

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR EDER SÓCRATES.....
NAJAR LOPES..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 29/07/09.....


.....
ORIENTADOR

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

**Correlação entre transformações de fases e
comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e
sua aplicação na concepção de implantes
ortopédicos com propriedades otimizadas**

Autor: Éder Sócrates Najjar Lopes
Orientador: Rubens Caram Junior

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

**Correlação entre transformações de fases e
comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e
sua aplicação na concepção de implantes
ortopédicos com propriedades otimizadas**

Autor: Éder Sócrates Najjar Lopes
Orientador: Rubens Caram Junior

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

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

Campinas, 2009
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA

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

L881c Lopes, Éder Sócrates Najar
Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas / Éder Sócrates Najar Lopes. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

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

1. Ligas de titânio. 2. Tratamento térmico. 3. Propriedades mecânicas. 4. Implantes ortopédicos. I. Caram, Rubens Junior. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Correlation between phase transformations and mechanical behavior of Ti-Nb-Sn alloys and its applications in the design of orthopedic implants with optimized characteristics

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Heat treatment, Mechanical properties, Orthopedic implants

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Claudemiro Bolfarini, Sérgio Tonini Button

Data da defesa: 29/07/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

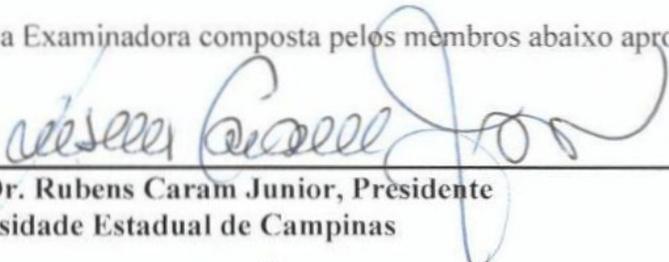
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

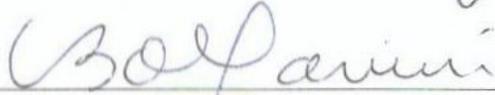
**Correlação entre transformações de fases e
comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e
sua aplicação na concepção de implantes
ortopédicos com propriedades otimizadas**

Autor: Éder Sócrates Najjar Lopes
Orientador: Rubens Caram Junior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
Universidade Federal de São Carlos



Prof. Dr. Sérgio Tonini Button
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 29 de julho de 2009.

Dedicatória:

Dedico este trabalho a:

Magda Candoeta Najar Lopes – minha mãe
Luiz Carlos Lopes (★05/07/1955 †04/03/1988) – meu pai
Agustín Najar (★11/07/1926 †04/06/2004) – meu avô

Agradecimentos

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

Ao Prof. Rubens Caram, meu orientador e grande incentivador, pela oportunidade de trabalho, pela paciência, visão empreendedora e amizade.

A meus familiares e minha namorada que amorosamente e sutilmente sempre me encorajaram a dar mais um passo.

Aos companheiros de grupo e trabalho: Alexandra Hayama, Flávia Cardoso, Juliana Lopes, Peterson Ferrandini, Sandra Andréa, Wilton Batista, Jimmy Silgado e Edward Lopez.

As minhas amigas Alessandra Cremasco e Giorgia Aleixo, que deram todo o suporte e atenção para o desenvolvimento do trabalho.

A meu amigo Rodrigo Contieri pelo convívio e auxílio no tratamento térmico das próteses.

As alunas de iniciação científica Flávia Brogliato e Juliana Yummi e aos alunos Thierry e Cristiano.

Ao Prof. Sérgio Button que permitiu a utilização do seu laboratório e dispôs de tempo para realização da conformação das próteses.

Ao Prof. Itamar Ferreira pelas sugestões nas análises de fratura.

Ao Adelino Coelho, Roberto Borges e Ademir Camillo pela amizade e suporte técnico.

Aos meus amigos Ailton e Moacir Nascimento, Robson Correia e Cláudia Carchano.

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

Ao Prof. Carlos Suzuki, e aos técnicos Edmilton e Cláudio pela disponibilização do difratômetro de raios-X.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização da linha de luz síncrotron e Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), especialmente a Antonio Ramirez, Conrado Moreira, Jefferson Bettini, Sidnei Ramis e Paulo César Silva pela generosidade em permitir e dar suporte na utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

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

A CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa alto para alcançar a sabedoria.”

Santo Agostinho

Resumo

LOPES, Éder Sócrates Najjar, *Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com características otimizadas*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 142p. Dissertação (Mestrado).

As ligas de Ti tipo β exibem versatilidade em relação a propriedades mecânicas, que podem ser controladas por tratamentos térmicos específicos. Neste trabalho foram produzidas, processadas e caracterizadas amostras de ligas Ti-Nb-Sn, objetivando a fabricação de hastes de próteses totais de quadril. O trabalho incluiu a avaliação de transformações de fase durante tratamentos térmicos, a avaliação dos efeitos de tais tratamentos na microestrutura e no comportamento mecânico e finalmente, a proposição de processo de fabricação de hastes de próteses de quadril por forjamento a frio e de tratamentos térmicos coerentes com a solicitação mecânica do componente. Os resultados obtidos permitem descrever a decomposição da martensita e a formação das fases β , ω e α . Tais informações foram aplicadas na seleção de condições ideais de tratamentos térmicos que possibilitaram o forjamento a frio com sucesso, gerando peças isentas de trincas ou outros defeitos indesejáveis. A aplicação de condições específicas de tratamento térmico a haste permitiu otimizar o comportamento mecânico da mesma. A parte superior da haste, que é submetida a esforços mais intensos, foi tratada termicamente, exibindo ao final alta resistência mecânica. Por outro lado, a parte inferior, que deve exibir comportamento compatível com deformações elástica dos ossos, foi processada de forma distinta, exibindo ao final, baixo módulo de elasticidade.

Palavras-Chave: Ligas de titânio, tratamento térmico, propriedades mecânicas e implantes ortopédicos.

Abstract

LOPES, Éder Sócrates Najar, *Correlation between phase transformations and mechanical behavior of Ti-Nb-Sn alloys and its applications in the design of orthopedic implants with optimized characteristics*, Campinas: Mechanical Engineering Faculty, State University of Campinas, 2009. 142 p. Thesis (Degree of Master).

β type Ti alloys exhibit versatility in terms of mechanical properties, which can be tailored by using specific heat treatment conditions. In this work, Ti-Nb-Sn alloy samples were prepared, processed and characterized, aiming to produce femoral stems of total hip prostheses. The research included evaluations of phase transformations during heat treatments as well as analyses of the effect of such heat treatments on the microstructure and mechanical behavior. It also included the proposition of a manufacturing process of such stem using cold forging process and application of specific heat treatment conditions according to the component mechanical requirements. The results obtained allowed one to describe martensite decomposition as well as β , ω e α phases precipitation. Such information has been applied in the selection of optimized conditions that allow successful cold forging, providing undesirable defects-free parts. Also, application of specific heat treatment conditions led to the optimization of the stem mechanical behavior. The stem upper section, which is usually subjected to higher mechanical stress, was submitted to aging heat treatment, resulting in higher mechanical strength. On the other hand, the lower section, which must have compatible performance with bone elastic deformation, was processed in a different manner to result in low elastic modulus.

Key-words: Titanium alloys, heat treatment, mechanical properties and orthopedic implants.

Índice

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xxiii
Nomenclatura	xxv
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Justificativas	1
1.2 Objetivos do presente trabalho	3
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 Metalurgia física do titânio	5
2.2 Classificação das ligas de titânio.....	8
2.3 Fases em ligas de titânio.....	13
2.4 Transformações de fase em ligas de titânio	21
2.5 Sistema Ti-Nb-Sn.....	30
2.6 Envelhecimento de ligas de titânio.....	32
2.7 Próteses ortopédicas de quadril e joelho – O estado da arte	34
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	37
3.1 Preparação da matéria-prima.....	39
3.2 Fundição a arco voltaico	39
3.3 Tratamento térmico de homogeneização.....	41
3.4 Conformação plástica a quente	41
3.5 Análise da composição química.....	42
3.6 Usinagem das amostras	43
3.7 Conformação plástica a frio	45

3.8 Envelhecimento	47
3.9 Solubilização e tempera localizada	48
3.10 Técnicas de caracterização	49
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	56
4.1 Obtenção das ligas.....	56
4.2 Caracterização por DRX de alta resolução durante tratamento térmico de envelhecimento.....	63
4.3 Tratamentos térmicos de envelhecimento	66
4.4 Efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades mecânicas	97
4.4 Efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades mecânicas	105
4.5 Haste de prótese de quadril com propriedades dedicadas	124
Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros.....	131
5.1. Conclusões	131
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	133
Referências Bibliográficas	134

Lista de Figuras

Figura 2.1. Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio (Leyens, 2003).	8
Figura 2.2. Influência de elementos intersticiais na resistência mecânica (a) e ductilidade (b) do titânio puro (ASM, 1990) ¹	10
Figura 2.3. Diagrama de fase binário parcial com elemento β estabilizador (Long, 1998).	12
Figura 2.4. Representação esquemática de célula unitária hexagonal compacta da fase α onde, para o titânio puro, $a = 0,295$ nm, $c = 0,468$ nm com os átomos posicionados em (0,0,0) e (1/3, 2/3, 1/2).	14
Figura 2.5. Módulo de elasticidade (E) de monocristal de titânio α medido em função do ângulo γ (Lütjering, 2003).	15
Figura 2.6. Direções e planos compactos na célula unitária hexagonal compacta da fase α (Callister, 2007).....	15
Figura 2.7. Representação esquemática da célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β com $a = 0,328$ nm com os átomos posicionados em (0,0,0) e (1/2, 1/2, 1/2).	16
Figura 2.8. Variação do módulo de elasticidade (E) de ligas do sistema Ti-V em função do teor de V, tratamento térmico, trabalho a frio e fases constituintes (Matsumoto, 2006).	17
Figura 2.9. Célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β , com destaque para o plano (110). Família de direção compacta $\langle 111 \rangle$ corresponde ao seguimento B'C'D' (Callister, 2007).	17
Figura 2.10. Projeções esquemáticas mostrando as relações das estruturas cristalinas martensíticas e a matriz de β : $\beta \langle 110 \rangle$, $\alpha''' [001]$, $\alpha'' [001]$ e $\alpha' [0001]$ (Zhang, 2005).....	19

Figura 2.11. (a) Imagem de TEM, campo claro, mostrando nanoprecipitados elipsoidais da fase ω_{iso} na liga Ti-6Mo-5Ta-4Fe recozida a 300 °C por 1 h (Gloriant, 2008); (b) Imagem de TEM campo escuro, mostrando precipitados cuboidais da fase ω_{iso} na liga Ti-8Fe envelhecida a 400°C por 4h (Lütjering, 2003).	20
Figura 2.12. (a-b) Imagem de TEM campo claro mostrando precipitados de β' em orientações diferentes na liga Ti-20Zr-8V (Collings, 1986).	22
Figura 2.13. Diagrama da fase 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).	23
Figura 2.14. Representação esquemática da relação cristalográfica entre placas da fase α e a matriz da fase β (Lütjering, 2003).	23
Figura 2.15. Imagem das (a) camadas da fase α nucleadas no contorno de grão (MO), (b) placas de Widmanstätten (MEV) e (c) lamelas da fase α nucleadas de forma intergranular (MEV) (Banerjee, 2007).	24
Figura 2.16. (a) Micrografia de TEM mostrando agulhas de martensita e (b) diagrama mostrando a orientação das colônias de agulhas (Banerjee, 2007).	25
Figura 2.17. Representação esquemática da transformação $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ mostrando o colapso de planos (222) da estrutura CCC (Lütjering, 2003).	26
Figura 2.18. Modelos de nucleação da fase α : (a) micrografia de MET campo escuro; (b) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir da interface ω/β (Azimzadeh, 1998) e (c) micrografia de TEM de alta resolução mostrando a interface entre as fases ω e α e (d) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir do interior da partícula da fase ω (Prima, 2006).	29
Figura 2.19. (a) Micrografia de TEM de alta resolução da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta envelhecida a 400 °C por 4 h, (b) mapa espacial de Fourier e (c) simulação computacional das estruturas cristalinas CCC e TCC (Afonso, 2007 ²).	30
Figura 2.20. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM, 1996) e fases formadas sob tratamento térmico de tempera (Ahmed, 1996; Ping, 2006).	31

Figura 2.21. Seção transversal de tíbias de coelhos submetidos à cirurgia de implante após 24 semanas (Niinomi, 2008).	36
Figura 2.22. (a) Prótese total de quadril e (b) de joelho com os respectivos componentes (Geetha, 2009).....	36
Figura 3.1. Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho.....	38
Figura 3.2 Forno de fusão a arco utilizado para produção da ligas.....	41
Figura 3.3. (a) Espectrômetro de fluorescência de raios-X e (b) analisador de O e N.....	43
Figura 3.4. Geometrias das amostras fabricadas e utilizadas para caracterização das respectivas etapas do trabalho (dimensões em mm).	44
Figura 3.5. Perfil da análise da dureza da secção longitudinal da prótese com tratamento térmico localizado (dimensões em mm).....	45
Figura 3.6. (a) Prensa hidráulica com capacidade de 100 t, (b) sistema de aquisição de dados de carga, (c) matriz de dobramento, (d) pré-forma dobrada, (e) matriz de forjamento e (f) prótese total de quadril com rebarbas do processo de forjamento.	46
Figura 3.7. Temperaturas de envelhecimento empregadas nos tratamentos térmicos de envelhecimento: (a) 1ª, (b) 2ª, 3ª e 4ª etapas do trabalho.	47
Figura 3.8. Diagrama esquemático (a) e detalhes (b) do sistema de aquecimento para tempera localizada.....	49
Figura 3.9. Linha de difração de raios-X de alta resolução usando luz síncrotron com câmara de aquecimento a vácuo (equipamento do LNLS).....	50
Figura 3.10. Diagrama esquemático com ciclos de aquecimento e resfriamento utilizados na caracterização por DSC.....	51
Figura 3.11. Difratômetro marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido.....	52
Figura 3.12. Microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Jeol JEM 2100 com canhão de 200 kV de LaB ₆ com STEM e EDS integrados.....	54

Figura 4.1. (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb homogeneizada a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno.....	58
Figura 4.2. (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn homogeneizada a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno. As setas indicam a região adjacente ao contorno de grão livre da precipitação da fase α	58
Figura 4.3. (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn homogeneizada a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno. As setas indicam a região adjacente ao contorno de grão livre da precipitação da fase α	59
Figura 4.4. (a) Micrografia (MO), (b) MEV e (c) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.	60
Figura 4.5. (a) Micrografia TEM (Campo Escuro), (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [212] da fase α' e (c) SADP indexado da liga Ti-30Nb solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.	61
Figura 4.6. (a) Micrografia (MO), (b) MEV e (c) difratograma de raios-X da liga Ti-30N-2Sn solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.	62
Figura 4.7. (a) Micrografia (MO), (b) MEV e (c) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.	63
Figura 4.8. Difratogramas de raios-X de alta resolução da liga Ti-30Nb obtidos durante tratamento térmico de envelhecimento.	64
Figura 4.9. Termograma resultante de ensaios de DSC das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn. Curvas de aquecimento para o 1° e 2° ciclo.	66
Figura 4.10. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	67
Figura 4.11. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.....	68
Figura 4.12. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.....	69

Figura 4.13. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	69
Figura 4. 14. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 10 min, seguido de resfriamento ao ar.	70
Figura 4.15. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 20 min, seguido de resfriamento ao ar.	70
Figura 4.16. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 30 min, seguido de resfriamento ao ar.	71
Figura 4. 17. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar.....	71
Figura 4.18. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.....	72
Figura 4.19. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.....	73
Figura 4.20. (a) Micrografia TEM (Campo Escuro), (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [315] da fase β com relação de orientação com o eixo de zona [412] da fase ω_{iso} , (c) SADP indexado e (d) imagem de TEM de alta resolução (HRTEM) mostrando partículas típicas da fase ω_{ate} com tamanho de aproximadamente 5 nm da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h seguido de resfriamento ao ar.	74
Figura 4.21. (a) Micrografia de STEM mostrando região de micro-mapeamento linear da composição química e (b) Variação da composição química na interface das fases α'' e β da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h seguido de resfriamento ao ar.....	75
Figura 4.22. (a) Imagem de TEM de alta resolução (HRTEM) mostrando agulhas da fase α'' na matriz da fase β , (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [214] da fase β com relação de orientação com o eixo de zona [113] da fase α'' e (c) SADP indexado da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.....	76
Figura 4.23. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 8 h, seguido de resfriamento ao ar.....	77

Figura 4.24. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao ar.....	78
Figura 4.25. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 18 h, seguido de resfriamento ao ar.....	78
Figura 4.26. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar.....	79
Figura 4.27. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	80
Figura 4.28. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.	80
Figura 4.29. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.	81
Figura 4.30. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	82
Figura 4.31. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 10 min, seguido de resfriamento ao ar.	82
Figura 4.32. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 20 min, seguido de resfriamento ao ar.	83
Figura 4.33. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 30 min, seguido de resfriamento ao ar.	83
Figura 4.34. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar.	84
Figura 4.35. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.	84
Figura 4.36. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.	85

Figura 4.37. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 8 h, seguido de resfriamento ao ar.	86
Figura 4.38. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao ar.	86
Figura 4.39. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 18 h, seguido de resfriamento ao ar.	87
Figura 4.40. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar.	87
Figura 4.41. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 260 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	88
Figura 4.42. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 260 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.	89
Figura 4.43. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.	89
Figura 4.44. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	90
Figura 4.45. (a) Micrografia de TEM (Campo Claro), (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [010] da fase α'' , (c) SADP indexado e (d) micrografia de TEM (Campo Claro) mostrando partículas da fase ω nos estágios iniciais de nucleação da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.	91
Figura 4.46. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 10 min, seguido de resfriamento ao ar.	92
Figura 4.47. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 20 min, seguido de resfriamento ao ar.	93
Figura 4.48. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 30 min, seguido de resfriamento ao ar.	93
Figura 4.49. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar.	94

Figura 4.50. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.	94
Figura 4.51. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.	95
Figura 4.52. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 8 h, seguido de resfriamento ao ar.	95
Figura 4.53. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao ar.	96
Figura 4.54. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 18 h, seguido de resfriamento ao ar.	96
Figura 4.55. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar.	97
Figura 4.56. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na evolução da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb.....	98
Figura 4.57. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na evolução da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-2Sn.	100
Figura 4.58. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na evolução da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-4Sn.	102
Figura 4.59. Efeito do Sn na evolução da dureza (a) e do módulo de elasticidade (b) das ligas submetidas a tratamento térmico de envelhecimento.....	104
Figura 4.60. Efeito do teor de Sn na decomposição da fase martensítica α' e precipitação das fases ω e α	104
Figura 4.61. Efeito do tratamento térmico na evolução das propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb. (a) Propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento e (b) propriedades mecânicas em função da dureza.	106
Figura 4.62. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb temperada em água e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b-c) micrografia da superfície de fratura de	

duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> com tamanhos distintos.	107
Figura 4.63. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 2 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b) micrografia da superfície de fratura. Micromecanismo de fratura por <i>dimples</i> de tamanhos distintos.	108
Figura 4.64. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	109
Figura 4.65. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 8 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	110
Figura 4.66. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 24 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	111
Figura 4.67. Efeito do tratamento térmico na evolução das propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-2Sn. (a) Propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento e (b) propriedades mecânicas em função da dureza.	112
Figura 4.68. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn temperada em água e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> com tamanhos distintos.	113
Figura 4.69. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 2 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> com tamanhos distintos.	114

Figura 4.70. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 20 min e submetida a ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	115
Figura 4.71. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 4 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	116
Figura 4.72. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	117
Figura 4.73. Efeito do tratamento térmico na evolução das propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-4Sn. (a) Propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento e (b) propriedades mecânicas em função da dureza.	118
Figura 4.74. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn temperada em água e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por <i>dimples</i> com tamanhos distintos.....	119
Figura 4.75. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 min e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	121
Figura 4.76. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 30 min e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	122
Figura 4.77. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 8 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de	

fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	123
Figura 4.78. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com índicos de fratura transgranular e <i>dimples</i>	124
Figura 4.79. Curva característica para o dobramento da pré-forma da prótese de quadril. Força máxima de aproximadamente 753 kN (75 Toneladas).....	125
Figura 4.80. Curva característica para o forjamento final da prótese de quadril. Força máxima de aproximadamente 753 kN (75 Toneladas).	126
Figura 4.81. Principais características de uma prótese de quadril com propriedades dedicadas.	127
Figura 4.82 Secção longitudinal das próteses analisadas neste trabalho (dimensões em milímetros).	127
Figura 4.83. Perfil de dureza na direção longitudinal da haste da prótese fabricada com a liga Ti-30Nb. Os valores marcados com (*) foram baseados no diagrama de correlação entre dureza, módulos de elasticidade e de resistência ao escoamento da figura 4.61.	128
Figura 4.84. Perfil de dureza na direção longitudinal da haste da prótese fabricada com a liga Ti-30Nb-2Sn. Os valores marcados com (*) foram baseados no diagrama de correlação entre dureza, módulos de elasticidade e de resistência ao escoamento da figura 4.67.	129
Figura 4.85. Perfil de dureza na direção longitudinal da haste da prótese fabricada com a liga Ti-30Nb-4Sn. Os valores marcados com (*) foram baseados no diagrama de correlação entre dureza, módulos de elasticidade e de resistência ao escoamento da figura 4.73.	130

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Composição da ligas de Ti c.p (ASTM F67, 2006).....	9
Tabela 2.2. Propriedades mecânicas de ligas $\alpha + \beta$ (Leyens, 2003).....	11
Tabela 2.3. Composição na interface $\omega/(\omega + \beta)$ das fases ω_{ate} e ω_{iso} (Collings, 1986).	28
Tabela 2.4. Composição química nominal (% em peso) e as fases correspondentes para as ligas Ti-Nb-Zr-Sn resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas (Hao, 2006).....	32
Tabela 2.5. Módulo de elasticidade para biomateriais metálicos (Geetha, 2009).....	35
Tabela 3.1. Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.	39
Tabela 3.2. Composição química das amostras estudadas.	40
Tabela 3.3. Geometrias obtidas do processo de conformação plástica.	42
Tabela 3.4. Temperaturas e períodos de tempos empregados no processamento na 1ª etapa.	47
Tabela 3.5. Temperaturas e tempos empregados no processamento na 2ª etapa.	48
Tabela 3.6. Temperaturas e tempos empregados no processamento na 3ª etapa.	48
Tabela 3.7. Temperatura e tempo empregado no processamento na 4ª etapa.	48
Tabela 4.1. Etapa do trabalho, amostra, composição nominal e real das ligas estudadas.	57
Tabela 4.2. Propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb.	98
Tabela 4.3. Propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-2Sn.	100

Tabela 4.4. Propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-4Sn.	102
Tabela 4.5. Propriedades mecânicas do ensaio de tração para a liga Ti-30Nb.	106
Tabela 4.6. Propriedades mecânicas do ensaio de tração para a liga Ti-30Nb-2Sn.....	112
Tabela 4.7. Propriedades mecânicas do ensaio de tração para a liga Ti-30Nb-4Sn.....	118

Nomenclatura

Letras Gregas

α – fase com estrutura hexagonal

α' – fase martensítica com estrutura hexagonal

α'' – fase martensítica com estrutura ortorrômbica

β – fase com estrutura cúbica

β' – fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto

β_e – teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β estáveis

β_m – teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β metaestáveis

ΔL – alongamento até a fratura (*mm*)

σ_e – resistência ao escoamento a 0,2% (*MPa*)

σ_t – limite de resistência à tração (*MPa*)

ω – fase metaestável com estrutura hexagonal

λ – comprimento de onda (Å)

Abreviações

3DAP – sonda atômica 3D (*3D atom probe*)

CCC – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

D – média do comprimento das diagonais (μm)

DRX – difração de raios-X

DSC – calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)

E – módulo de elasticidade (*GPa*)

ECAP – processo de conformação em canal angular (*equal channel angular pressing*)

EDS – espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (*energy dispersive spectrum*)

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

F – carga (*kgf*)

G – módulo de elasticidade transversal (*GPa*)

HC – estrutura cristalina hexagonal compacta

HRTEM – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy*)

HRXRD – difração de raios-X de alta resolução (*high resolution X-ray diffraction*)
HV – dureza Vickers (*Hardness Vickers*)
L₀ – comprimento inicial do extensômetro (*mm*)
MEV – microscopia eletrônica de varredura
M_f – temperatura final da transformação martensítica
MO – microscopia óptica
M_s – temperatura inicial da transformação martensítica
SADP – Padrão de difração de área selecionada (*selection area diffraction pattern*)
SIM – martensita induzida por deformação (*stress induced martensite*)
STEM - microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (*scanning transmission electron microscopy*)
TA – tempera em água
TCC – estrutura tetragonal de corpo centrado
TEM – microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)
Titânio c.p. – titânio comercialmente puro
TNzT – Liga de Ti-35Nb-7,2Zr-5,7Ta (*% em peso*)
UFG – estrutura granular ultra-refinada (*ultrafine grain*)
UHMWPE – polietileno de ultra-alta peso molecular (*ultra high molecular weight polyethylene*)

Siglas

ASTM – American Society for Materials and Testing
CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LME/LNLS – Laboratório de Microscopia Eletrônica /Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

1.1 Justificativas

A melhoria na qualidade de vida, fruto de avanços no campo da medicina, de controles epidemiológicos e de políticas públicas de saneamento básico, tem aumentando expressivamente a expectativa de vida da população mundial. Enquanto a expectativa de vida era de 56 anos na década de 60, atualmente a mesma é de 65 anos. Em países desenvolvidos tais índices alcançam facilmente os 70 anos e estudos do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) (Laccoud, 2008) indicam que em 2050, a população com idade acima de 60 anos passará de 20,3% para 36,6% no continente europeu, de 16,2% para 27,2% na América do Norte e de 8% para 22,5% na América Latina e Caribe. Em relação ao Brasil, a estimativa é que na metade desse século a população acima de 60 anos atinja a marca de 30%, sendo 6% desse montante com idade superior a 80 anos. Tais estudos indicam a importância de fortalecer e aplicar políticas de saúde que ampliem os serviços de prevenção e tratamento de doenças que afetam pessoas idosas, tais como a perda da mobilidade que pode levar a quedas e conseqüentemente, a fraturas e a degeneração das articulações.

A utilização de implantes metálicos como os mostrados na figura 1.1 em artroplastia de quadril e de joelho, em osteossíntese de fraturas ou em implantodontia são por muitas vezes a última opção de tratamento e possibilitam significativa reparação das funções. A correta seleção de materiais para a fabricação desses dispositivos, que têm função estrutural, é de fundamental

importância para o sucesso do tratamento. De modo geral, muito se avançou nas últimas décadas no desenvolvimento de biomateriais, principalmente em relação a materiais poliméricos e cerâmicos. Todavia, embora inúmeras pesquisas venham sendo conduzidas com o objetivo de produzir ligas metálicas, o mercado consumidor nacional de biomateriais restringe-se a utilização de aço inoxidável grau médico ASTM F138, de ligas Cr-Co, de Ti c.p. (comercialmente puro) e da liga aeroespacial Ti-6Al-4V. Com exceção do Ti c.p., que apresenta baixa resistência mecânica, todos os outros materiais citados apresentam em sua composição elementos com relatos de aspectos toxicológicos ou alergênicos, como é o caso dos elementos Ni, Cr, Fe, Co, Al e V (Wang, 1996; Long, 1998).

A possibilidade de fabricação de biomateriais metálicos estruturais isentos de elementos tóxicos e alergênicos torna o titânio e algumas de suas ligas muito atraentes devido à elevada resistência mecânica específica, bem como a alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade (Azimzadeh, 1998).

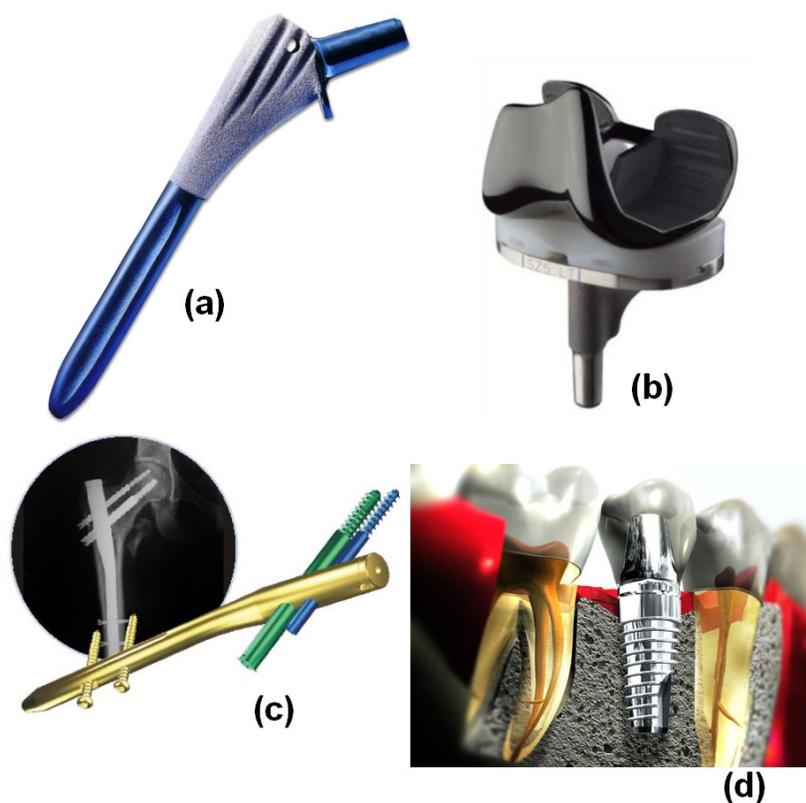


Figura 1.1. (a) Prótese de quadril, (b) prótese de joelho, (c) haste intramedular e (d) implante odontológico.

Dentre as ligas de titânio apropriadas para uso como biomaterial ortopédico e odontológico destacam-se as do tipo β . Essas ligas são basicamente constituídas por Ti acrescido de elementos betagênicos como, Mo, Ta e Nb. Dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) apontam o Brasil como auto-suficiente na produção de Nb atingindo 96,6% da produção mundial no ano de 2007, o que torna esse elemento de liga atraente do ponto de vista comercial, visto que esses números permitem a produção de ligas de titânio β no país com custos reduzidos.

Nessa classe de material é possível obter características singulares, tais como boa conformabilidade a frio, alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, capacidade de aumento de resistência por precipitação, etc. Dentre os exemplos de aplicações apresentados na figura 1.1, as próteses de quadril e de joelho e os implantes odontológicos caracterizam-se por serem implantes permanentes e assim, apresentam problemas relativos a incompatibilidade entre a rigidez do implante e do tecido ósseo. Alta razão nessa combinação, como no caso dos implantes fabricados com materiais convencionais (aço inoxidável grau médico ASTM F138, ligas Cr-Co e liga Ti-6Al-4V) pode acarretar no fenômeno de reabsorção óssea, que nada mais é que um processo de descalcificação (osteoporose) na interface entre o implante e o osso e que pode levar à soltura ou até mesmo à fratura do implante ou do osso.

1.2 Objetivos do presente trabalho

O objetivo desse trabalho é produzir, processar e caracterizar ligas de titânio contendo Nb com adições de Sn objetivando a fabricação de hastes metálicas de próteses totais de quadril com desempenho e custos otimizados. Como objetivos específicos, esse trabalho se propõe a:

- a. Avaliar a cinética de transformações de fase associada a decomposição de martensita ortorrômbica e precipitação de outras fases em ligas Ti-Nb-Sn, através de difração de raios-X em altas temperaturas e de calorimetria diferencial de varredura;
- b. Avaliar os efeitos de tratamentos térmicos de envelhecimento na evolução microestrutural e nas propriedades de ligas Ti-Nb-Sn;

c. Avaliar o comportamento mecânico e os mecanismos de fratura em corpos de prova da liga Ti-Nb-Sn submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento por meio de ensaios de tração;

d. Baseando-se nos estudos realizados, propor processo de fabricação de hastes de próteses de quadril por forjamento a frio usando ligas Ti-Nb-Sn e também, propor tratamentos térmicos específicos que permitam obter dispositivos com comportamento mecânico dedicado e compatível com a natureza da solicitação mecânica em serviço.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Metalurgia física do titânio

O elemento titânio, assim chamado em homenagem aos Titãs, filhos de Urano e Gaia da mitologia grega, conhecido há mais de 200 anos, foi primeiramente identificado na Inglaterra em 1791 pelo mineralogista William Gregor a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Alguns anos após essa descoberta, em 1795, o químico alemão Heinrich Klaproth identificou novamente esse elemento, desta vez na Hungria a partir do mineral denominado rutilo (TiO_2) batizando-o definitivamente como titânio.

Desde de então, inúmeras tentativas para se isolar o elemento titânio foram realizadas. Em 1910, Matthew Albert Hunter produziu pela primeira vez o titânio metálico puro (99,9% de pureza) aquecendo tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio entre 700 – 800 °C em um reator de aço. Porém, só foi na década de 40 que um processo realmente viável de redução foi proposto. Em Luxemburgo, Wilhelm Justin Kroll apresentou um processo que permitiu produzir titânio em larga escala. O processo “Kroll” como ficou conhecido permite obter titânio a partir do rutilo (TiO_2), que converte o óxido inicialmente em tetracloreto de titânio (TiCl_4). Geralmente, emprega-se o magnésio para reduzir esse cloreto e produzir titânio na forma de esponja e cloreto de magnésio. Embora outros processos de produção de titânio já foram propostos ao longo dos anos, o processo Kroll é de longe o mais empregado na produção industrial de titânio.

Foi a partir da Segunda Guerra Mundial, devido à corrida armamentista, que o titânio e suas ligas ganharam notoriedade, principalmente em aplicações aeronáuticas. Em 1948, a Companhia DuPont foi a primeira empresa a produzir titânio em escala comercial. Nos EUA, após a metade do século passado, estimulados pela adição do alumínio como elemento de liga, com objetivo de produzir ligas de alto desempenho, criou-se a primeira liga α Ti-5Al-2.5Sn para aplicações em altas temperaturas. Adições posteriores do elemento β estabilizador molibdênio resultaram na liga $\alpha + \beta$ Ti-7Al-4Mo para aplicações envolvendo alta sollicitação mecânica. Em 1954, produziu-se a liga $\alpha + \beta$ de maior destaque, Ti-6Al-4V, que no final do século XX, devido a excelente combinação entre propriedades mecânicas, produtividade e custo, ocupava 56% do mercado de titânio metálico dos EUA (Lütjering, 2003). Com a crescente demanda por aeronaves militares e comerciais somadas a necessidade de materiais para aplicações em altas temperaturas, criou-se no Reino Unido em 1956, a liga Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si, que teve o silício adicionado como elemento de liga para aumentar a resistência à fluência. Na década de 60, a liga β de alta resistência endurecível por precipitação, Ti-13V-11Cr-3Al foi desenvolvida nos EUA e utilizada na aeronave SR-71 (Leyens, 2003).

Embora o titânio seja o nono elemento e o quarto metal mais abundante na crosta terrestre (Schweitzer, 2003), em menor disponibilidade apenas que o alumínio, o ferro e o magnésio, sua produção mundial na forma de esponja limita-se entre 50.000 e 60.000 toneladas por ano contra 25 milhões e 1 bilhão de toneladas por ano de alumínio e aço, respectivamente (Fray, 2008). Tal fato se deve principalmente ao altíssimo custo do processo de redução, que pode levar até 17 dias da extração do minério até a produção da esponja e principalmente, pela alta reatividade com o oxigênio em altas temperaturas, o que aumenta os dispêndios com atmosferas inertes nos trabalhos subsequentes de fundição, conformação e tratamento térmico.

O titânio é um elemento químico de símbolo “Ti”, número atômico 22, classificado como metal de transição do grupo 4 e de cor prateada brilhante (IUPAC). É classificado como metal leve e possui excelente razão entre resistência mecânica (> 400 MPa) e densidade (4,51 g/cm³), com ponto de fusão em 1660 °C. Sua configuração eletrônica incompleta 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d² 4s² permite solução sólida substitucional por elementos com até 20% do raio atômico do titânio (0,145 nm). Seu estado de oxidação mais comum é o (+4), embora outros estados também sejam

conhecidos, como (+3) e (+2). É um elemento altamente reativo mesmo em temperaturas intermediárias e forma solução sólida intersticial com elementos leves como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Esses elementos podem ser utilizados como agentes de aumento de resistência mecânica para os diversos graus do titânio comercialmente puro (Ti c.p.).

Diferentemente de outros metais estruturais, o titânio apresenta alta resistência mecânica mesmo quando isento de elementos de liga. Sua transformação alotrópica em 882,5 °C (temperatura β *transus*) permite que a estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) denominada fase α , estável abaixo dessa temperatura, transforme-se em estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) denominada fase β . A manipulação da temperatura β *transus* através de elementos de liga torna o titânio um dos mais versáteis materiais estruturais disponíveis. A adição de elementos α ou β estabilizadores altera essa temperatura e permite otimizar de maneira significativa à resistência mecânica, resistência à fadiga, módulo de elasticidade, ductilidade, resistência à fluência e conformabilidade.

Em relação a conformação plástica do titânio e suas ligas é desejável que a mesma seja realizada o mais próximo da temperatura ambiente devido ao alto grau de difusão atômica dos elementos intersticiais em altas temperaturas, como já citado anteriormente. A conformação plástica dos metais ocorre basicamente por escorregamento de planos atômicos e maclação. A maclação ocorre quando uma parte do cristal inclina-se em relação a outra parte a partir de um plano limite, denominado plano de maclação. Esse mecanismo exerce papel fundamental na conformação plástica de cristais hexagonais, embora o principal mecanismo em sistemas metálicos seja por escorregamento de planos atômicos.

Devido a alta densidade atômica da estrutura HC da fase α , a difusão é prejudicada e, portanto menor que na estrutura CCC da fase β . O coeficiente de difusão da fase α é pelo menos uma ordem de grandeza menor do que a fase β . Esse parâmetro permite que ligas α possam ser utilizadas em altas temperaturas sem que haja a degradação de propriedades pela difusão de átomos intersticiais.

2.2. Classificação das ligas de titânio

Usualmente, as ligas de titânio são classificadas como ligas α , $\alpha + \beta$ e β , com subdivisões em *near- α* e β metaestável (Leyens, 2003). Dessa forma, os elementos de liga do titânio são classificados em três categorias: α -estabilizadores (Al, O, N e C), β -estabilizadores, que podem ser subdivididos em isomorfos (Mo, V, Nb e Ta) e eutetóides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn e W) e elementos neutros (Zr e Sn) (Long, 1998). Estudos recentes demonstram que a adição de pequenas porções de Sn e Zr em ligas β metaestáveis possibilita a supressão de fases metaestáveis formadas durante o resfriamento rápido, como a fase martensita α'' e a fase ω , estabilizando assim a fase β (Hao, 2006; Wang, 2007). Em alguns casos, como no tratamento térmico de envelhecimento, os elementos Al e O podem atuar de forma híbrida, favorecendo a supressão da fase ω e a conseqüente estabilização da fase β (Abdel-Hady, 2006). A figura 2.1 ilustra os diagramas de fases esquemático das ligas de titânio.

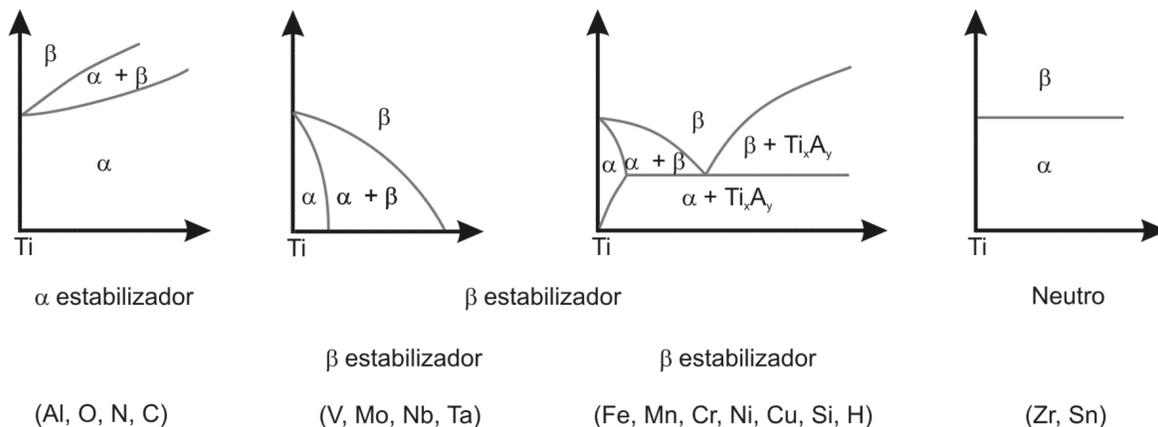


Figura 2.1. Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio (Leyens, 2003).

Ligas α

Ligas com pequenas quantidades em volume da fase β estabilizada (entre 2 – 5%) são classificadas como ligas α . Essas ligas baseiam-se na estrutura hexagonal compacta (HC) do titânio puro em baixas temperaturas e podem conter elementos de liga substitucionais ou intersticiais. A American Society for Materials and Testing (ASTM) classifica-as como ligas de titânio c.p., que podem ser subdivididas em quatro graus. Tais subdivisões são basicamente

diferenciadas pelo teor de ferro e dos elementos intersticiais oxigênio e nitrogênio. Na tabela 2.1 são apresentadas as composições químicas das principais ligas comerciais de titânio c.p..

A adição de Al em até 5% (em peso) aumenta a resistência mecânica em aproximadamente duas vezes, entretanto, outros elementos de liga como paládio, molibdênio e níquel em pequenas quantidades conferem a essas ligas melhor resistência à corrosão.

Tabela 2.1. Composição da ligas de Ti c.p (ASTM F67, 2006).

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

Embora estabelecido há muitos anos que o teor de alumínio equivalente não ultrapassasse 6% (em peso), em virtude da obtenção da fase intermetálica fragilizante Ti_3Al , hoje há o interesse por parte de pesquisadores em explorar e potencializar o uso dessa fase como agente de aumento de resistência. A equação 2.1 mostra a equação do alumínio equivalente.

$$\% Al_e = \% Al + (1/3 \% Sn) + (1/6 \% Zr) + 10 (\% O + \% C + 2\% N) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Como o oxigênio é o elemento intersticial mais importante, é comum expressar o efeito total desses residuais em termos de “oxigênio equivalente”. A equação 2.2 apresenta a equação do oxigênio equivalente que correlaciona os elementos intersticiais com aumento de resistência e queda de ductilidade. É importante observar que qualquer efeito benéfico do oxigênio nas propriedades do titânio é normalmente perdido acima de 300 °C (Silva, 2006).

$$\% O_e = \% O + (2 \% N) + (2/3 \% C) \quad (\text{Equação 2.2})$$

Alta resistência mecânica, elevada tenacidade, boa soldabilidade e baixa conformabilidade denotam as principais propriedades dessas ligas, assim como alta resistência à fluência que possibilita a utilização em aplicações em alta temperatura. Porém, nesses casos é necessário optar por ligas ELI (Extra Low Intersticial) visto que a difusão descontrolada desses elementos pode fragilizar a liga além de formar uma camada superficial denominada *α case*. Diferentemente das ligas do tipo β , essas ligas não sofrem aumento de resistência por tratamento térmico e são utilizadas na condição recozida ou recristalizada para eliminar as tensões residuais de processos mecânicos. A figura 2.2 mostra a influência de elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio puro.

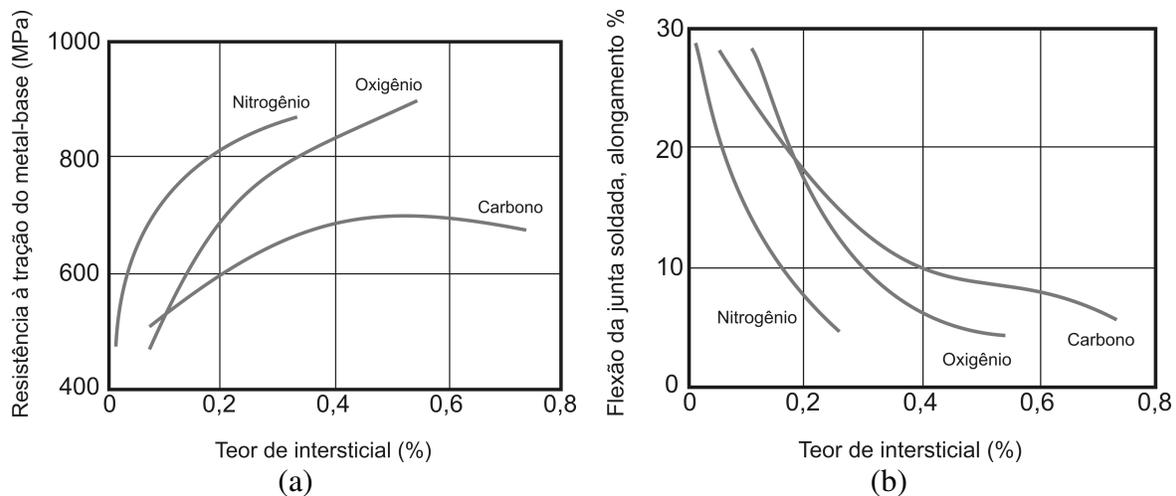


Figura 2.2. Influência de elementos intersticiais na resistência mecânica (a) e ductilidade (b) do titânio puro (ASM, 1990)¹.

Ligas *near-α*

Ligas com estrutura duplex $\alpha + \beta$, com fração volumétrica da fase β em até 10% são classificadas como tipo *near-α* e são indicadas para aplicações em altas temperaturas pelo fato de combinarem resistência à fluência das ligas α e a resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$. Atualmente, ligas desenvolvidas para esse fim podem operar em temperaturas entre 500 e 600 °C. A primeira geração de ligas dessa classe utilizava como principal elemento de liga o alumínio (até 6% em peso). Porém, tais ligas apresentavam problemas associados a corrosão sob tensão. Estudos subsequentes mostraram que a adição de pequenas quantidades de silício (0,1%)

permitem aumentar substancialmente a resistência à fluência devido a precipitação da fase intermetálica Ti_5Si_3 junto às discordâncias, o que acaba por limitar a deformação plástica.

