal análise permitem extrair as seguintes conclusões:

- a. As ligas Ti-Nb-O foram preparadas por fusão em forno a arco. A adição de oxigênio ocorreu a partir da adição de TiO_2 na forma de pó. Os resultados da análise química das amostras preparadas sugerem que houve sucesso na obtenção de amostras quimicamente homogêneas e com composições próximas às planejadas;
- b. Informações obtidas por meio de ensaios de análise térmica (DSC) mostraram que a temperatura β transus aumenta à medida que o oxigênio é adicionado, o que permite ampliar o campo de existência da fase α ;
- c. As amostras com diferentes composições foram submetidas a diferentes condições de resfriamento a partir do campo β de temperaturas. A análise microestrutural evidenciou que a adição de oxigênio às ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb provoca diferentes efeitos que dependem fundamentalmente da taxa de resfriamento imposta e também, do teor de Nb da liga. Observou-se que as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb quando resfriadas lentamente produzem microestruturas constituídas pelas fases α e β e dependendo das condições de processamento, possivelmente houve a precipitação da fase ω . Para taxas de resfriamento

elevadas, observou-se a formação de martensita ortorrômbica combinada com a fase β . A fração volumétrica da fase martensítica se reduz com o aumento do teor de Nb. A adição de oxigênio teve como efeito a supressão da fase ω em ligas resfriadas lentamente. Tal adição combinada a taxas de resfriamento mais elevadas resultou na supressão da formação da fase martensítica e estabilização da fase β . Tais fatos levam à conclusão que o oxigênio pode atuar, dependendo das condições de processamento, como inibidor de precipitação da fase ω ou como elemento β -estabilizador e

- d. Medidas de módulo de elasticidade e de dureza Vickers mostraram que os valores medidos dependem das frações volumétricas das fases constituintes da microestrutura. Observou-se que amostras processadas sob baixas taxas de resfriamento exibem valores mais altos de módulo de elasticidade devido à precipitação acentuada da fase α . Possivelmente, também ocorreu a precipitação da fase ω . À medida que o oxigênio é adicionado, os valores de módulo de elasticidade e de dureza tendem a diminuir devido à supressão da precipitação da fase ω . À medida que as taxas de resfriamento aumentam, surge a possibilidade de formação da fase α e retenção da fase β , o que conduz ao decréscimo do módulo de elasticidade e também, da dureza. Para taxas de resfriamento mais elevadas, observou-se que a adição de oxigênio pode inibir a formação da fase martensítica, permitindo a retenção da fase β . Por outro lado, a adição de oxigênio pode aumentar a dureza por solução sólida.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho permitem sugerir as seguintes linhas de pesquisa complementares:

- a. Avaliação do efeito da adição de oxigênio na decomposição da mastensita ortorrômbica em ligas Ti-Nb submetidas a tratamentos térmicos.
- b. Avaliação do efeito da adição de oxigênio nas propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb submetidas a tratamentos térmicos.
- c. Avaliação do efeito da adição de oxigênio nas propriedades de fadiga de ligas Ti-Nb
- d. Avaliar por meio de microscopia eletrônica de transmissão a formação de fases em amostras resfriadas sob diferentes taxas de resfriamento.

Referências Bibliográficas

Abdel-Hady, M.; Hinoshita, K.; Morinaga, M. General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys, *Scripta Materialia*, v.55, pp.447-480, 2006.

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

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

Aleixo, G.T., Afonso, C.R.M., Coelho, A.A., Caram, R., Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti-Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate, *Solid State Phenomena*, v.138, p.293, 2008.

ASM International's Binary alloy phase diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD ROM, 1996.

ASTM E111, 2004. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E111; *Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus*, 2004.

ASTM E1409, 2008. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E1409; *Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique*. 2008.

ASTM E3, 2001. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E3; *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. 2001.

ASTM E8M, 2004. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E8M; *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. 2004.

ASTM E384, 2009. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E384; *Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. 2009.

ASTM E494, 2005. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E494; *Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials*. 2005.

ASTM F67, 2006. American Society for Testing Materials, Philadelphia. F67; *Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications*. 2006.