Ligas $\alpha + \beta$

A coexistência das fases α e β (entre 10 e 50%) à temperatura ambiente confere a essas ligas a classificação denominada $\alpha + \beta$. A liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada, com consumo de aproximadamente 50% de todo o titânio metálico produzido mundialmente (Zeng, 2005). Ligas desse tipo caracterizam-se por exibir propriedades mecânicas sensíveis as variações de frações volumétricas das fases α e β . Quanto à microestrutura, em função do tratamento térmico empregado é possível dividi-las na forma lamelar ou Widmanstätten, equiaxial e bimodal (Lee, 2008). Tratamentos térmicos de solubilização seguidos de envelhecimento entre 480 °C e 650 °C propiciam a nucleação da fase α na matriz da fase β (ASM, 1990)¹.

Excelente resistência mecânica, baixa densidade, resistência à corrosão e boa ductilidade, somadas a níveis aceitáveis de tenacidade à fratura, de resistência à fluência e boa soldabilidade tornaram esse grupo atraente para aplicações como material estrutural sob condições extremas. A tabela 2.2 apresenta as propriedades mecânicas de algumas ligas $\alpha + \beta$.

Tabela 2.2. Propriedades mecânicas de ligas $\alpha + \beta$ (Leyens, 2003).

Liga	T_β (°C)	Dureza (HV)	E (GPa)	σ_e (GPa)	σ_t (GPa)	ΔL %	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Ti-6Al-4V	995	300-400	100-140	800-1000	900-1200	13-16	33-110
Ti-6Al-6V-2Sn	945	300-400	110-117	950-1050	1000-1100	10-19	30-70
Ti-6Al-6V-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si			110-120	1000-1200	1100-1300	8-15	65-110
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940	330-400	114	1000-1100	1100-1200	13-16	30-60
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890	400	112	1050	1100-1250	8-15	30-80

Ligas β e β -metaestável

O titânio c.p. e as ligas $\alpha + \beta$ são considerados materiais de fundamental importância em aplicações biomédicas. No entanto, ao longo da última década foi observado aumento substancial

de pesquisas objetivando o desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades otimizadas, como baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica, além de possuir composição isenta de elementos tóxicos e não alergênicos (Geetha, 2004; Rack, 2006), Dentre tais ligas encontram-se as ligas tipo β .

O termo “ligas β ” refere-se a ligas de titânio com porções de elementos β estabilizadores em quantidade suficiente para alterar a temperatura β *transus* de modo a tornar a fase β estável à temperatura ambiente. De acordo com o diagrama da figura 2.3, estabelece-se que quando o teor de β estabilizador é maior que o ponto crítico β_e , tem-se a fase β estável. Conseqüentemente, para teores menores de elementos β estabilizadores a liga quando resfriada rapidamente de altas temperaturas poderá apresentar microestrutura com fases metaestáveis, como as fases martensíticas α' e α'' .

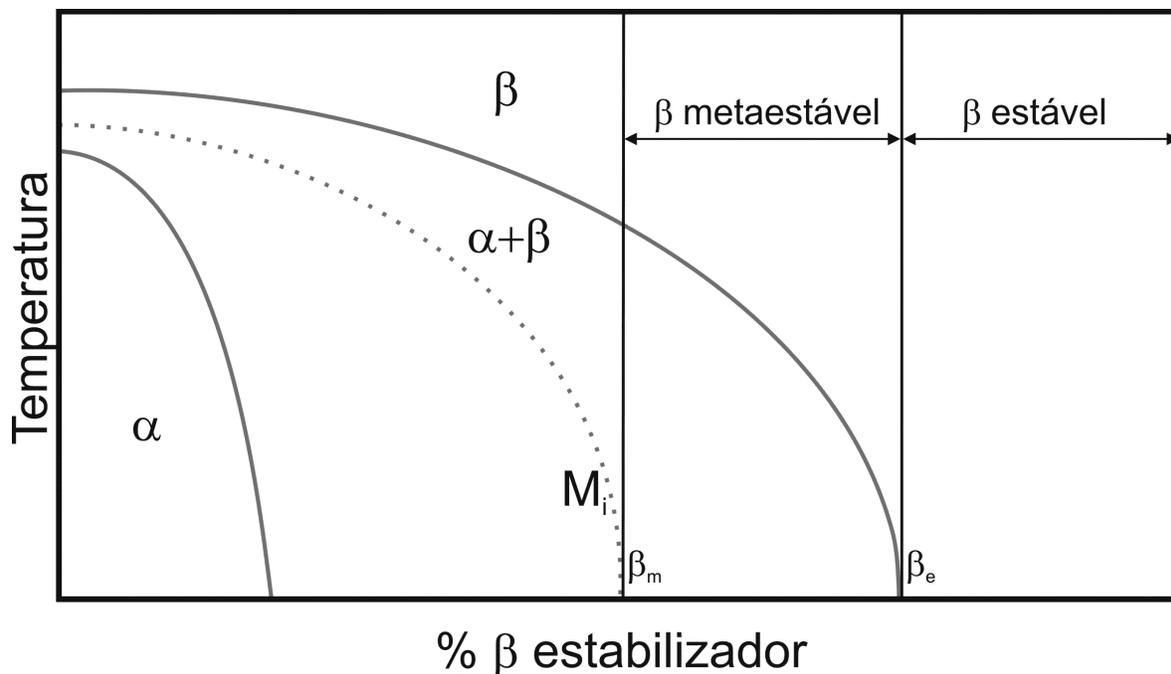


Figura 2.3. Diagrama de fase binário parcial com elemento β estabilizador (Long, 1998).

Entretanto, deve-se salientar que a grande maioria das ligas atualmente estudadas e denominadas por “ligas β ” situam-se entre β_m e β_e , condição que lhes conferem a classificação de β metaestável. O estudo de ligas β nessas condições termodinâmicas é motivado principalmente pela possibilidade de otimização das propriedades mecânicas pelo surgimento de fases

secundárias (Azimzadeh, 1998), através do controle de taxas de resfriamento (Afonso, 2007¹), de tratamento térmicos de envelhecimento e de trabalhos de conformação plástica a frio (Saito, 2003).

Algumas dessas ligas quando processadas corretamente apresentam excelente combinação de resistência mecânica, tenacidade à fratura, resistência à fadiga em alto ciclo, resistência à corrosão, além de boa conformabilidade a frio. Outras características interessantes do ponto de vista médico são os comportamentos de memória de forma e de superelasticidade observados em algumas ligas e que estão associados a transformação martensítica por deformação plástica (Kim, 2006; Wang, 2008). Parâmetros como taxa de deformação plástica, temperatura e tempo de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, além da taxa de resfriamento são de fundamental importância na otimização das propriedades da ligas β . Em estudo realizado por Rack et al. (2006), a simples redução do tamanho de grão (de 50 μm para 25 μm) da fase β primária de uma liga resfriada em água, resultou no aumento do limite de escoamento em 80%. As propriedades mecânicas são sensíveis a variação microestrutural e também, a fração volumétrica e à morfologia das fases secundárias. Uma das principais características das ligas β é que quando envelhecidas elas exibem a fase α nucleada preferencialmente nos contornos de grão, formando uma camada livre de elementos β estabilizadores. Todos esses parâmetros, somados aos teores de elementos betagênicos determinam o comportamento mecânico dessas ligas.

2.3. Fases em ligas de titânio

O titânio e suas ligas apresentam diferentes fases dependendo de vários fatores, tais como temperatura, pressão, taxa de resfriamento e teor de elementos de ligas. Assim, é possível classificar tais fases em fases estáveis ou metaestáveis. As fases comumente encontradas em ligas de titânio no equilíbrio são α e β .

Fase α

O titânio puro exhibe, em condições normais de temperatura e pressão, estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) denominada fase α , mostrada na figura 2.4. Nessa estrutura, dois

átomos são posicionados nas posições $(0,0,0)$ e $(1/3, 2/3, 1/2)$, com os parâmetros de rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, proporcionando razão $c/a = 1,587$. Pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$ e tem como característica o comportamento anisotrópico como pode ser observado na figura 2.5.

Pode ser observado que o módulo de elasticidade (E) varia entre 145 GPa (tensão aplicada paralela ao eixo c) e 100 GPa (tensão aplicada perpendicularmente ao eixo c). Variações similares são observadas para o módulo de cisalhamento (G) de monocristais variando entre 46 GPa e 34 GPa para tensões de cisalhamento aplicadas na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e nos planos (0002) ou $\{10\bar{1}1\}$, respectivamente. Variações de menor magnitude nas propriedades elásticas são observadas no titânio α policristalino com textura cristalográfica. Dessa forma, as variações no módulo dependem da natureza e da intensidade da textura (Lütjering, 2003).

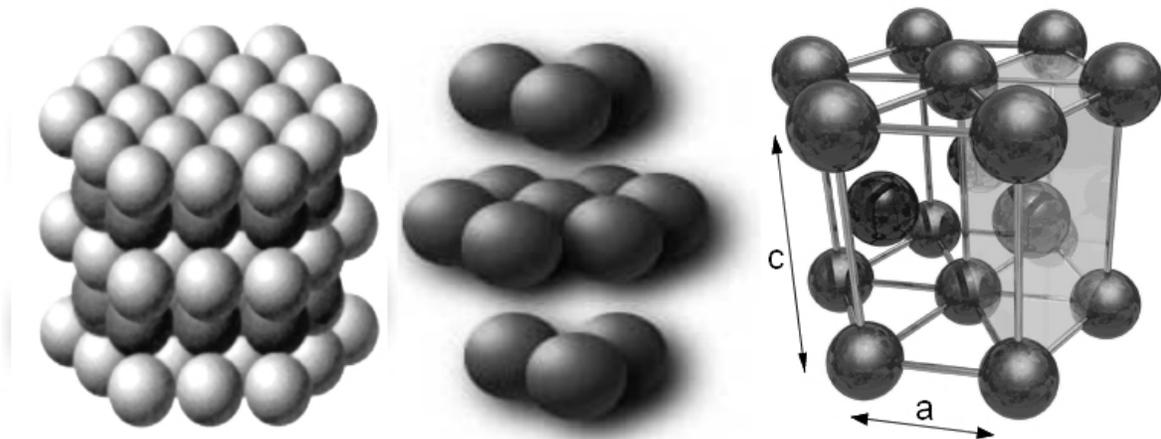


Figura 2.4. Representação esquemática de célula unitária hexagonal compacta da fase α onde, para o titânio puro, $a = 0,295$ nm, $c = 0,468$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/3, 2/3, 1/2)$.

A deformação plástica, tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento e suas respectivas variáveis como temperatura, tempo, grau de deformação, modo de deformação e taxa de resfriamento exercem papel de fundamental importância na morfologia da fase α .

A deformação plástica por escorregamento está basicamente confinada a planos de baixos índices, os quais apresentam maior densidade de átomos por unidade de área do que planos de

altos índices. Os sistemas de escorregamento estão associados a planos e direções de alta densidade atômica (Dieter, 1988). Para a fase α do titânio, os planos basais $\{0001\}$, prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ e piramidais $\{10\bar{1}1\}$ e a família de direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ conferem ao cristal hexagonal compacto 12 sistemas de escorregamento, como mostra a figura 2.6. Porém, esse número é reduzido a apenas quatro pela ação combinada de alguns desses sistemas. Esse fenômeno explica a baixa ductilidade dessa fase (Lütjering, 2003).

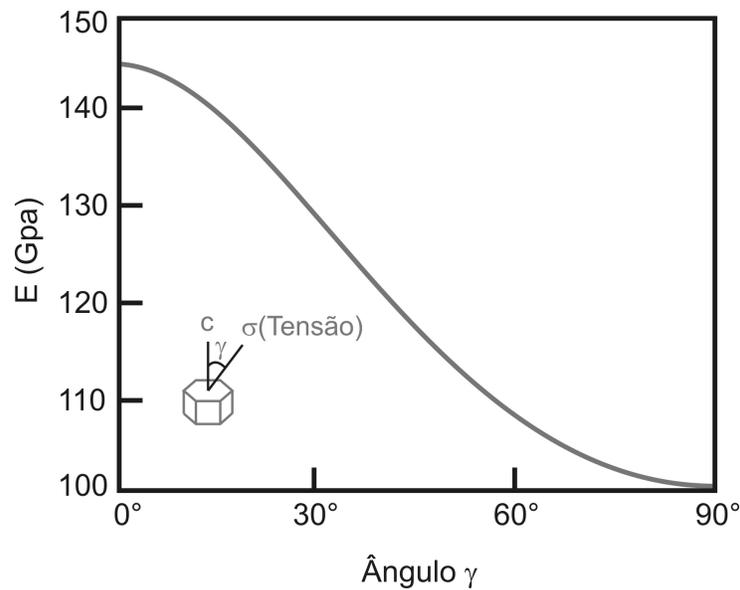


Figura 2.5. Módulo de elasticidade (E) de monocristal de titânio α medido em função do ângulo γ (Lütjering, 2003).

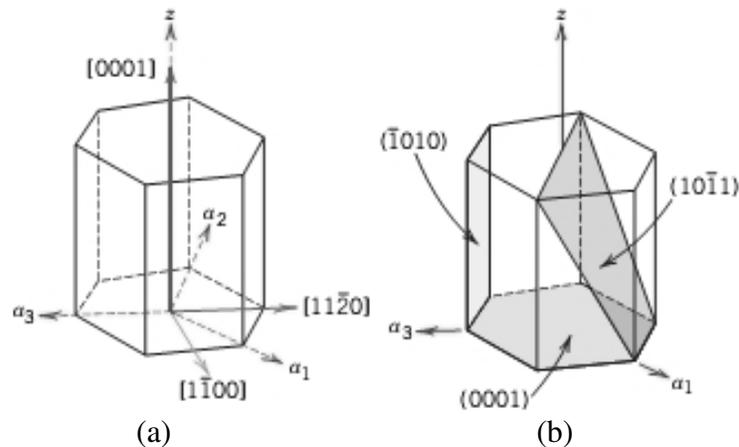


Figura 2.6. Direções e planos compactos na célula unitária hexagonal compacta da fase α (Callister, 2007).

Fase β

Entre 882,5 °C e 1660 °C, o titânio puro exibe a estrutura CCC denominada fase β . Nessa estrutura, que pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$, dois átomos estão localizados nas posições (0,0,0) e (1/2, 1/2, 1/2), como mostra a figura 2.7, com o parâmetro de rede $a = 0,328$ nm.

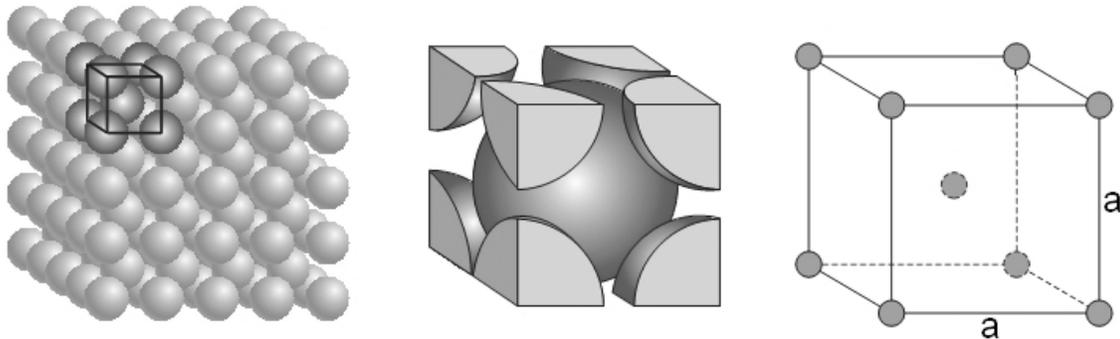


Figura 2.7. Representação esquemática da célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β com $a = 0,328$ nm com os átomos posicionados em (0,0,0) e (1/2, 1/2, 1/2).

Devido a transformação alotrópica já citada não é possível medir o módulo de elasticidade da fase β à temperatura ambiente do Ti c.p.. Uma alternativa é trabalhar com sistemas binários com quantidade suficientemente altas de elementos β estabilizadores, como em ligas do sistema Ti-V com aproximadamente 20% (% em peso) de V, de forma a reter a fase β à temperatura ambiente através de resfriamento rápido a partir de β *transus*. A variação do módulo de elasticidade em função do teor de V para o sistema Ti-V na condição de tempera em água é mostrada na figura 2.8. De forma geral, pode-se afirmar que ligas β apresentam módulo de elasticidade menor que o das ligas $\alpha + \beta$ que por sua vez apresentam módulo de elasticidade menor que o das ligas α (Niinomi, 2003; Leyens, 2003).

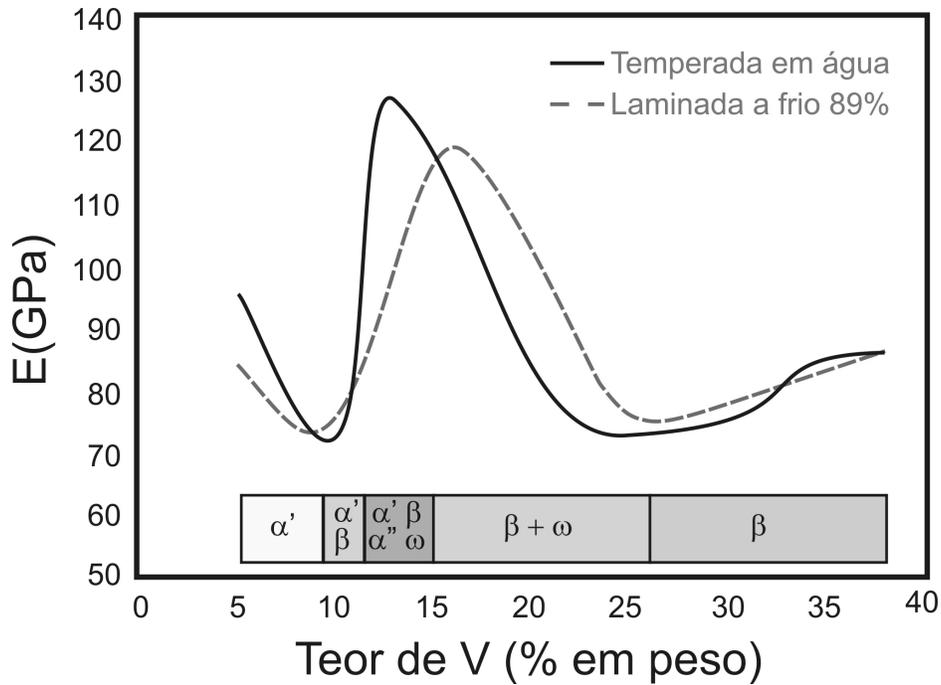


Figura 2.8. Variação do módulo de elasticidade (E) de ligas do sistema Ti-V em função do teor de V, tratamento térmico, trabalho a frio e fases constituintes (Matsumoto, 2006).

Para cristais CCC, como a fase β , os planos de maiores densidade atômica são $\{110\}$, $\{112\}$ e $\{123\}$ e a direção $\langle 111 \rangle$. Essa combinação possibilita 48 sistemas de escorregamento (figura 2.9).

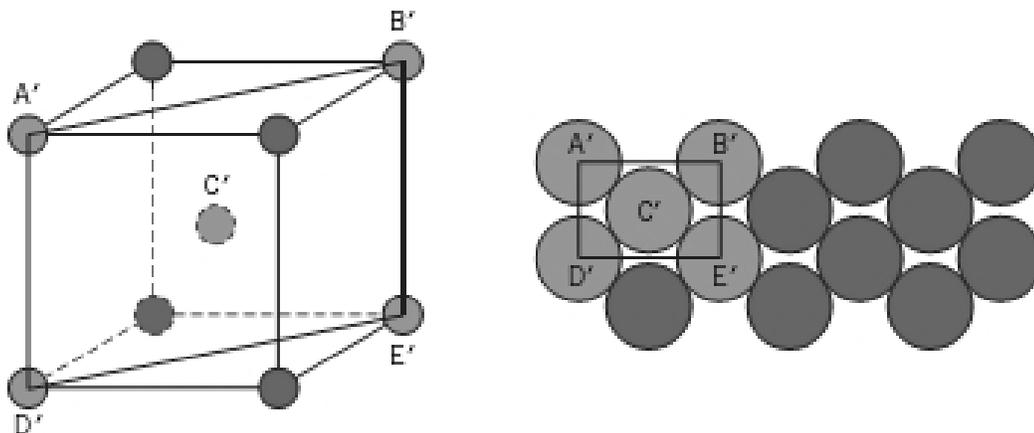


Figura 2.9. Célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β , com destaque para o plano (110). Família de direção compacta $\langle 111 \rangle$ corresponde ao seguimento $B'C'D'$ (Callister, 2007).

Fases metaestáveis

Quando um sistema aparenta ter atingido o equilíbrio e preenche os requisitos para tal, mas não está em um estado de equilíbrio verdadeiro, é então denominado de estado metaestável (Stølen, 2003). As taxas pelas quais sistemas dirigem-se ao estado de equilíbrio podem oscilar entre muita rápida até muita lenta. Algumas fases metaestáveis são formadas em ligas de titânio principalmente por cisalhamento de planos atômicos, colapso de planos atômicos e separação de fases, como é apresentado a seguir.

Fase α'

A fase α' é uma estrutura supersaturada da fase α produzida por transformação martensítica (cisalhamento de planos atômicos) a partir da fase β . Apresenta duas morfologias distintas. Uma estrutura em forma de agulhas, semelhante à estrutura martensítica formada nos aços e outra que é mais difícil de ser identificada, denominada por martensita acicular. Como é produto de uma transformação sem difusão atômica, apresenta a mesma composição da matriz com estrutura cristalina hexagonal e pertence ao mesmo grupo da fase α $P6_3/mmc$ com parâmetros e rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm (Ping, 2006).

Fase α''

Acima de determinados teores de elementos β estabilizadores, a fase α' , produto da transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha'$, sofre distorção dando origem a fase martensítica ortorrômbica α'' . Entretanto, o aumento demasiado do teor de elementos betagênicos reduz também a temperatura final da transformação martensítica (M_f) que poderá se situar abaixo da temperatura ambiente, o que proporcionará retenção da fase β mesmo para resfriamentos rápidos. A fase α'' apresenta estrutura ortorrômbica do grupo espacial $Cmcm$ com átomos posicionados, para o sistema Ti-Nb em $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 1-2y, 1/2)$ e $(1/2, 1/2 - 2y, 1/2)$ com $y = 0,2$ e parâmetros de rede $a \approx 0,313$ nm, $b \approx 0,482$ nm e $c \approx 4,63$ nm (Moffat, 1988; Zhang, 2005; Ping, 2006).

Basicamente, dois são os mecanismos que dão origem a fase α'' : por meio do resfriamento rápido a partir de temperaturas no campo β , devido ao movimento coordenado de átomos por uma espécie de processo de transformação por cisalhamento microscópico e homogêneo (Lütjering, 2003) ou pela transformação martensítica induzida por tensão mecânica à temperatura ambiente (Laheurt, 2005).

A reversibilidade da martensita induzida por deformação (SIM) confere a algumas ligas o efeito de memória de forma e o comportamento de superelasticidade (Kim, 2006). Porém, não estão claramente definidos quais são os mecanismos responsáveis por esse fenômeno em ligas de titânio β . Zhang et al.(2005) avaliaram resultados de medidas de difração de raios-X realizadas durante ensaios de deformação em ligas do sistema Ti-Mo e propuseram uma nova fase denominada por α''' , que conforme pode ser observado nas projeções esquemáticas das reflexões da transformada de Fourier (FFT) da figura 2.10, apresenta orientação cristalográfica entre as fases β e α'' e conseqüentemente, menor energia para ativação da transformação de fase.

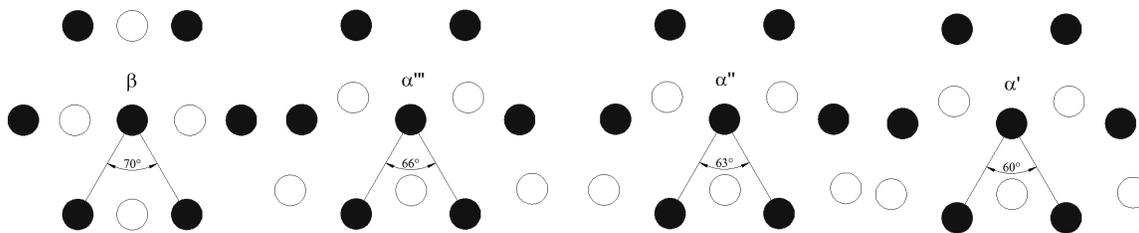


Figura 2.10. Projeções esquemáticas mostrando as relações das estruturas cristalinas martensíticas e a matriz de β : $\beta \langle 110 \rangle$, $\alpha''' [001]$, $\alpha'' [001]$ e $\alpha' [0001]$ (Zhang, 2005).

Fase ω

A fase metaestável e nanométrica (0,5 – 300 nm) ω é classificada como uma fase de transição que é formada durante a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas de titânio β metaestáveis dos sistemas Ti-Mo e Ti-Nb. Ocorre também em outros sistemas, tais como Cu-Zn, Cu-Al, Ag-Al, Zr-Nb (Kubo, 2006). Apresenta-se como uma estrutura distorcida do cristal CCC da fase β tendo como característica alto módulo de elasticidade, elevada dureza e pode promover severa fragilização. Pode apresentar estrutura hexagonal do grupo espacial P6/mmm ou no caso de

transformação incompleta estrutura trigonal denominada “ ω difusa” do grupo espacial $\overline{P3}m1$ (Huang, 2008).

Ocorre tipicamente durante resfriamento rápido para certas composições, no envelhecimento a baixas temperaturas ou induzida por altas pressões hidrostáticas à temperatura ambiente, durante a deformação a frio e usinagem (ASM, 1990)¹. Divide-se em fase ω atérmica (ω_{ate}), formada durante o resfriamento rápido, que caracteriza-se pela ausência de difusão atômica e tem a mesma composição química da matriz e na fase ω isotérmica (ω_{iso}), típica de resfriamento lento e envelhecimento em temperaturas acima de 300 °C, onde há condições termodinâmicas favoráveis para a difusão atômica. A fase ω_{iso} tende a rejeitar soluto e conseqüentemente, apresenta composição química diferente da matriz. Os dois tipos de fase ω são diferenciados pelo tamanho, morfologia e pelo padrão de difração de área selecionada de microscopia eletrônica de transmissão (TEM-SADP) (Tang, 2000). Sistemas com “baixa coerência” (no caso metais de transição com orbital eletrônico 3d vazio) como Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn e Ti-Fe apresentam a fase ω_{iso} na forma cuboidal, enquanto sistemas com “alta coerência” (no caso metais de transição com orbital eletrônico 4d vazio) como Ti-Nb e Ti-Mo apresentam a fase ω_{iso} na forma elipsoidal, como pode ser observado na figura 2.11 (Nag, 2008).

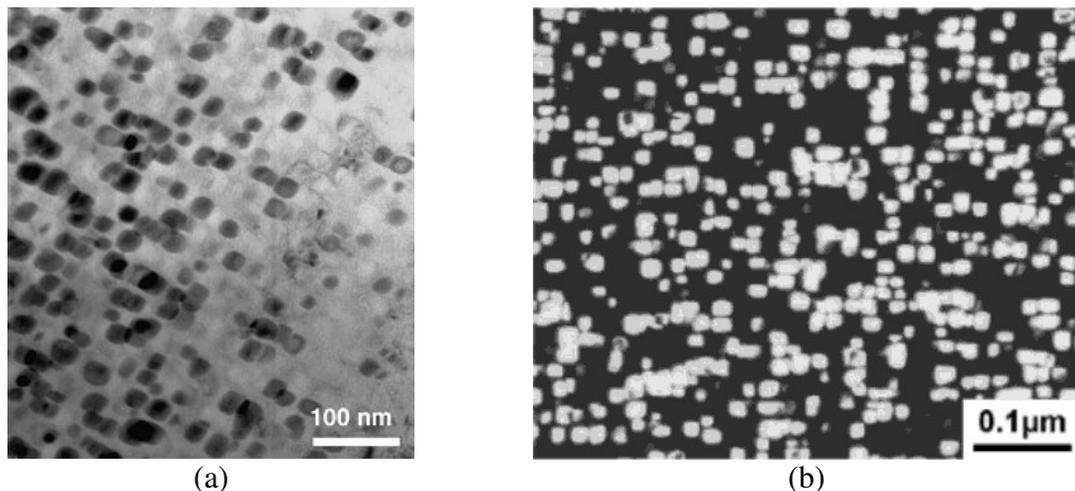


Figura 2.11. (a) Imagem de TEM, campo claro, mostrando nanoprecipitados elipsoidais da fase ω_{iso} na liga Ti-6Mo-5Ta-4Fe recozida a 300 °C por 1 h (Gloriant, 2008); (b) Imagem de TEM campo escuro, mostrando precipitados cuboidais da fase ω_{iso} na liga Ti-8Fe envelhecida a 400 °C por 4h (Lütjering, 2003).

Fase β'

O fenômeno de separação de fases $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ pode ser observado em alguns sistemas, tais como no Ti-Cr, no Ti-V, no Ti-Mo e no Ti-Nb. Em altas temperaturas ou quando os teores de soluto são elevados o suficiente para não prover condições termodinâmicas para a precipitação da fase ω_{iso} , uma fase com estrutura CCC e pobre em soluto, denominada β' , separa-se da matriz.

Assim como a fase ω_{iso} , a fase β' é metaestável. Porém, diferentemente da formação da fase ω_{iso} , que pode ser originada pelo deslocamento de um cristal virtual na matriz, os precipitados da fase β' originam-se pela diferença de composição entre os átomos de soluto e solvente (Collings, 1986). A reação de separação $\beta \rightarrow \beta'$ pode ser considerada como uma reação de agrupamento característico de sistemas com alta entalpia ou que exibem manifestações com tendência em não permitir que os elementos se misturem. É interessante notar que elementos α estabilizadores como o Al e o O, quando adicionados a ligas do sistema Ti-V e Ti-Mo em quantidades suficientes podem aumentar a estabilidade da estrutura CCC onde a formação da fase ω_{iso} é suprimida e a separação da fase β por sua vez favorecida. Desse modo, tais solutos, os quais não são considerados β estabilizadores nos termos convencionais, podem atuar como estabilizadores da estrutura CCC e desestabilizadores da fase ω . Tratamentos térmicos de envelhecimentos no campo $\beta' + \beta$, que está parcialmente inserido no campo $\omega_{iso} + \beta$, eventualmente resultarão na nucleação da fase β' e α (Banerjee, 2007). A figura 2.12 apresenta micrografia de TEM com precipitados da fase β' na liga Ti-20Zr-8V.

2.4. Transformações de fase em ligas de titânio

Em ligas de titânio, transformações de fases no estado sólido podem ser induzidas por meio da aplicação de condições específicas de temperatura ou mesmo de tensões mecânicas. Dependendo da natureza dessas transformações de fase, microestruturas otimizadas em relação a comportamentos mecânicos podem ser obtidas. Em função dos objetivos do presente trabalho, são aqui analisadas apenas transformações de fase em ligas β metaestáveis, conforme ilustra a figura 2.13.

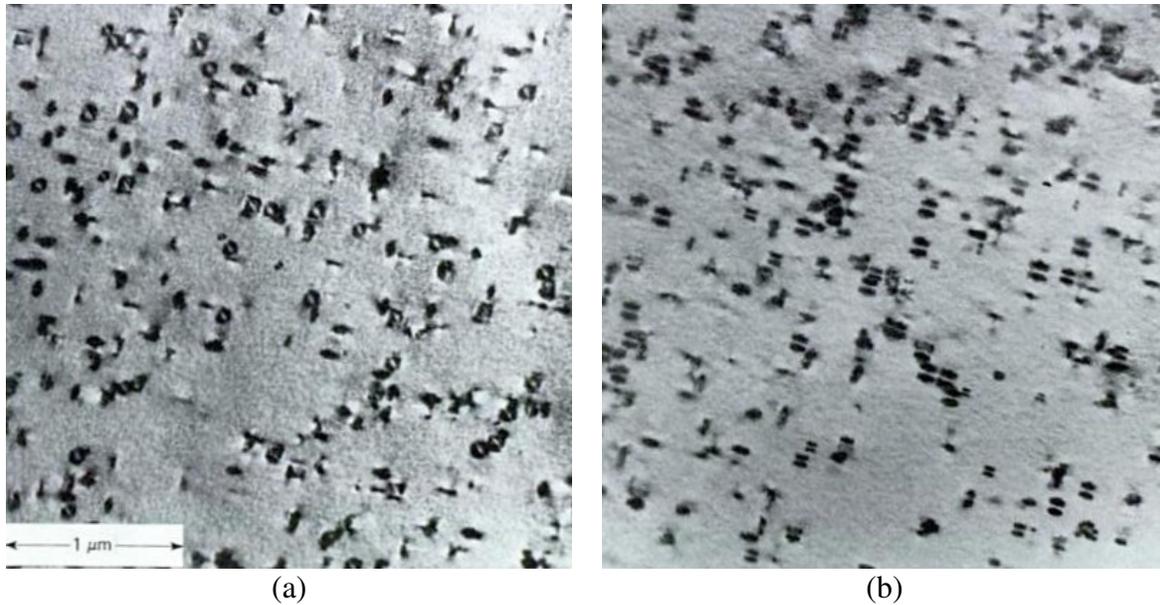


Figura 2.12. (a-b) Imagem de TEM campo claro mostrando precipitados de β' em orientações diferentes na liga Ti-20Zr-8V (Collings, 1986).

Transformação $\beta \rightarrow \alpha$

De acordo com o diagrama da figura 2.13, ligas de titânio contendo elementos β estabilizadores e em altas temperaturas, exibem a fase β estável. Porém o resfriamento em equilíbrio dessa liga implica em ultrapassar a linha β *transus* e conseqüentemente, na precipitação da fase α . Em geral, tal precipitação ocorre preferencialmente junto a contornos de grão, permitindo a formação nessa região de uma camada dessa fase. O resfriamento subsequente permite que a fase α cresça em direção ao interior do grão da fase β , mantendo, entretanto, a mesma relação de orientação de Burgers. Conforme apresenta-se na figura 2.14, a relação de orientação de Burgers entre as fases α e β é do tipo $(110)_{\beta} \parallel (0002)_{\alpha}$ e $[1\bar{1}1] \parallel [11\bar{2}0]$. Dessa maneira, ligas dos tipos $\alpha + \beta$ e β têm comportamento mecânico que dependem diretamente da forma como a fase α é nucleada na matriz β , que por sua vez define a morfologia, o tamanho e a distribuição da fase α .

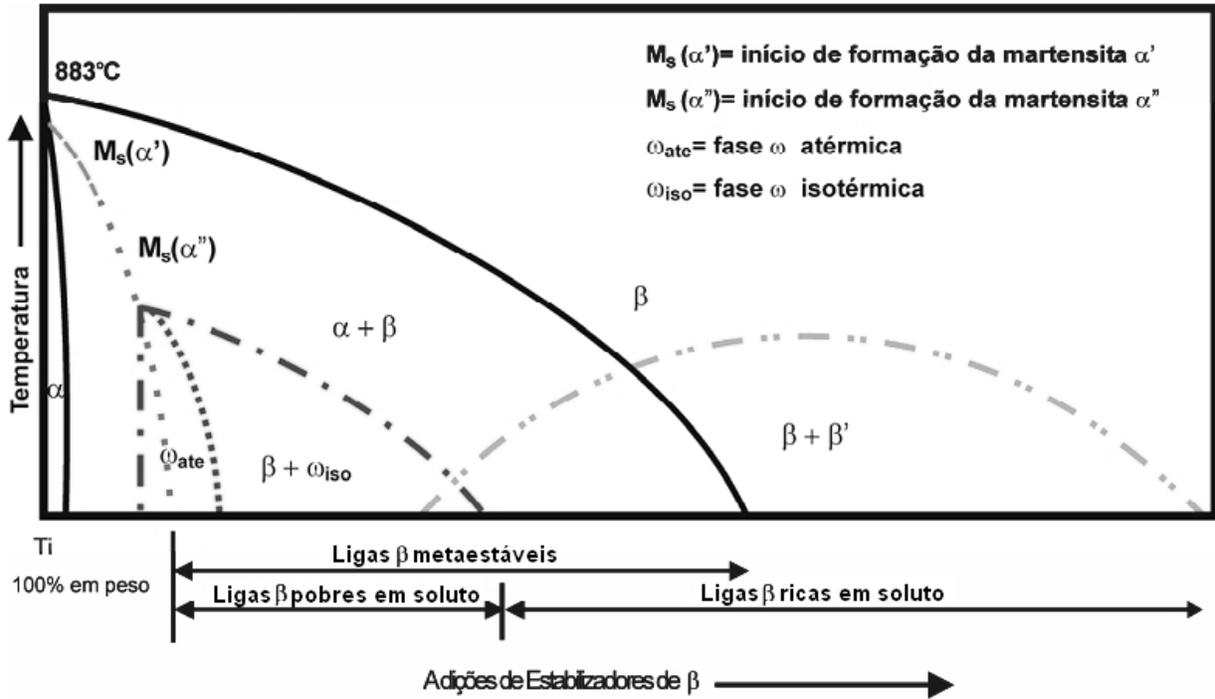


Figura 2.13. Diagrama da fase mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio isomorfas. As fases estáveis são indicadas por linhas contínuas enquanto que as metaestáveis, por linhas tracejadas (Nag, 2008).

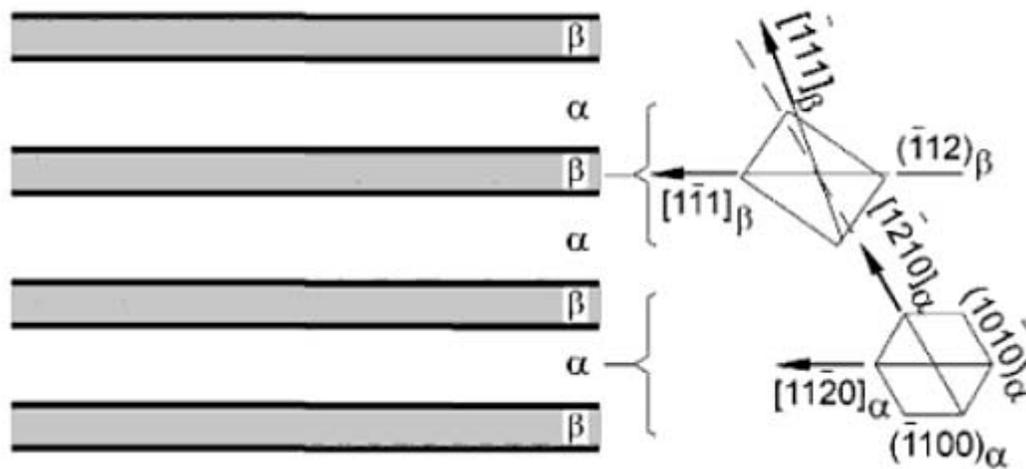


Figura 2.14. Representação esquemática da relação cristalográfica entre placas da fase α e a matriz da fase β (Lütjering, 2003).

Conforme mencionado, a nucleação da fase α ocorre preferencialmente em contornos de grão. Entretanto, não é apenas em tais regiões que a fase α tem seu processo de precipitação iniciado. Além dos contornos de grão, a nucleação pode ocorrer em regiões onde existe a fase martensítica α'' , junto a precipitados da fase ω , junto a fase α primária e em discordâncias. Em relação à morfologia, a fase α é classificada em função da maneira como a mesma foi nucleada, ou seja, fase α nucleadas em contorno de grão, estruturas de Widmanstätten e lamelas intragranulares. Tais morfologias podem ser observadas na figura 2.15 (Banerjee, 2007; Nag, 2009).

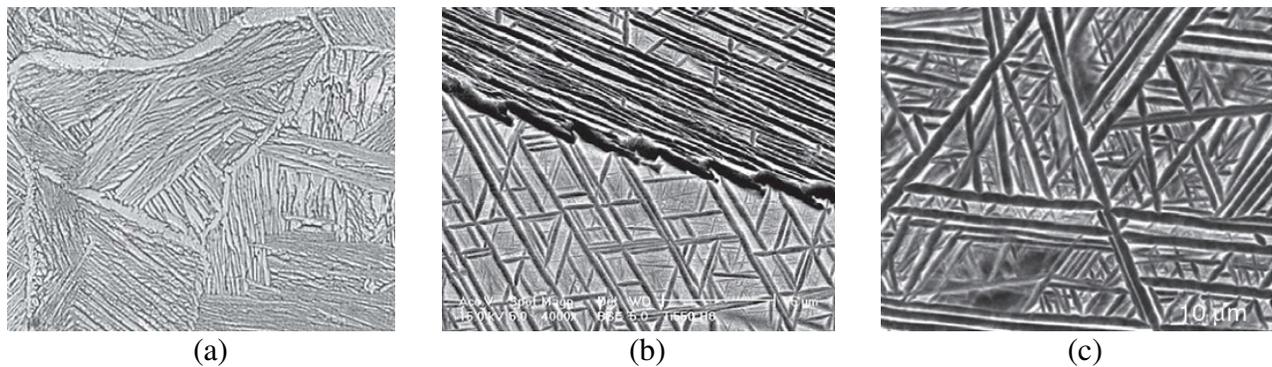


Figura 2.15. Imagem das (a) camadas da fase α nucleadas no contorno de grão (MO), (b) placas de Widmanstätten (MEV) e (c) lamelas da fase α nucleadas de forma intragranular (MEV) (Banerjee, 2007).

Transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$

As ligas de titânio exibem transformação martensítica quando as mesmas são resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas. A temperatura de início de transformação martensítica (M_s) depende da composição da liga e dos teores de elementos α e β estabilizadores presentes. Abaixo da temperatura M_s , a estrutura CCC inicia um processo de transformação estrutural que é governado por um complexo processo de cisalhamento de planos atômicos que resulta na formação da martensita. Existem dois tipos de martensita em ligas de titânio, designadas por α' e α'' . A existência de um ou de outro tipo depende do teor de elemento β estabilizador, como mostra a figura 2.13.

A martensita α' exibe estrutura hexagonal e ocorre em ligas com baixos teores de elementos β estabilizadores e conseqüentemente, exibe temperaturas de início de transformação martensítica elevadas. Nesse caso a morfologia consiste de colônias de agulhas, com tamanho entre 50 – 100 μm subdivididas em placas com espessura menor que 1 μm no interior dos grão da fase β , como é mostrado na figura 2.16.

A martensita ortorrômbica α'' é observada em ligas resfriadas rapidamente com teores mais elevados de elementos β estabilizadores. Sua estrutura pode ser definida como hexagonal distorcida (ortorrômbica), e é resultado da maior quantidade de elementos de liga. O aumento na concentração de soluto e a conseqüente diminuição das temperaturas de transformação martensítica propiciam a morfologia acicular.

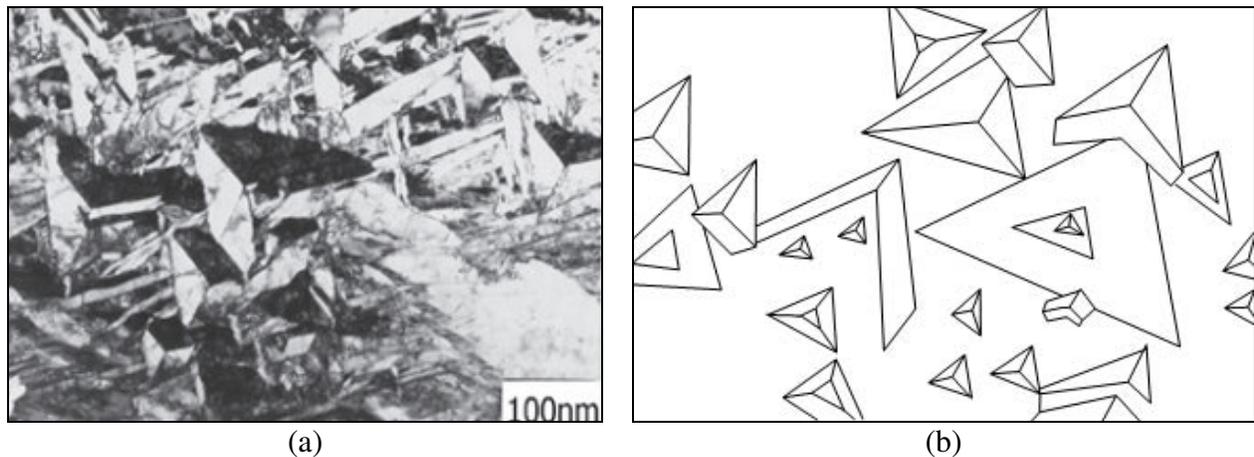


Figura 2.16. (a) Micrografia de TEM mostrando agulhas de martensita e (b) diagrama mostrando a orientação das colônias de agulhas (Banerjee, 2007).

Transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{ate}}$

Em adição as transformações martensíticas, outra transformação atérmica pode ocorrer em ligas de titânio e envolve a transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{ate}}$. Tal transformação ocorre em ligas com teores determinados de elementos β estabilizadores, como é visto no diagrama de fase da figura 2.13 e quando tais ligas são submetidas a resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. 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 (~ 5 nm) e uniformemente distribuídas.

A formação da fase ω_{ate} ocorre com o colapso de planos (222), na direção $\langle 111 \rangle$ da fase β , como sugere a figura 2.17. A relação de orientação entre a fase ω_{ate} e a matriz β é definida como $(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$ e $[11\bar{2}0]_{\omega} \parallel [1\bar{1}0]_{\beta}$ (Collings, 1986; Lütjering, 2003).

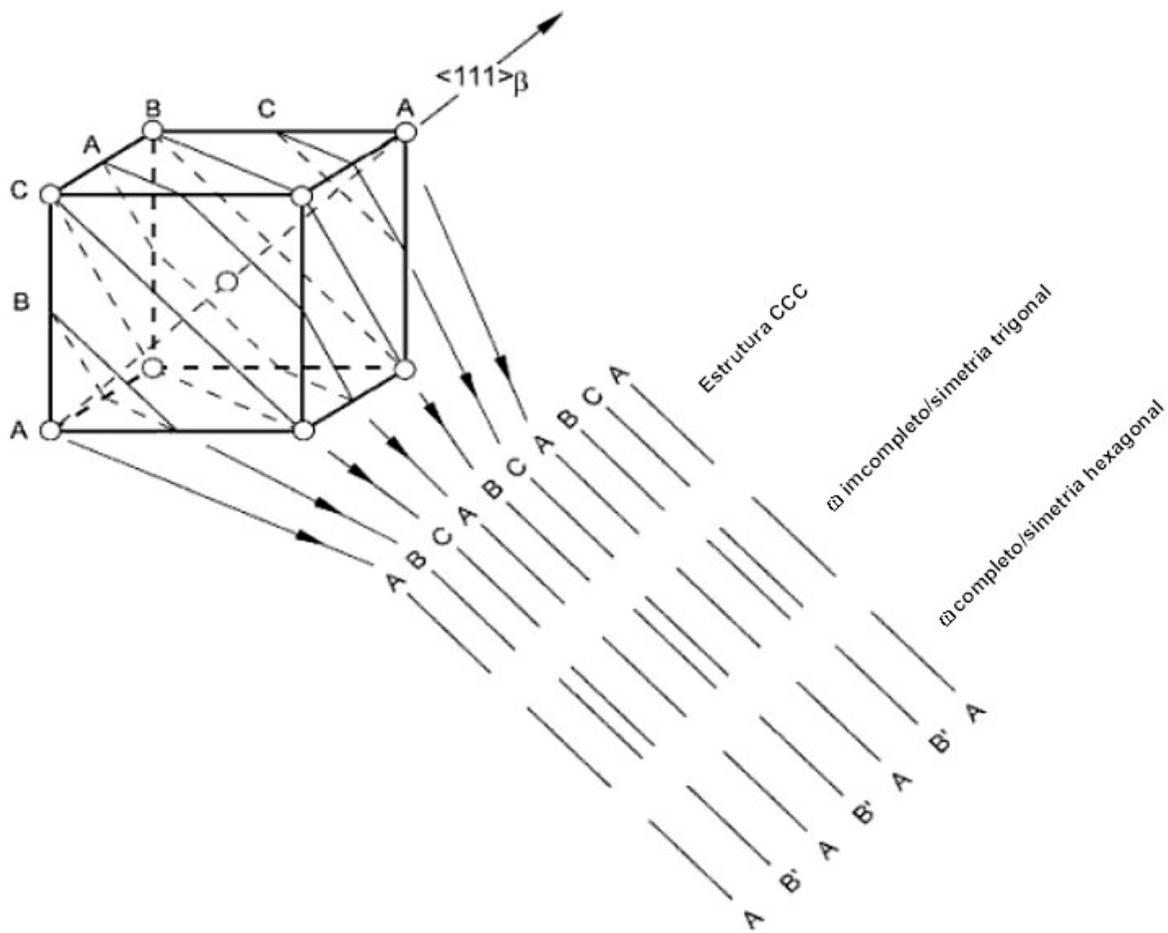


Figura 2.17. Representação esquemática da transformação $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ mostrando o colapso de planos (222) da estrutura CCC (Lütjering, 2003).

Tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados à martensita α' constituem ferramentas importantes na otimização do comportamento mecânico de ligas de titânio. De maneira diferente da martensita formada em aços, que ocorre pela saturação da rede por solução sólida intersticial de C, nas ligas de titânio, a formação da martensita α' ocorre pela saturação da estrutura cristalina

com elementos de liga dissolvidos substitucionalmente. Quando submetida ao processo de envelhecimento, a fase martensita rejeita átomos substitucionais de soluto, que em função da sua natureza podem coalescer e formar fases intermetálicas ricas em soluto, como é o caso dos sistemas Ti-Cu e Ti-Al ou simplesmente restabelecer a fase β (Kobayashi, 2004).

Por outro lado, o tratamento térmico de envelhecimento da fase martensítica ortorrômbica α'' permite, inicialmente, a formação de duas novas fases: fase α''_{rica} (rica em soluto) e fase α''_{pobre} (pobre em soluto). Tal separação antecede o equilíbrio das fases α e β . Estudos detalhados do processo de decomposição no sistema Ti-Mo mostram que a fase martensítica pode se decompor de maneira discreta em microestruturas onde coexistem as fases α' e α'' ou por decomposição spinodal. Ligas com teores intermediários de elemento β estabilizador, como no caso entre 6 e 8% de Mo, sofrem decomposição spinodal, gerando regiões de α''_{rica} (rica em soluto) que resulta posteriormente na fase β , enquanto que regiões de α''_{pobre} (pobre em soluto) originam a fase α . Esse processo contínuo de enriquecimento e empobrecimento conduz os planos a rotações até que as relações de orientação entre as fases sejam estabelecidas (Banerjee, 2007).

Transformações $\beta \rightarrow \omega_{iso} + \alpha$

Quando submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas entre 100 e 500 °C, as ligas de titânio β metaestável propiciam a nucleação da fase ω_{iso} . A formação da fase ω_{iso} pode ser vista como a continuação do processo de formação da fase ω_{ate} . Nessa formação, em temperaturas médias, existe tempo suficiente para ocorrer segregação de solutos e o que se detecta é a rejeição de elementos β estabilizadores que acabam por criar um gradiente na interface ω/β . A tabela 2.3 ilustra detalhes da rejeição de solutos nos sistemas Ti-Nb, Ti-Cr, Ti-Mo e Ti-Mn. Por outro lado, nos sistemas Ti-V e Ti-Fe ocorre fenômeno inverso, com o aumento do teor de β estabilizador na fase ω . Tais processos de segregação, agregação de soluto e coalescimento de partículas ocorrem de maneira contínua durante o processo de envelhecimento até que finalmente, nos caso da escassez de soluto β estabilizador, essas partículas atuam como agentes nucleadores da fase α .

Tabela 2.3. Composição na interface $\omega/(\omega + \beta)$ das fases ω_{ate} e ω_{iso} (Collings, 1986).

Elemento	Grupo	Composição da fase ω_{ate} após tempera*	Composição da fase ω_{iso} após envelhecimento 400 °C/4h*	Relação entre parâmetros de rede c/a	
				Temperada	Envelhecida
V	V	13	$13,8 \pm 0,3$	4,13	4,14
Nb	V	18	$\sim 9 \pm 2$	4,18	4,09
Cr	VI	7	$6,5 \pm 0,2$	4,14	4,13
Mo	VI	4,5	$4,3 \pm 0,4$	4,09	4,09
W	VI	7,5		4,15	
Mn	VII	5,5	$5,1 \pm 0,2$	4,16	4,15
Re	VII	4,5		4,14	
Fe	VIII	3	$4,3 \pm 0,2$	4,12	4,17

* Composição % em átomos

A capacidade da partícula da fase ω atuar como agente nucleador da fase α é inquestionável embora, para sistemas com “alta coerência”, onde a fase ω tem morfologia elipsoidal e talvez, não possua sítios nucleadores como discordâncias, os mecanismos não estejam claramente estabelecidos.

Azimzadeh et al. (1998) estudaram transformações de fase na liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al durante tratamentos térmicos de envelhecimento e concluíram que as partículas da fase α nucleiam a partir da interface ω/β . Por outro lado, Prima et al. (2006) propuseram modelo em que a nucleação da fase α envolve transições sucessivas com difusão atômica e movimentação ordenada de planos e que resultam em relações de orientação de Bürgers do tipo: transformação $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ com $(111)_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}$ e $[1\bar{1}0]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\omega}$ e transformação $\omega_{iso} \rightarrow \alpha$ com $(2\bar{1}0)_{\omega} \parallel (002)_{\alpha}$ e $[001]_{\omega} \parallel [100]_{\alpha}$.

Nessa proposta, os sítios de nucleação localizam-se no interior da partícula da fase ω , pois a relação de orientação entre ambas as fases (fases α e ω) permite a existência de interface planar perfeita. Assim, partículas da fase α nucleadas no interior da partícula da fase ω consomem-a pelo mecanismo de difusão atômica e crescem na forma lamelar na interface entre as fases. Como a mobilidade atômica na interface na direção transversal é reduzida, devido à alta coerência

cristalográfica, as lamelas crescem na direção longitudinal. A figura 2.18 ilustra ambos os modelos de nucleação da fase α .

Resultados obtidos por Nag et al. usando sonda atômica 3D (3DAP) evidenciaram enriquecimento da interface ω/β com o elemento α estabilizador Al, o que torna possível a nucleação a partir desse ponto, embora o autor não descarte a proposta de Prima et al. (Nag, 2009).

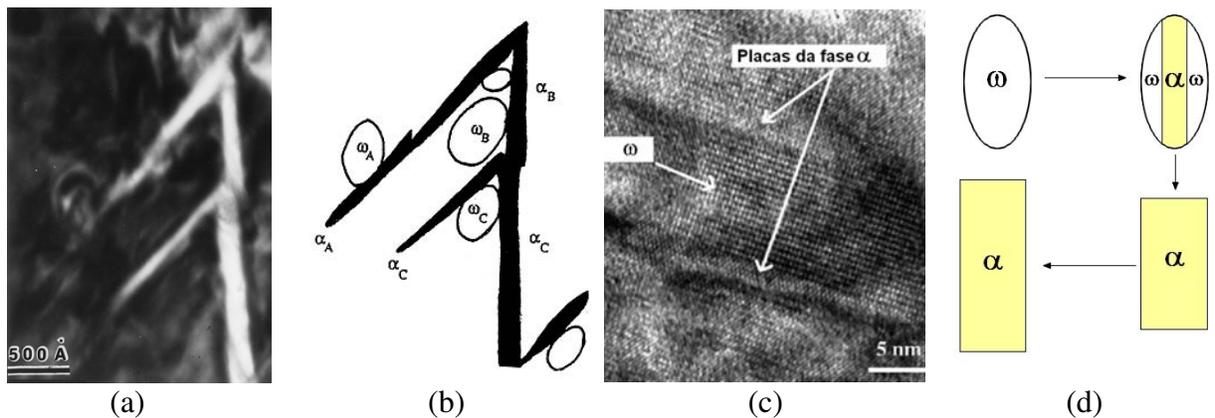


Figura 2.18. Modelos de nucleação da fase α : (a) micrografia de MET campo escuro; (b) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir da interface ω/β (Azimzadeh, 1998) e (c) micrografia de TEM de alta resolução mostrando a interface entre as fases ω e α e (d) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir do interior da partícula da fase ω (Prima, 2006).

Transformação $\beta \rightarrow \beta'$

A fase metaestável β' pode ocorrer em ligas de titânio com alta concentração de elemento β estabilizador. Nesse caso, o teor de solutos nas duas fases CCC (β'_{pobre} e β'_{rica}) é a principal diferença entre a estrutura dos precipitados e a da matriz. O fenômeno de separação de fases pode ser observado em diversos sistemas, tais como Ti-Cr, Ti-V, Ti-Mo e Ti-Nb. A separação ocorre quando a temperatura ou o teor de soluto são suficientemente altos para evitar a transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$.

Embora a literatura mencione que as fases β e β' possuam a mesma estrutura cristalina, no

caso CCC, estudo recente realizado por Afonso et al. (2007²) sugere que a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta envelhecida a 400 °C por 4 h exibe a fase β' com estrutura cristalina distorcida e com caráter tetragonal, como pode ser observado no mapa espacial de Fourier e na simulação da micrografia de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão mostrados na figura 2.19.

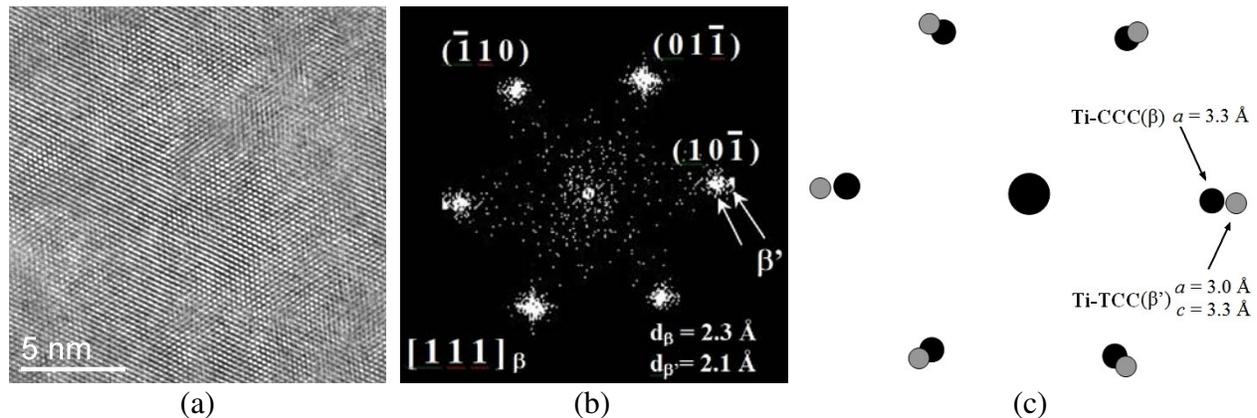


Figura 2.19. (a) Micrografia de TEM de alta resolução da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta envelhecida a 400 °C por 4 h, (b) mapa espacial de Fourier e (c) simulação computacional das estruturas cristalinas CCC e TCC (Afonso, 2007²).

O processo de separação de fases pode ocorrer de maneira discreta onde as partículas da segunda fase são nucleadas e crescem ou ainda por outro mecanismo, onde variações do teor de soluto geram heterogeneidades, que podem ser ampliadas. Esse último processo é denominado de decomposição spinodal. A principal diferença entre tais processos é que a nucleação ocorre pontualmente, enquanto a decomposição spinodal ocorre ao longo de todo material. A separação das fases β e β' antecede a precipitação da fase metaestável ω_{iso} e da fase estável α (Banerjee, 2007).

2.5. Sistema Ti-Nb-Sn

Na literatura, poucas informações podem ser obtidas em relação ao sistema Ti-Nb-Sn. No entanto, informações sobre o mesmo podem ser extraídas da análise do sistema Ti-Nb. Tal sistema é do tipo isomorfo, não apresenta reações invariantes ou transformações congruentes, conforme mostra a figura 2.20. Nesse diagrama são indicadas as faixas de composição onde

podem ser formadas as fases α' , α'' , β e ω_{ate} quando amostras são resfriadas rapidamente a partir do campo β (Ahmed, 1996; Ping, 2006; Mantani, 2006).

Quando o Sn é adicionado a ligas do sistema Ti-Nb, tal elemento pode atuar como elemento supressor das fases martensita α'' e ω_{ate} , o que pode ser explicado pelos seus efeitos nas razões c/a e b/a das estruturas cristalinas dessas fases (Hao, 2006).

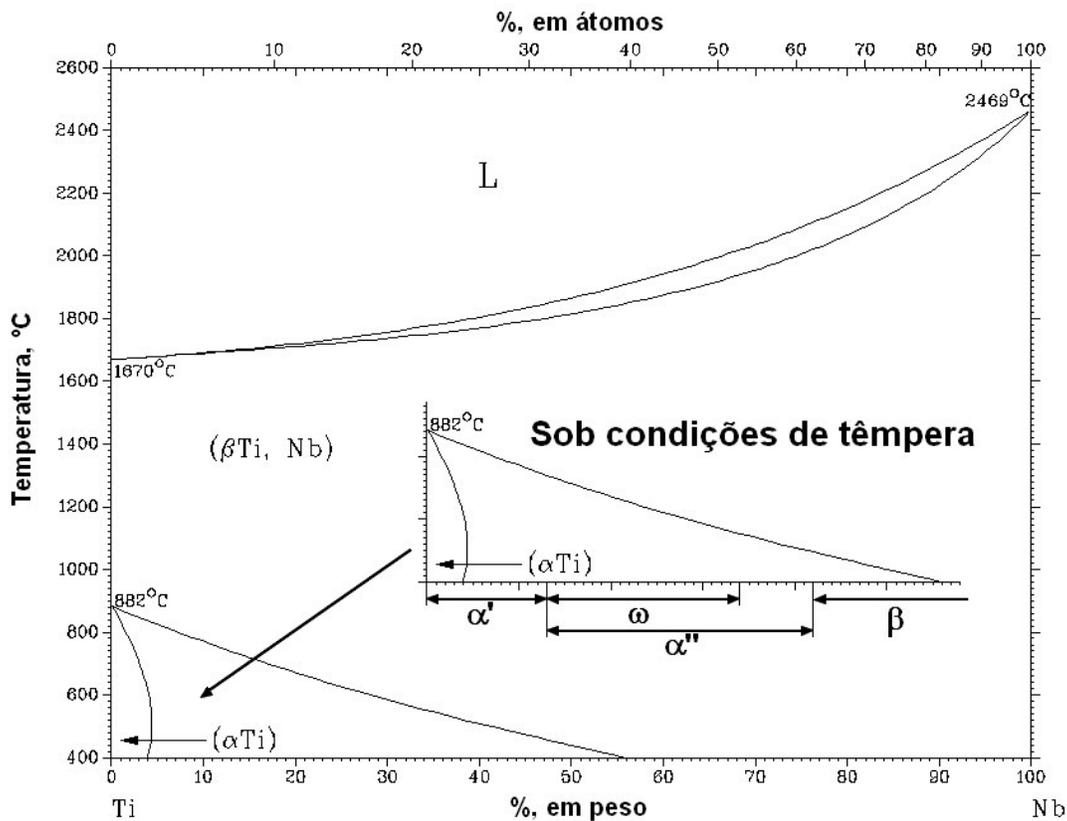


Figura 2.20. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM, 1996) e fases formadas sob tratamento térmico de tempera (Ahmed, 1996; Ping, 2006).

A tabela 2.4 mostra fases metaestáveis e estáveis resultantes de ligas Ti-Nb com adições de Sn e Zr resfriadas rapidamente (Hao, 2006). Tais informações envolvem teores de Nb relativamente baixos e os resultados mais interessantes em relação a supressão da fase ω poderiam ser obtidos pelo aumento do teor de tal elemento. Resultados recentes obtidos por Matsumoto et al. (2007) indicam que a laminação a frio de ligas do sistema Ti-Nb-Sn, seguida de tratamento térmico de envelhecimento promove notável aumento da resistência mecânica (> 700

MPa) com manutenção de baixo módulo de elasticidade (< 60 GPa). Esse comportamento está associado a formação de martensita α'' por deformação e sua reversão ($\alpha'' \rightarrow \beta$) seguida da precipitação de finas partículas da fase α .

Tabela 2.4. Composição química nominal (% em peso) e as fases correspondentes para as ligas Ti-Nb-Zr-Sn resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas (Hao, 2006).

	20Nb	22Nb	24Nb	26Nb
2Zr-7,5Sn			$\beta + \alpha''$	
4Zr-7,5Sn	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$	B	β
8Zr-7,5Sn			$\beta + \omega$	
4Zr-3,5Sn	$\alpha'' + \omega$	$\alpha'' + \omega$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
4Zr-11,5Sn	$\alpha + \omega$		$\beta + \omega$	$\beta + \omega$

2.6. Envelhecimento de ligas de titânio

Basicamente, são quatro os mecanismos que levam ao aumento de resistência em materiais metálicos: endurecimento por solução sólida, aumento da densidade de discordâncias, redução do tamanho de grão e endurecimento por precipitação. O endurecimento por solução sólida é o mecanismo de aumento de resistência que está presente no titânio c.p., onde átomos de elementos intersticiais como o oxigênio, são inseridos em pequenas quantidades e aumentam consideravelmente a resistência à tração do material, como pode ser observado na figura 2.2. O aumento da densidade de discordâncias que resulta da conformação plástica a frio pode promover o aumento da resistência mecânica (Saito, 2003). O controle do tamanho de grão representa parâmetro importante em ligas de titânio e permite otimizar consideravelmente suas propriedades mecânicas (Ivasishin, 2008). Estudos relacionados a produção de estruturas ultra-refinadas (UFG) mostram que a resistência à tração do titânio c.p. pode ser aumentada em até três vezes por meio do refino da microestrutura pelo processo de conformação em canal angular (ECAP) (Stolyarov, 2003).

Tratamentos térmicos de envelhecimento de ligas de titânio consistem em submeter amostras resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas ao aquecimento em temperaturas

moderadas por determinado período de tempo. Nesse processo, o mecanismo de aumento de resistência está associado a precipitação de fases e é o mais efetivo para se obter aumento de resistência em ligas de titânio β .

Como citado anteriormente, a presença das fases metaestáveis α' , α'' , ω e β' atuam como precursores para a nucleação da fase α , onde a nucleação de pequenas partículas propicia o aumento da resistência mecânica. Para ligas de titânio β com altos teores de elementos β estabilizadores, processos de envelhecimento convencional, onde o material é aquecido em uma faixa de temperatura acima da qual ocorre a precipitação das fases metaestáveis, favorecem a nucleação preferencial da fase α nos contornos de grão, o que não garante ganho considerável em resistência mecânica. Em casos como esses, tratamentos de envelhecimento duplo ou pré-envelhecimento seguido de envelhecimento surgem como alternativa eficaz na produção de microestruturas com distribuição homogênea de pequenas partículas da fase α . Outra alternativa é a imposição de deformação plástica a frio, que de uma forma geral aumenta a densidade de discordâncias, que também têm o papel de agente nucleador de fase.

O aumento de resistência mecânica como fruto de tratamento térmico de envelhecimento está inexoravelmente associado ao aumento do módulo de elasticidade, a redução do alongamento e a fragilização do material. Dessa maneira, estudos detalhados dos mecanismos de separação, nucleação e crescimento de fases são de fundamental importância na determinação de parâmetros de processamento que levem a otimização do comportamento mecânico do material em função de suas aplicações.

Inúmeros trabalhos com foco no estudo da cinética de precipitação de fases e suas correlações com as propriedades mecânicas foram realizados nos últimos anos (Azimzadeh, 1998; Ohmori, 2001; Geetha, 2004; Zhou, 2004; Yang, 2005; Hosoda, 2006; Ferrandini, 2007; Wang, 2007; Tarín, 2008). Entretanto, grande parte desses trabalhos tiveram como objetivo principal observar as transformações de fase em função da temperatura de tratamento térmico, enquanto poucos apresentam resultados relacionando transformações de fase e períodos de tempo de envelhecimento (Malinov, 2002; Aeby-Gautier, 2007; Raghunathan, 2007; Bruneseaux, 2008).

2.7. Próteses ortopédicas de quadril e joelho – O estado da arte

As articulações naturais do corpo humano, como joelho, fêmur, ombro, entre outras são estruturas complexas e delicadas capazes de trabalhar sob condições críticas. O funcionamento eficiente dessas articulações se deve a combinação de cartilagens e fluido sinovial. A cartilagem tem como função proteger o tecido ósseo atuando na redução do atrito e no amortecimento dos impactos, enquanto o fluido sinovial atua como lubrificante.

Infelizmente, as articulações humanas são passíveis de degeneração e doenças inflamatórias que resultam em dor e perda de mobilidade. Osteoartrose, artrite reumática e condromalacia são fenômenos do envelhecimento e da redução das funções articulares. De fato, 90% da população com mais de 40 anos sofre de algum grau de degeneração articular. Quando essas causam dor e perda na mobilidade intervenções cirúrgicas se fazem necessárias, tais como, a artroscopia de joelho, onde parte da cartilagem (menisco) lesada do joelho é removida. Degenerações de grau mais avançado, onde há o comprometimento do tecido ósseo, requerem intervenção com substituição do tecido por implantes. Nesses casos, a artroplastia total de quadril ou de joelho é realizada. Os materiais metálicos usualmente empregados na fabricação desses implantes incluem aço inoxidável ASTM F138, ligas Cr-Co, titânio c.p e Ti-6Al-4V. Alguns elementos encontrados nesses materiais como, Cr, Co, Al, V e Ni são freqüentemente reportados como tóxicos e todos materiais citados apresentam módulo de elasticidade maior que o do osso, como pode ser observado na tabela 2.5. Esse comportamento pode levar ao fenômeno de reabsorção óssea, onde a distribuição de tensões no tecido ósseo é reduzida pela presença de um implante de maior rigidez. A redução da solitação mecânica no tecido ósseo leva a processos de descalcificação, conhecido como osteoporose, que pode culminar na soltura do implante ou até mesmo na fratura óssea.

Estudos conduzidos por Niinomi et al. (2008) mostram o efeito do módulo de elasticidade de hastes intramedulares fabricadas em aço inoxidável ASTM F138, Ti-6Al-4V ELI e de liga de titânio β de baixa rigidez (TNTZ) na osseointegração de fratura tibial em coelhos após 24 semanas (figura 2.21).

Tabela 2.5. Módulo de elasticidade para biomateriais metálicos (Geetha, 2009).

Material	Módulo (GPa)
Cr-Co	240
ASTM F138	210
Ti-6Al-4V	112
Ti c.p.	100
Ligas de titânio β	55 – 91
Osso Cortical	10 – 30

Tais considerações permitem estabelecer de forma simples e objetiva critérios importantes no projeto de próteses:

- Em termos de biocompatibilidade, devem ser empregados elementos biotoleráveis, que não liberem íons nocivos e que facilitem a osseointegração.
- Em termos de propriedades mecânicas, o implante deve apresentar baixo módulo de elasticidade, alto limite de escoamento, boa ductilidade, alta tenacidade, alta resistência à fadiga, alta dureza e resistência ao desgaste.
- No tocante a fabricação, o material metálico do implante deve exibir boa usinabilidade, boa conformabilidade a frio, facilidade de polimento, facilidade na aplicação de tratamentos térmicos, facilidade na obtenção de acabamento superficial, baixo custo e ainda ter possibilidade de ser esterilizável.

A figura 2.22 exibe próteses de quadril e de joelho com os respectivos componentes. Por se tratar de próteses articuladas, onde a resistência ao desgaste é importante, esses dispositivos são dotados de “elementos de sacrifício” que fazem a função da cartilagem. O acetábulo e o inserto tibial são fabricados em polietileno de ultra-alta peso molecular (UHMWPE) devido ao seu baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste. Embora uma prótese de quadril seja projetada para suportar 5 milhões de ciclos (Ploeg, 2009), o que limita a sua vida útil é o componente acetabular. Tal componente apresenta elevado desgaste devido ao atrito metal-polímero. Além de todos os requisitos mencionados, em relação aos componentes metálicos, ambos os sistemas apresentam similaridades onde se requer resistência ao desgaste para alguns componentes (como cabeça e componente femoral) e baixo módulo de elasticidade para os componentes que são

instalados no canal medular do osso (haste e componente tibial) para redução do fenômeno de reabsorção óssea. Uma particularidade da prótese de quadril é que a mesma sofre um estado complexo de solitação mecânica e requer propriedades de resistência à tração e à fadiga otimizadas.

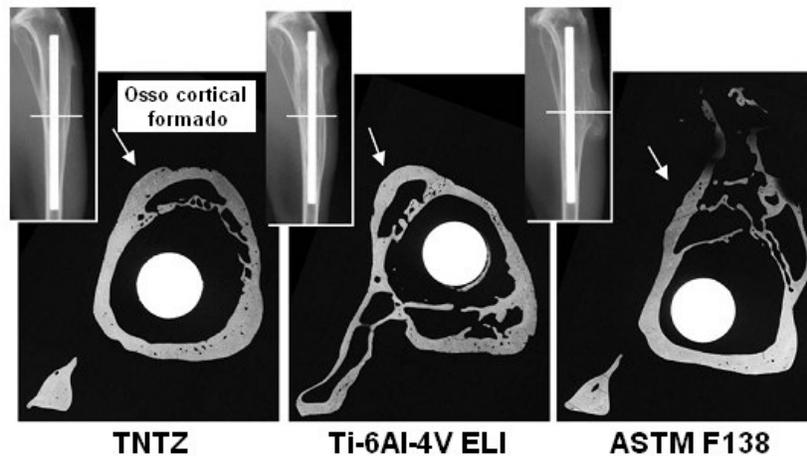


Figura 2.21. Seção transversal de tíbias de coelhos submetidos à cirurgia de implante após 24 semanas (Niinomi, 2008).

Embora todas essas variáveis sejam conhecidas, sistemas que associem materiais isentos de elementos tóxicos com componentes com propriedades mecânicas ideais são desconhecidos.

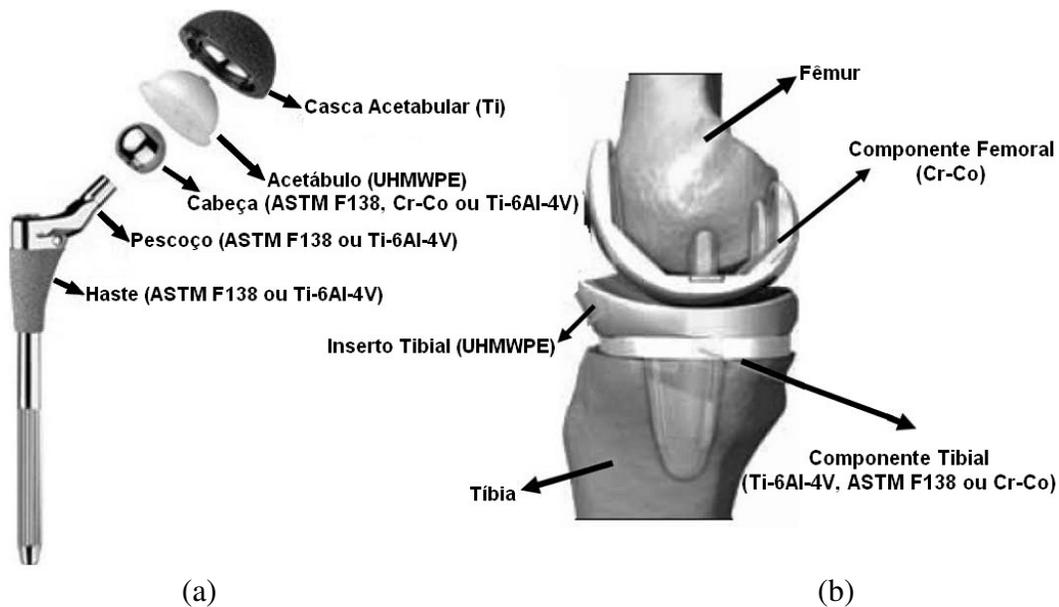


Figura 2.22. (a) Prótese total de quadril e (b) de joelho com os respectivos componentes (Geetha, 2009).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a otimização de propriedades mecânicas de ligas de titânio do sistema Ti-Nb-Sn para uso em implantes ortopédicos. Para tanto foram utilizadas diferentes técnicas de preparação, processamento e caracterização de amostras, com procedimentos divididos em quatro etapas, conforme ilustra a figura 3.1:

- Estudo das transformações de fase durante o tratamento térmico de envelhecimento através de caracterização “in-situ” por difração de raios-X de alta resolução (HRXRD);
- Estudo do efeito de tratamento térmico de envelhecimento e da adição de Sn na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas através de caracterização por análise térmica, metalografia, difração de raios-X, medidas de módulo de elasticidade e de dureza Vickers;
- Estudo dos efeitos do tratamento térmico de envelhecimento e da adição de Sn no limite de resistência à tração, na resistência ao escoamento, no módulo de elasticidade, no alongamento, no modo de fratura e na dureza através da caracterização por ensaios de tração, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza Vickers;
- Produção de uma haste de prótese por forjamento a frio e otimização do comportamento mecânico da mesma por meio da aplicação de tratamentos térmicos diferenciados.

Cada etapa descrita foi planejada em função de resultados obtidos na etapa anterior.

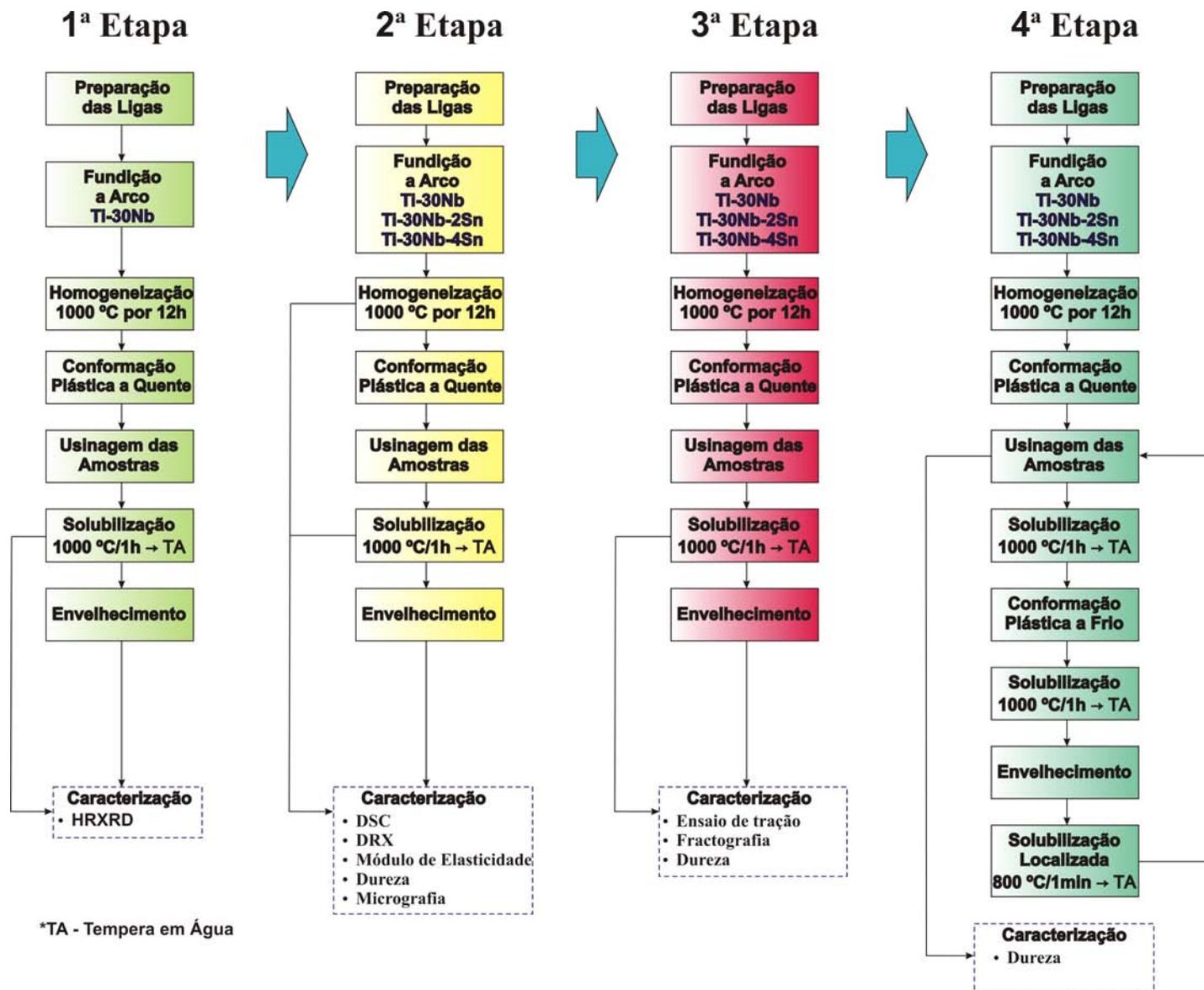


Figura 3.1. Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho.

3.1. Preparação da matéria-prima

O desenvolvimento experimental iniciou-se pelo corte das matérias-primas Ti e Nb em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho de cobre do forno de fusão a arco. Foram utilizados os elementos Ti, Nb e Sn com alto grau de pureza como pode ser observado na tabela 3.1. Na decapagem do titânio foi empregada solução composta por água destilada, ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF), na proporção de 1:1:1 para remoção de óxidos superficiais. Para o Nb, foi empregada solução composta de água destilada, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção de 1:2:2:2.

Tabela 3.1. Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Grau de Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,81	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,99	CBMM*
Estanho	99,99	Alfa Aesar

* Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

O Sn foi adquirido na forma de pequenos grânulos e não precisou ser decapado. Após a decapagem, os materiais foram enxaguados em água corrente, em acetona e secos com o auxílio de um soprador de ar quente. Nessas condições, os materiais apresentavam-se prontos para a fundição. Com os metais devidamente limpos e secos realizou-se a pesagem dos elementos individualmente de forma a atingir os valores das composições nominais das ligas. Para tanto, as pesagens foram realizadas em balança analítica. Objetivou-se assim garantir o máximo controle das composições. Inicialmente, foram obtidos lingotes com 100 g. A tabela 3.2 mostra a composição nominal das ligas estudadas em cada uma das etapas do trabalho.

3.2 Fundição a arco voltaico

O forno de fusão a arco voltaico é constituído por câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla e refrigeração forçada a água. A câmara possui duas janelas que auxiliam na visualização do lingote durante o processo de fundição.

Tabela 3.2. Composição química das amostras estudadas.

Aplicação	Identificação/Amostra	Composição Nominal (% em peso)
1ª Etapa	Amostra 1	Ti-30Nb
	Amostra 2	Ti-30Nb
2ª Etapa	Amostra 3	Ti-30Nb-2Sn
	Amostra 4	Ti-30Nb-4Sn
3ª Etapa	Amostras 5, 6 e 7	Ti-30Nb
	Amostras 8, 9 e 10	Ti-30Nb-2Sn
	Amostras 11, 12 e 13	Ti-30Nb-4Sn
4ª Etapa	Amostra 14	Ti-30Nb
	Amostra 15	Ti-30Nb-2Sn
	Amostra 16	Ti-30Nb-4Sn

O arco voltaico junto ao cadinho de cobre de fusão é obtido através de eletrodo de tungstênio não consumível. A câmara é dotada de orifícios para purga, com utilização de bomba mecânica de vácuo e para admissão de gás (argônio 5.0 analítico) para a produção de atmosfera inerte. A abertura do arco é realizada por intermédio de uma fonte de rádio-freqüência que ioniza o gás argônio, permitindo o fluxo de elétrons entre o eletrodo e a amostra. Um fole e um sistema de rolamentos permitem que o plasma gerado seja direcionado a toda extensão do cadinho, possibilitando a fusão homogênea e completa do lingote.

O procedimento de fundição iniciou-se pela limpeza do cadinho com papel toalha e acetona de modo a reduzir possíveis contaminações do lingote. Após a limpeza, a matéria-prima foi acondicionada no interior do cadinho de cobre do forno onde as ligas foram fundidas. Acondicionada a matéria-prima, iniciou-se o procedimento de purga intercalado com a admissão de argônio. Esse procedimento foi repetido por três vezes durante intervalos de 10 min para produção de atmosfera inerte. Ao término de cada fusão, o lingote foi girado dentro do cadinho sendo o processo repetido, de forma a permitir a fundição da região que estava mais distante do arco. Esse procedimento foi repetido de sete a dez vezes, levando assim a completa fundição da matéria prima e homogeneização do lingote do ponto de vista macroscópico. A figura 3.2 ilustra o forno a arco utilizado na fundição dos lingotes.

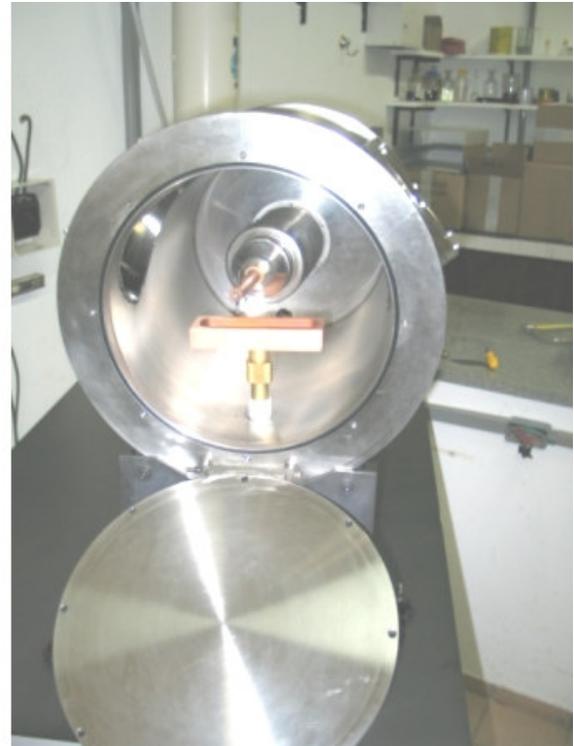


Figura 3.2 Forno de fusão a arco utilizado para produção da ligas.

3.3 Tratamento térmico de homogeneização

Após a fundição, os lingotes foram submetidos a tratamentos térmicos de homogeneização à temperatura de 1000 °C por período de tempo de 12 h, com o intuito de eliminar heterogeneidades composicionais resultantes do processo de solidificação. O forno de tratamento térmico utilizado, do tipo mufla, funciona com aquecimento resistivo sendo controlado eletronicamente através de um termopar tipo K. Os lingotes foram encapsulados em tubos de quartzo com atmosfera controlada por sistema de vácuo e injeção de argônio 5.0 analítico.

3.4 Conformação plástica a quente

Os lingotes homogeneizados foram conformados a quente para a redução do tamanho de grão e fabricação de corpos de prova. A tabela 3.3 mostra as geometrias obtidas do processo de conformação plástica e empregadas em cada etapa do trabalho.

Tabela 3.3. Geometrias obtidas do processo de conformação plástica.

Aplicação	Quantidade/Geometria Obtida
1ª Etapa	01 - Barra Redonda ~ Ø 12 X 180 mm
2ª Etapa	03 - Barra Redonda ~ Ø 12 X 180 mm
3ª Etapa	09 - Barra Redonda ~ Ø 8 X 400 mm
4ª Etapa	03 - Barra Redonda ~ Ø 14 X 130 mm

Os lingotes submetidos aos processos de forjamento rotativo (swaging) a quente foram aquecidos em um forno resistivo do tipo mufla. O processo de conformação iniciou-se pela introdução e manutenção dos lingotes no forno resistivo à temperatura de 900 °C por período de tempo de 10 min para estabilização térmica dos mesmos. A atividade foi realizada entre 800 °C e 900 °C, seguido de resfriamento ao ar. Entre cada etapa de conformação para redução de área os lingotes retornavam ao forno resistivo e permaneciam por 5 min para estabilização da temperatura.

3.5 Análise da composição química

Na seqüência, a partir das barras conformadas, foram obtidas amostras aleatórias através de cortadora ISOMET 4000 com disco abrasivo. Três amostras de cada corrida foram empregadas na análise química. Para tanto, essas foram embutidas em resina de cura fria e preparadas para análise por meio de lixamento com a utilização de lixas d'água de Al₂O₃ grana 180, 360, 600 e 800 e lixa de SiC grana 1200. Outras três amostras de cada corrida foram utilizadas na análise de elementos intersticiais (O e N). Elas foram também seccionadas em pequenos pedaços de modo a pesar entre 0,010 e 0,015 g, decapadas em solução composta por ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO₃) na proporção de 1:3 para remoção de óxidos superficiais conforme determina a norma ASTM E 1409 para análise de O e N em titânio e ligas de titânio.

A análise da composição química dos elementos em solução sólida substitucional foi realizada através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X em um espectrômetro da marca Rigaku, modelo RIX 3100.

O espectrômetro de fluorescência de raios-X é um instrumento que determina através de técnica não destrutiva e quantitativa, os elementos presentes em uma determinada amostra. No instrumento utilizado, a quantificação dos elementos é realizada através da emissão de fótons de raios-X fluorescentes da amostra em um ângulo θ que são difratados por um monocristal analisador em um ângulo 2θ . A análise dos elementos químicos em solução sólida intersticial foi realizada em um equipamento Leco modelo TC400 pela fusão direta das amostras em cadinhos de grafite, que combina C com O liberado pela amostra. A determinação do teor de O é executada por meio da absorção de radiação infravermelha. O elemento de arraste utilizado na condução do N_2 liberado na fusão para um detector de condutibilidade térmica foi o Hélio 5.0 analítico. A figura 3.3 detalha os equipamentos utilizados.



(a)



(b)

Figura 3.3. (a) Espectrômetro de fluorescência de raios-X e (b) analisador de O e N.

3.6 Usinagem das amostras

A partir das geometrias obtidas pelo processo de conformação foram obtidas amostras através de usinagem (corte, furação, torneamento e fresamento) para caracterização em cada etapa do trabalho as quais são apresentadas a seguir. As amostras da figura 3.4 foram empregadas

cada qual na respectiva fase do trabalho na seguinte disposição: 1ª etapa (a), 2ª etapa (b), 3ª etapa (c e d) e 4ª etapa (e). Amostras empregadas na caracterização por calorimetria diferencial de varredura foram retiradas a partir da amostra (b). Para análise de dureza, na 3ª etapa do trabalho, amostras (d) foram seccionadas a partir da área útil do corpo de prova de tração (c).