Banerjee, S.; Mukhopadhyay, P. *Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys*. Elsevier, 813p, 2007.

H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, The mechanism of bainite formation in steels, *Acta Metallurgica*, Vol. 28, p.1265-1273, 1980

Banumathy S., Mandal R. K., Singh A.K., Structure of orthorhombic martensite phase in binary Ti-Nb alloys, *Journal of Applied Physics*, 106, 2009.

Bagariatskii, Iu A., Nosova G., Fenelon A., Tagunova T., V., Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloys, *Soviet Physics Doklady*, v. 3, pp. 1014-1018, 1959.

- Buerger W. G, On the process of transition of the cubic body centered modification into the hexagonal close packed modification of zirconium. *Physica I*, p.562-586, 1936.
- Callister, W. D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*. 7 ed, John Wiley & Sons, 975p, 2007.
- Christian, J., Some surprising features of the plastic deformation of body-centered cubic metals and alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 14, p. 1237-1256, 1983.
- Collings, E. W. *Fundamentals: alloy superconductors: their metallurgical, physical, and magnetic-mixed-state properties*. Springer, 808p, 1986.
- Conrad H., Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, Vol. 26, pp. 123-403, 1981.
- De Fontaine, D. et al. The Omega Phase Transformation in Titanium Alloys as an Example of Displacement Controlled Reactions. *Acta Metallurgica*, v.19, pp.1153-1162, 1971.
- Disegi, J.A., Titanium alloys for fracture fixation implants. *Injury International Journal of the Care of the Injured*, v.31, pp. 14-17, 2000.
- Dobromyslov A.V., Elkin V.A., Martensitic transformation and metastable beta-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods, *Materials Science and Engineering A* v.354, p.121, 2003.
- Donachie, M.J; *Titanium – A technical Guide*. Metals Park: American Society for Metals, p.469, 1982.
- 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.

Fraker, A.C, Ruff, A.W. Metallic surgical implants: State of the art. *Journal of Metals*, p.22, 1977.

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

Guo; R. Yang, Song; Z. Influence of interstitial elements on the bulk modulus and theoretical strength of α -titanium: A first-principles study. *Philosophical Magazine*, Vol.8 2, No. 7, 1345-1359, (2002).

Gupta D. and Weinig S., Interactions between interstitial and substitutional solutes in an H.C.P. lattice, *Acta Metall.*, 10, 295 (1962).

Hahn T.. Editor. International Tables for Crystallography, Vol A: (2006).

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

Hennig R., Dallas R. Trinkle, Johann Bouchet, Srivilliputhur G. Srinivasan, Robert C. Albers and John W. Wilkins. Impurities block the α to ω martensitic transformation in titanium, *Nature Materials*, Vol 4, February 2005.

Hosoda, H.; Kinoshita, Y.; Fukui, Y.; Inamura, T.; Wakashima, K.; Kim, H. Y.; Miyazaki, S. Effects of short time heat treatment on superelastic properties of a Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 870-874, 2006.

Hanada, S., Matsumoto, H., Watanabe, S., Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *International Congress Series*, v.1284, p.239, 2005.

- Jepson, K.S., Brown G., and Gray J.A., *Proceedings of the First International Conference on Titanium*, edited by R. I. Jaffee and W. E. Promisel (Pergamon, London), p. 677, 1970.
- Kim, H.Y.; Ikehara, Y.; Kim, J.I.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Materialia*, v. 54, pp. 2419-2429, 2006.
- Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Yu.V., Deformation behavior of beta-titanium alloys, *Materials Science & Engineering A*, v.354, p.121, 2003.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, *Materials Science & Engineering A*, v.243, p.244, 1998.
- Laheurte, P.; Eberhardt, A.; Philippe, M. J. Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 396, pp. 223-230, 2005.
- Lee, Y.T. and Welsch, G., Young's Modulus and Damping of Ti-6Al-4V Alloy as a Function of Heat Treatment and Oxygen Concentration, *Materials Science and Engineering*, v.A128, p.77, 1990.
- Lee C.M., Ju C.P., Chern Lin J.H., Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys, *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 29, pp. 314-322, 2002.
- Leyens, C.; Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, 513p, 2003.
- Lin, D.J., Chern Lin, J.H., Ju, C.P., Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys, *Biomaterials*, v.23, p.1723, 2002.