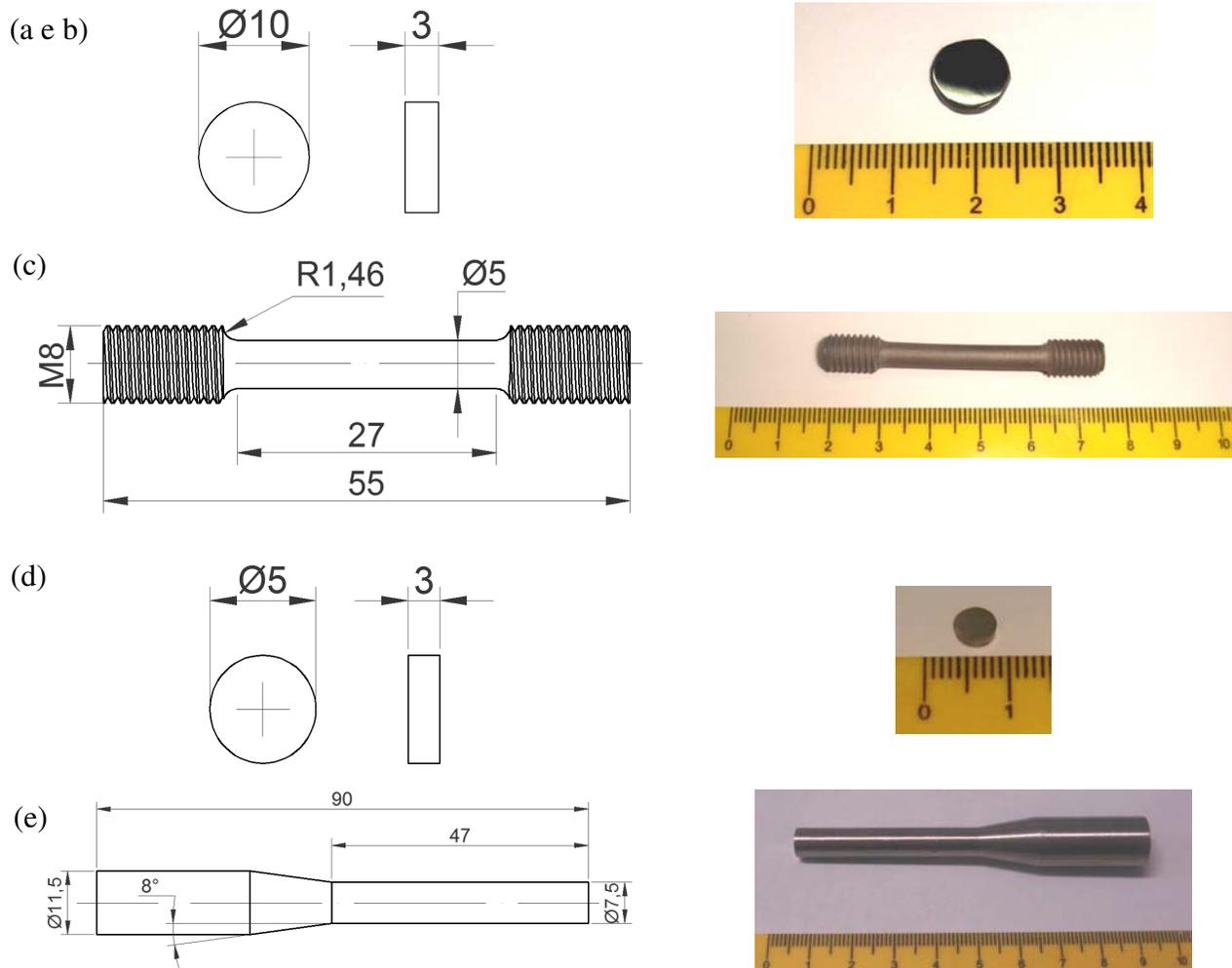


Figura 3.4. Geometrias das amostras fabricadas e utilizadas para caracterização das respectivas etapas do trabalho (dimensões em mm).

As amostras utilizadas para caracterização da dureza da haste da prótese com tratamento térmico localizado, conforme explicita o item 3.9, foram seccionadas na direção longitudinal em uma cortadora ISOMET 4000 com disco abrasivo conforme ilustra a figura 3.5.

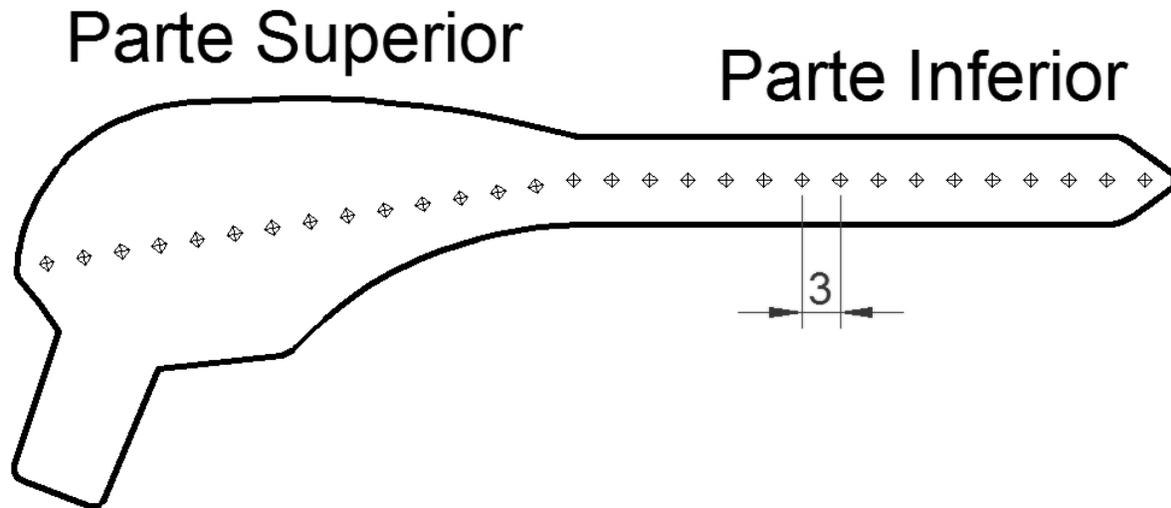


Figura 3.5. Perfil da análise da dureza da secção longitudinal da haste da prótese com tratamento térmico localizado (dimensões em mm).

3.7 Conformação plástica a frio

As pré-formas usinadas, (figura 3.4e), solubilizadas e temperadas em água foram submetidas ao forjamento a frio para obtenção de um dispositivo para implante do tipo prótese total de quadril em escada aproximada de 1:3 do tamanho real. A possibilidade de forjamento a frio de ligas de titânio pode reduzir significativamente os custos de produção de próteses ortopédicas, pois nesse caso não há necessidade de emprego de fornos e atmosferas protetoras, a degradação do corpo de prova por oxidação não existe e a microestrutura final do componente pode exibir características otimizadas em relação ao forjamento a quente. Para tal foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de carga de 100 toneladas. Para aquisição dos dados de forjamento foi utilizada uma célula de carga de compressão configurada em ponte de Wheatstone, com compensação de temperatura, com quatro extensômetros resistivos de 120 ohms, conectados a um sistema de aquisição informatizado.

O processo de forjamento das hastes das próteses ocorreu em duas etapas: dobramento da pré-forma e forjamento da haste. A figura 3.6 mostra a prensa hidráulica, o sistema de aquisição da célula de carga, as matrizes utilizadas e os produtos obtidos pelo processo de forjamento a frio.



Figura 3.6. (a) Prensa hidráulica com capacidade de 100 t, (b) sistema de aquisição de dados de carga, (c) matriz de dobramento, (d) pré-forma dobrada, (e) matriz de forjamento e (f) haste da prótese total de quadril com rebarbas do processo de forjamento.

3.8 Envelhecimento

Ligas de titânio β metaestáveis quando submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento entre 100 e 500 °C podem ter suas propriedades mecânicas otimizadas devido a precipitação das fases α e ω . Para simular e compreender tais fenômenos, foram realizados experimentos de envelhecimento sob diversas condições de processamento. A figura 3.7 apresenta as condições de envelhecimento adotadas na 1ª etapa (fig. 3.7a) e na 2ª, 3ª e 4ª etapas do trabalho (fig. 3.7b).

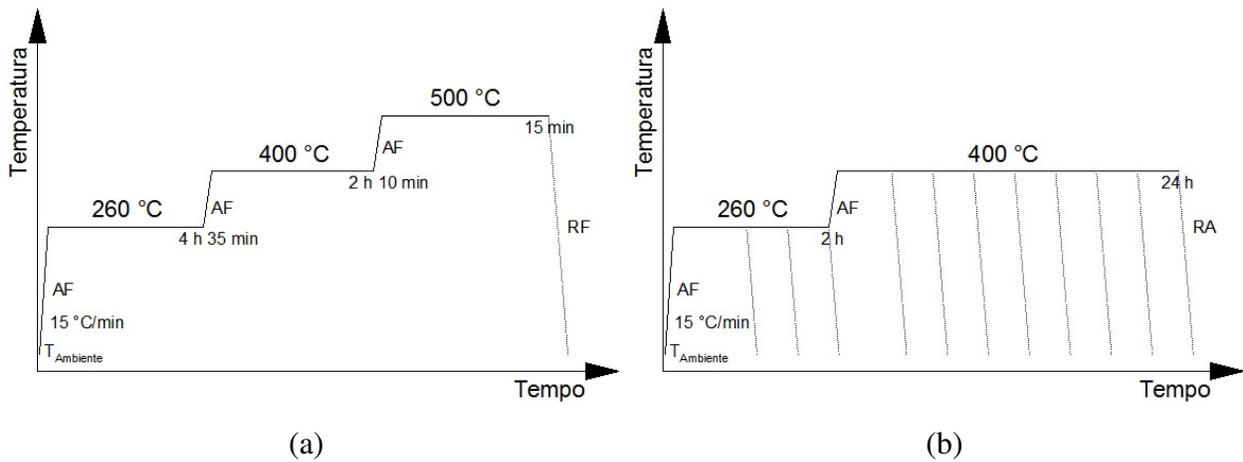


Figura 3.7. Temperaturas de envelhecimento empregadas nos tratamentos térmicos de envelhecimento: (a) 1ª, (b) 2ª, 3ª e 4ª etapas do trabalho. AF – Aquecimento ao forno, RF – Resfriamento ao forno e resfriamento ao ar.

Na 1ª etapa do trabalho, objetivando compreender melhor a cinética das transformações de fase, optou-se pelo tratamento térmico de envelhecimento em três estágios. A tabela 3.4 mostra as temperaturas e os respectivos tempos para os quais foram realizadas as caracterizações.

Tabela 3.4. Temperaturas e períodos de tempos empregados no processamento na 1ª etapa.

Patamar	Tempo	
260 °C		5 min
400 °C	1 h 15 min	1 h 50 min
500 °C		15 min

Nas 2ª, 3ª e 4ª etapas optou-se pelo envelhecimento em dois estágios, possibilitando abordar os fenômenos de nucleação e crescimento da fase metaestável ω_{iso} , que atua como precursora para a nucleação da fase α . As tabelas 3.5, 3.6, e 3.7 apresentam as condições empregadas no tratamento térmico para as respectivas fases do trabalho. As temperaturas e os tempos de envelhecimento adotados na 3ª e 4ª etapas foram selecionados em função dos resultados obtidos na 2ª etapa do trabalho.

Tabela 3.5. Temperaturas e tempos empregados no processamento na 2ª etapa.

Patamar		Tempo									
260 °C		1 min				2 h				4 h	
400 °C	1 min	10 min	20 min	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h	12 h	18 h	24 h

Tabela 3.6. Temperaturas e tempos empregados no processamento na 3ª etapa.

Liga	Patamar		Tempo			
Ti-30Nb	260 °C				2 h	
	400 °C		4 h		8 h	24 h
Ti-30Nb-2Sn	260 °C				2 h	
	400 °C		20 min		4 h	24 h
Ti-30Nb-4Sn	260 °C				-	
	400 °C	1 min		30 min	8 h	24 h

Tabela 3.7. Temperatura e tempo empregado no processamento na 4ª etapa.

Patamar	Tempo
260 °C	-
400 °C	24 h

3.9 Solubilização e tempera localizada

Para produção de hastes de próteses com propriedades variáveis foi utilizado um sistema de aquecimento por indução o que permitiu restringir, ao tratamento térmico de tempera, a região da parte inferior da haste, conforme ilustra a figura 3.8.

Essa região foi posicionada no interior na espira de indução e aquecidas até 800 °C a uma taxa de 160 °C/min. O controle de temperatura foi realizado através de dois termopares tipo K ancorados na parte superior e inferior da haste da prótese. A região da parte superior da haste ficou imersa em recipiente com água para que não fosse aquecida. Após a estabilização da temperatura a parte inferior da haste permaneceu no patamar por um período de tempo de 2 min e em seguida foi resfriada rapidamente em recipiente com água.

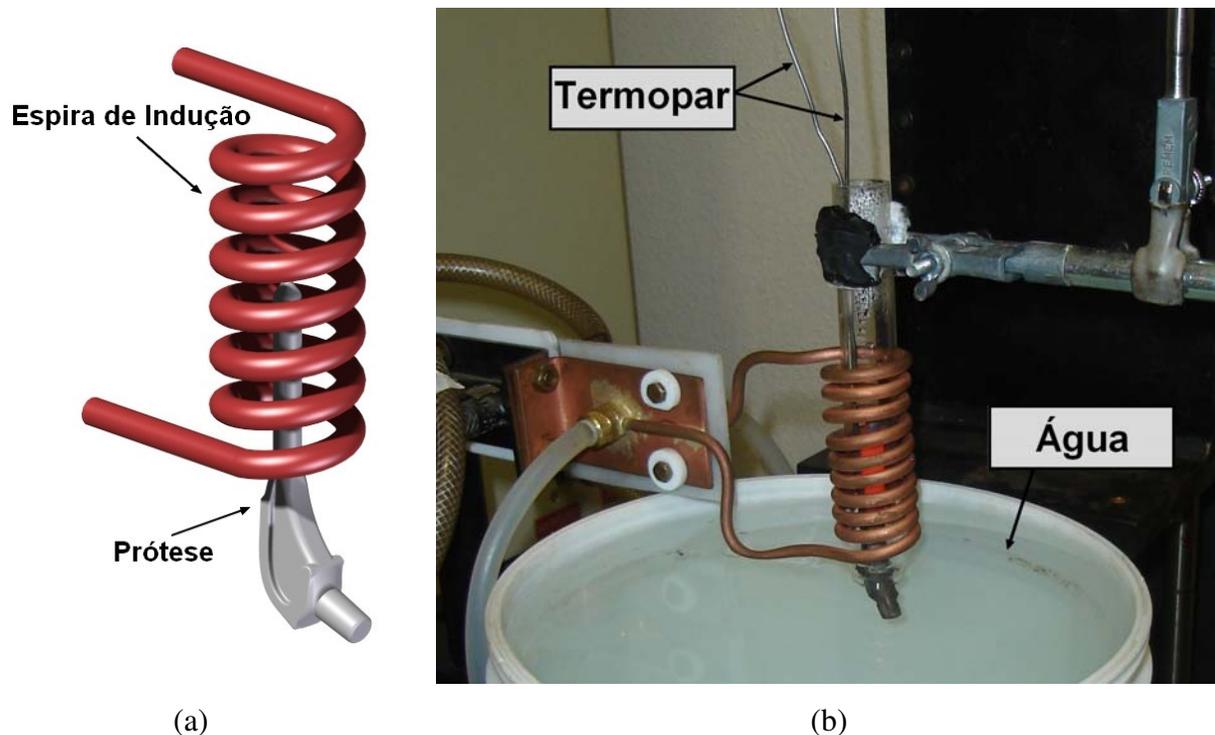


Figura 3.8. Diagrama esquemático (a) e detalhes (b) do sistema de aquecimento para tempera localizada.

3.10 Técnicas de caracterização

Difração de raios-X de alta temperatura

Os experimentos associados a difração de raios-X em alta temperatura foram realizados na linha de luz D10B-XPD (Difração de raios-X em poli-cristais) do anel do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Tal linha opera na faixa de energia entre 5 e 14 keV e comprimento de onda λ entre 1,1 e 2,5 Å. A energia nominal do anel é de 1,37 GeV.

No aquecimento e envelhecimento das amostras foi utilizada uma câmara de alta temperatura desenvolvida pelo LNLS que trabalha na faixa de temperatura entre 20 e 1000 °C com aquecimento resistivo. Tal câmara é dotada de sistema de vácuo para obtenção de atmosfera inerte.

Na difratometria, fótons de raios-X incidem sobre um cristal e são difratados por seus átomos em todas as direções. A difração é função do comprimento de onda (λ) do feixe incidente, do ângulo de difração (θ) e da distância interplanar (d), que podem ser correlacionados por meio da Equação 3.1 (Lei de Bragg):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad \text{Equação (3.1)}$$

Os parâmetros operacionais utilizados no experimento realizado no LNLS incluem comprimento de onda de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ e passo de $0,05^\circ$ no intervalo angular de varredura de $35^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$. De posse dos espectros de difração, a indexação das fases foi realizada com o auxílio do banco de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Os ensaios de difração incluíram medidas iniciais à temperatura ambiente. Em seguida, aumentou-se a temperatura até os patamares indicados na tabela 3.3, com taxa de aquecimento de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A estabilidade do sistema de controle de temperaturas é de aproximadamente $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O procedimento adotado permitiu obter difratogramas relativos as diferentes condições.



Figura 3.9. Linha de difração de raios-X de alta resolução usando luz síncrotron com câmara de aquecimento a vácuo (equipamento do LNLS).

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry - DSC) foi utilizada para estimar as temperaturas de decomposição da fase martensítica α'' , de nucleação das fases ω e α e de transformação alotrópica β *transus*. As amostras solubilizadas e temperadas foram ensaiadas em dois ciclos de aquecimento e resfriamento conforme ilustra figura 3.10.

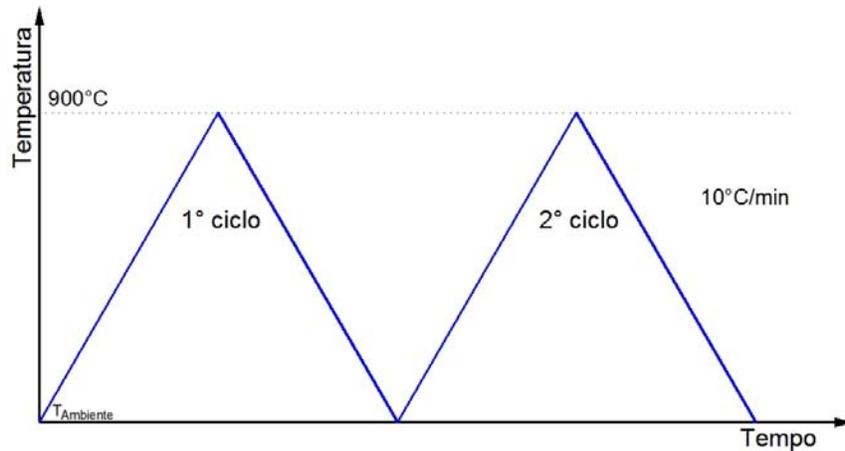


Figura 3.10. Diagrama esquemático com ciclos de aquecimento e resfriamento utilizados na caracterização por DSC.

O 1º ciclo objetivou verificar o comportamento das amostras em relação às fases metaestáveis, produto do resfriamento rápido em água, enquanto que o 2º ciclo evidenciou a condição de equilíbrio termodinâmico obtido sob resfriamento lento. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 900 °C e resfriadas até 25 °C, seguido de reaquecimento e resfriamento até 900 °C e 25 °C, respectivamente (taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min). O equipamento utilizado na análise foi um analisador modelo STA 409C, marca Netzsch.

Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X foi realizada visando identificar as fases obtidas nas diversas etapas do trabalho. As amostras analisadas passaram por processo de preparação semelhante ao utilizado na análise metalográfica como será visto adiante. Inicialmente, foi

utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX2200 e posteriormente, um difratômetro marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido, dotados de tubos de raios-X com alvo de Cu - K_{α} com filtro de Ni e radiação com comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo angular de varredura entre $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ com passo de $0,02^{\circ}$.



Figura 3.11. Difratômetro marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido.

Análise do módulo de elasticidade

As amostras submetidas à medida de módulo de elasticidade através da técnica de emissão acústica pulso-eco, conforme descrito na norma ASTM E494 (2005) foram preparadas conforme procedimento metalográfico descrito adiante. Nessa técnica, as velocidades do som para ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_s) são determinadas em um sólido com o uso de transdutores específicos. Os transdutores são dotados de cristais piezoelétricos que emitem pulsos e recebem os ecos. Com a utilização de um osciloscópio determina-se o sinal pulso/eco em função do tempo (Δt). A medida do tempo permite calcular a velocidade do som por $V = 2d/\Delta t$ onde d é a espessura da amostra. Sendo assim, pelas medidas de densidade (ρ) e das velocidades (V_l) e (V_s) é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade do material (E) através das seguintes equações:

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

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

A medida do tempo de propagação do ultra-som foi realizada por meio de um emissor/receptor marca Panametrics-NDT, modelo 5072 PR, equipado com transdutores que operam na frequência de 5 MHz. Para melhorar o contato na interface transdutor/amostra foi utilizado glicerina como acoplante para medição de ondas longitudinais e SWC (substância orgânica de alta viscosidade) para medição de ondas transversais. A densidade foi obtida com base no princípio de Arquimedes através de uma balança semi-analítica (Gehaka modelo BK400II).

Ensaio de dureza

O ensaio de dureza Vickers foi realizado em todas as amostras lixadas e polidas conforme determinam os procedimentos de preparação e análise das normas ASTM E92 (2003) e ASTM E384 (2009). Foi utilizado um equipamento da marca Buehler, modelo 2100, que conta com um penetrador de diamante de geometria piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. O penetrador é acoplado a um microscópio óptico, que permite a medida das diagonais da impressão resultantes do ensaio. Para cada amostra foram realizadas 10 identações com carga de 0,2 kgf aplicada por um período de tempo de 15 segundos. O valor da dureza é determinado pela equação 3.4, que correlaciona carga (F) com a média das diagonais (D).

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Análise metalográfica

A preparação para análise metalográfica foi realizada com base na norma ASTM E3 (2001). As amostras foram embutidas em resina de cura fria e preparadas para análise por meio de lixamento metalográfico com a utilização de lixas d'água de Al_2O_3 grana 180, 360, 600 e 800 e lixa de SiC grana 1200. O polimento foi realizado com panos específicos e utilização de diamante em pasta nas granulometrias de 6 μm e 3 μm .

A microestrutura foi revelada através de ataque químico de Kroll, constituído de solução aquosa contendo 6 mL de HNO_3 , 3 mL de HF e 91 mL de H_2O ou em uma versão mais concentrada, na qual a composição é 30 mL de HNO_3 , 5 mL de HF e 65 mL de água. As análises das microestruturas foram efetuadas em microscópio óptico (MO), modelo Olympus BX60M e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A.



Figura 3.12. Microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Jeol JEM 2100 com canhão de 200 kV de LaB_6 com STEM e EDS integrados.

Amostras para microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas das superfícies das amostras de interesse com 200 μm de espessura, com seccionamento realizado com a utilização de disco de diamante em cortadora ISOMET 4000. Foram utilizados os procedimentos convencionais de preparação de amostras “*plan view*” para TEM. O polimento iônico final, para

obtenção da área fina (≤ 100 nm), foi realizado em baixa temperatura (-170 °C) com o objetivo de preservar as fases metaestáveis. As análises de TEM foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo JEM 2100 com tensão nominal de trabalho de 200 kV equipado com canhão de elétrons de LaB_6 e com sistemas de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) e espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDS) integrados.

Ensaio de tração

Para avaliação do comportamento mecânico e dos mecanismos de fratura corpos de prova de tração sob diversas condições de tratamento térmico foram submetidos a ensaios de tração. Os ensaios de resistência à tração foram realizados à temperatura ambiente com taxa de deformação constante de 2 mm/min em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL2000 com capacidade de carga de 2000 kgf dotada de extensômetro com $L_0 = 25$ mm.

O limite de escoamento, o limite de resistência à tração, o alongamento e o módulo de elasticidade foram determinados conforme orienta a norma ASTM E8M (2004). Para cada condição de tratamento térmico foram ensaiados cinco corpos de prova. Os valores de carga e deslocamento foram dinamicamente registrados por um sistema de aquisição de dados ligado a um computador.

Fractografia

As amostras das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração foram seccionadas com disco diamantado em cortadora ISOMET 4000 e submetidas a processo de limpeza que consistiu em imergir as amostras em acetona em um equipamento de limpeza por ultra-som. As fractografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados e discutidos a seguir referem-se às análises realizadas em cada uma das etapas do trabalho com foco nas transformações de fase, na evolução microestrutural e na evolução das propriedades mecânicas em função dos tratamentos térmicos empregados.

4.1 Obtenção das ligas

As ligas preparadas pelo processo de fundição a arco voltaico e analisadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X, conforme descrito anteriormente, são apresentadas na tabela 4.1. Os lingotes foram fundidos com massa de 100 g com desvio padrão de ± 5 g.

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados de micrografia, de difração de raios-X, de análises de dureza e de módulo de elasticidade obtidos para as ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn submetidas a tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno. Nessa condição podem ser observados picos de difração das fases α , β e ω para as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn e para a liga com 4% de Sn somente picos de difração das fases β e ω . A fase α (regiões mais escuras) pode ser claramente distinguida da matriz da fase β nas micrografias apresentadas nas figuras 4.1(a), 4.2(a) e 4.3(a) e é possível verificar que ocorre dispersão da fase α , onde a mesma apresenta evolução morfológica da forma de lamelas para pequenos precipitados intragranulares. Além disso, observa-se considerável diminuição na fração volumétrica devido ao aumento do teor de Sn, o que explica a ausência de picos de

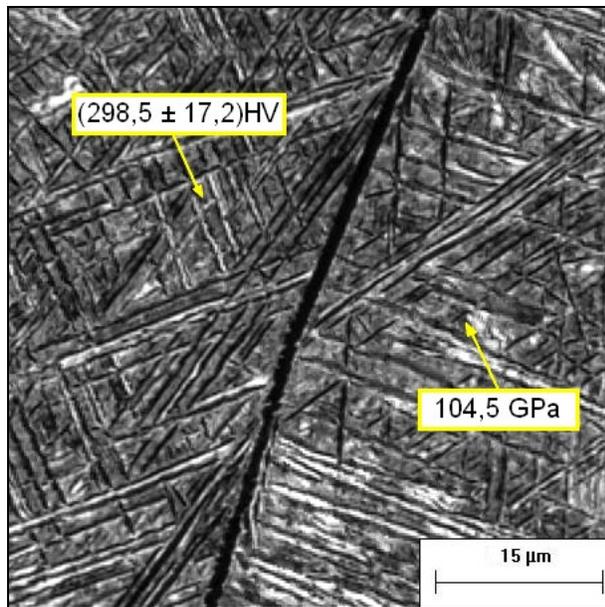
difração de raios-X na liga com um maior teor de Sn. Os teores de O e N foram analisados conforme descrição anterior.

Tabela 4.1. Etapa do trabalho, amostra, composição nominal e real das ligas estudadas.

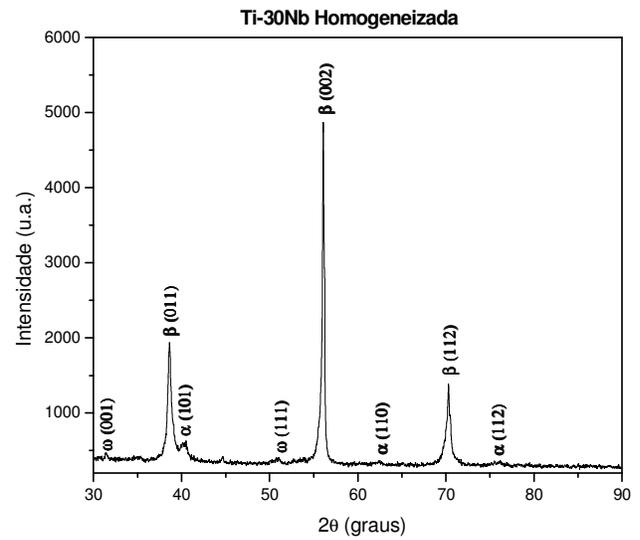
Aplicação	Amostra	Liga	Composição (% em peso)				
			Ti	Nb	Sn	O	N
1ª Etapa	1	Ti-30Nb		29,8 ± 0,3	-	-	-
	2	Ti-30Nb		30,5 ± 0,2	-	0,12 ± 0,04	0,010 ± 0,05
2ª Etapa	3	Ti-30Nb-2Sn		30,1 ± 1,5	2,4 ± 0,2	0,15 ± 0,02	0,009 ± 0,03
	4	Ti-30Nb-4Sn		28,5 ± 0,1	4,2 ± 0,2	0,14 ± 0,03	0,011 ± 0,08
3ª Etapa	5, 6 e 7	Ti-30Nb	Balanço	29,9 ± 1,1	-	0,11 ± 0,01	0,006 ± 0,01
	8, 9 e 10	Ti-30Nb-2Sn		29,3 ± 1,5	2,3 ± 0,3	0,13 ± 0,02	0,009 ± 0,03
	11, 12 e 13	Ti-30Nb-4Sn		28,8 ± 1,4	3,9 ± 0,4	0,13 ± 0,04	0,011 ± 0,08
4ª Etapa	14	Ti-30Nb		30,4 ± 1,8	-	0,12 ± 0,02	0,008 ± 0,04
	15	Ti-30Nb-2Sn		29,9 ± 1,3	2,1 ± 0,2	0,10 ± 0,05	0,012 ± 0,02
	16	Ti-30Nb-4Sn		29,2 ± 2,1	4,1 ± 0,6	0,11 ± 0,03	0,009 ± 0,03

Sabe-se que a aplicação da técnica de difração de raios-X convencional só é viável quando existem frações volumétricas acima de 5%. Portanto, em situações onde a área irradiada da amostra apresentar fases com frações volumétricas menores que 5% o pico de difração da mesma poderá ficar no fundo de escala de medição, impossibilitando assim sua identificação. Os picos de baixa intensidade difratados em 2θ de aproximadamente 44° e não indexados são relativos ao plano (200) do suporte de alumínio utilizado para fixação das amostras.

As durezas verificadas foram de $298,5 \pm 17,2$ HV, $312,6 \pm 9,6$ HV e $250,2 \pm 3,5$ HV, com módulo de elasticidade medido através de técnicas acústicas de 104,5 GPa, 89,6 GPa e 66,2 GPa, respectivamente. A queda na dureza e no módulo de elasticidade atribui-se ao aumento da fração volumétrica da fase β que por sua vez apresenta mais sistemas de deslizamento e menor energia de ligação entre os átomos do que a fase α , o que justifica tal comportamento. De uma forma geral, o módulo de elasticidade aumenta na seguinte seqüência: $\beta < \alpha' < \alpha < \omega$ (Majumdar, 2008).

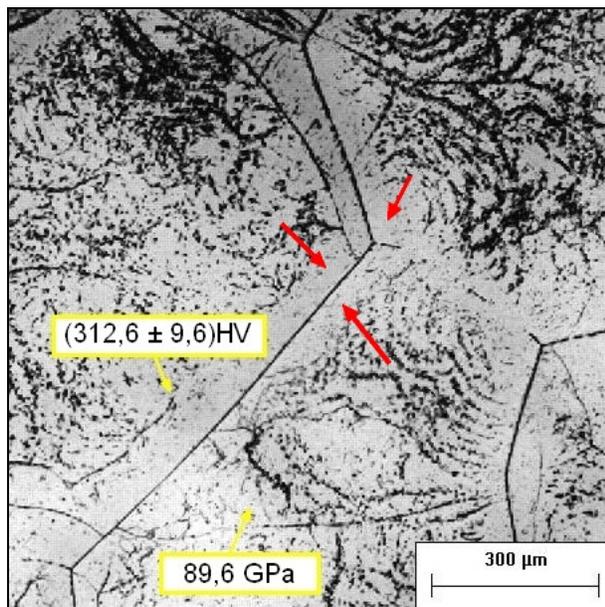


(a)

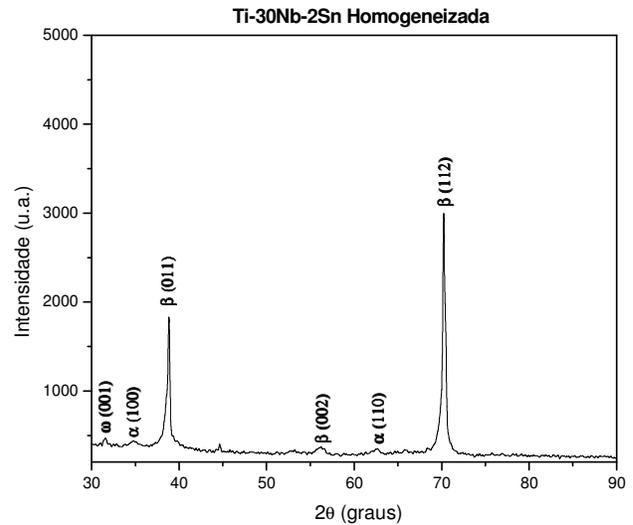


(b)

Figura 4.1. (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb homogeneizada a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno.



(a)



(b)

Figura 4.2. (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn homogeneizada a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno. As setas indicam a região adjacente ao contorno de grão livre da precipitação da fase α .

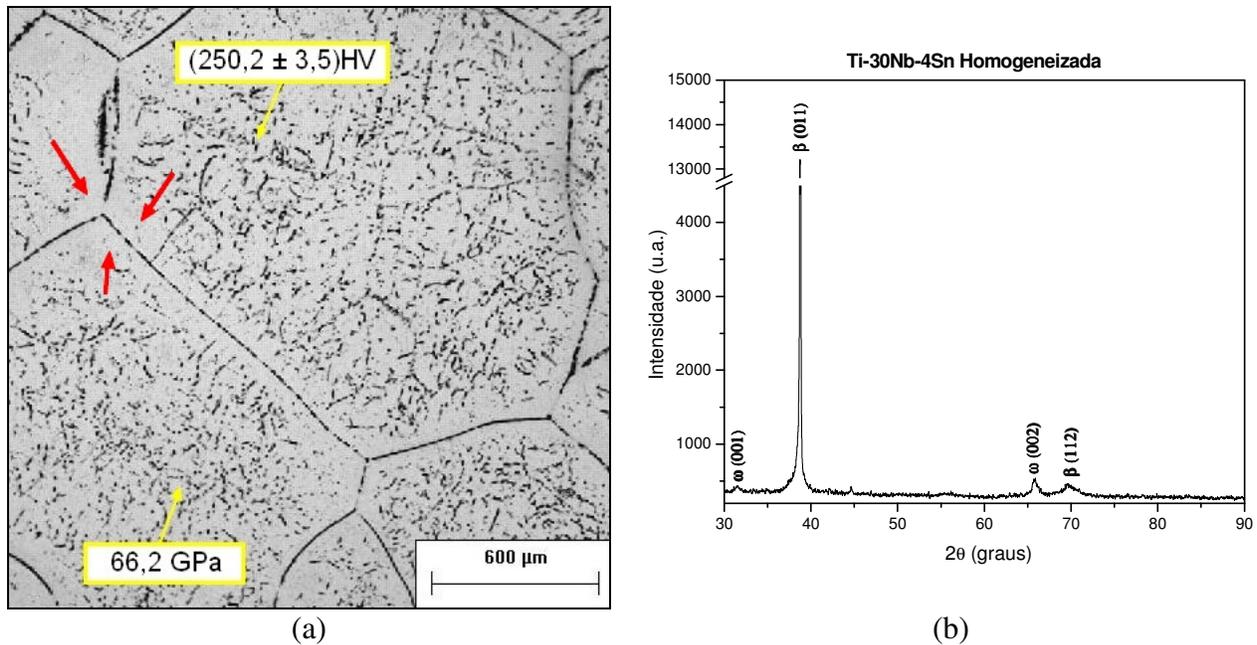


Figura 4.3. (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn homogeneizada a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno. As setas indicam a região adjacente ao contorno de grão livre da precipitação da fase α .

As análises desses resultados somadas as interpretações das micrografias e dos difratogramas de raios-X permitem afirmar que ocorre tendência de estabilização da fase β a medida que se adiciona o elemento de liga Sn. É possível observar para as ligas com teores entre 2 e 4% de Sn que ocorre zona livre de precipitação da fase α adjacente ao contorno de grão. Ferrandini e co-autores atribuem esse comportamento ao empobrecimento dessa região de elementos estabilizadores da fase α , no caso o elemento Ti (Ferrandini, 2007).

Na seqüência do trabalho, para a equalização da condição de partida pré-tratamento térmico de envelhecimento, as amostras foram submetidas a solubilização a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água para a obtenção de estrutura metaestável. As figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, apresentam os resultados obtidos para as amostras submetidas ao tratamento térmico de tempera, onde foi possível observar para tal condição, que as três ligas estudadas apresentaram picos de difração predominantemente da fase martensítica α'' , o que pôde ser confirmado pela análise microestrutural. A morfologia da fase α'' consiste de agulhas originadas a partir do contorno de

grão da fase β primária que é estável acima da temperatura de transformação alotrópica denominada β *transus*.

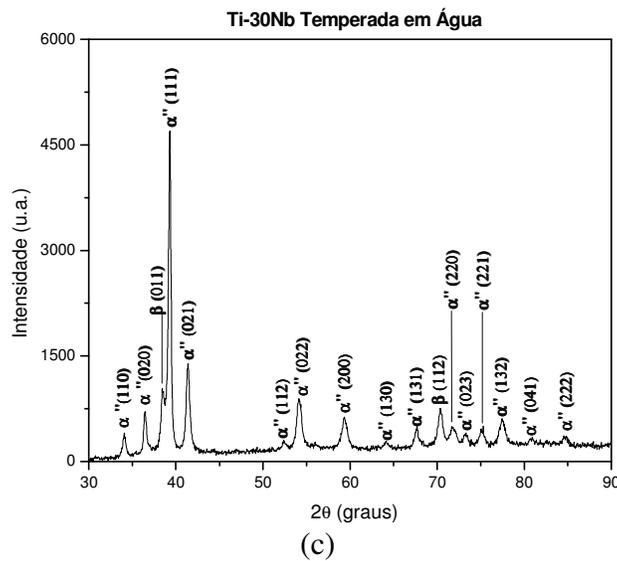
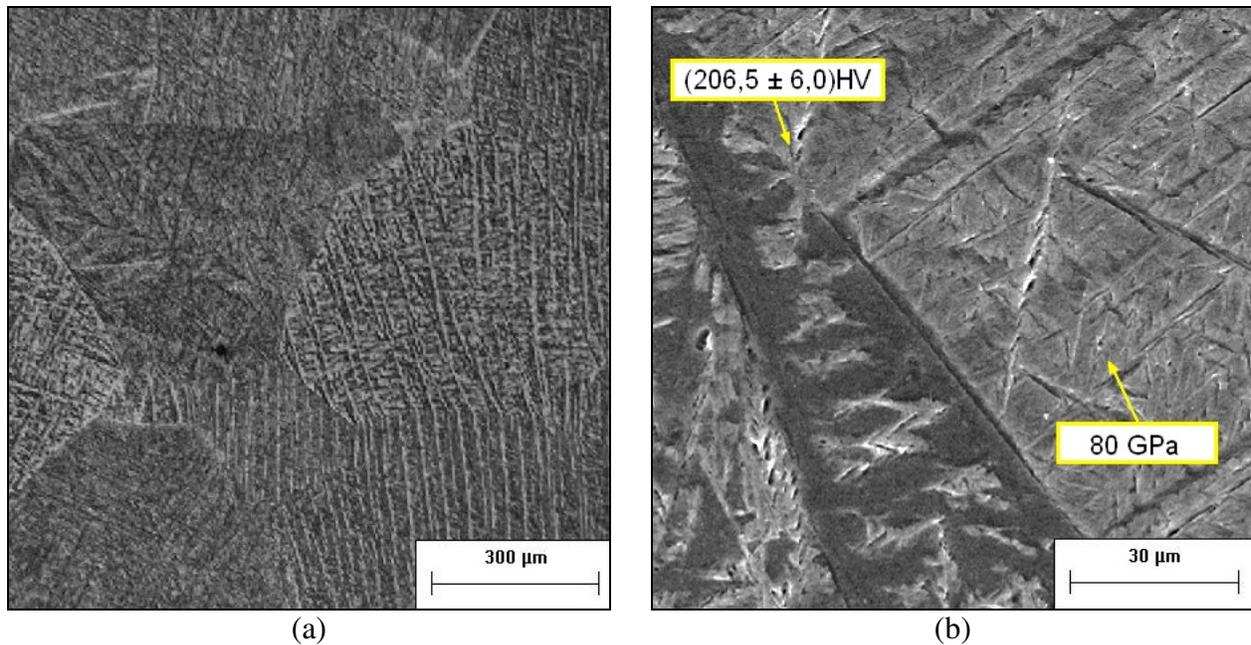


Figura 4.4. (a) Micrografia (MO), (b) MEV e (c) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.

As micrografias obtidas pelas técnicas de MO, MEV e TEM não permitem afirmar que ocorre comportamento semelhante às ligas homogeneizadas e resfriadas lentamente no forno onde há evidente estabilização da fase β com o aumento do teor de Sn.

A imagem de campo escuro de TEM da figura 4.5(a), formada na condição de dois feixes, mostra agulhas da fase martensítica α'' na matriz da fase β . O vetor \vec{g} da figura indica o *spot* selecionado com a abertura da lente objetiva a partir do eixo de zona $[212]_{\alpha''}$ para formação da imagem em campo escuro. Não foram constatados *spots* de difração da fase ω_{ate} pela técnica de difração de área selecionada (SADP-TEM). As imagens das figuras 4.5(b e c) mostram o SADP e o SADP indexado, respectivamente.

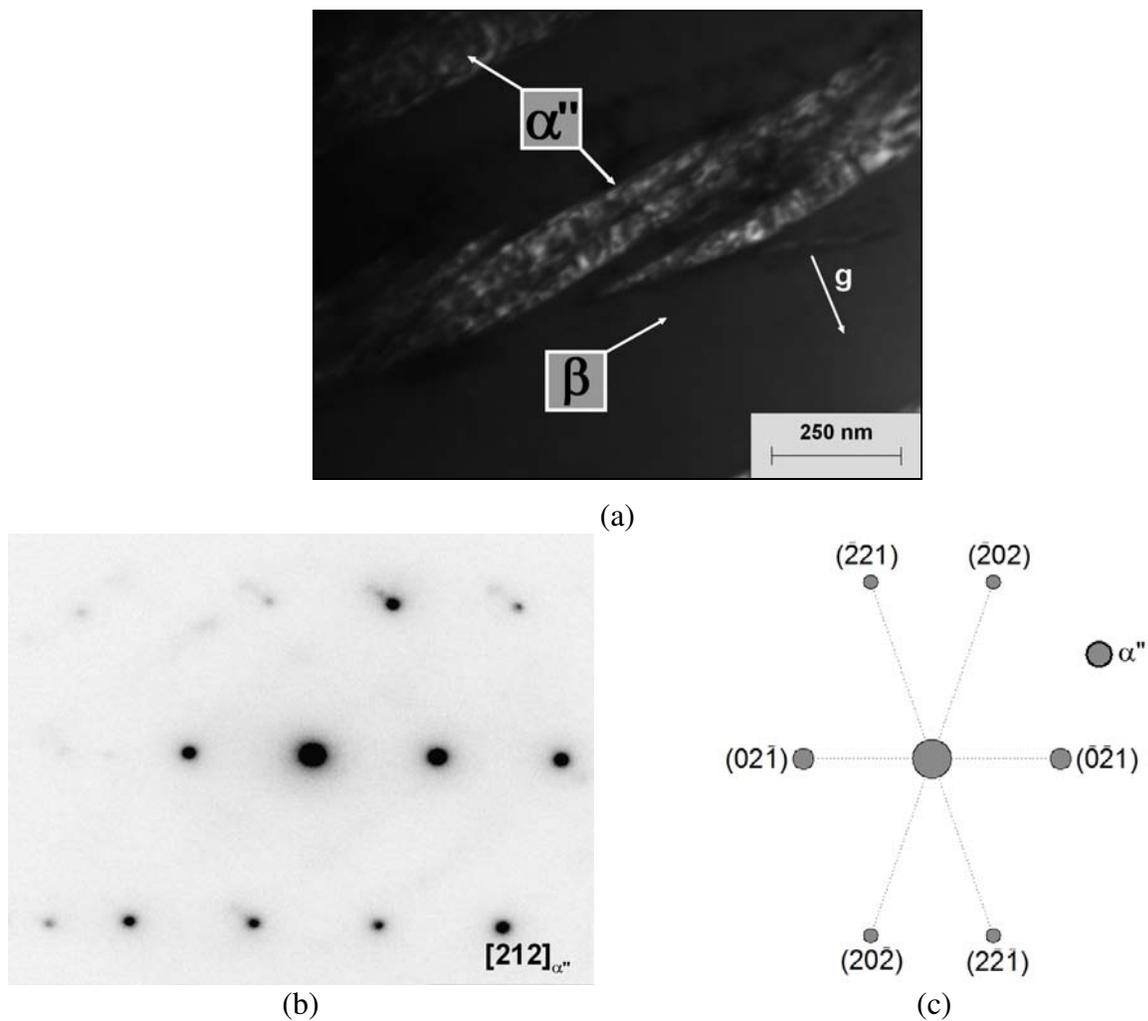


Figura 4.5. (a) Micrografia TEM (Campo Escuro), (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona $[212]$ da fase α'' e (c) SADP indexado da liga Ti-30Nb solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.

As propriedades mecânicas, no caso dureza e módulo de elasticidade, apresentaram valores médios com desvio padrão de $206,5 \pm 6,0$ HV, $219,4 \pm 5,1$ HV e $204,9 \pm 6,1$ HV e de 80 GPa, 80 GPa e 77 GPa, respectivamente. A pequena variação nessas propriedades também não permite afirmar que ocorre estabilização da fase β com adição de Sn para ligas temperadas em água.

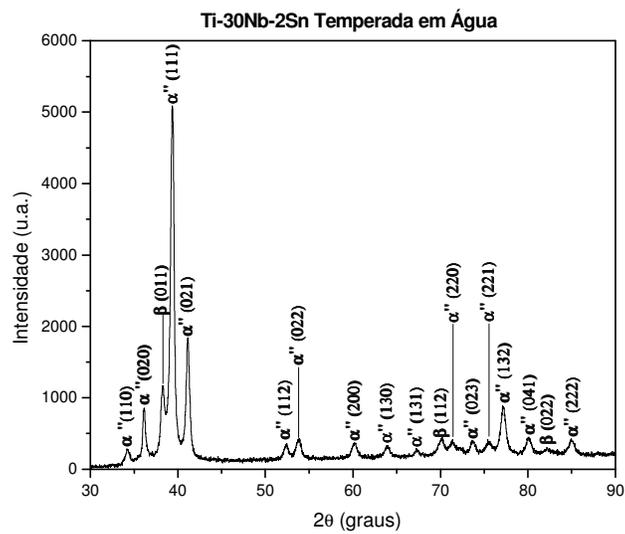
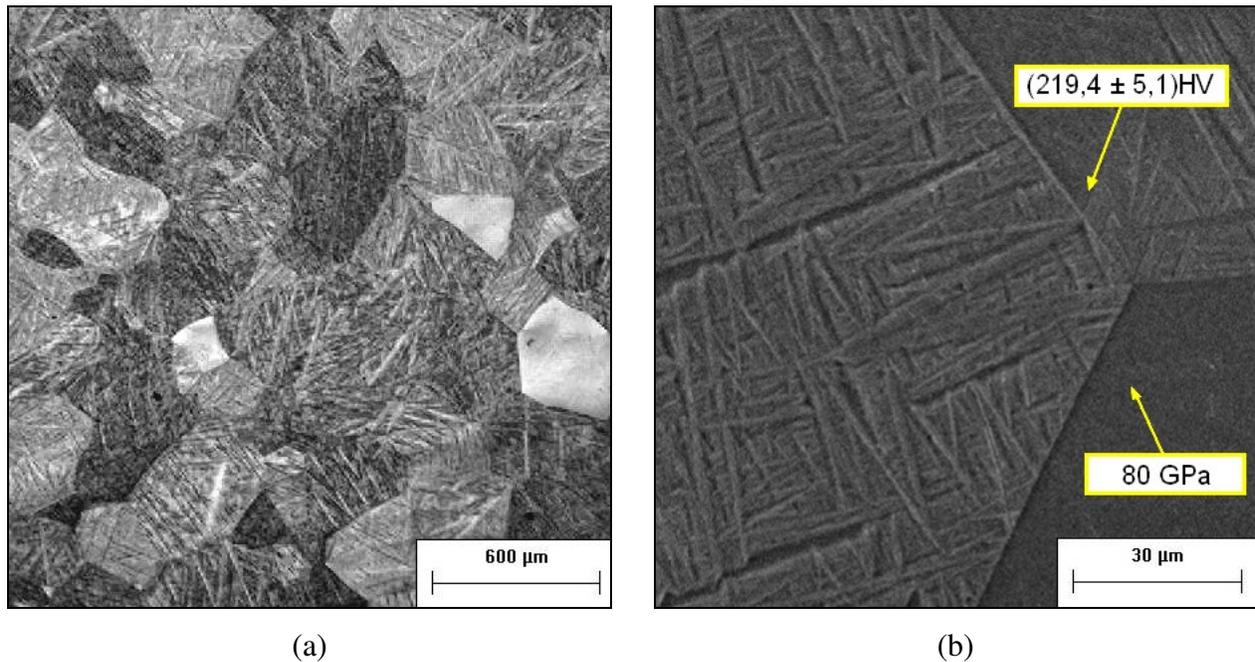
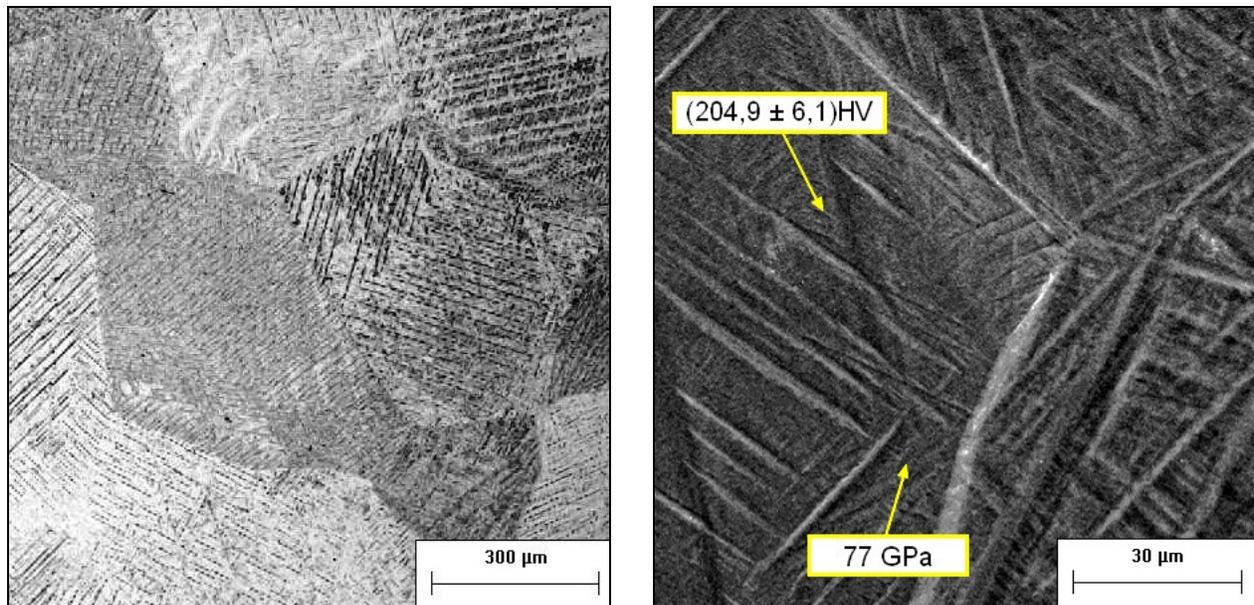
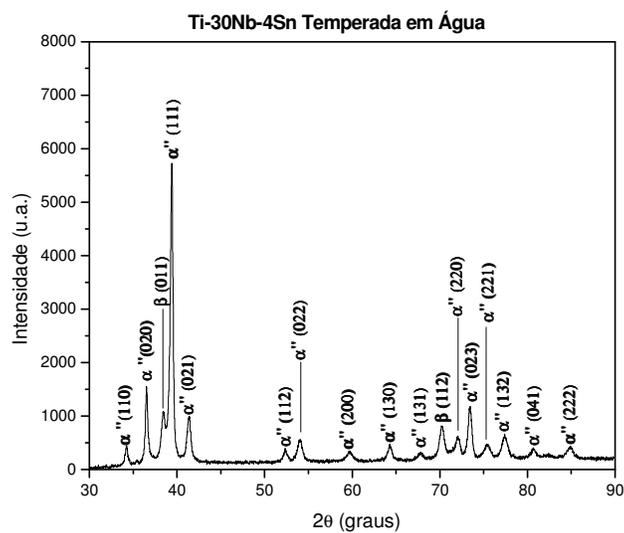


Figura 4.6. (a) Micrografia (MO), (b) MEV e (c) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.



(a) (b)



(c)

Figura 4.7. (a) Micrografia (MO), (b) MEV e (c) difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn solubilizada a 1000 °C por 1 h, seguido de tempera em água.

4.2 Caracterização por DRX de alta resolução durante tratamento térmico de envelhecimento

A caracterização por DRX de alta resolução durante o tratamento térmico de envelhecimento foi realizada em uma câmara de alta temperatura acoplada a uma bomba de vácuo para obtenção de atmosfera inerte.

Durante o tratamento térmico de envelhecimento, ensaios de difração de raios-X foram efetuados por meio de radiação com fonte de luz síncrotron. A figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos nos diferentes momentos do tratamento térmico para a liga Ti-30Nb. Os resultados observados no primeiro difratograma, na condição de tempera em água (TA) e realizado à temperatura ambiente, indicam picos de difração das fases α'' e β . Durante o 1º patamar de tratamento térmico de envelhecimento a 260 °C, para um período de tempo de 5 min no patamar, podem ser observados indícios da nucleação da fase metaestável ω e a manutenção das fases pré-existentes. Nessa condição de temperatura e tempo não ocorreu completamente a transformação reversa de $\alpha'' \rightarrow \beta$, coexistindo, portanto, as fases α'' , β e ω .

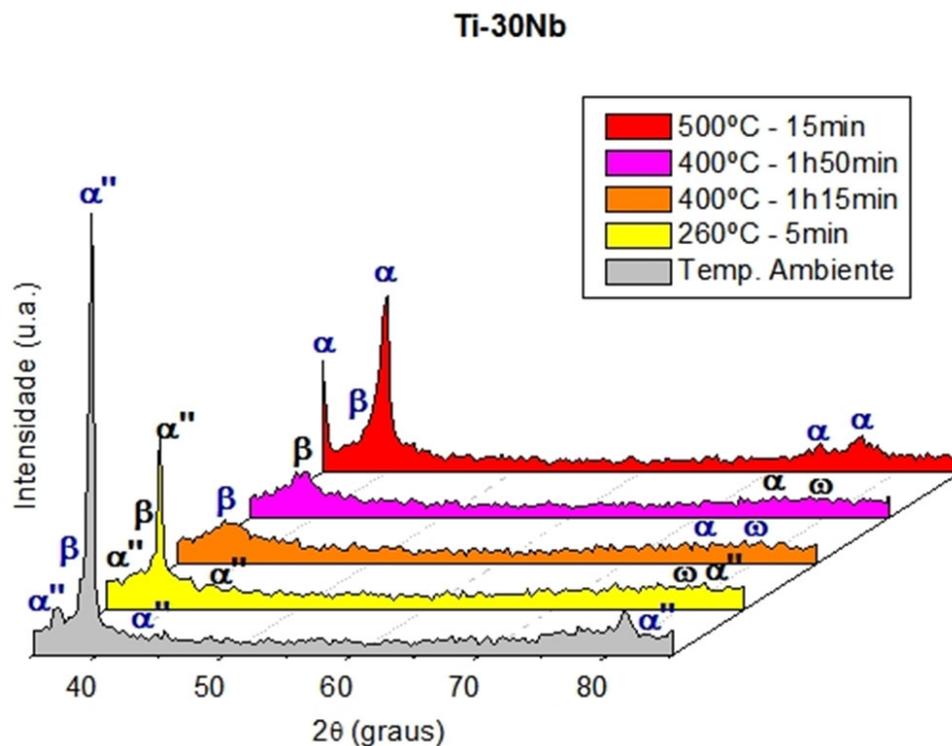


Figura 4.8. Difratogramas de raios-X de alta resolução da liga Ti-30Nb obtidos durante tratamento térmico de envelhecimento.

No 2º patamar, após 1 h e 15 min à temperatura de 400 °C, foi possível observar a completa decomposição da fase α'' e a nucleação da fase α . Após 1 h e 50 min na mesma temperatura, houve a manutenção das fases. No 3º patamar de envelhecimento, realizado à temperatura de 500

°C, após 15 min de envelhecimento, o conjunto de fases detectadas no difratograma anterior em pouco foi alterado. Entretanto, o tratamento térmico nessa temperatura resultou na intensificação dos picos da fase α . Sendo assim, pode-se concluir que ocorreu redução do volume da fase α'' no 1° patamar e a decomposição completa dessa fase no 2° patamar. O aumento da temperatura para o 3° patamar de envelhecimento propiciou a transformação das fases metaestáveis em uma estrutura constituída pelas fases estáveis α e β (Zhou, 2004).

4.3 Efeito do Sn na estabilidade da fase martensítica α'' , na nucleação da fase α e na temperatura β *transus*

Objetivando avaliar os efeitos do Sn na evolução das transformações de fase foram realizados ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das ligas temperadas em água. A figura 4.9 apresenta os termogramas obtidos para as ligas estudadas e os dados obtidos referem-se às curvas de aquecimento para o 1° e 2° ciclo. A análise das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn revelaram no primeiro ciclo de aquecimento, pico endotérmico próximo a 250 °C. Tal pico está diretamente associado à transformação reversa da fase martensítica α'' na fase β . Na seqüência, existe outro pico de natureza exotérmica que pode ser associado a precipitação da fase α . No segundo ciclo do ensaio não foram verificadas essas transformações de fase. Picos endotérmicos mais intensos foram observados tanto para o 1° quanto para o 2° ciclo na temperatura de aproximadamente 440 °C. Usando a mesma técnica, resultados semelhantes foram por Mantani *et. al.* (2006) e são atribuídos à temperatura de transformação alotrópica β *transus*.

Um único pico endotérmico foi identificado na análise da liga Ti-30Nb-4Sn, que está associado à temperatura β *transus* e próximo à temperatura de 430 °C. A não constatação de picos relativos a decomposição da fase martensítica α'' e a precipitação da fase α sugere que a fração volumétrica dessa fase formada no tratamento térmico de tempera é reduzida com a adição de Sn, indicando que esse elemento, quando combinado com o Nb, pode atuar como elemento estabilizador da fase β . Outra hipótese é que o elemento Sn, que têm raio atômico aproximadamente 10% maior que os elementos Ti e Nb, atue como barreira atômica e dificulte a mobilidade por difusão e conseqüentemente, leve ao aumento do tempo e da energia necessária

para a transformação de fase. Através dos resultados obtidos nos ensaios de análise térmica (DSC) foi possível compreender as condições para decomposição da fase martensítica α'' e precipitação da fase α e assim, estabelecer a faixa de temperatura para o tratamento térmico de envelhecimento.

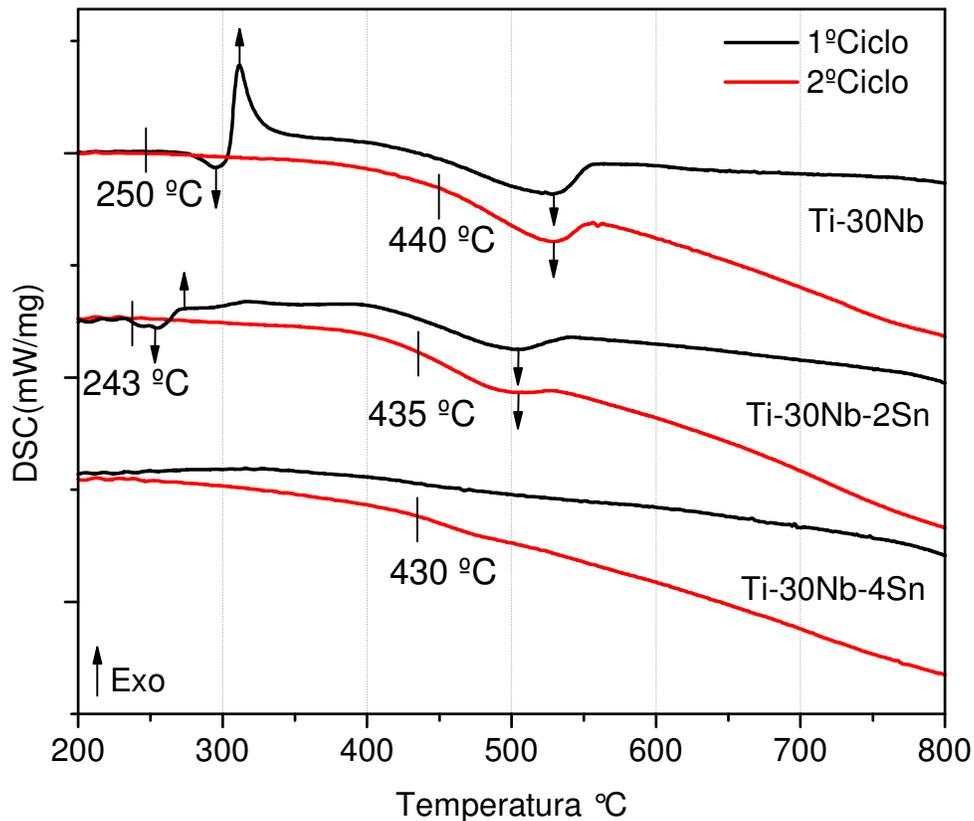


Figura 4.9. Termograma resultante de ensaios de DSC das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn. Curvas de aquecimento para o 1º e 2º ciclo.

4.3 Tratamentos térmicos de envelhecimento

Baseando-se nos resultados obtidos na caracterização das transformações de fase durante o tratamento térmico de envelhecimento por DRX de alta resolução e nos resultados de DSC optou-se por realizar tratamentos de envelhecimento contínuos com apenas dois estágios, nas temperaturas de 260 °C e 400 °C com extensão dos períodos de tempos de estudo em até 24 h. Esse procedimento permitiu estudar os efeitos do Sn na decomposição da fase α'' , na precipitação

e crescimento da fase metastável ω e da fase estável α e a correlação dessas com as propriedades mecânicas das ligas estudadas.

Evolução microestrutural da liga Ti-30Nb.

No primeiro estágio de envelhecimento à temperatura de 260 °C, a figura 4.10 mostra a micrografia (a) e o difratograma de raios-X (b) da liga Ti-30Nb submetida ao tratamento térmico por período de tempo de 1 min. Nessa condição, agulhas da fase martensítica α'' remanescentes do processo de tempera e precipitadas à partir do contorno de grão da fase β primária podem ser observadas. O difratograma da figura 4.10(b) mostra picos de difração da estrutura bifásica β e α'' . Através da observação e análise desses resultados é possível concluir, do ponto de vista microestrutural, que o tratamento de envelhecimento em baixas temperaturas e curtos períodos de tempo não produz alterações significativas.

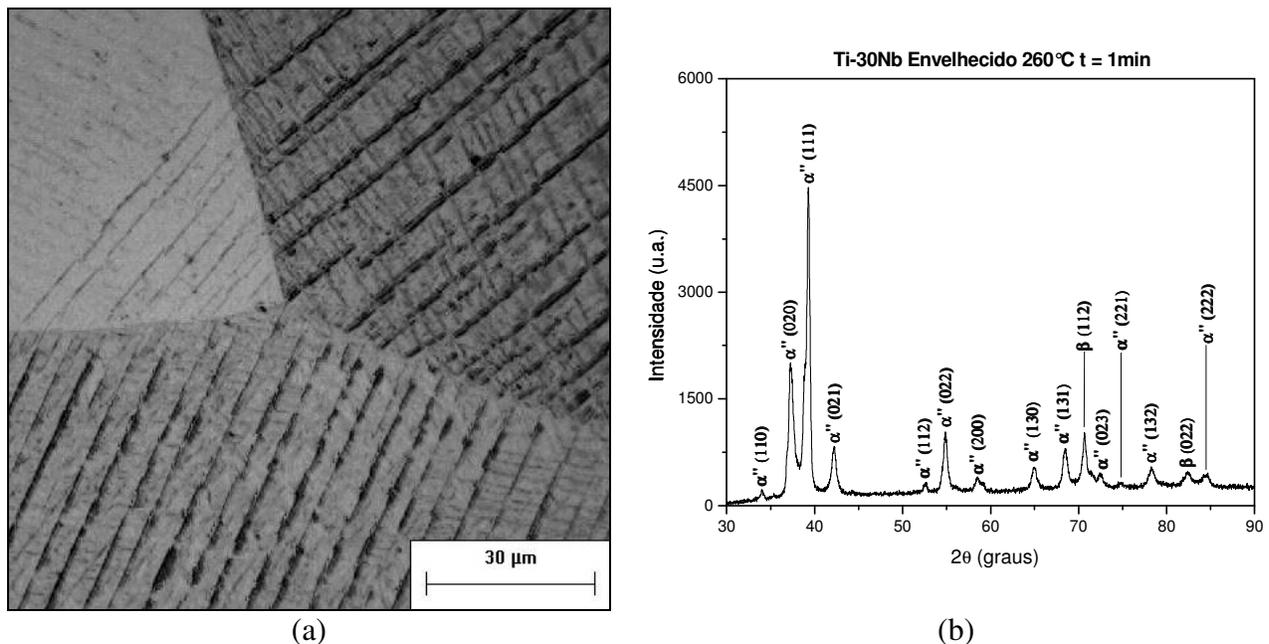


Figura 4.10. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.

Entretanto, para tempos de envelhecimento maiores, entre 2 e 4 h, ainda no 1º patamar de envelhecimento, a evolução microestrutural resulta arranjos complexos que podem ser

observados nas figuras 4.11(a) e 4.12 (a). Os difratogramas das figuras 4.11(b) e 4.12 (b) demonstram a completa decomposição da fase α'' e a precipitação das fases ω e α . Os resultados de DSC da liga Ti-30Nb observados na figura 4.9 mostram que a decomposição da fase α'' ocorre com intensa absorção de energia, o que explica a completa transformação reversa de $\alpha'' \rightarrow \beta$ em 2 h de permanência no patamar de temperatura de 260 °C.

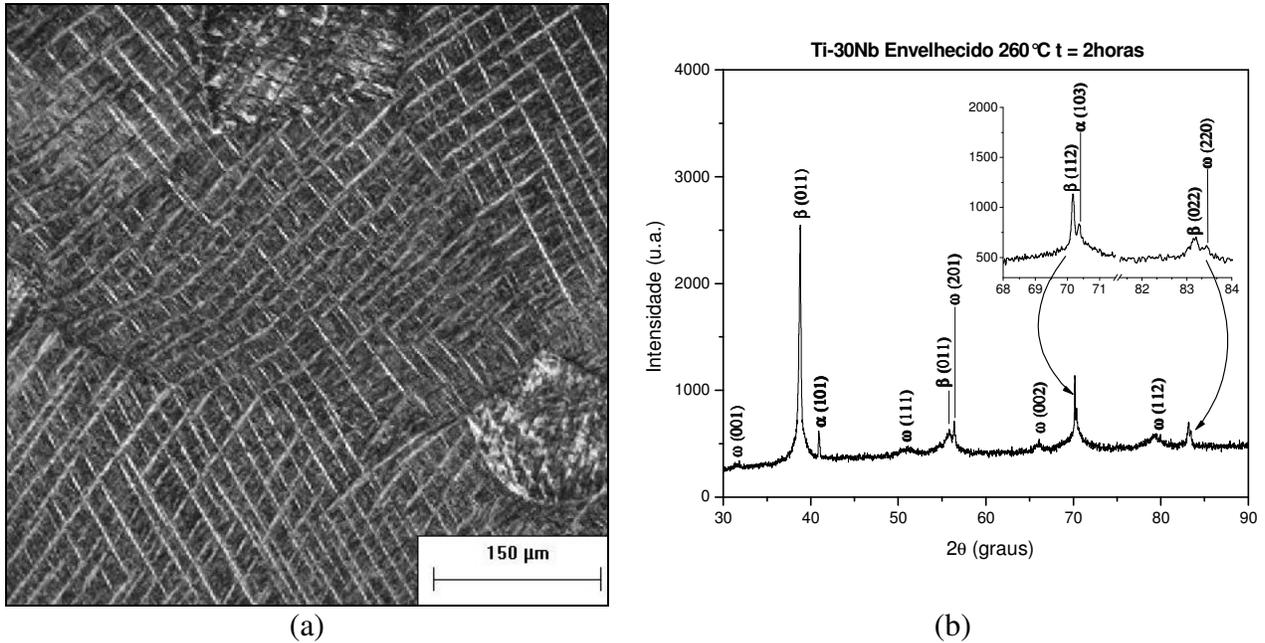
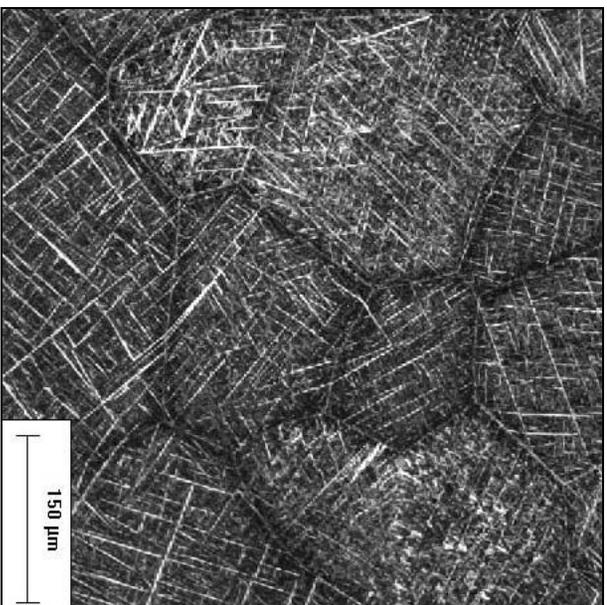
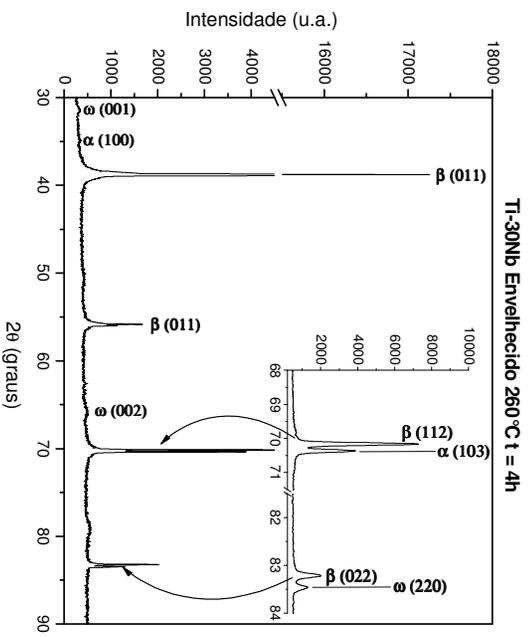


Figura 4.11. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.

Para tratamentos de envelhecimento no 2° patamar de temperatura a 400 °C, para períodos de tempo entre 1 e 30 min, a morfologia da microestrutura evolui do estado complexo observado anteriormente para uma condição os contornos de grão tornam-se mais evidentes em função de processos de precipitação da fase α . A micrografia da figura 4.13(a) mostra, para a condição de envelhecimento a 400 °C por 1 min, o contorno de grão revelado com solução de Kroll na versão mais concentrada. As figuras 4.14(a), 4.15(a) e 4.16(a) mostram as microestruturas obtidas para as condições de envelhecimento a 400 °C por 10, 20 e 30 min, respectivamente. Os difratogramas das figuras 4.14(b), 4.15(b) e 4.16(b) apresentam resultados de difração de raios-X obtidos onde é observada a presença das fases estáveis β e α e da fase metaestável ω .

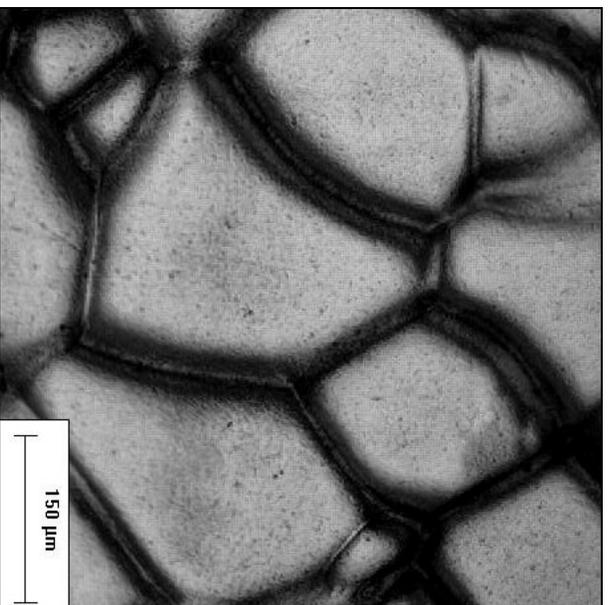


(a)

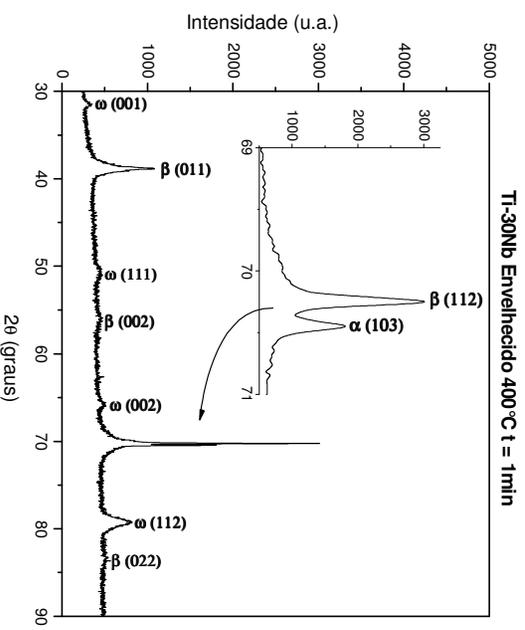


(b)

Figura 4.12. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

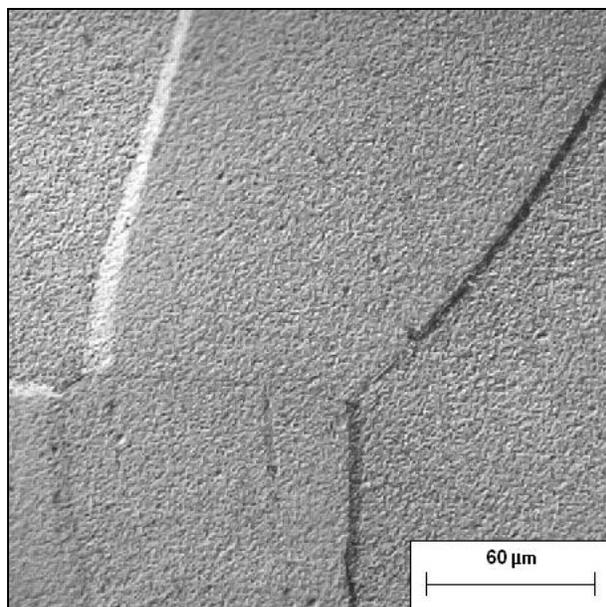


(a)

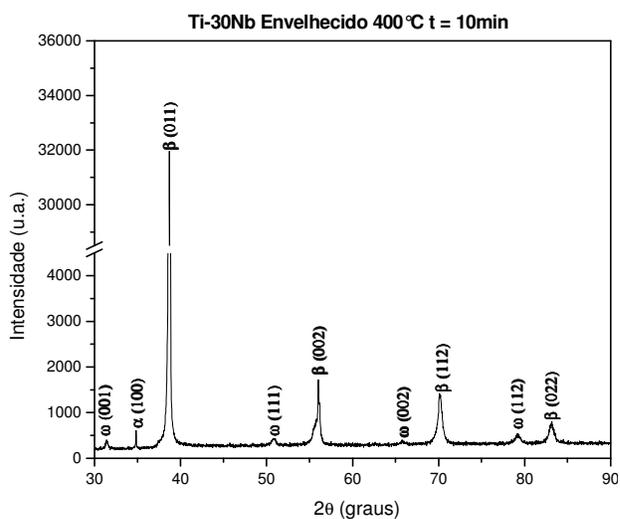


(b)

Figura 4.13. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.

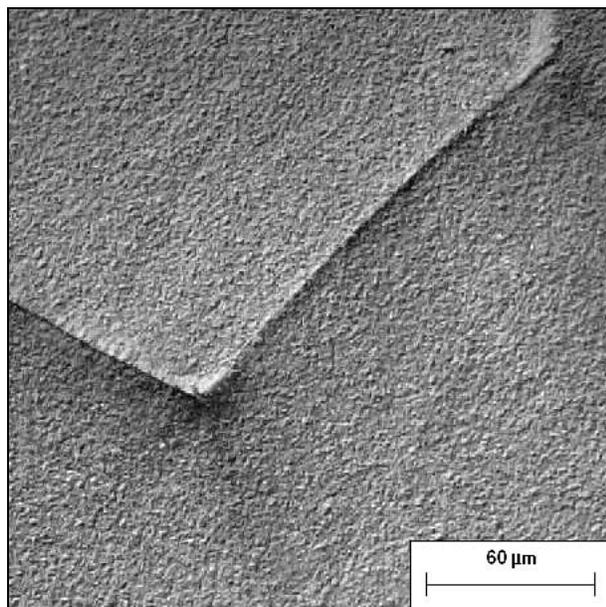


(a)

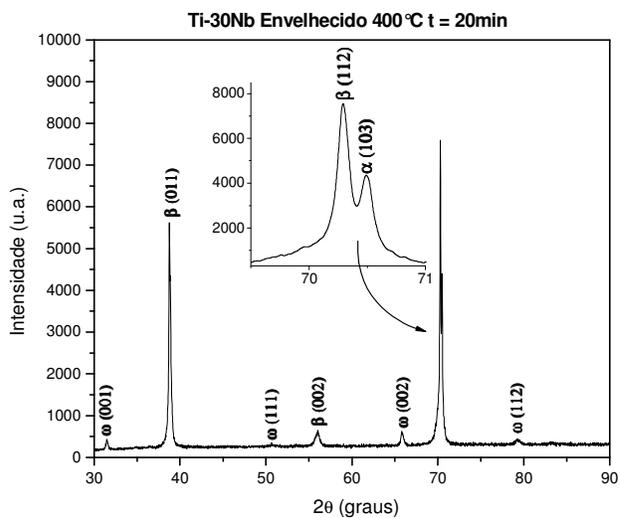


(b)

Figura 4. 14. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 10 min, seguido de resfriamento ao ar.

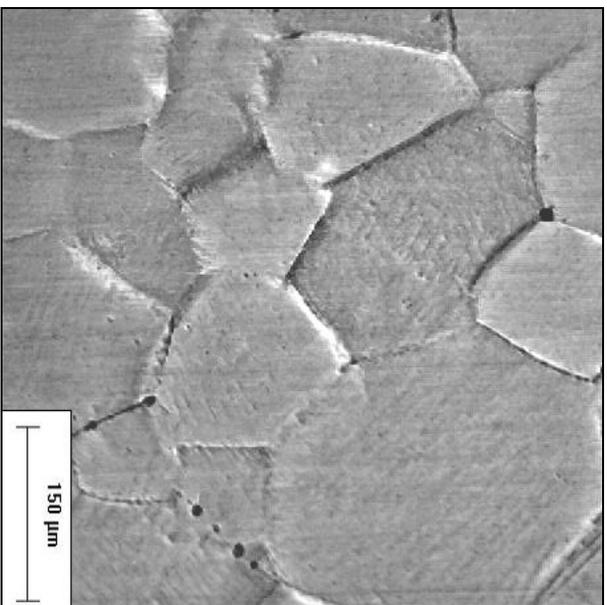


(a)

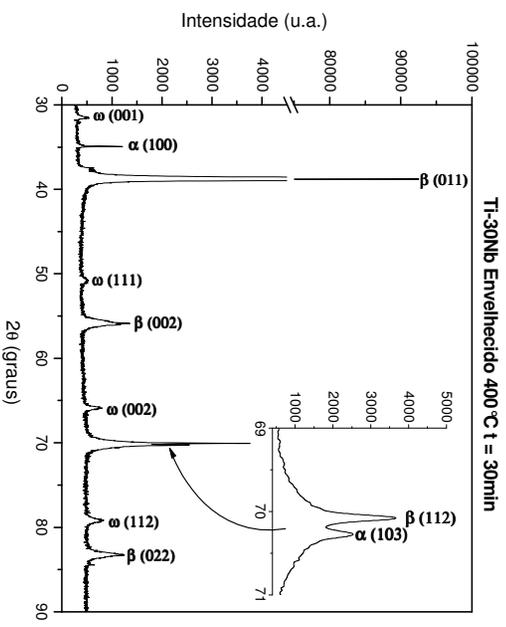


(b)

Figura 4.15. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 20 min, seguido de resfriamento ao ar.

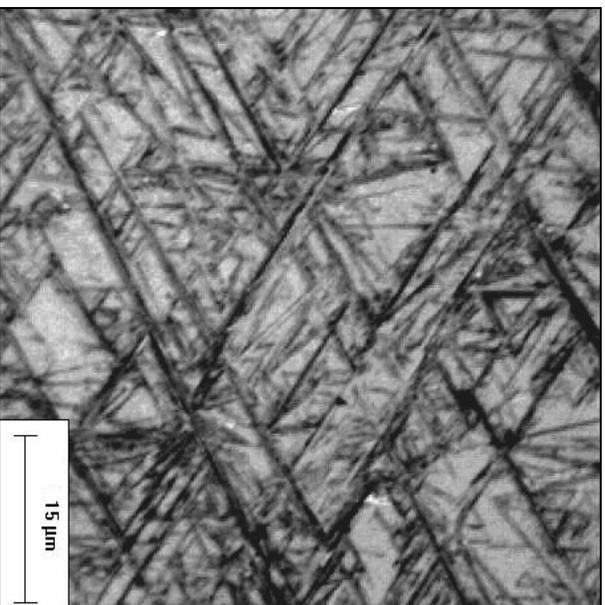


(a)

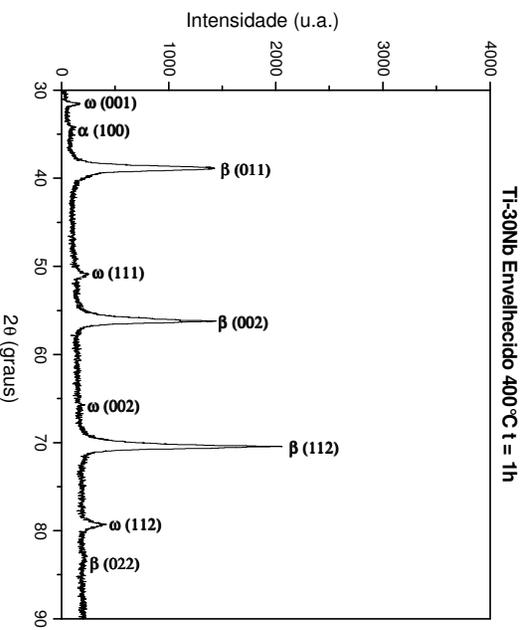


(b)

Figura 4.16. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 30 min, seguido de resfriamento ao ar.



(a)



(b)

Figura 4.17. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar.

Na condição de envelhecimento a 400 °C por 1 h, a coexistência das fases β , ω , e α é mantida como pode ser observada no difratograma da figura 4.17 (b). A microestrutura da figura 4.17(a) confirma a presença da fase α na forma de lamelas. Nag et al. (2009) atribuem a nucleação da fase α com distribuição intragranular à presença da fase ω dispersa na matriz da fase β . Nesse caso, a fase ω atua como sítio nucleador devido à rejeição de soluto e a maior energia livre.

Embora os difratogramas e as microestruturas mostradas anteriormente confirmem a total decomposição da fase martensítica α'' , a mesma inexplicavelmente reaparece para a condição de envelhecimento a 400 °C por períodos de tempo de 2, 4 e 8 h, como pode ser observado nos difratogramas das figuras 4.18(b), 4.19(b) e 4.23(b). As micrografias das figuras 4.18(a) e 4.23(a) mostram a predominância de lamelas da fase α dispersas na matriz da fase β para as condições de envelhecimento a 400 °C por 2 e 8 h, respectivamente.

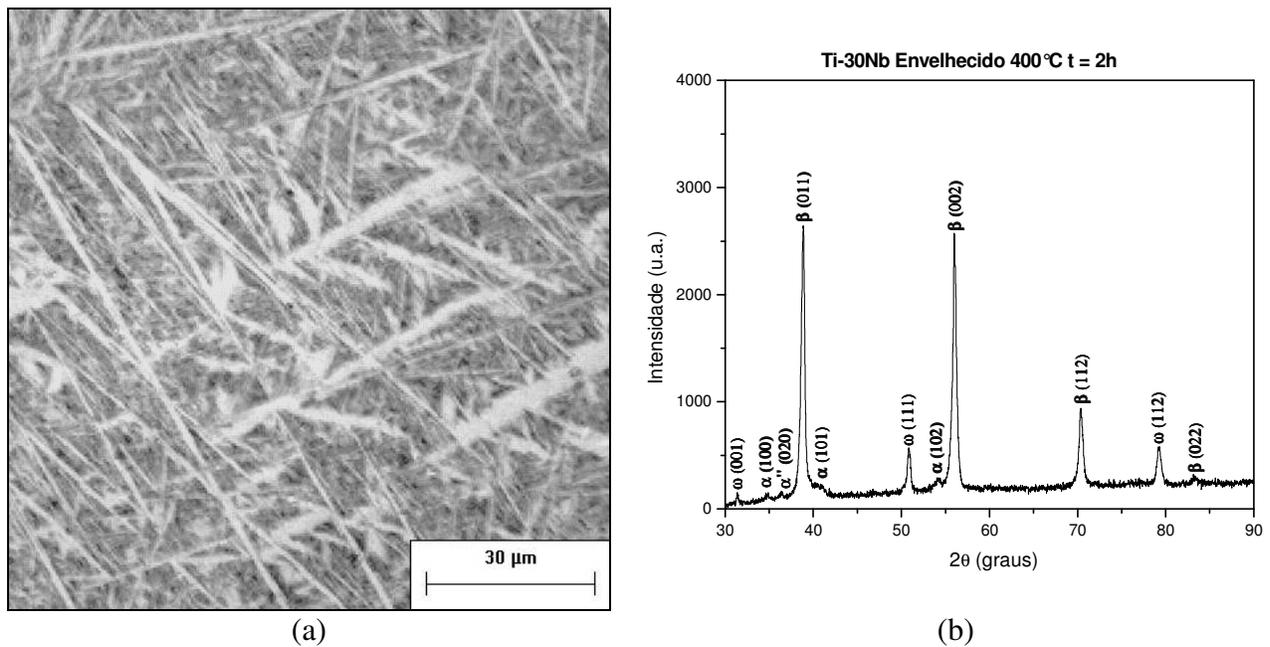


Figura 4.18. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.

O efeito pronunciado da fase α'' ocorreu apenas para a amostra envelhecida a 400 °C por 4 h e agulhas típicas iniciadas no contorno de grão primário são mostradas na figura 4.19(a). Tal

fenômeno já fora observado por Geetha et al. para a liga Ti-20Nb-13Zr submetida à tempera em água e envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento em água. Esse trabalho atribui a precipitação da fase α'' em estruturas envelhecidas a provável transformação parcial da fase β presente (Geetha, 2004). Fenômeno semelhante foi observado por Gabriel (2008) em estudo da liga Ti-12Mo-13Nb temperada em água e envelhecida a 500 °C por 4 h, seguido de resfriamento em água. Nesse trabalho, atribui-se o surgimento da fase α'' ao conceito apresentado por Laheurte e co-autores que afirmam que a presença da fase ω atérmica diminui a mobilidade das discordâncias, o que aumenta a tensão interna no material favorecendo a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$ (Laheurte, 2005).

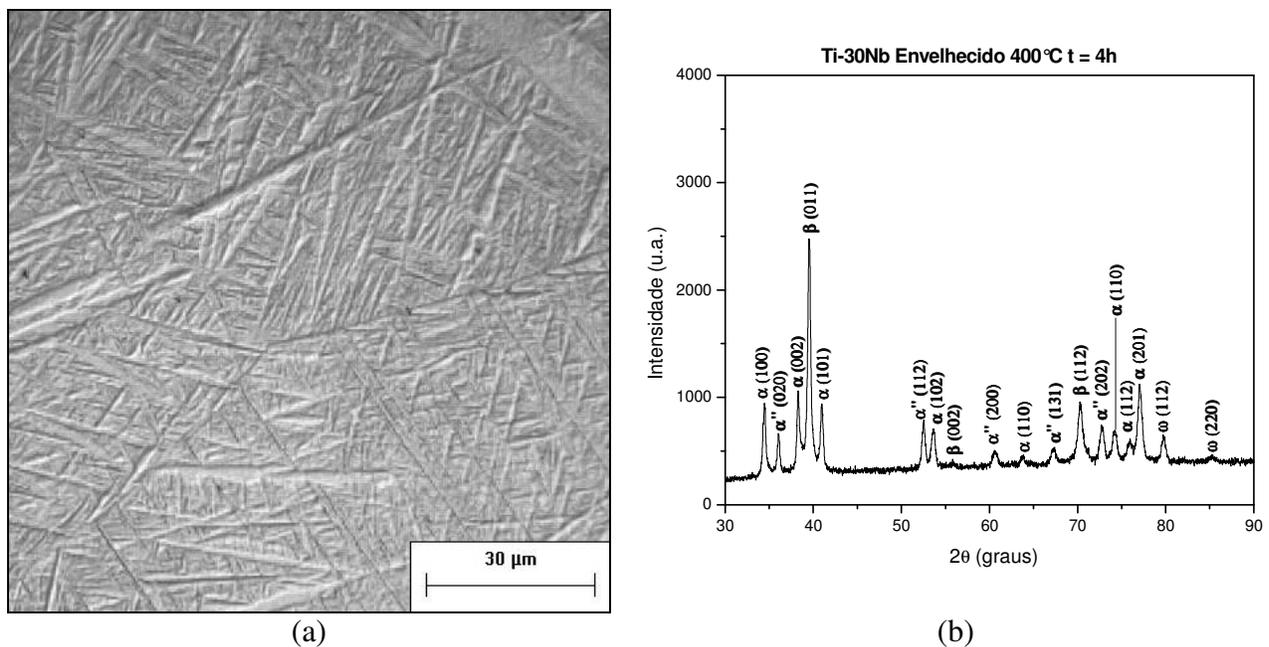


Figura 4.19. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

Entretanto para a liga Ti-30Nb temperada e envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar, as fases α'' e ω coexistem, como pode ser observado no difratograma e na microestrutura da figura 4.19 e nos resultados das figuras 4.20, 4.21 e 4.22, o que torna a segunda hipótese menos provável. Contudo, estudos de tensão residual para tempos de envelhecimento anteriores e posteriores ao fenômeno tornam-se necessários para que a hipótese de Laheurte e co-autores seja totalmente descartada.

A proposta de Geetha et al. torna-se, portanto, mais provável à medida que durante o processo de envelhecimento as fases que são nucleadas, no caso ω e α , rejeitam elementos β estabilizadores criando interfaces com a fase β “ricas” e outras com a fase β “pobre” em β estabilizador, podendo essas sofrer transformação martensítica nas condições apresentadas. A figura 4.20(d) mostra partículas da fase ω com aproximadamente 5 nm que pode ter sido formadas por transformação atérmica no resfriamento ao ar.