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

Lütjering, G.; Williams, J.C. *Titanium*. Springer –Verlag, Germany, 379p, 2003.

Majumdar, P.; Singh, S.B.; Chakraborty, M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – A comparative study. *Materials Science and Engineering A*, v. 489, pp. 419-425, 2008.

Ma, J., Wang, Q., Aging characterization and application of Ti-15-3 alloy, *Materials Science & Engineering A*, v.243, p.150, 1998.

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

Matsumoto, H.; Watanabe, S.; Hanada, S. Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 439, pp. 146-155, 2007.

Matsumoto, H.; Watanabe, S.; Masahashi, N.; Hanada, S. Composition dependence of young's modulus in Ti-V, Ti-Nb and Ti-V-Sn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37, pp. 3239-3249, 2006.

Moffat, D.L.; Larbalestier, D. C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp. 1677-1986, 1988.

Morinaga, M., Kato, M., Kamimura, T., Fukumoto, M., *Theoretical design of β -type titanium alloys*. Titanium 92 – Science and Technology, p. 217, 1993.

- Nag, S. *Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys*. Ohio: Tese (Doutorado), 282p, The Ohio State University, 2008.
- Nag, S.; Banerjee, R.; Srinivasan, R.; Hwang, J. Y.; Harper, M.; Fraser, H. L. ω -Assisted nucleation and growth of precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe β titanium alloy. *Acta Materialia*, v. 57, pp. 2136-2147, 2009.
- Niinomi, M., Recent Metallic Materials for Biomaterials Applications, *Metallurgical and 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.
- Niinomi, M., Akahori, T., Takeuchi, T., Katsura, S., Fukui, H. Toda, H., Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications, *Materials Science and Engineering C 25*, v.25, p. 417, 2005.
- Obbard E.G., Hao Y.L., Talling R.J., Li S.J., The effect of oxygen on α'' martensite and superelasticity in Ti-24Nb-4Zr-8Sn, *Acta Materialia*, 59, 112-125, 2011.
- Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., *Materials Transactions* v.45, p.2776, 2004.
- Ping, D.H.; Cui, C.Y.; Yin, F.X.; Yamabe-Mitarai, Y. TEM investigation on martensite in a Ti-Nb-Based shape memory alloy. *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 1305-1310, 2006.
- Qazi, J.I., Marquardt, B. and Rack, H.J., High-Strength Metastable Beta-Titanium Alloys for Biomedical Applications, *JOM*, v.56 p.49, 2004.
- Rack, H. J.; Qazi, J. I. Titanium Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.

- 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 β -type bio-titanium alloys, *Materials Science & Engineering A*, v.260, p.269, 1999.
- 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.
- Viswanathan G. B., Robb Denkenberger, D. Furrer, Hamish L. Fraser. The role of crystallographic and geometrical relationships between α and β phases in a α/β titanium alloy. *Acta Materialia* 51, 4679–4691, 2003.
- Wang, B. L.; Zheng, Y. F.; Zhao, L. C. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 486, pp. 146-151, 2008.
- Wang, B.; Liu, Z.; Gao, Y.; Zhang, S.; Wang, X. Microstructural evolution during aging of Ti-10V-2Fe-3Al alloy. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v. 14, pp. 335-340, 2007.
- Yakonova N.B.D., Lyasotskii I.V. and Rodionov Yu L., Orthorhombic Martensite and the ω Phase in Quenched and deformed Titanium Alloys with 20-24 at % Nb., *Russian Metallurgy*, Vol. 1, pp. 61-70, 2007.
- Yaszimski M., Trantolo D., Altobelli D., Wise D., *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker Inc. 412p., 2004.
- Zeng, L.; Bieler, T. R. Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti-6Al-4V wire. *Materials Science and Engineering A*, v. 392, pp. 403-414, 2005.

Zhang, L. C.; Zhou, T.; Alpay, S. P. Origin of pseudoelastic behavior in Ti-Mo-based alloys. *Applied Physics Letters*, v. 87, pp. 2419091-2419093, 2005.

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.