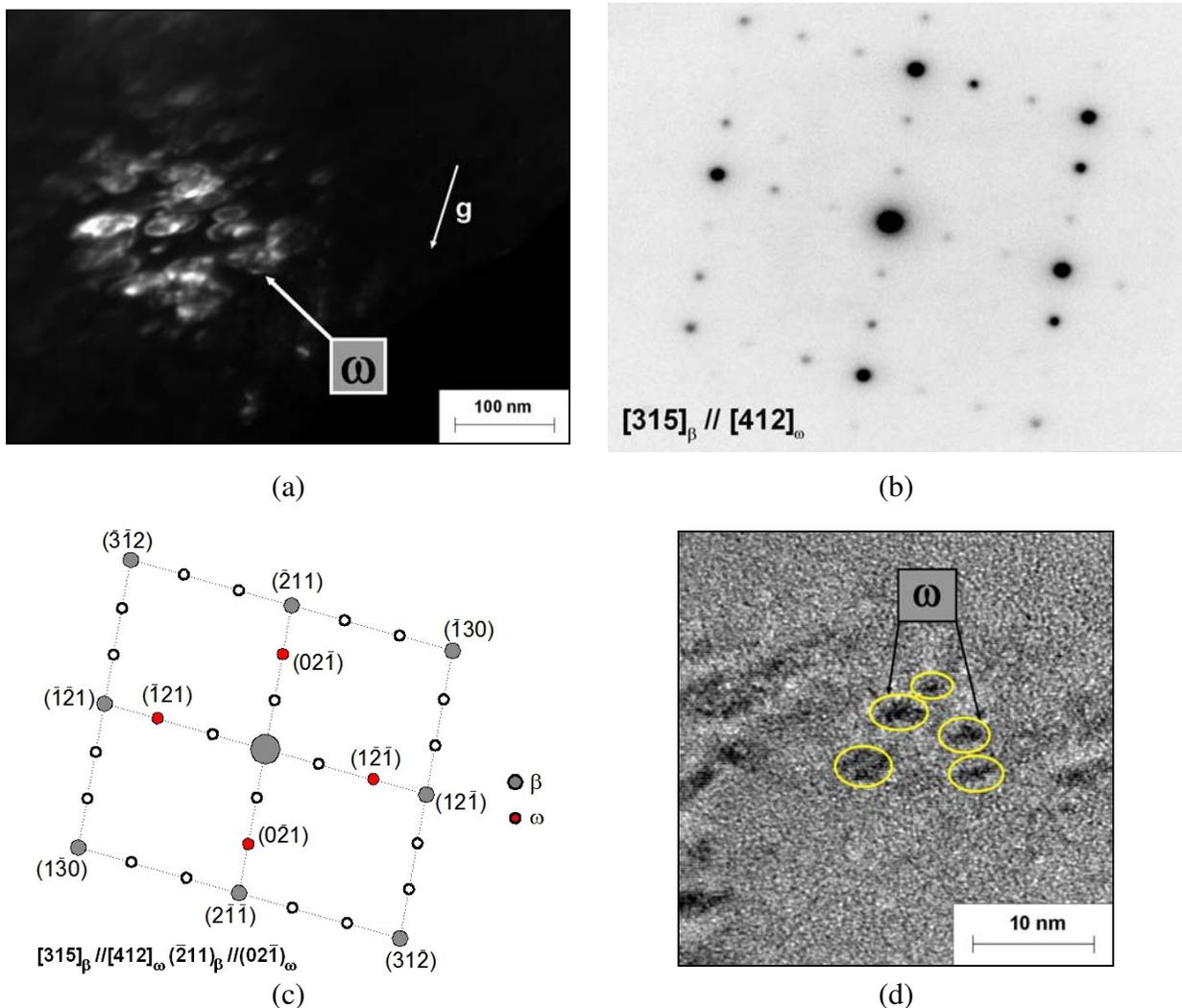
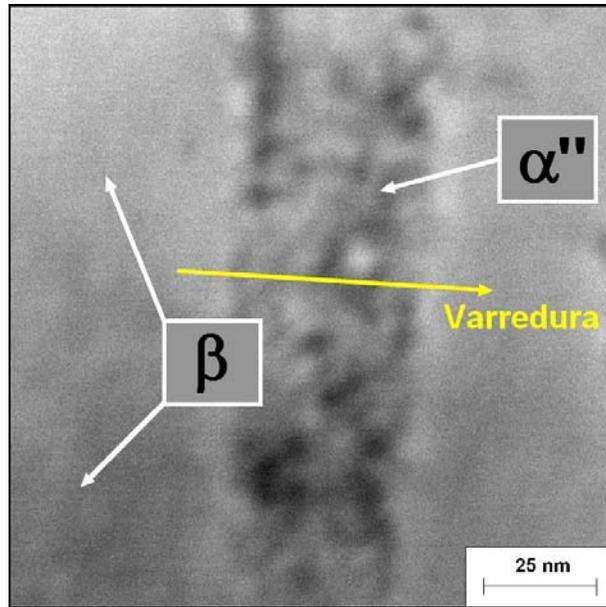
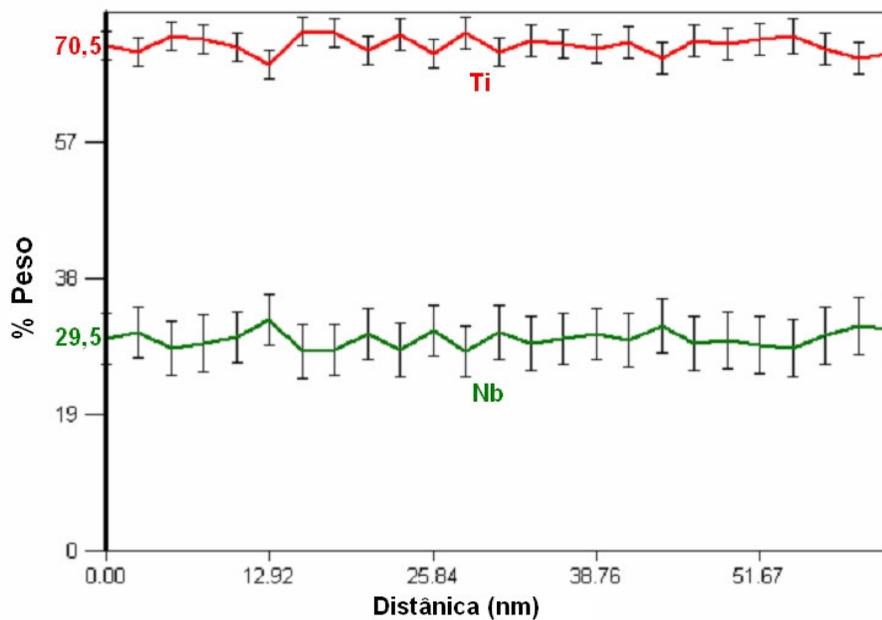


Figura 4.20. (a) Micrografia TEM (Campo Escuro), (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona $[315]$ da fase β com relação de orientação com o eixo de zona $[412]$ da fase ω_{iso} , (c) SADP indexado e (d) imagem de TEM de alta resolução (HRTEM) mostrando partículas típicas da fase ω_{ate} com tamanho de aproximadamente 5 nm da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h seguido de resfriamento ao ar.



(a)



(b)

Figura 4.21. (a) Micrografia de STEM mostrando região de micro-mapeamento linear da composição química e (b) Variação da composição química na interface das fases α'' e β da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h seguido de resfriamento ao ar.

Estudos conduzidos por Afonso et al. (2007¹) identificaram a formação da fase ω_{ate} durante o processo de tempera na liga Ti-20Nb. No presente trabalho, amostras de Ti-30Nb e Ti-30Nb-

2Sn submetidas a tratamento térmico de envelhecimento possivelmente resultaram em regiões ricas e pobres em soluto e durante o resfriamento ao ar, as regiões pobres em soluto provavelmente apresentaram transformação atérmica que originou as fases α'' e ω_{ate} . Entretanto, o micro-mapeamento da composição química na interface entre as fases β e α'' , como ilustrado na figura 4.21(a) de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM), realizado com sonda de elétrons entre 2 – 3 nm não confirma tal hipótese. A figura 4.21 (b) evidencia que não há variação significativa de composição química na interface estudada.

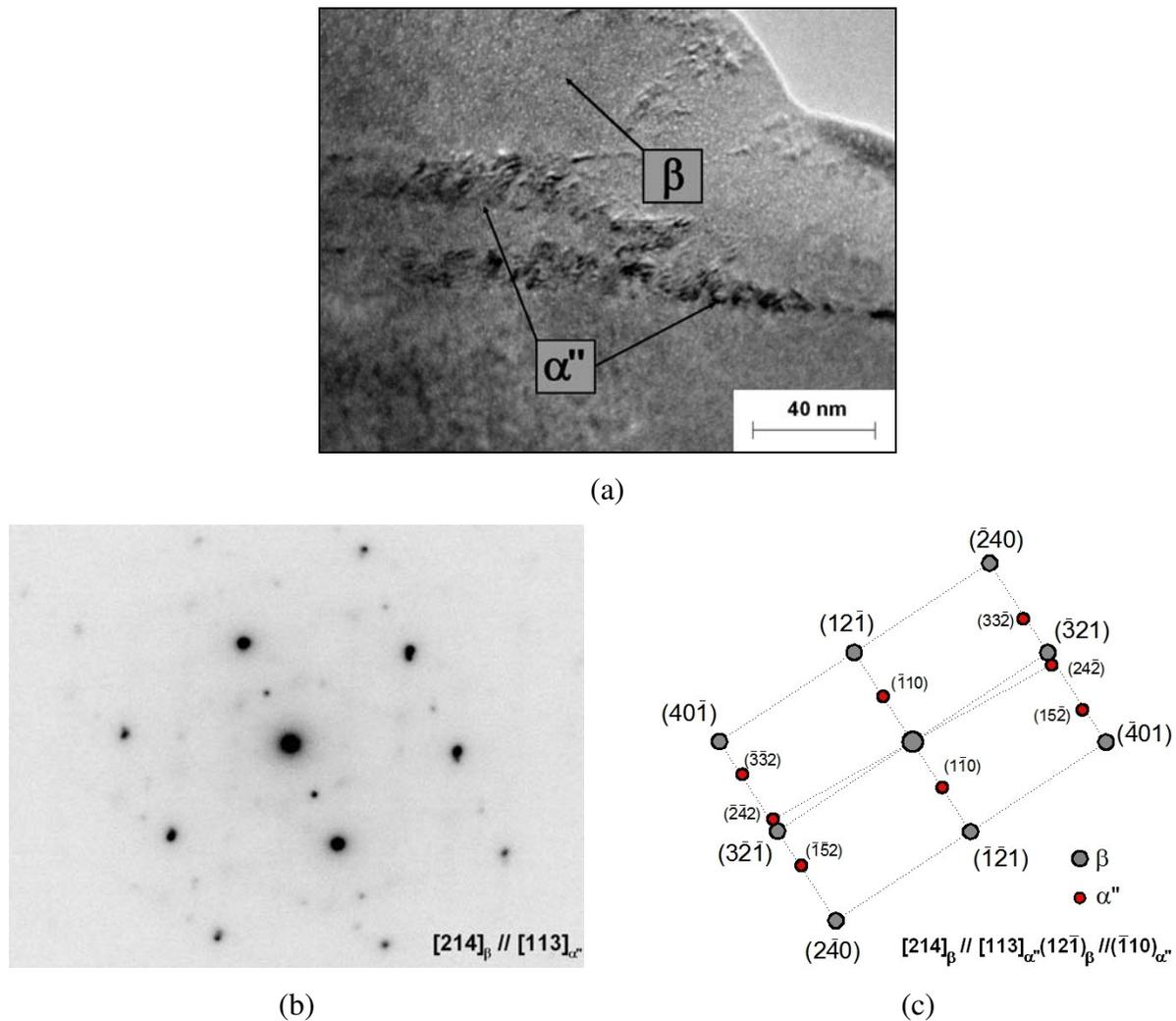
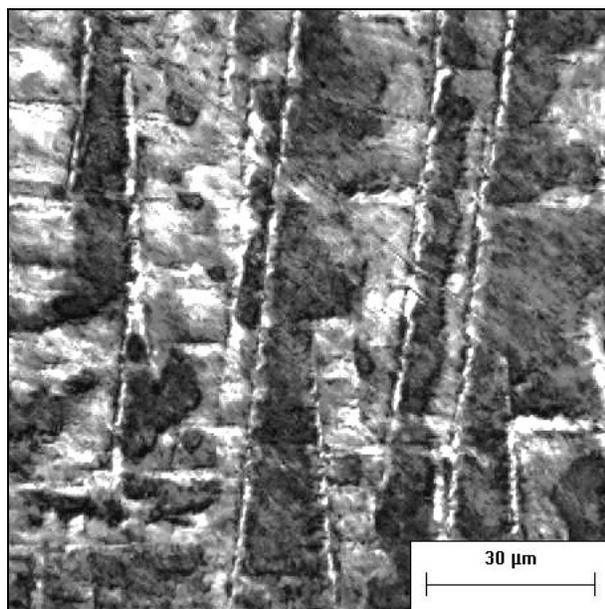


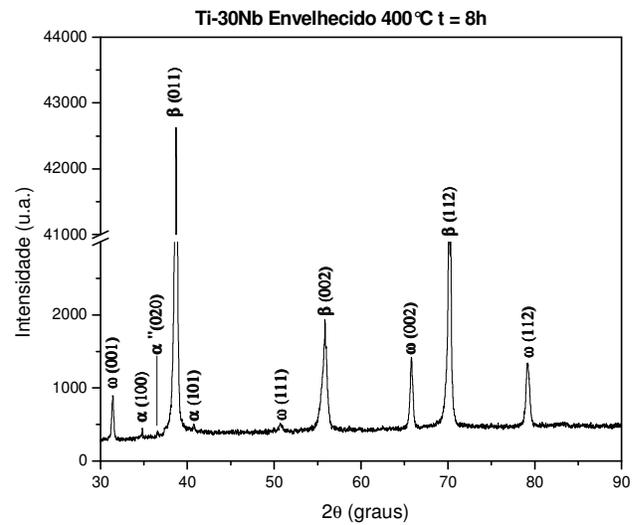
Figura 4.22. (a) Imagem de TEM de alta resolução (HRTEM) mostrando agulhas da fase α'' na matriz da fase β , (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona $[214]$ da fase β com relação de orientação com o eixo de zona $[113]$ da fase α'' e (c) SADP indexado da liga Ti-30Nb envelhecida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

Estudos relacionados à influência de taxas de resfriamentos nas transformações de fase conduzidas por Aleixo mostraram que a liga Ti-30Nb (% em peso) quando submetida ao processo de solubilização e resfriamento a uma taxa de 4,4 °C/s, o que equivale ao resfriamento ao ar, produz estrutura com bifásica formada por β e α . Porém sob as mesmas condições, a liga Ti-25Nb (% em peso) produz estrutura com as fases β , α e α'' , o que sugere nesse caso que o excesso do elemento β estabilizador Nb torna menos provável a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ (Aleixo, 2006).

Todavia as técnicas de caracterização empregadas limitam o campo de estudo e tornam difícil a conclusão se a fase martensítica α'' produzida no envelhecimento é produto de uma fase β enriquecida ou empobrecida em soluto ou de uma fase de transição que rejeite soluto. Estudos mais aprofundados de micro ou nano análise de composição química podem elucidar o quadro quanto a evolução da agregação ou rejeição de soluto durante o envelhecimento e a correlação desse fenômeno com a transformação de fase martensítica.

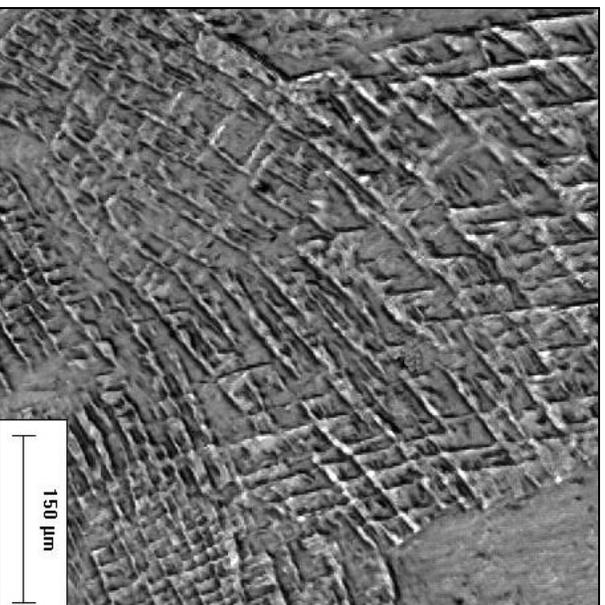


(a)

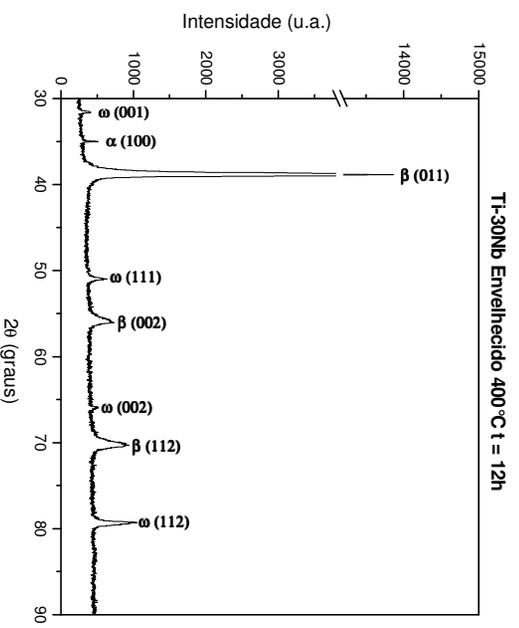


(b)

Figura 4.23. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 8 h, seguido de resfriamento ao ar.

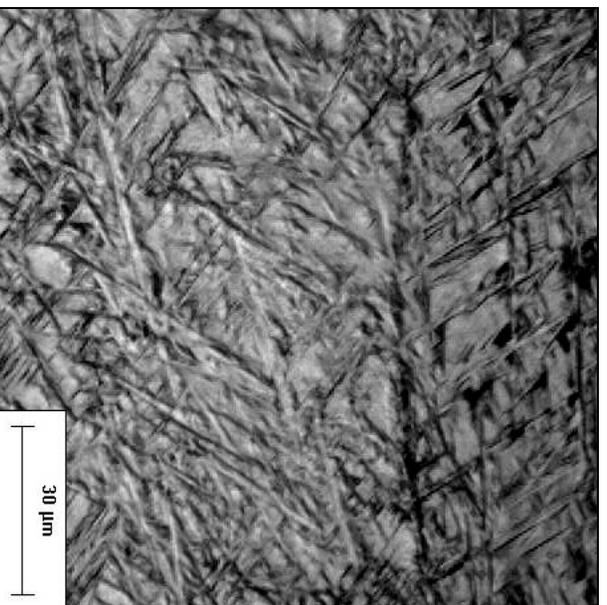


(a)

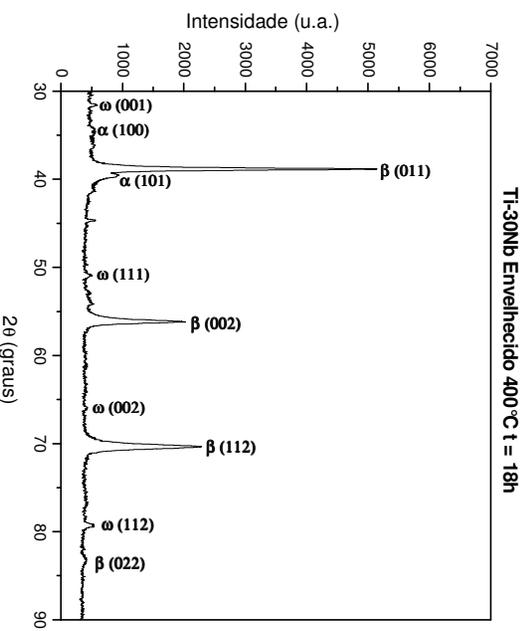


(b)

Figura 4.24. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao ar.



(a)



(b)

Figura 4.25. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 18 h, seguido de resfriamento ao ar.

Para condições de envelhecimento a 400 °C por períodos de tempo entre 12 h e 24 h foram obtidas lamelas intragranulares da fase α conforme é observado nas figuras 4.24(a), 4.25(a) e 4.26(a). Os difratogramas de raios-X para as respectivas condições de envelhecimento são apresentados nas figuras 4.24 (b), 4.25 (b) e 4.26(b) e mostram picos de difração referentes aos planos das fases α , β e ω .

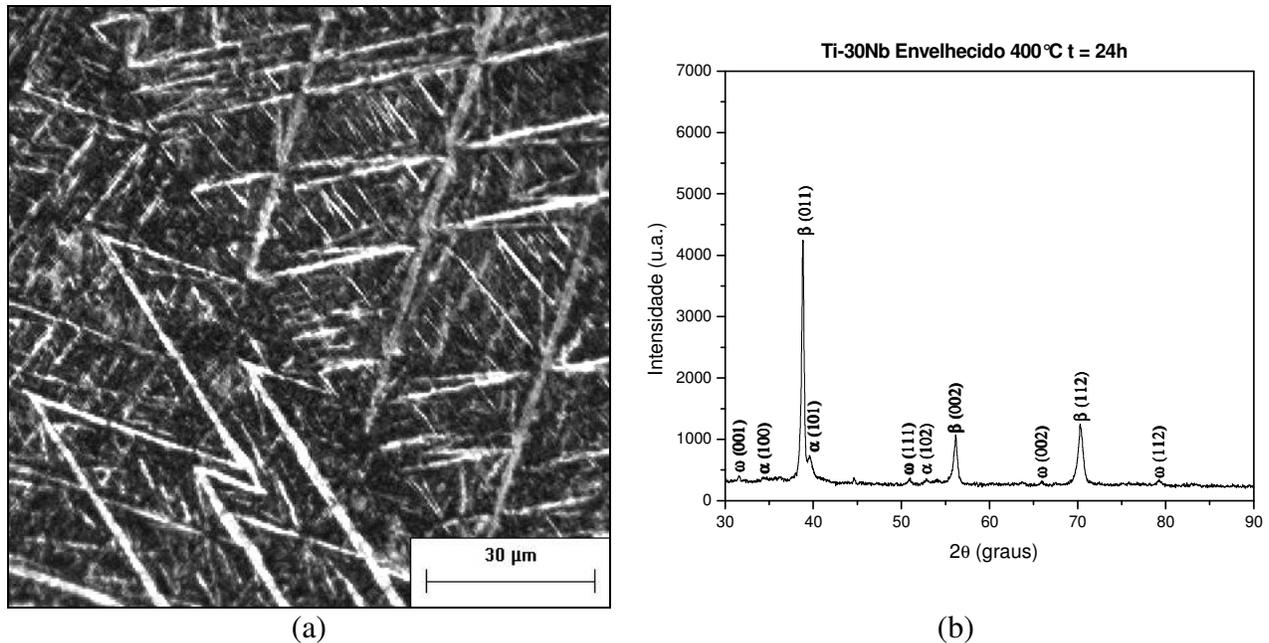
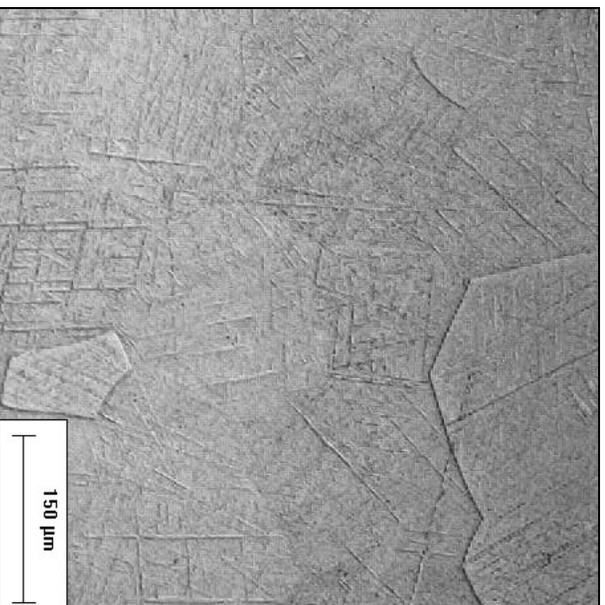


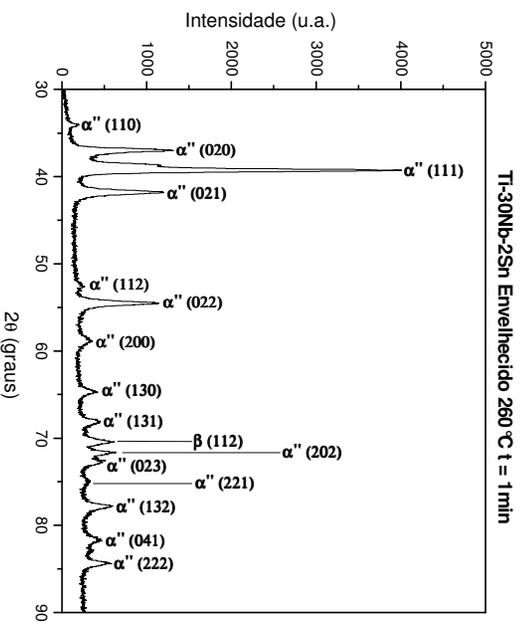
Figura 4.26. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar.

Evolução microestrutural da liga Ti-30Nb-2Sn

Para a temperatura de 260 °C, no primeiro estágio de envelhecimento, para os tempos de 1 min e 2 h, agulhas da fase martensítica α'' remanescentes do processo de tempera e precipitadas nos contornos de grão da fase β primária podem ser observadas nas figuras 4.27(a) e 4.28(a). Os difratogramas de raios-X das figuras 4.27(b) e 4.28(b) mostram picos de difração referentes a planos da estrutura bifásica β e α'' . É possível concluir através da observação e análise desses resultados que o tratamento de envelhecimento empregado em baixas temperaturas por até 2 h não produziu alterações significativas na microestrutura.

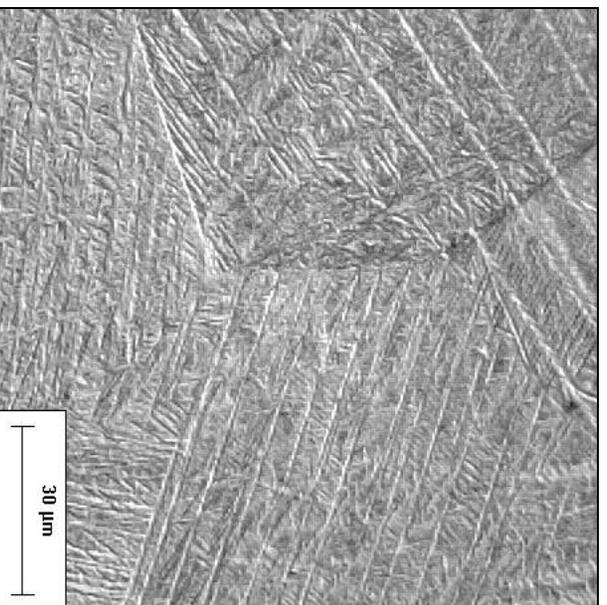


(a)

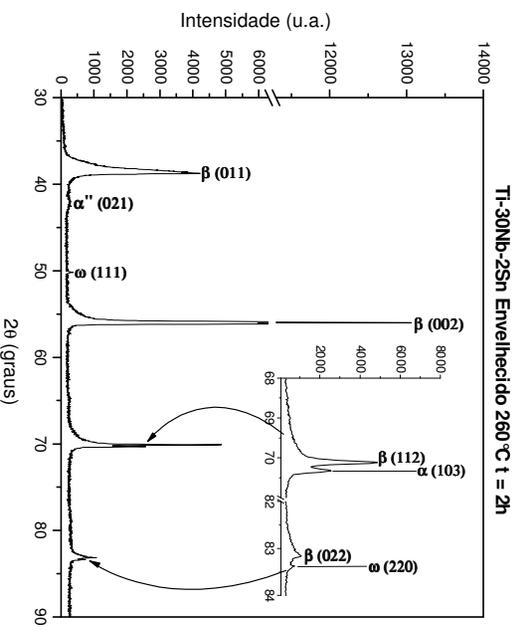


(b)

Figura 4.27. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.



(a)

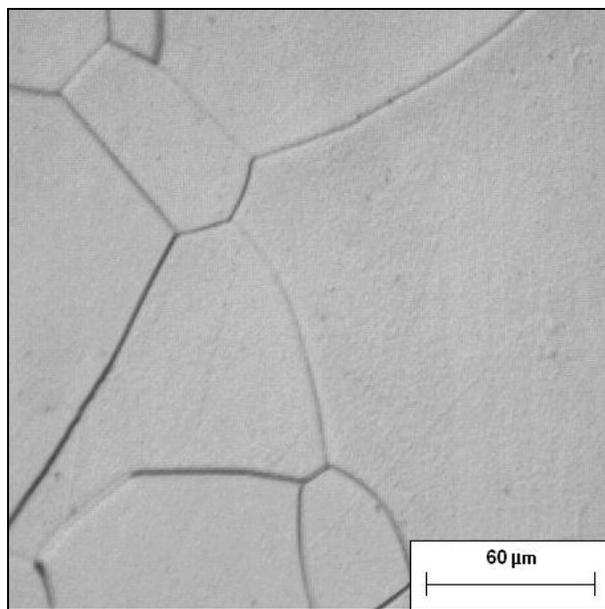


(b)

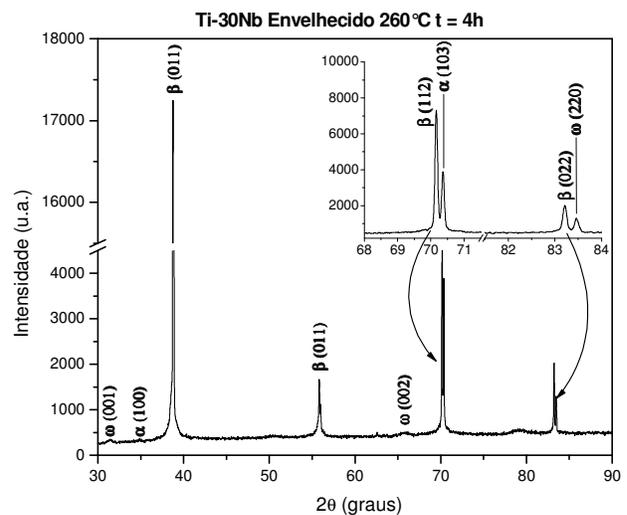
Figura 4.28. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.

Contudo, diferentemente da liga Ti-30Nb, a decomposição completa da fase martensítica α'' só foi observada após períodos de tempo de envelhecimento acima de 2 h, sendo tal condição evidenciada pelas micrografias e pelos difratogramas de raios-X das figuras 4.29 e 4.30. As micrografias das figuras 4.29(a) e 4.30(a) apresentam microestruturas isentas de agulhas da fase α'' . Embora seja possível observar picos da fase α nos difratogramas de raios-X das figuras 4.29 (b) e 4.30 (b), não foi possível evidenciar tal fase pela técnica de microscopia empregada.

A microestrutura formada pela coexistência das fases α , β e ω foi mantida para os tempos de envelhecimento subsequentes no patamar de temperatura de 400 °C, como pode ser verificado nos difratogramas de raios-X das figuras 4.31(b), 4.32(b), 4.33(b), 4.34(b) e 4.35(b), para os tempos de 10 min, 20 min, 30 min, 1 h e 2 h, respectivamente. Nas micrografias das figuras 4.31(a), 4.32(a) e 4.35(a) para os tempos de 10 min, 20 min e 2 h podem ser observadas lamelas típicas da fase estável α . Entretanto, para os tempos de envelhecimento de 30 min e 1 h, como pode ser observado nas figuras 4.33(a) e 4.34(a), não foram evidenciadas lamelas da fase α pela técnica de microscopia empregada.

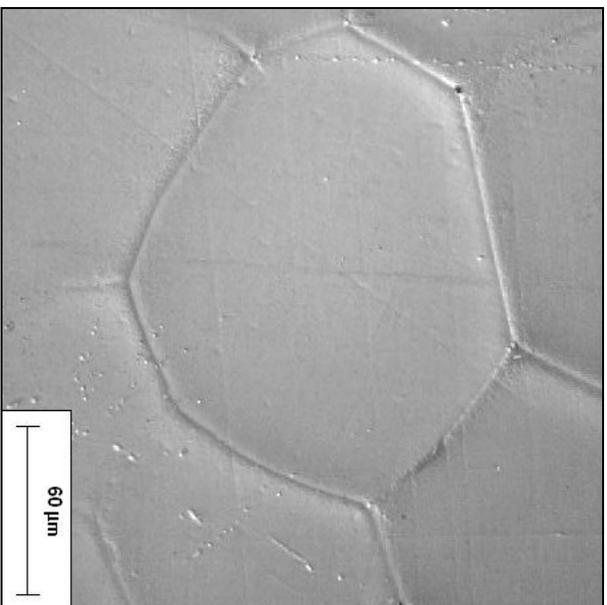


(a)

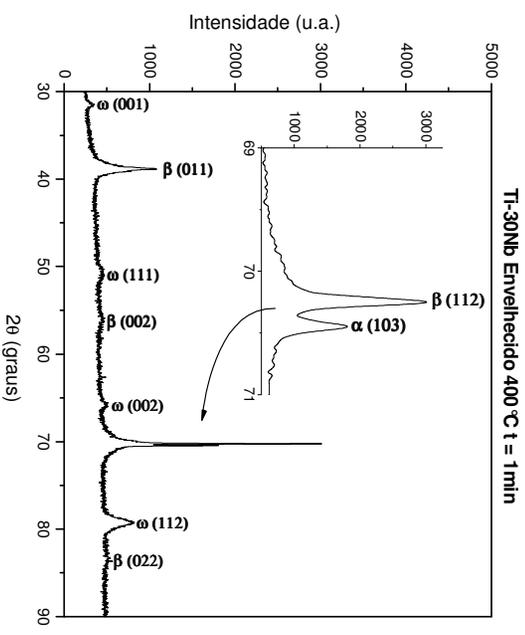


(b)

Figura 4.29. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

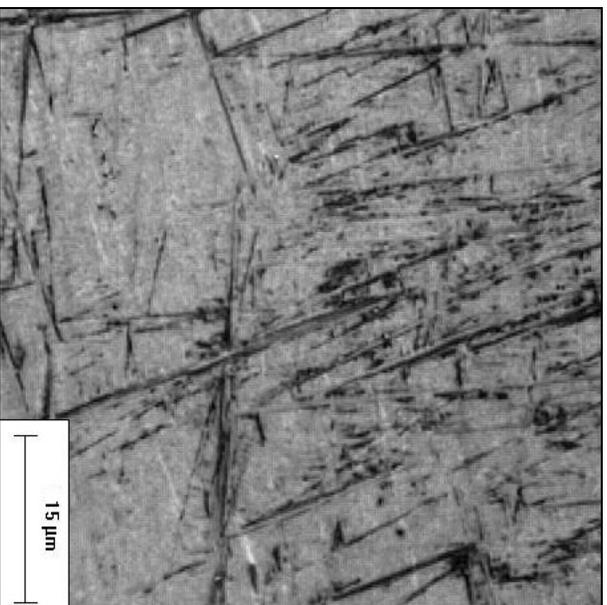


(a)

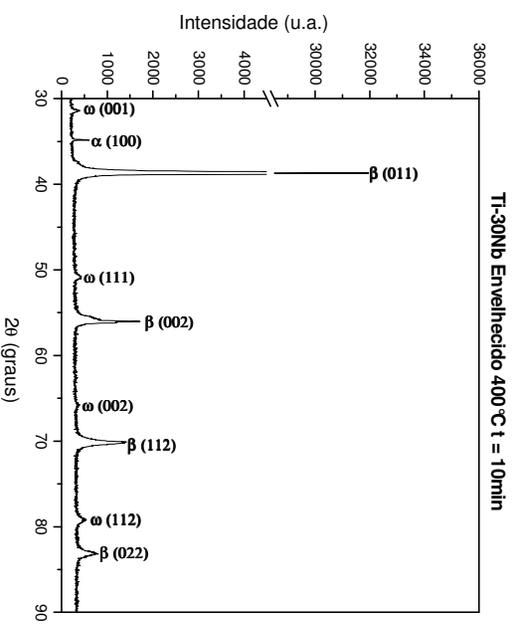


(b)

Figura 4.30. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-25Sn envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.

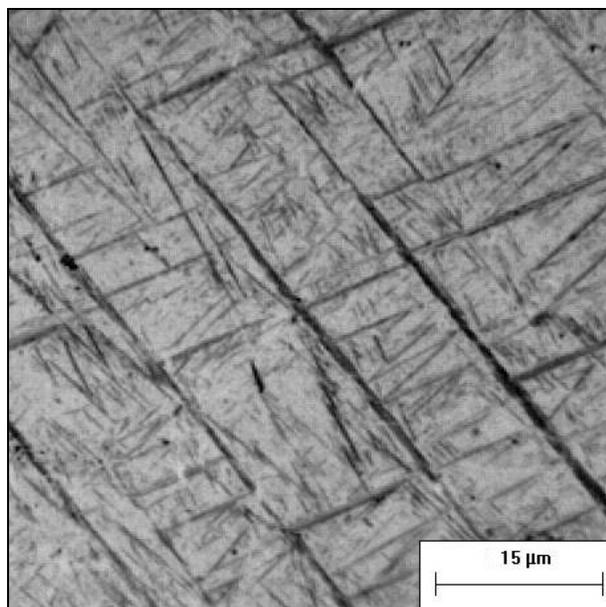


(a)

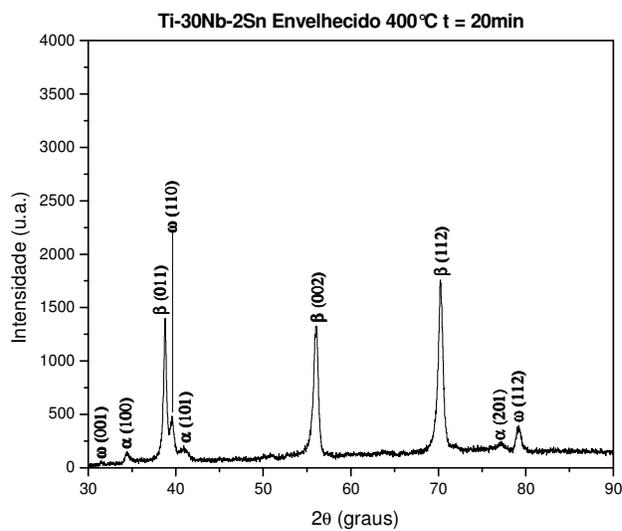


(b)

Figura 4.31. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-25Sn envelhecida a 400 °C por 10 min, seguido de resfriamento ao ar.

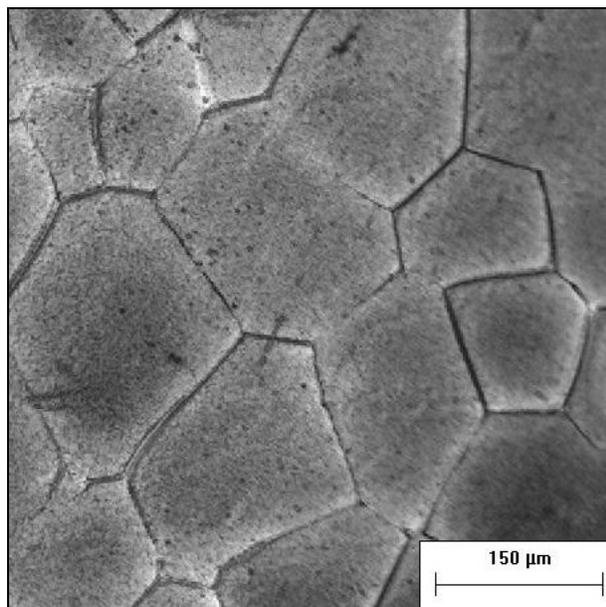


(a)

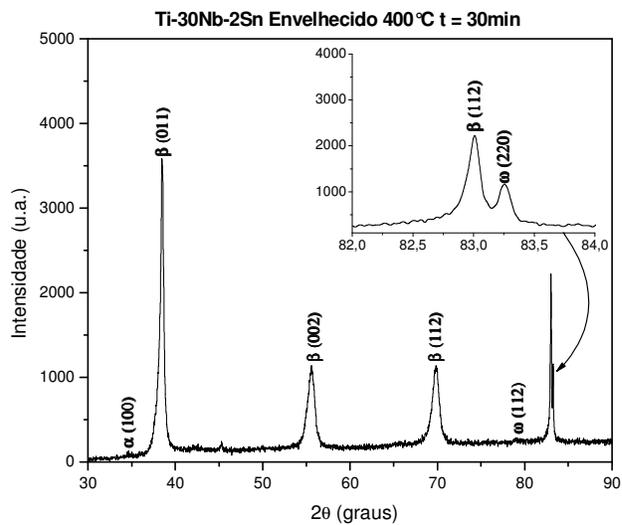


(b)

Figura 4.32. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 20 min, seguido de resfriamento ao ar.

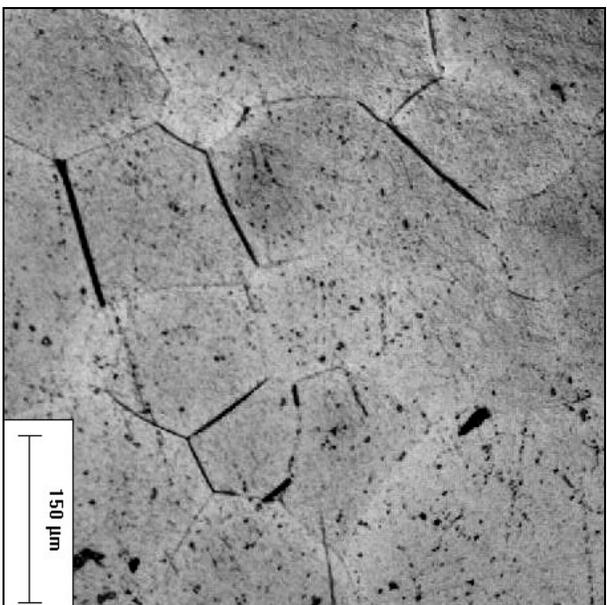


(a)

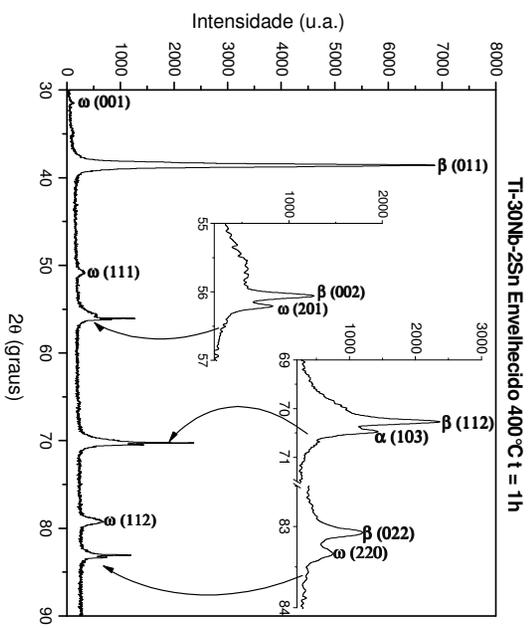


(b)

Figura 4.33. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 30 min, seguido de resfriamento ao ar.

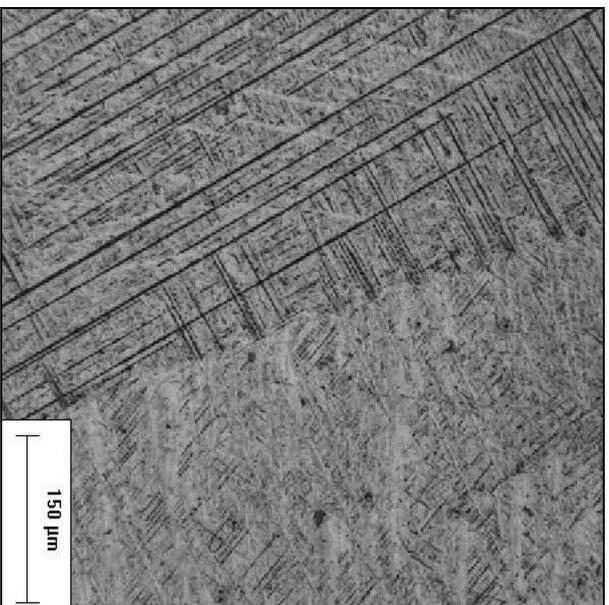


(a)

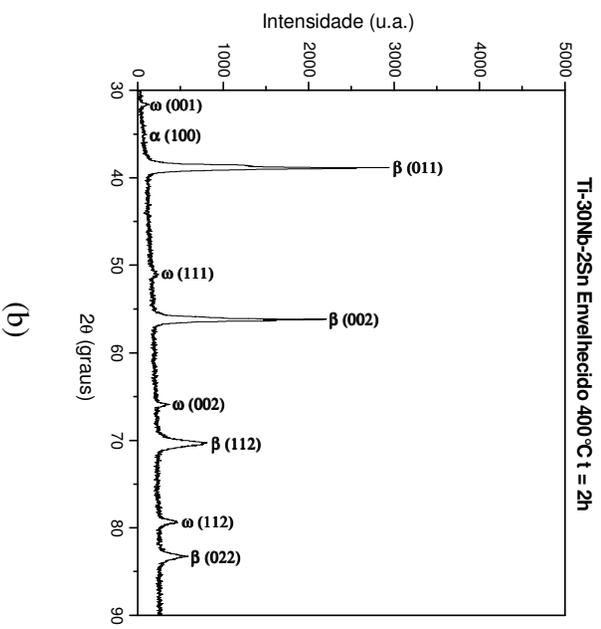


(b)

Figura 4.34. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-25Sn envelhecida a 400 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar.



(a)

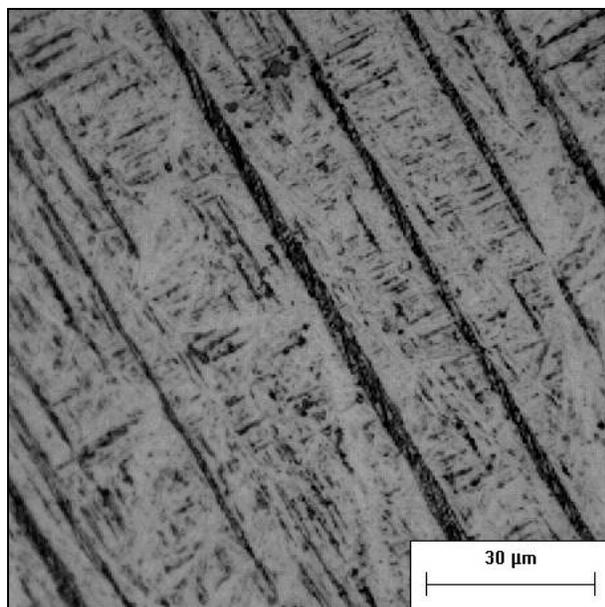


(b)

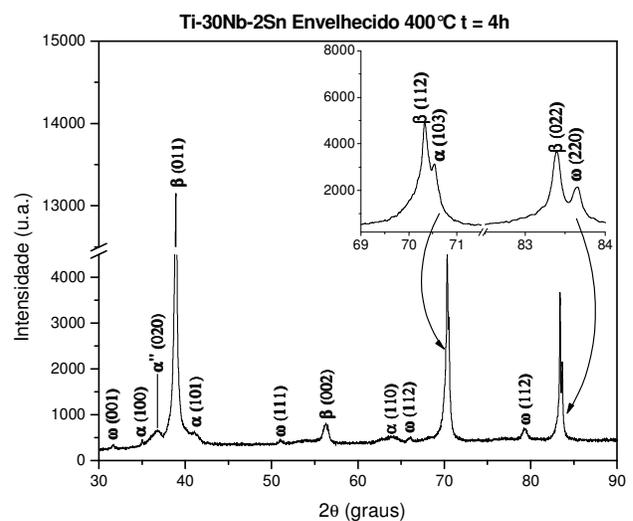
Figura 4.35. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-25Sn envelhecida a 400 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.

Interessantemente, o mesmo fenômeno de transformação martensítica ocorreu para a liga Ti-30Nb-2Sn submetida a envelhecimento duplo seguido de resfriamento ao ar. Porém os tempos onde foram verificados picos de difração da fase α'' sofreram atraso de 2 h quando comparado à liga Ti-30Nb, como é visto nos difratogramas de raios-X das figuras 4.36(b) e 4.37(b). As micrografias das figuras 4.36(a) e 4.37(a) não indicam claramente a presença da fase α'' . Por outro lado, são observadas com maior clareza lamelas da fase estável α . Da mesma forma que na liga Ti-30Nb, esse comportamento não pode ser facilmente explicado pelas técnicas de caracterização utilizadas.

Para os tempos de envelhecimento subsequentes, no caso 12 h, 18 h e 24 h, todos no patamar de temperatura de 400 °C, a microestrutura retorna a condição de coexistência das fases α , β e ω , como pode ser confirmado pelos picos de difração nos difratogramas das figuras 4.38(b), 4.39(b) e 4.40(b), respectivamente. As micrografias observadas nas figuras 4.38(a), 4.39(a) e 4.40(a) mostram que as lamelas da fase α não sofrem alterações morfológicas para os períodos de tempo de envelhecimento acima de 12 h.



(a)



(b)

Figura 4.36. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

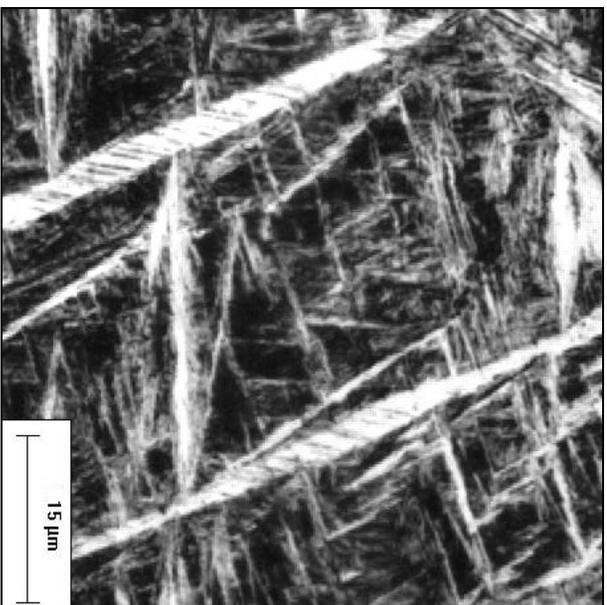


Figura 4.37. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 8 h, seguido de resfriamento ao ar.

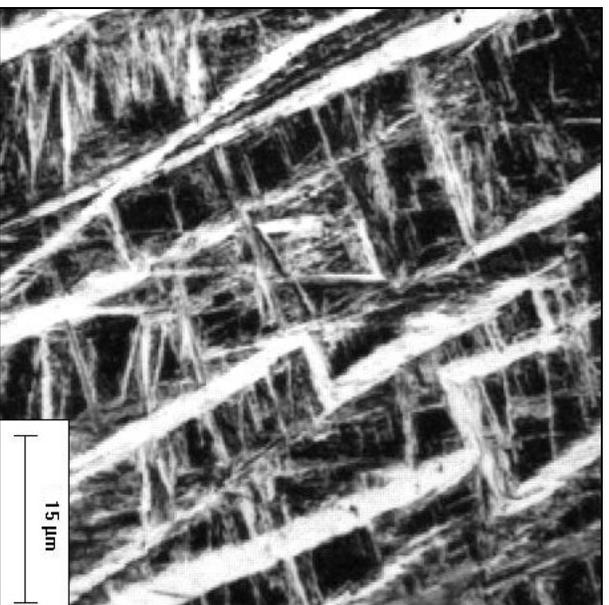
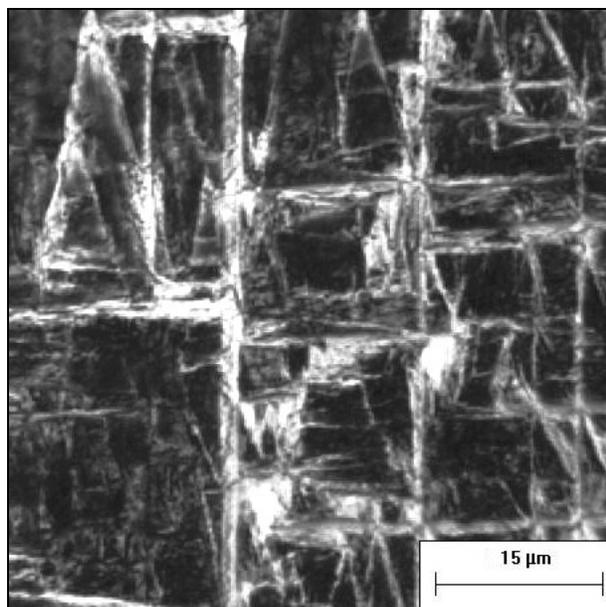
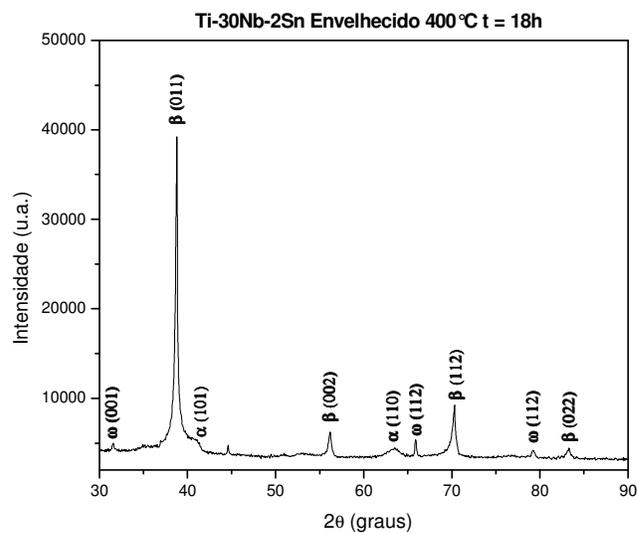


Figura 4.38. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao ar.

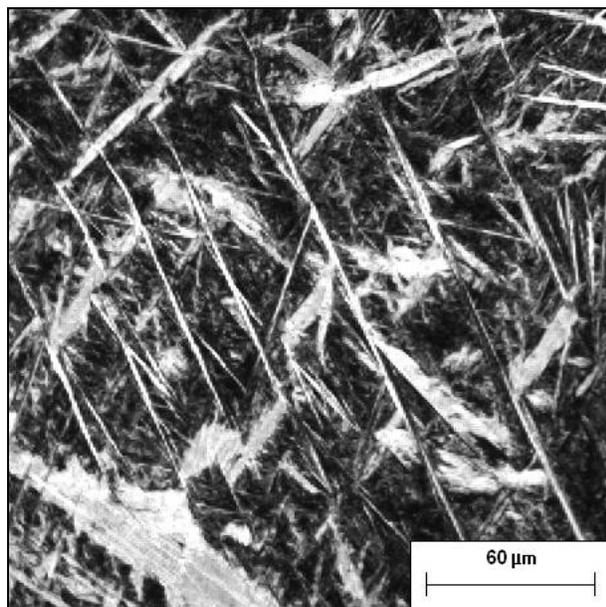


(a)

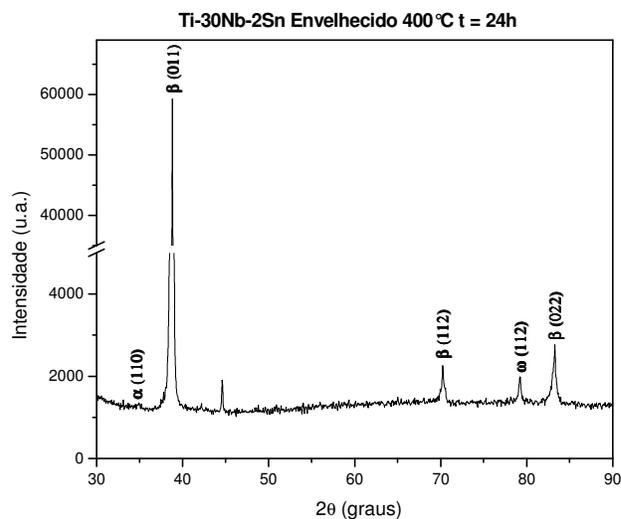


(b)

Figura 4.39. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 18 h, seguido de resfriamento ao ar.



(a)



(b)

Figura 4.40. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar.

Evolução microestrutural da liga Ti-30Nb-4Sn

A liga Ti-30Nb-4Sn submetida às mesmas condições de tratamento térmico apresentou evolução microestrutural diferente. A figura 4.41(a) mostra a micrografia e o (b) difratograma de raios-X da amostra submetida ao tratamento térmico de envelhecimento a 260 °C por 1 min. Esse tratamento térmico, como nos outros casos, em pouco alterou a morfologia da amostra na condição de tempera. A microestrutura mostra as agulhas da fase martensítica ortorrômbica α'' na matriz da fase β , sendo essas fases confirmadas pelo difratograma de raios-X.

Entretanto, esse arranjo microestrutural é mantido até a condição de envelhecimento a 400°C por 1 min, como pode ser observado nos difratogramas das figuras 4.41(b), 4.42(b), 4.43(b) e 4.44(b). Picos de difração da fase metaestável ω são observados para tempos de envelhecimento a partir de 260 °C por 4 h. Quanto à microestrutura, com exceção da figura 4.42(a) que não apresentou morfologia característica das fases $\beta + \alpha''$, observa-se a decomposição da fase α'' de forma mais lenta que nas ligas anteriormente estudadas.

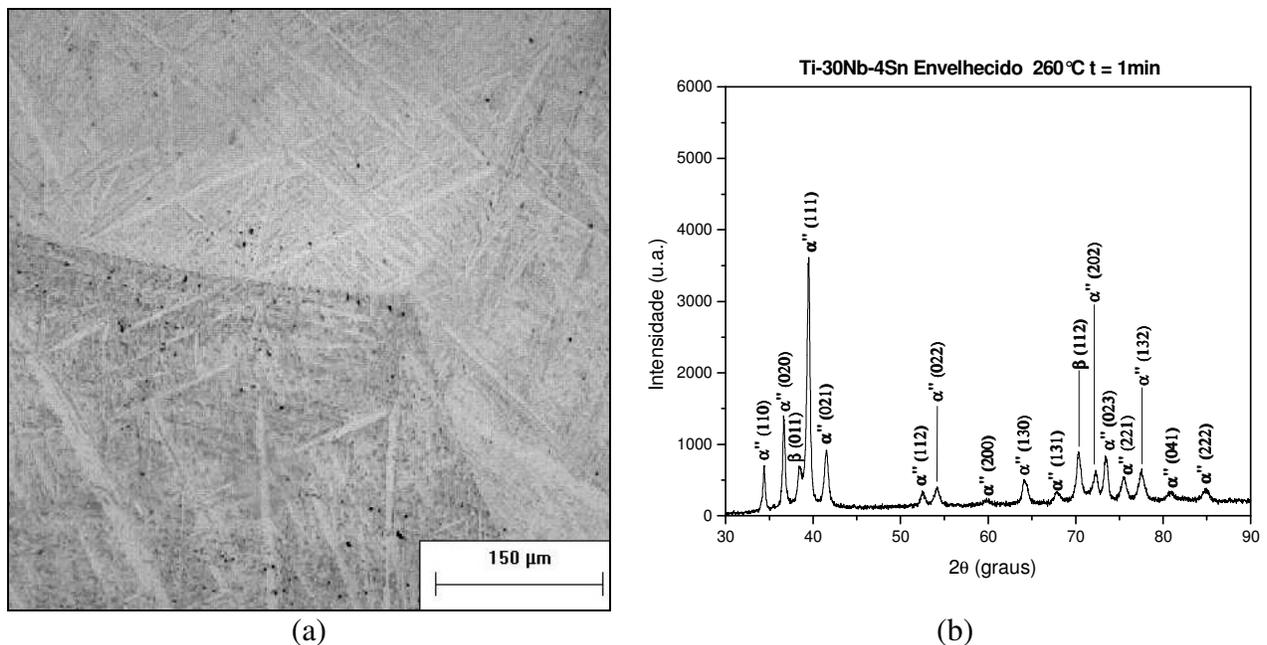
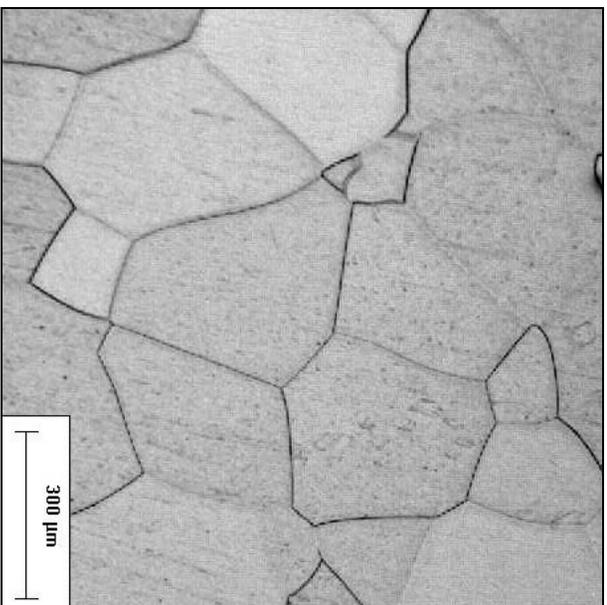
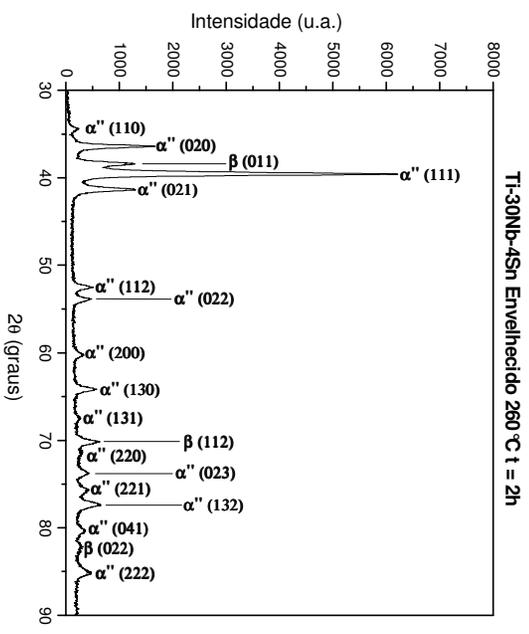


Figura 4.41. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 260 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.

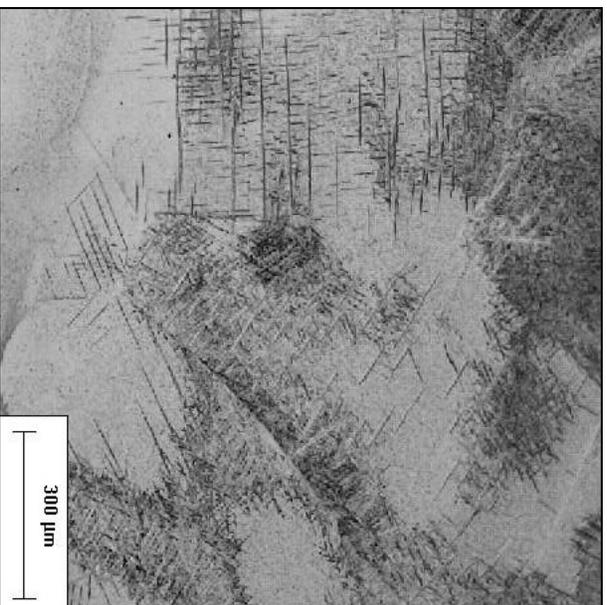


(a)

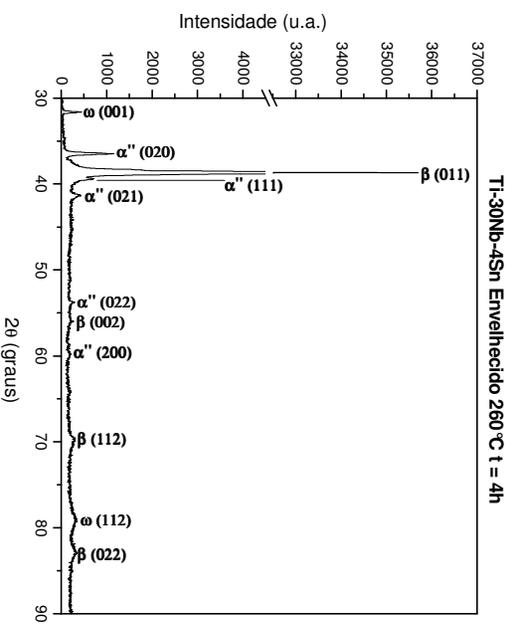


(b)

Figura 4.42. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 260 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.



(a)



(b)

Figura 4.43. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

As figuras 4.45(a-c) mostram imagens de campo claro de TEM com identificação das agulhas da fase α'' na matriz da fase β , o padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona $[010]_{\alpha''}$ e o padrão de difração indexado. A figura 4.45(d) mostra a fase ω no estágio inicial de nucleação com tamanho de aproximadamente 10 nm.

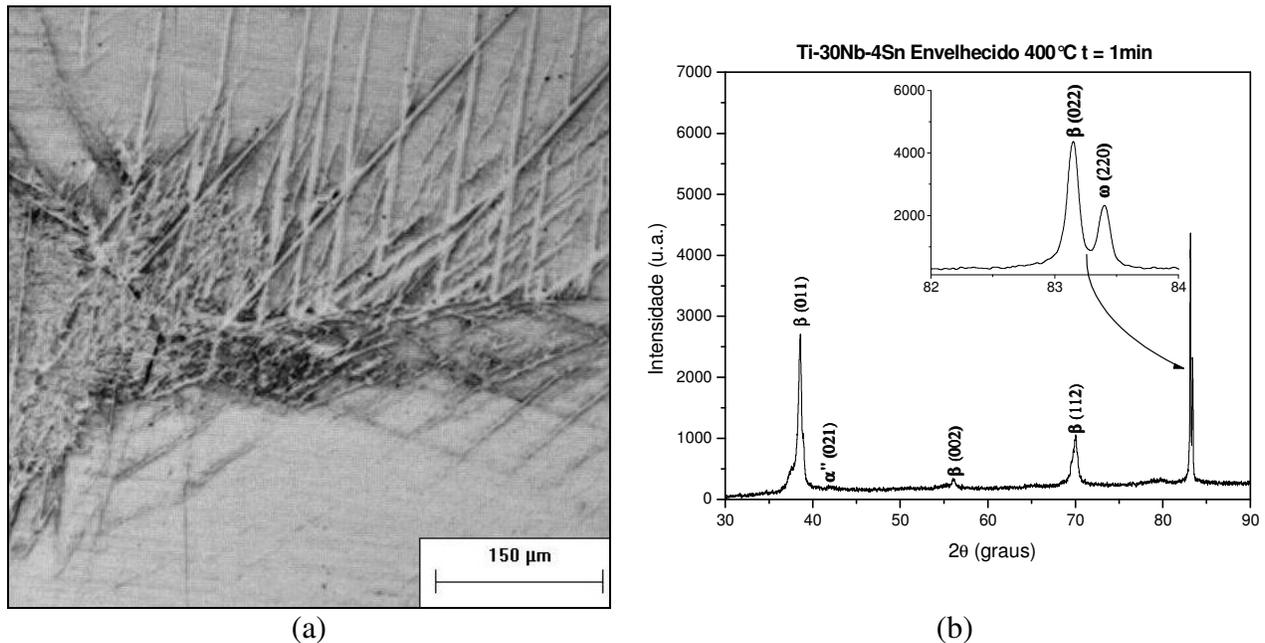


Figura 4.44. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.

Entretanto, a partir de 10 min no patamar de temperatura de 400 °C, a decomposição da fase martensítica α'' é completa como pode ser observado no difratograma e na micrografia da figura 4.46. A estrutura típica de envelhecimento composta pelas fases α , β e ω pode ser observada no difratograma da figura 4.46(b). Tratamentos térmicos de envelhecimento por períodos de tempos maiores, entre 20 min e 4 h no patamar de temperatura de 400 °C, mostram a evolução na morfologia e nos tamanhos das lamelas da fase α como pode ser observado nas micrografias das figuras 4.47(a), 4.48(a), 4.49(a), 4.50(a) e 4.51(a) para os tempos de 20 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h, respectivamente. Os difratogramas das figuras 4.47(b), 4.48(b), 4.49(b), 4.50(b) e 4.51(b) confirmam a presença das fases α , β e ω .

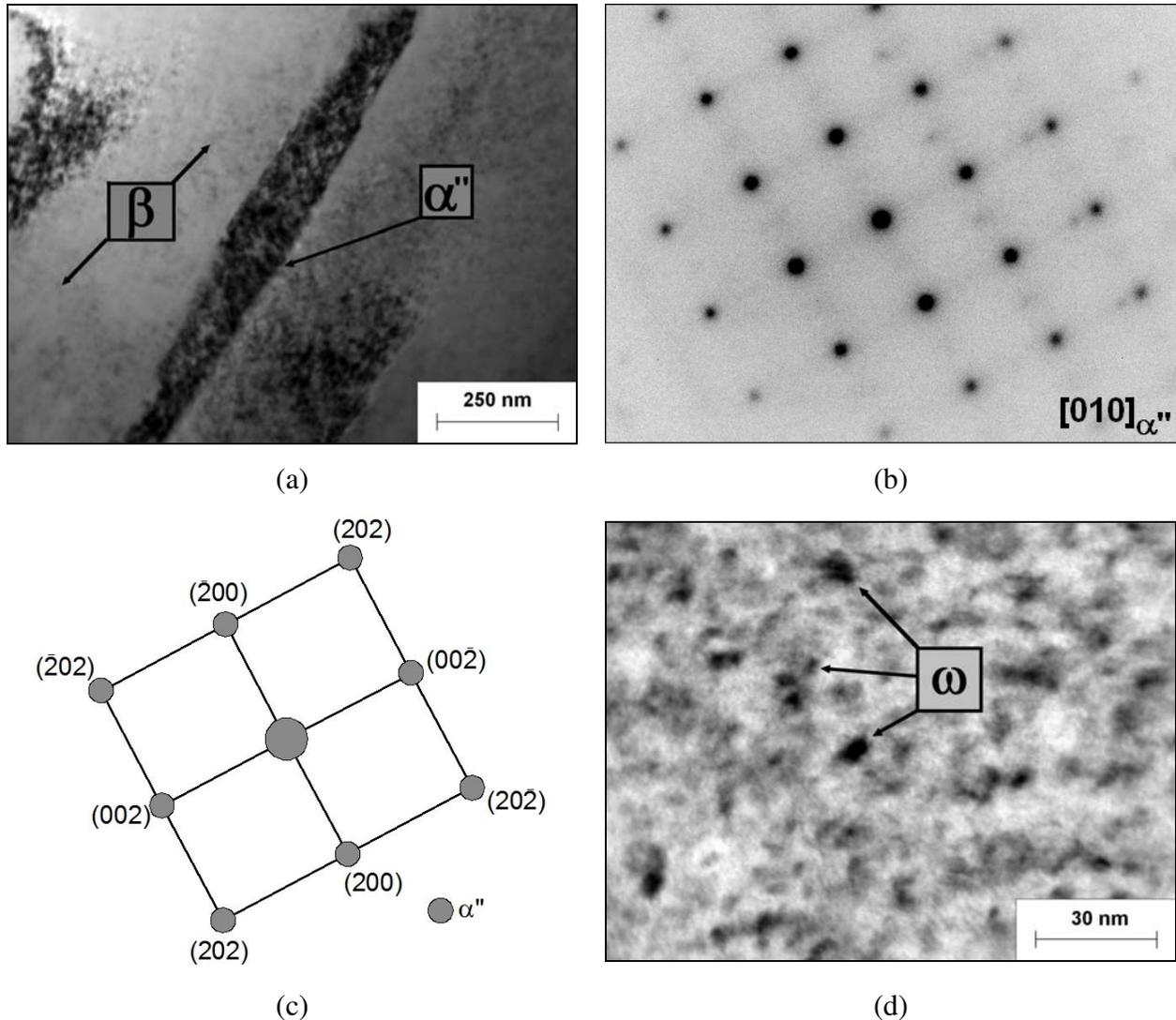


Figura 4.45. (a) Micrografia de TEM (Campo Claro), (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [010] da fase α'' , (c) SADP indexado e (d) micrografia de TEM (Campo Claro) mostrando partículas da fase ω nos estágios iniciais de nucleação da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 min, seguido de resfriamento ao ar.

Curiosamente, após 8 h no patamar de temperatura de 400 °C, as lamelas da fase α coalescem e distribuem-se de forma bem dispersa na matriz da fase β como pode ser observado nas micrografias das figuras 4.52(a), 4.53(a), 4.54(a) e 4.55(a) para os tempos de 8 h, 12 h, 18 h e 24 h, respectivamente. Os difratogramas das figuras 4.52(b), 4.53(b), 4.54(b) e 4.55(b) apresentam os resultados de difração de raios-X obtidos. Para o tempo de 8 h podem ser

observados picos de difração das fases α e β . Para os tempos de envelhecimento seguintes 12 h, 18 h e 24 h, picos de difração da fase α não são observados.

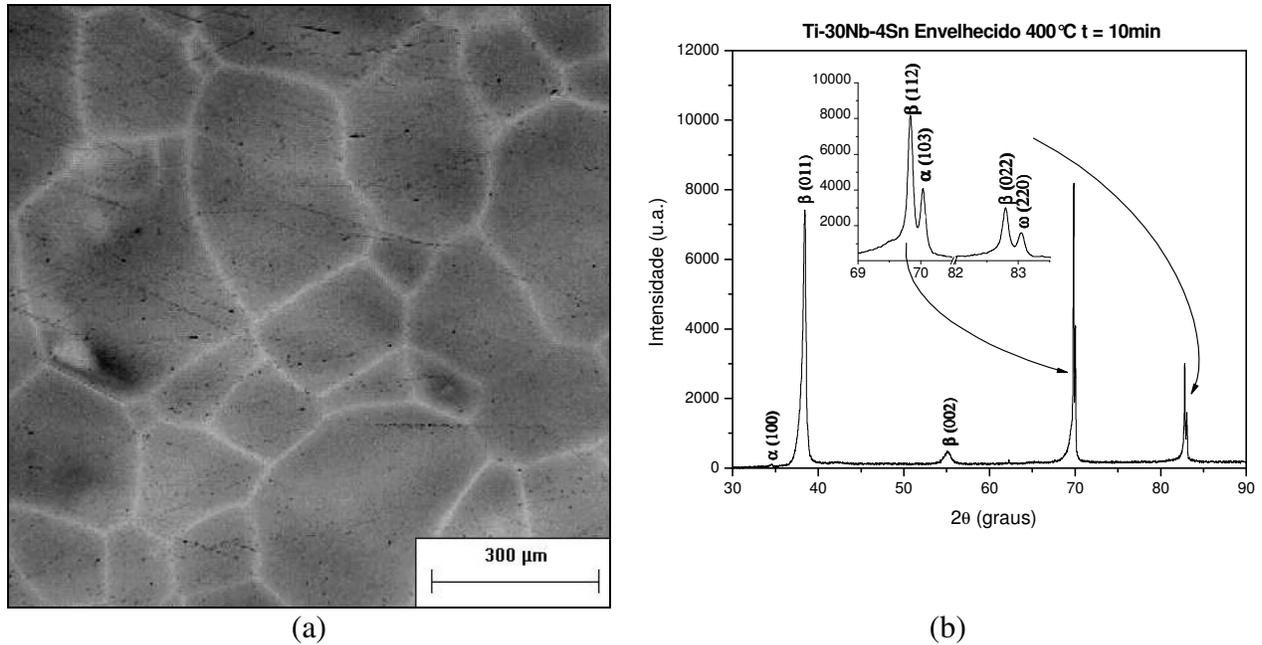
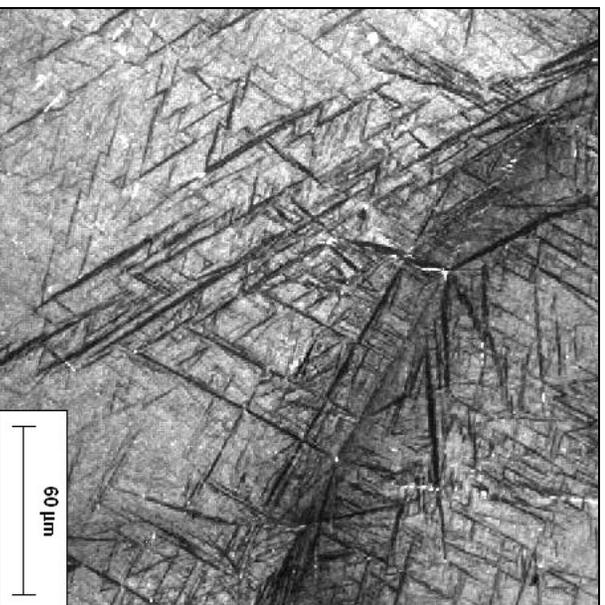


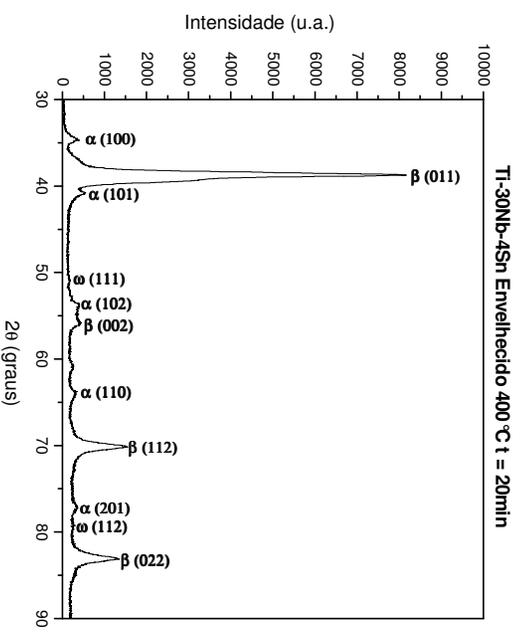
Figura 4.46. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 10 min, seguido de resfriamento ao ar.

Esse comportamento assemelha-se ao da liga Ti-30Nb-4Sn, homogeneizada e resfriada ao forno, figura 4.3, onde a microestrutura evidencia a presença da fase α embora não sejam detectados picos de difração de raios-X da mesma.

A explicação para o fenômeno é o mesmo, visto que, a difração de raios-X convencional só é eficiente para fases com frações volumétricas acima de 5% e conseqüentemente, em situações onde a área irradiada da amostra compreender fases com frações volumétricas menores, o pico da fase poderá ficar no fundo de escala de medição impossibilitando assim sua indexação.

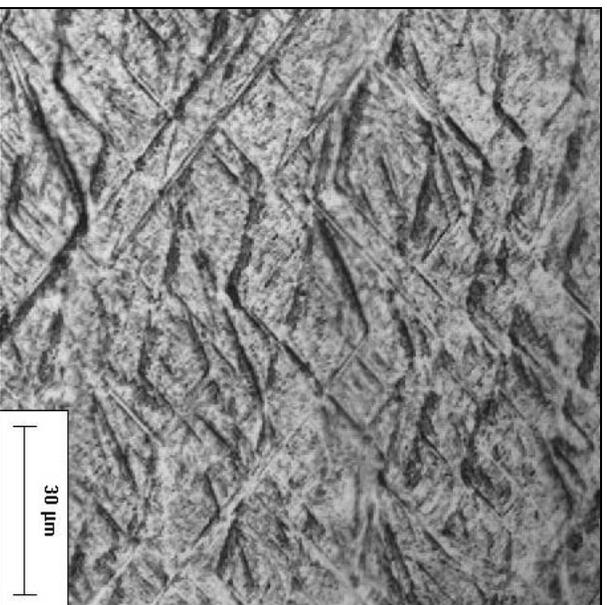


(a)

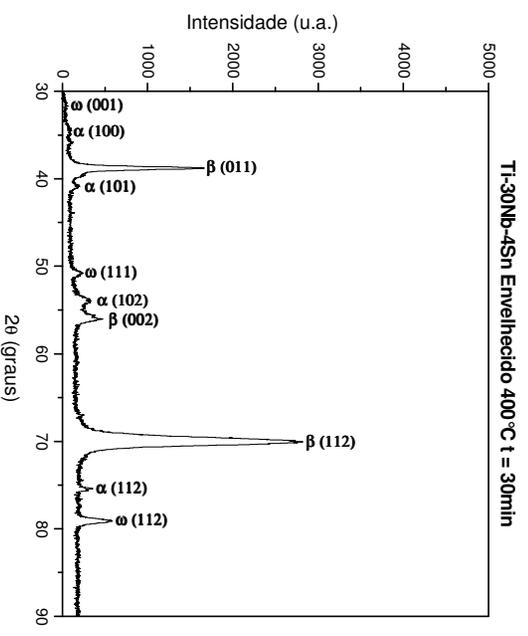


(b)

Figura 4.47. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 20 min, seguido de resfriamento ao ar.

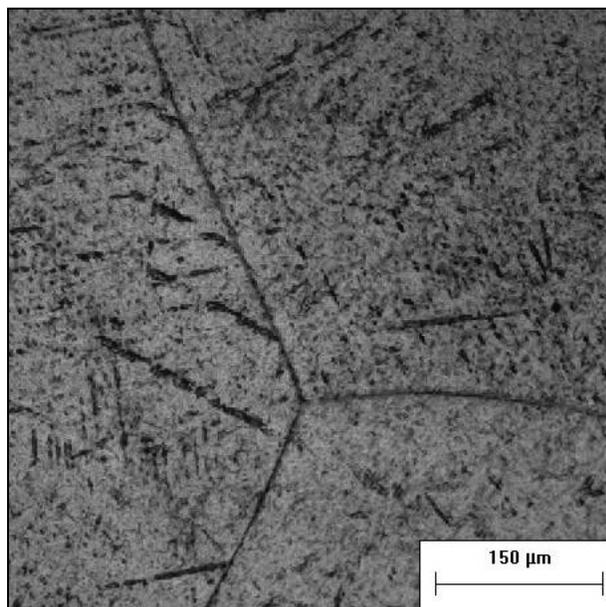


(a)

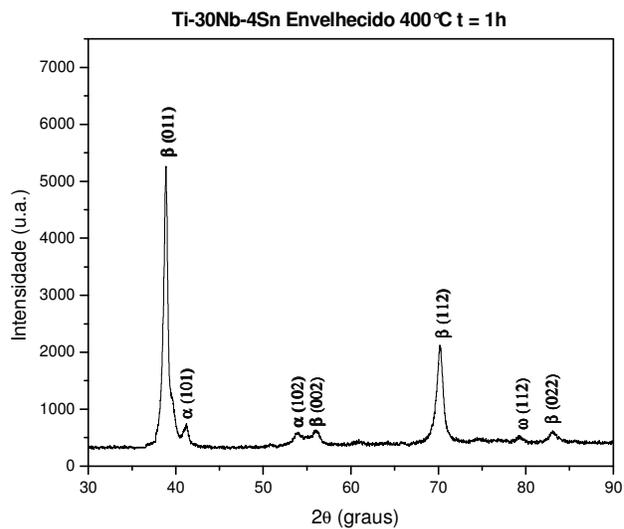


(b)

Figura 4.48. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 30 min, seguido de resfriamento ao ar.

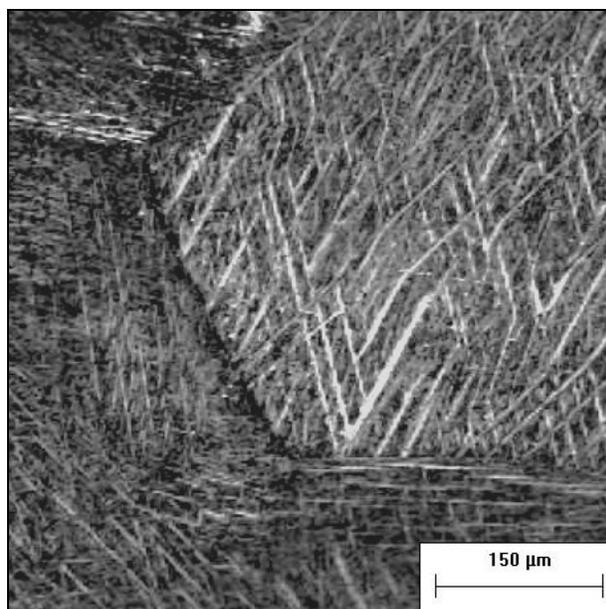


(a)

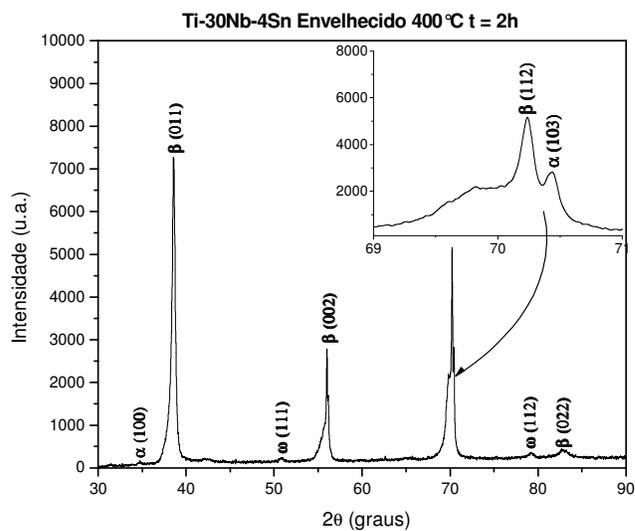


(b)

Figura 4.49. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar.

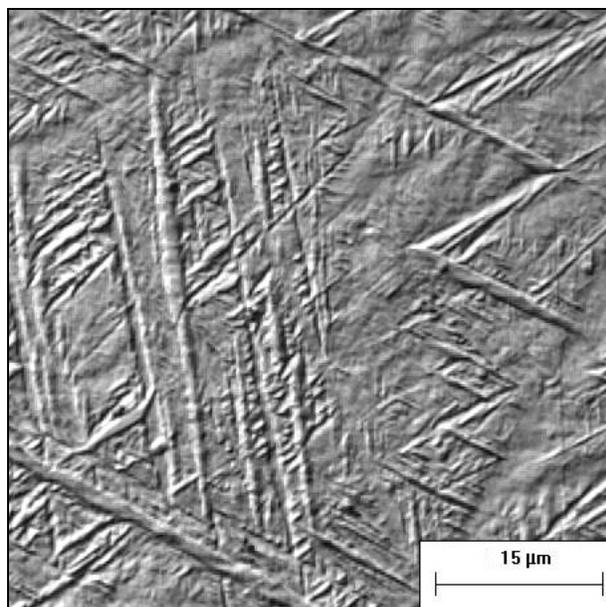


(a)

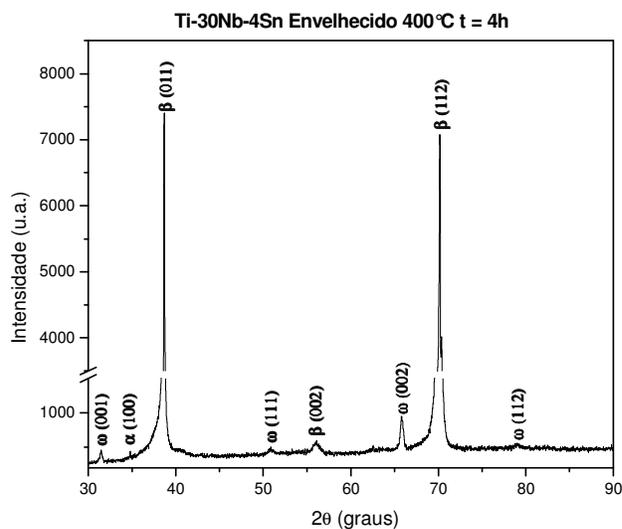


(b)

Figura 4.50. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 2 h, seguido de resfriamento ao ar.

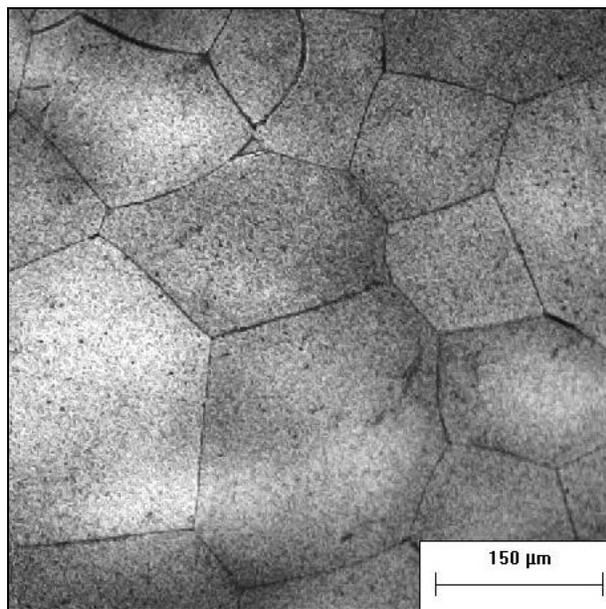


(a)

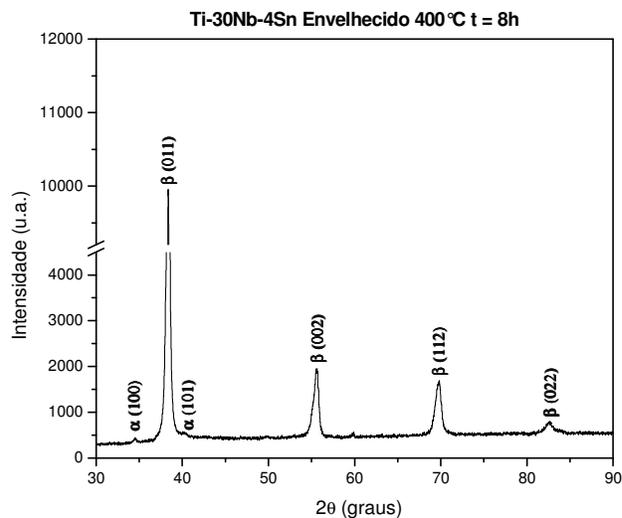


(b)

Figura 4.51. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 4 h, seguido de resfriamento ao ar.

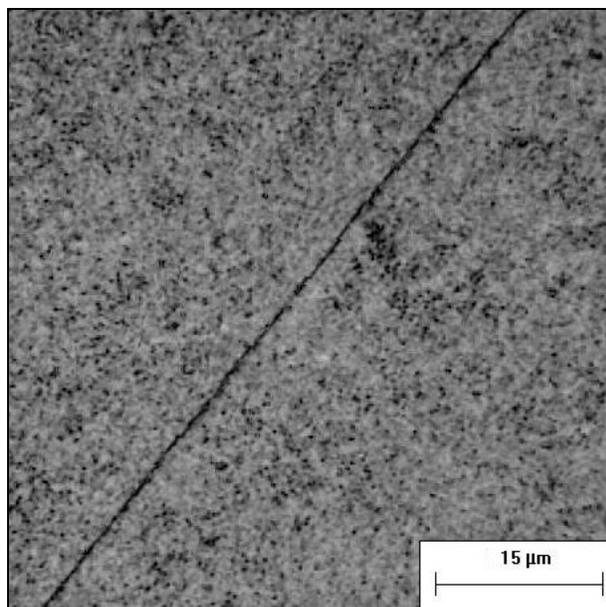


(a)

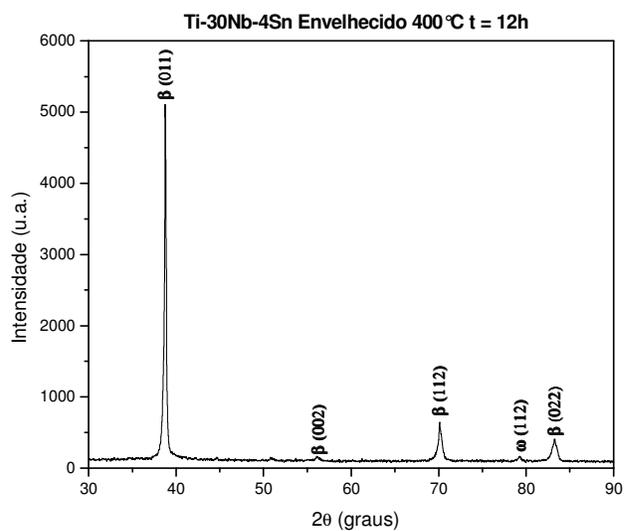


(b)

Figura 4.52. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 8 h, seguido de resfriamento ao ar.

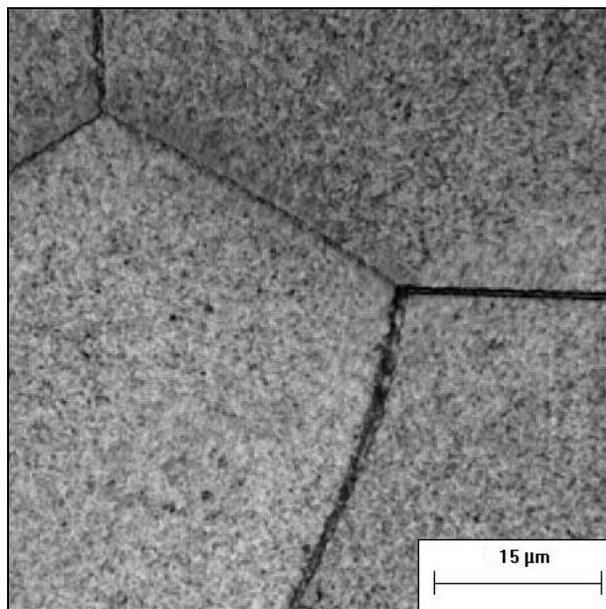


(a)

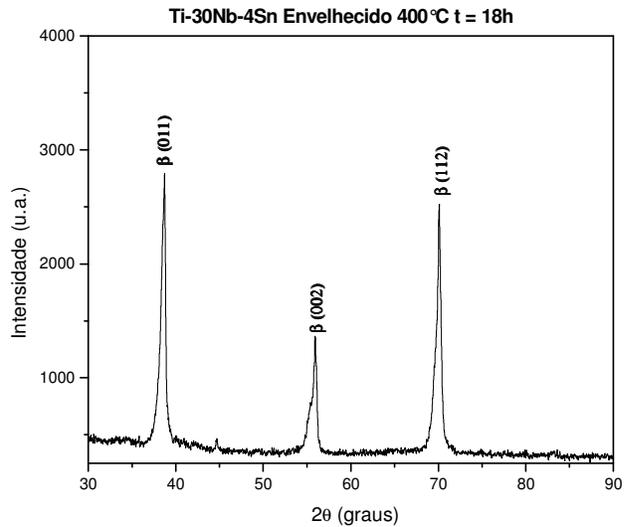


(b)

Figura 4.53. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao ar.



(a)



(b)

Figura 4.54. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 18 h, seguido de resfriamento ao ar.

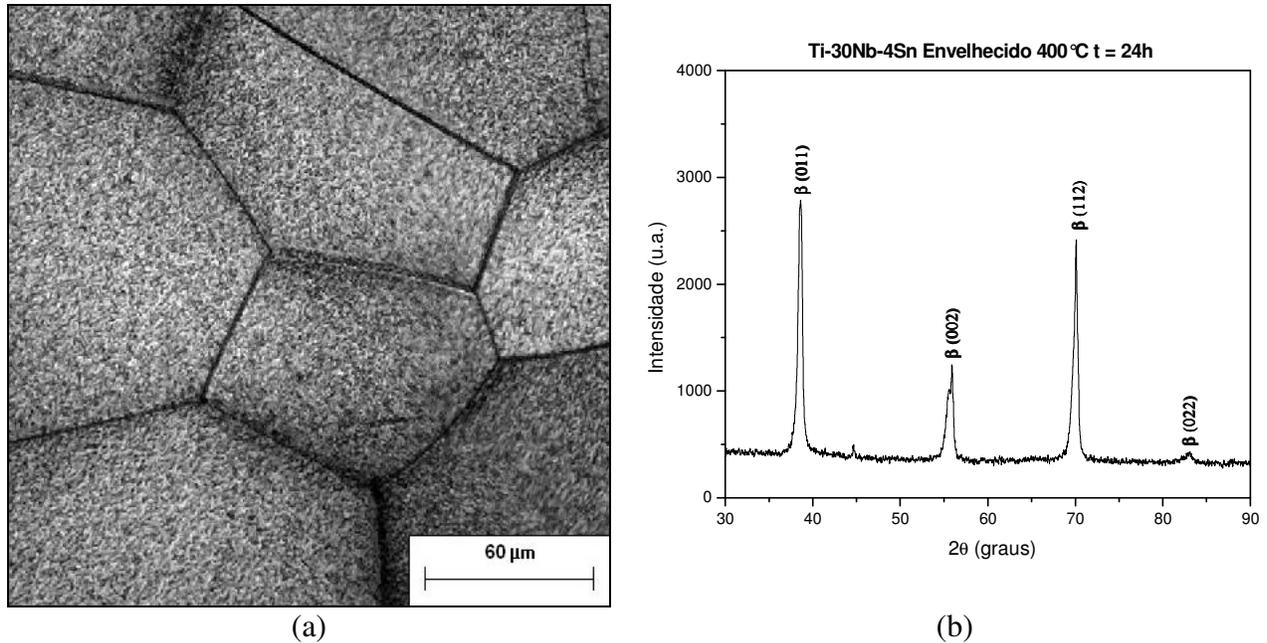


Figura 4.55. (a) Micrografia de MO e (b) difratograma da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar.

4.4 Efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades mecânicas

A figura 4.56 e a tabela 4.2 apresentam os resultados da evolução da dureza, do módulo de elasticidade (obtido por técnicas acústicas) e da natureza das fases obtidas por difração de raios-X durante os tratamentos térmicos aplicados à liga Ti-30Nb. Após o processo de fundição, como citado anteriormente, a liga foi submetida a tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C por 12 h, seguido de resfriamento ao forno. Esse tratamento produziu microestrutura com as fases estáveis α e β , além da presença da fase metaestável ω isotérmica. A presença da fase ω aumenta o módulo de elasticidade e a dureza (Tang, 2001). De qualquer forma foi para a condição de tempera em água que baixa dureza e módulo de elasticidade foram obtidos.

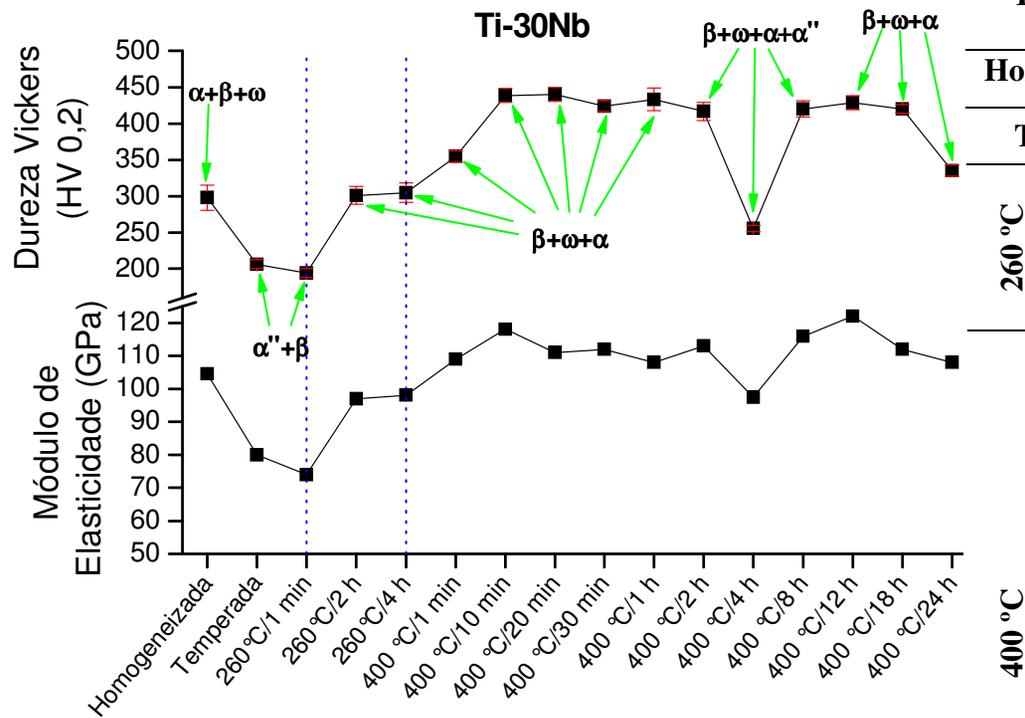


Figura 4.56. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na evolução da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb.

Tabela 4.2. Propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb.

Tratamento Térmico	Dureza Vickers (HV)	E (GPa)	Fases	
Homogeneizada	298,5 ± 17,2	104,5	α, β e ω	
Temperada	206,5 ± 6,0	80	α'' e β	
260 °C	1 min	194,4 ± 6,1	α'' e β	
	2 h	301,5 ± 12,2	α, β e ω	
	4 h	304,8 ± 13,3	α, β e ω	
	1 min	354,7 ± 7,9	109	α, β e ω
400 °C	10 min	438,7 ± 9,6	118	α, β e ω
	20 min	440,2 ± 9,5	111	α, β e ω
	30 min	424,2 ± 7,7	112	α, β e ω
	1 h	433,2 ± 15,4	108	α, β e ω
	2 h	416,8 ± 12,3	113	α, β, α'' e ω
	4 h	255,6 ± 4,1	97,5	α, β, α'' e ω
	8 h	420,3 ± 11,1	115,9	α, β, α'' e ω
	12 h	429,1 ± 9,8	122	α, β e ω
	16 h	419,9 ± 5,9	112	α, β e ω
	24 h	335,4 ± 8,0	108	α, β e ω

A leve redução tanto da dureza quanto do módulo de elasticidade observada para a liga submetida ao tratamento de envelhecimento à temperatura de 260 °C por 1 min deve-se ao alívio das tensões internas produzidas pela transformação martensítica no processo de tempera e pela redução em volume da fase α'' . Para os tempos de envelhecimento seguintes, com a decomposição completa da fase α'' , ocorre o aumento gradativo da dureza e do módulo de elasticidade até o patamar de aproximadamente 450 HV e esse comportamento está associado principalmente a nucleação e ao crescimento das fases ω e α . Esse comportamento perdura até o tempo de envelhecimento de 2 h no patamar de temperatura de 400 °C, quando se inicia o fenômeno de transformação martensítica da estrutura envelhecida. O comportamento observado para o tempo de 4 h vai de encontro aos resultados das figuras 4.19, 4.21 e 4.22, onde a pronunciada redução do módulo de elasticidade e da dureza está diretamente relacionada ao surgimento da fase martensítica α'' .

Entretanto, para os tratamentos térmicos subseqüentes, a liga retoma o comportamento do início do patamar de 400 °C com aumento substancial da dureza e do módulo de elasticidade. Esse comportamento permanece até o tempo de 12 h, quando a partir de então se inicia um novo processo de redução desses valores. Tal fato deve-se principalmente à decomposição da fase metaestável ω .

Para a liga Ti-30Nb-2Sn, os resultados de dureza, módulo de elasticidade e difração de raios-X obtidos durante os tratamentos térmicos são apresentados na figura 4.57 e na tabela 4.3. A liga submetida ao tratamento térmico de homogeneização apresentou microestrutura com as fases estáveis α , β e a fase metaestável ω isotérmica. Na condição de tempera, da mesma forma que a liga Ti-30Nb, somente as fases β e α'' foram detectadas.

Após o aquecimento da amostra temperada a 260 °C e a permanência por 1 min no patamar nenhuma alteração microestrutural foi detectada, embora uma leve redução na dureza fora observada. Esse comportamento é atribuído ao alívio das tensões do processo de tempera e a redução em volume da fase α'' . Para os tempos de envelhecimento seguintes, com a decomposição completa da fase α'' após 2 h no patamar de 260 °C, ocorre o aumento gradativo da dureza e do módulo de elasticidade, fruto da precipitação e crescimento das fases ω e α , porém com acentuação menor que na liga Ti-30Nb.

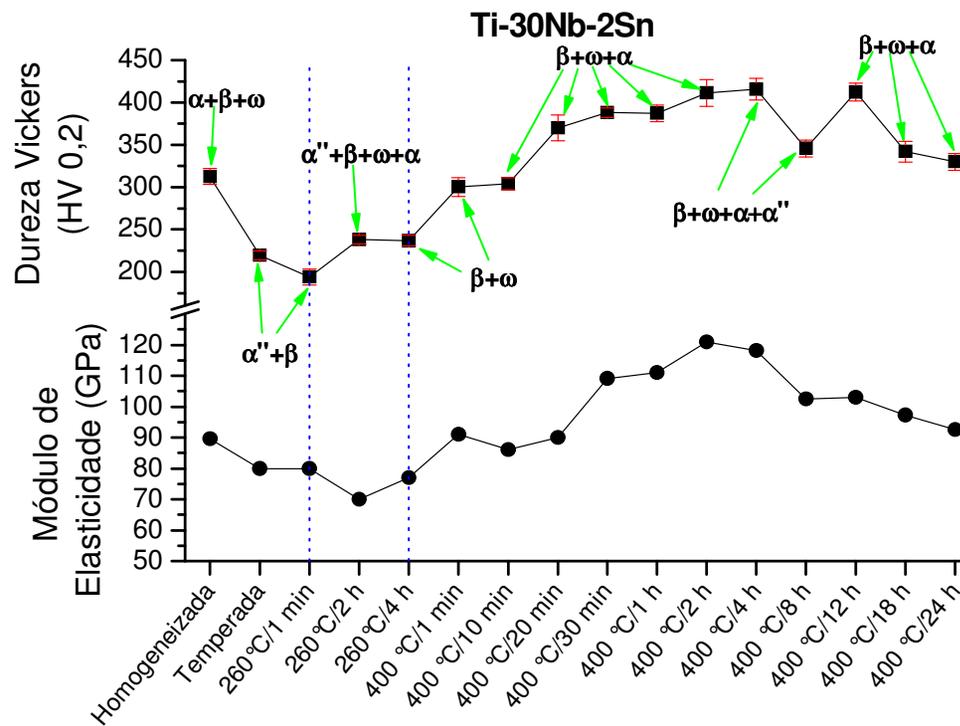


Figura 4.57. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na evolução da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-2Sn.

Tabela 4.3. Propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-2Sn.

Tratamento Térmico		Dureza Vickers (HV)	E (GPa)	Fases
Homogeneizada		312,6 ± 9,6	89,6	α, β e ω
Temperada		219,4 ± 5,1	80	α'' e β
260 °C	1 min	194,1 ± 9,3	80	α'' e β
	2 h	238,2 ± 5,0	70	α, α'', β e ω
	4 h	236,9 ± 6,3	77	β e ω
	1 min	300,2 ± 10,8	91	α, β e ω
400 °C	10 min	304,4 ± 6,9	86	α, β e ω
	20 min	370,2 ± 15,4	90	α, β e ω
	30 min	388,1 ± 5,8	109,1	α, β e ω
	1 h	387,2 ± 9,7	111	α, β e ω
	2 h	411,3 ± 15,9	121	β e ω
	4 h	415,7 ± 12,8	118,2	α, α'', β e ω
	8 h	345,7 ± 10,1	102,5	α, α'', β e ω
	12 h	412,4 ± 10,6	103	α, β e ω
	16 h	342,1 ± 12,3	97,2	α, β e ω
	24 h	330,2 ± 10,0	92,6	α, β e ω

Todavia, essa liga não apresentou um patamar característico de dureza e sim um pico de aproximadamente 415 HV após 4 h na temperatura de 400 °C. Nessa condição, como pode ser observado no difratograma de raios-X da figura 4.36, ocorre a difração da fase martensítica α'' , entretanto devido a baixa fração volumétrica somente o módulo de elasticidade é reduzido. Uma redução acentuada de aproximadamente 15% tanto na dureza quanto no módulo de elasticidade é observada no estante seguinte, após 8 h de envelhecimento no patamar de 400 °C, onde os valores chegam a 345,7 HV e 102,5 GPa, respectivamente.

Para o tratamento térmico seguinte, a 12 h no patamar de 400 °C, a liga apresenta dureza próxima da amostra envelhecida por 4 h, porém com módulo de elasticidade bem menor. A partir de então se inicia um processo de redução dos valores de dureza e módulo que podem ser atribuídos principalmente a decomposição da fase metaestável ω

A liga Ti-30Nb-4Sn, como pode ser observado na figura 4.58 e na tabela 4.4, apresentou baixo módulo de elasticidade após o tratamento térmico de homogeneização, seguido de resfriamento ao ar. Isso se deve principalmente a supressão da fase ω isotérmica pela adição do elemento Sn. Nos tratamentos térmicos seguintes, até a condição de 400 °C por um período de tempo de 10 min, embora ocorra evolução das fases, como a nucleação e crescimento da fase ω , não há variação expressiva na dureza e no módulo de elasticidade. Isso se deve ao efeito do Sn já observado nos estudo de DSC e na análise microestrutural, que demonstram que ao mesmo tempo em que o Sn estabiliza a fase β no tratamento térmico de tempera, retarda a nucleação e o crescimento das fases ω e α durante o tratamento térmico de envelhecimento.

Em função desse comportamento, a liga só atinge um patamar de dureza a partir de 30 min de envelhecimento à temperatura de 400 °C e permanece assim até o tempo de 4 h. Para o tempo de envelhecimento de 8 h no patamar de 400 °C, como pode ser observado na figura 4.58, ocorre significativa diminuição dos valores de dureza e do módulo de elasticidade como nas ligas anteriores, porém essa liga não apresentou o fenômeno de transformação martensítica da estrutura envelhecida e os resultados de difração de raios-X da figura 4.52(b) mostram apenas picos de difração das fases β e α , o que justifica a diminuição desses valores, mesmo que a fase ω esteja presente em pequena fração volumétrica e não seja detectável por difração de raios-X.

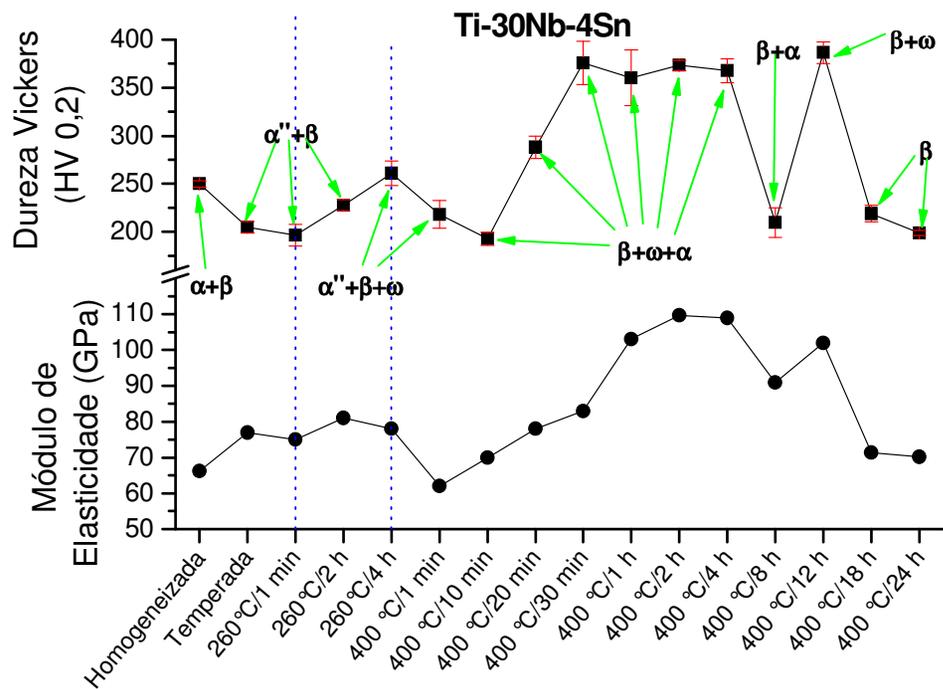


Figura 4.58. Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na evolução da dureza e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-4Sn.

Tabela 4.4. Propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-4Sn.

Tratamento Térmico		Dureza Vickers (HV)	E (GPa)	Fases
Homogeneizada		250,2 ± 3,5	66,2	β e ω
Temperada		204,9 ± 6,1	77	α'' e β
260 °C	1 min	196,4 ± 11,2	75	α'' e β
	2 h	227,9 ± 5,8	81	α'' e β
	4 h	261,1 ± 12,8	78	α'', β e ω
400 °C	1 min	218,1 ± 14,5	62	α'', β e ω
	10 min	192,8 ± 6,7	70	α, β e ω
	20 min	288,2 ± 11,6	78	α, β e ω
	30 min	376,2 ± 22,4	83	α, β e ω
	1 h	360,5 ± 29,2	103	α, β e ω
	2 h	373,4 ± 5,3	109,7	α, β e ω
	4 h	368,1 ± 12,4	108,9	α, β e ω
	8 h	209,6 ± 15,5	90,86	α e β
	12 h	386,7 ± 11,4	102	β e ω
16 h	219,4 ± 8,7	71,4	β	
24 h	198,7 ± 2,8	70,2	β	

Para o tempo de envelhecimento de 12 h a 400 °C, um aumento substancial da dureza até o patamar do pico anterior pode ser observado. Esse aumento pode estar associado a nucleação e/ou ao aumento da fração volumétrica da fase ω . Picos de difração da fase α não são observados a partir de então, como pode ser observado nas microestruturas e nos difratogramas de raios-X das figuras 4.54 e 4.55 e há também a dispersão das partículas dessa fase formando estruturas homogêneas distribuídas na matriz da fase β .

A figura 4.59 mostra a tendência de evolução durante os tratamentos térmicos de envelhecimento para a dureza e o módulo de elasticidade, onde se observa para as três ligas estudadas que essas apresentam comportamento semelhante na evolução das propriedades mecânicas. Entretanto, com o aumento do teor do elemento Sn são necessários tempos maiores de incubação e conseqüentemente, maior energia para que ocorram as transformações de fase como pode ser observado no deslocamento das curvas de evolução da dureza e do módulo de elasticidade para a direita. Tang e co-autores (2000) observaram efeito semelhante quando adicionaram o elemento Zr em ligas ternárias do sistema Ti-Nb-Ta. Esse comportamento vai de encontro com os resultados de DSC apresentados na figura 4.9 e as conclusões, que de certa forma, os átomos de Sn na rede cristalina restringem tanto a difusão atômica quanto a movimentação de planos durante os tratamentos térmicos.

Curiosamente, todas as ligas apresentaram após um patamar ou pico de dureza e módulo de elasticidade, acentuada queda nesses valores e retorno ao patamar nos tempos seguintes de envelhecimento. Para as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn tal comportamento deve-se principalmente a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$. Porém para a liga Ti-30Nb-4Sn, tal queda acentuada nas propriedades citadas deve-se principalmente a redução em volume e tamanho das partículas da fase ω .

De forma geral, os efeitos do Sn nas transformações de fase e conseqüentemente nas propriedades mecânicas de ligas de titânio β temperadas em água e submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento podem ser exemplificados conforme mostra a figura 4.60. Ligas isentas e ou com baixo teor do elemento Sn (ponto 1) tendem atingir à máxima resistência mecânica e o maior módulo de elasticidade em curtos períodos de tempo de envelhecimento.

Nessas condições, a transformação de fase $\alpha'' \rightarrow \beta$ e as precipitações das fases ω e α ocorrem simultaneamente devido a maior mobilidade atômica. O aumento do teor de Sn (ponto 2 e 3) em ligas binárias retarda essas transformações, logo os picos máximos de resistência mecânica e módulo de elasticidade são atingidos somente após permanência por tempos maiores nos patamares de envelhecimento. Nesses casos, aparentemente, a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ e as precipitações de ω e de α não ocorrem concomitantemente. Assim, a adição controlada do elemento Sn pode proporcionar um intervalo maior entre as transformações de fase, o que do ponto de vista da tecnologia da fabricação permite que essas ligas sejam produzidas em uma larga faixa de propriedades mecânicas, o que as torna atrativas para as mais diversas aplicações.

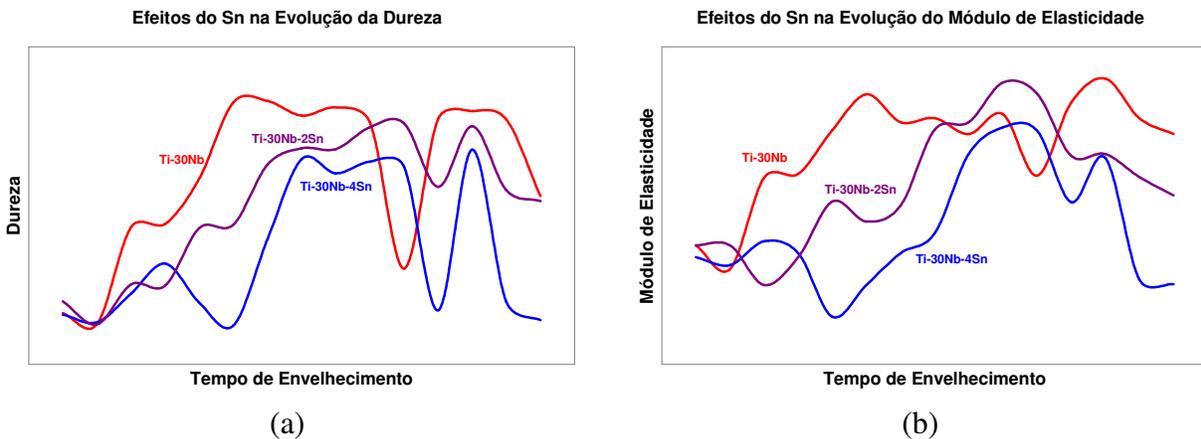


Figura 4.59. Efeito do Sn na evolução da dureza (a) e do módulo de elasticidade (b) das ligas submetidas a tratamento térmico de envelhecimento.

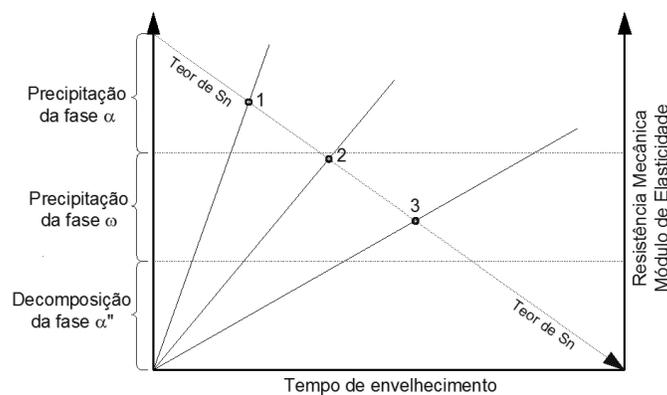


Figura 4.60. Efeito do teor de Sn na decomposição da fase martensítica α'' e precipitação das fases ω e α .

4.4 Efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades mecânicas

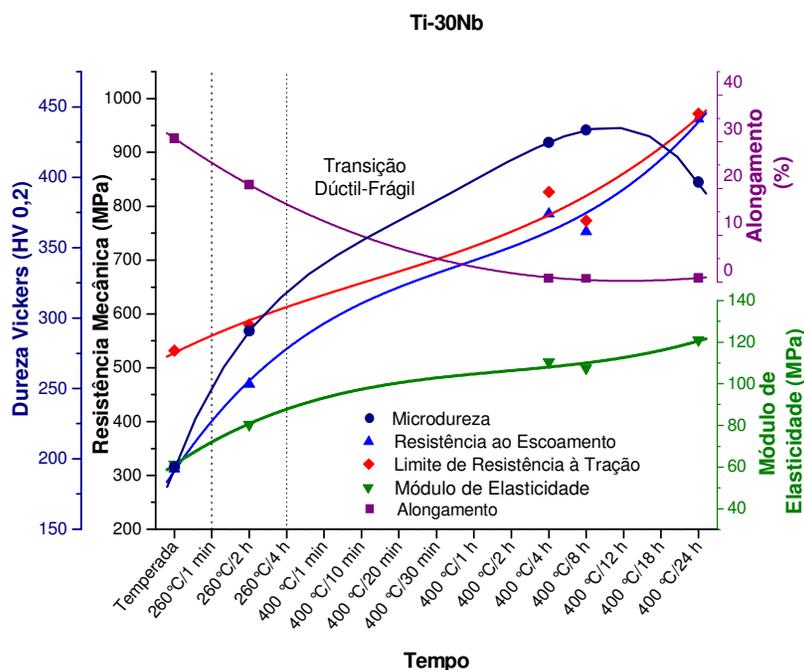
Baseando-se nos resultados obtidos na 3ª etapa do trabalho foram selecionadas cinco condições distintas de tratamento térmico de envelhecimento para os ensaios de tração de cada liga estudada e os resultados obtidos são apresentados a seguir. As propriedades mecânicas limite de resistência à tração (σ_t), resistência ao escoamento a 0,2% (σ_e), módulo de elasticidade (E), alongamento até a fratura (ΔL) e dureza foram primeiramente investigadas a partir da condição de tratamento de tempera antes dos tratamentos térmicos de envelhecimento conforme apresentam as tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Os resultados obtidos mostram que independente da composição, todas as ligas exibem baixa resistência mecânica, baixo módulo, alta ductilidade e baixa dureza. As fractografias da figura 4.62, 4.68 e 4.74 mostram as superfícies de fratura com comportamento dúctil, com expressiva redução de área, e o micromecanismo de *dimples* com tamanhos diferentes na morfologia alveolar para as ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn, respectivamente.

Liga Ti-30Nb

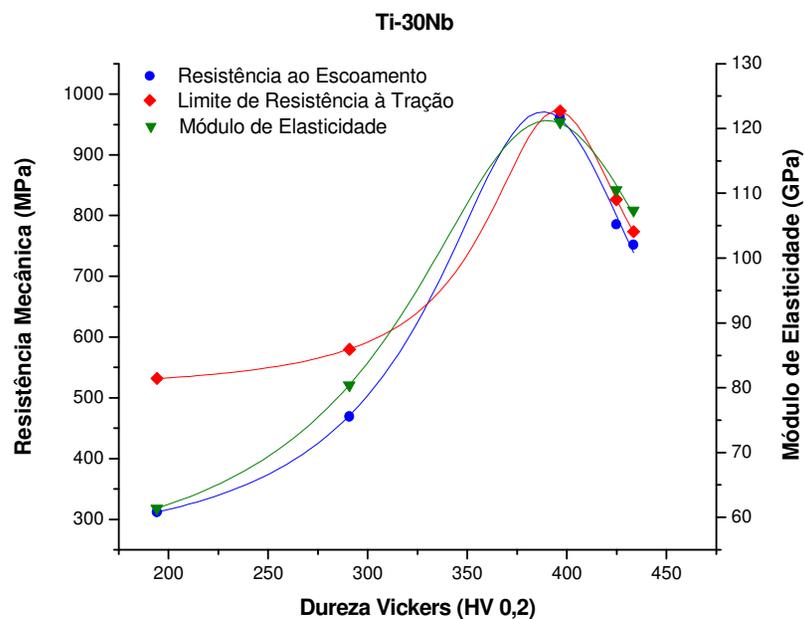
O tratamento térmico de envelhecimento a 260 °C por 2 h no patamar promoveu o aumento da resistência mecânica, do módulo de elasticidade e da dureza, porém com considerável redução no alongamento. A figura 4.63 mostra a superfície de fratura com micromecanismo de *dimples* de tamanhos distintos. Todos os corpos de prova submetidos a tratamento de envelhecimento no patamar de temperatura de 400 °C apresentaram baixíssima ductilidade, elevada resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade e elevada dureza. Tal comportamento deve-se principalmente a precipitação das fases ω e α (Niinomi, 2003). Os corpos de prova submetidos a envelhecimento a 400 °C por 4 h não apresentaram o mesmo comportamento relatado nas seções 4.2 e 4.3. Tal fato deve-se principalmente a menor taxa de extração de calor imposta ao corpo de prova de tração. A superfície de fratura observada na figura 4.64 indica indícios de fratura mista ocasionada pelos micromecanismo de fratura transgranular e *dimples*. A redução de área observada foi muito pequena.

Tabela 4.5. Propriedades mecânicas do ensaio de tração para a liga Ti-30Nb.

Tratamento Térmico	$\sigma_{e(0,2\%)} \text{ (MPa)}$	$\sigma_t \text{ (MPa)}$	E (GPa)	$\Delta L \text{ (%)}$	Dureza Vickers (HV 0,2)
Tempera	$311,9 \pm 21,2$	$532,3 \pm 20,8$	$61,4 \pm 7,8$	$30,7 \pm 6,9$	$194,2 \pm 10,2$
260 °C – 2 h	$469,5 \pm 22,3$	$579,9 \pm 6,1$	$80,4 \pm 12,2$	$20,8 \pm 6,6$	$290,8 \pm 11,6$
400 °C – 4 h	$785,8 \pm 20,4$	$826,2 \pm 24,6$	$110,5 \pm 10$	$0,8 \pm 0,1$	$424,8 \pm 9,8$
400 °C – 8 h	$752,2 \pm 32,4$	$773,5 \pm 31,4$	$107,4 \pm 12,1$	$0,7 \pm 0,1$	$433,4 \pm 5,3$
400 °C – 24 h	$962,1 \pm 5,9$	$972,2 \pm 6,1$	$121,1 \pm 7,2$	$0,8 \pm 0,1$	$396,5 \pm 12,5$



(a)



(b)

Figura 4.61. Efeito do tratamento térmico na evolução das propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb. (a) Propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento e (b) propriedades mecânicas em função da dureza.

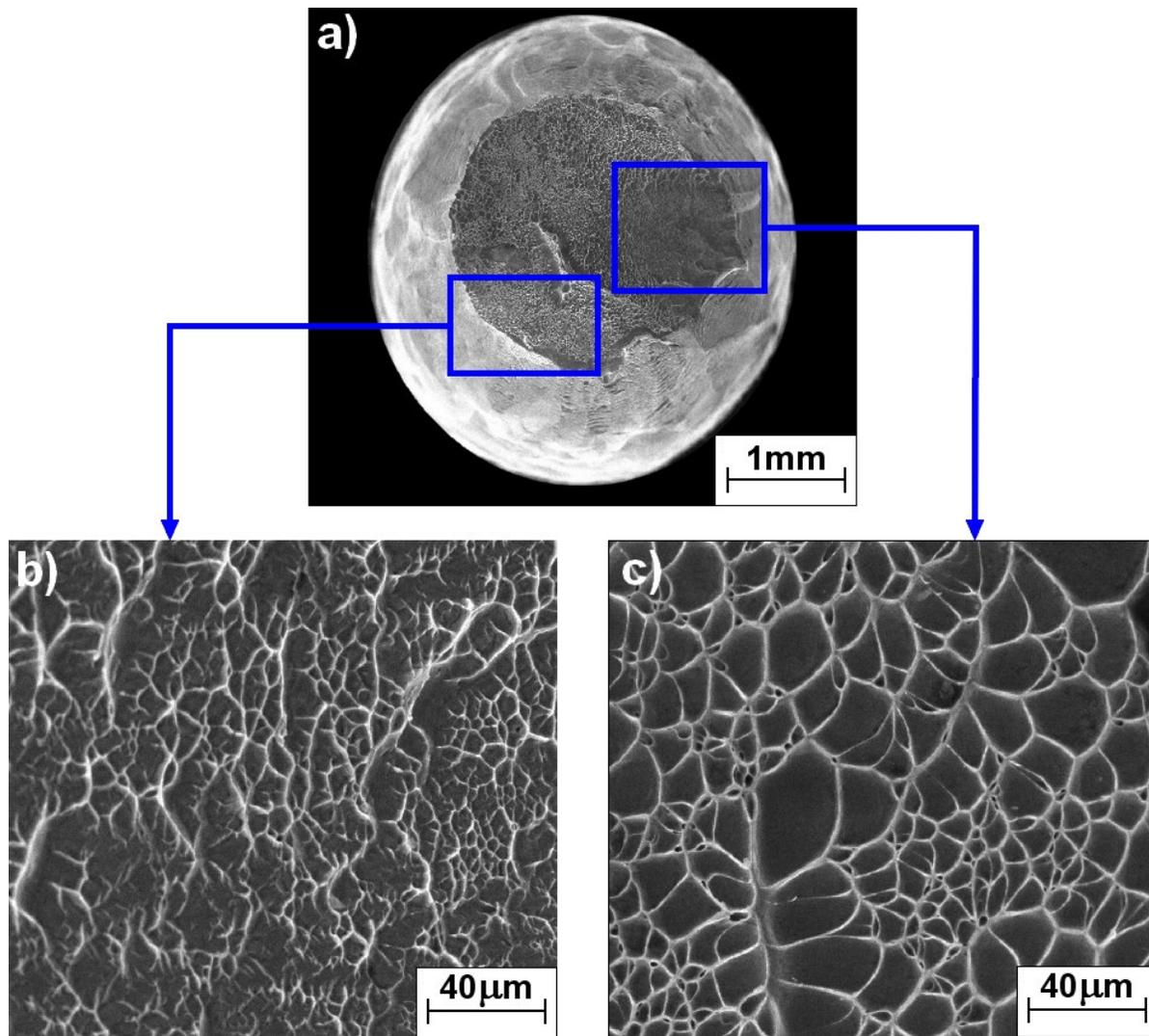


Figura 4.62. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb temperada em água e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples* com tamanhos distintos.

Para períodos de tempo de envelhecimento de 8 h e 24 h no patamar de temperatura de 400 °C, os corpos de prova apresentaram comportamento semelhante a condição anterior, tanto em relação ao comportamento mecânico quanto aos micromecanismos de fratura. As figuras 4.65 e 4.66 mostram para os respectivos períodos de tempo as macrografias (a) e as micrografias das superfícies de fratura de regiões distintas (b-c), sendo os micromecanismos governados por fratura transgranular e *dimples*.

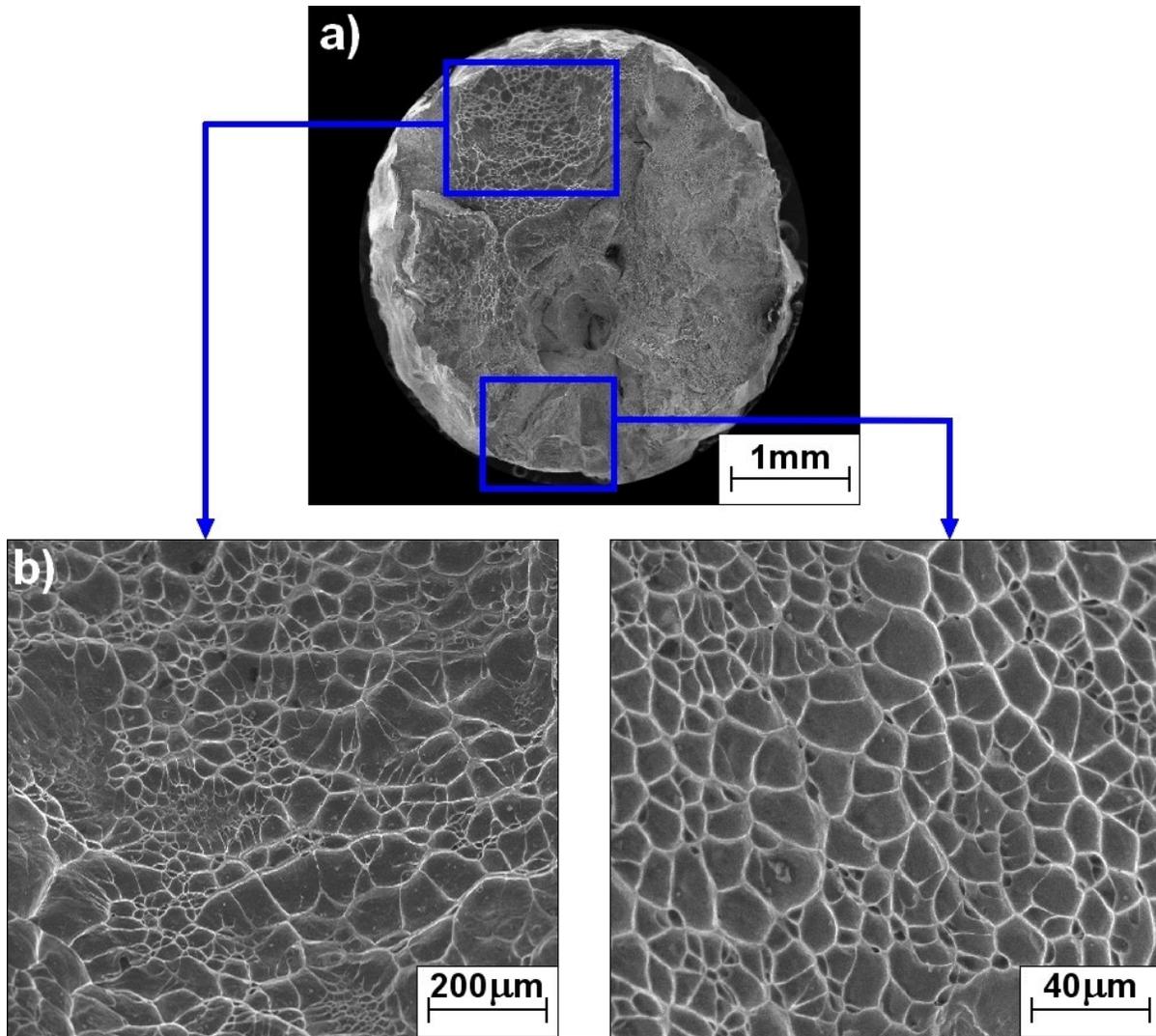


Figura 4.63. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 260 °C por 2 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b) micrografia da superfície de fratura. Micromecanismo de fratura por *dimples* de tamanhos distintos.

A figura 4.61(a) correlaciona para a liga Ti-30Nb a variação do limite de resistência à tração, de resistência ao escoamento, módulo de elasticidade, alongamento e dureza em função do tratamento térmico de envelhecimento, onde é possível observar e concluir que os tratamentos térmicos realizados possibilitam ganhos expressivos em resistência mecânica, porém com queda acentuada na ductilidade, fato que compromete o desempenho de materiais de engenharia utilizados em aplicações estruturais.

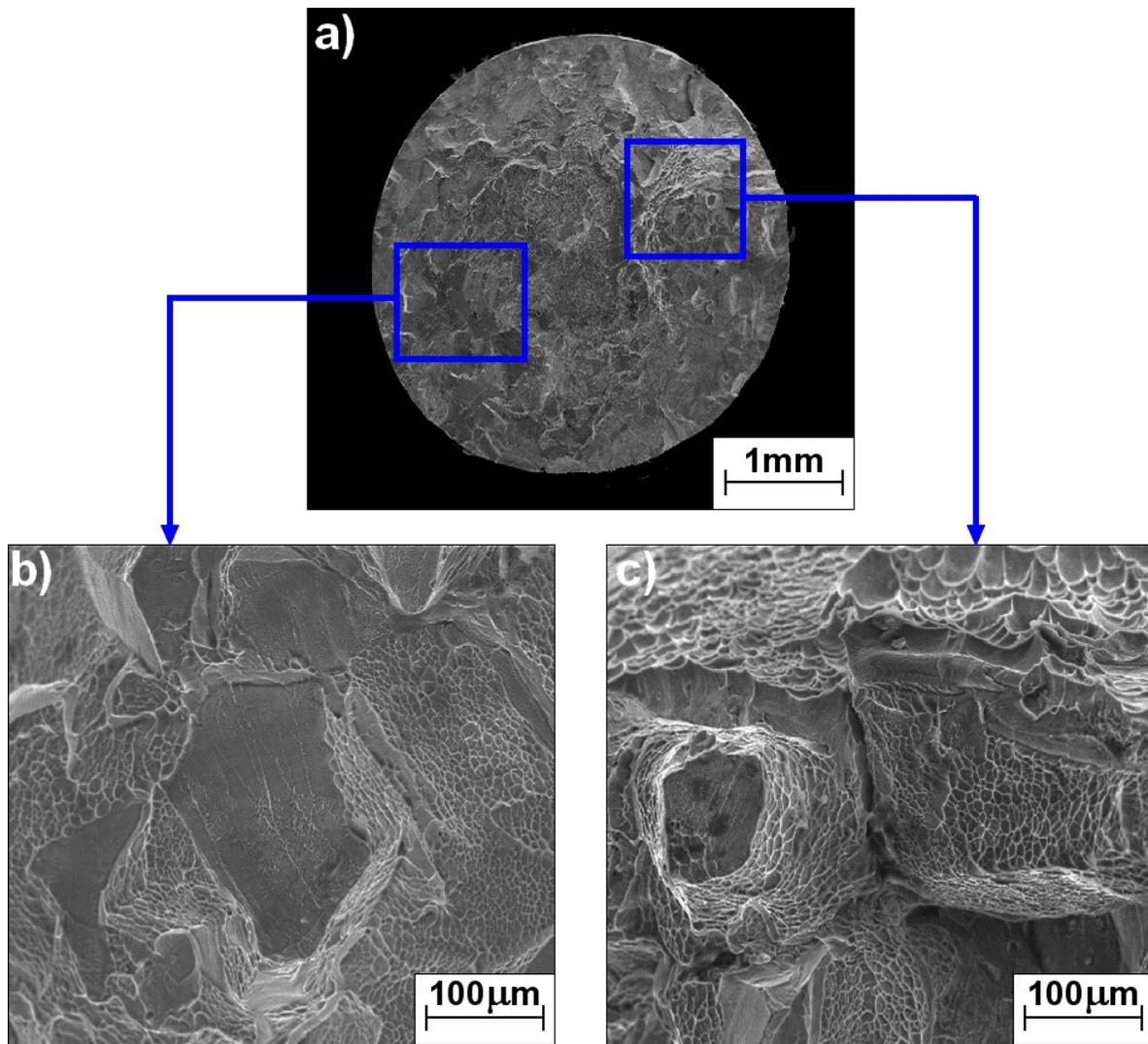


Figura 4.64. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 4 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura e (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

O comportamento do módulo de elasticidade espelha-se e é fiel aos resultados do limite de resistência à tração, ao escoamento e dureza, como já fora observado na seção 4.3 desse capítulo. Baseando-se nos resultados obtidos nos ensaios de tração e na dureza dos corpos de prova é possível correlacionar a dureza com as propriedades mecânicas de resistência à tração, ao escoamento e com o módulo de elasticidade.

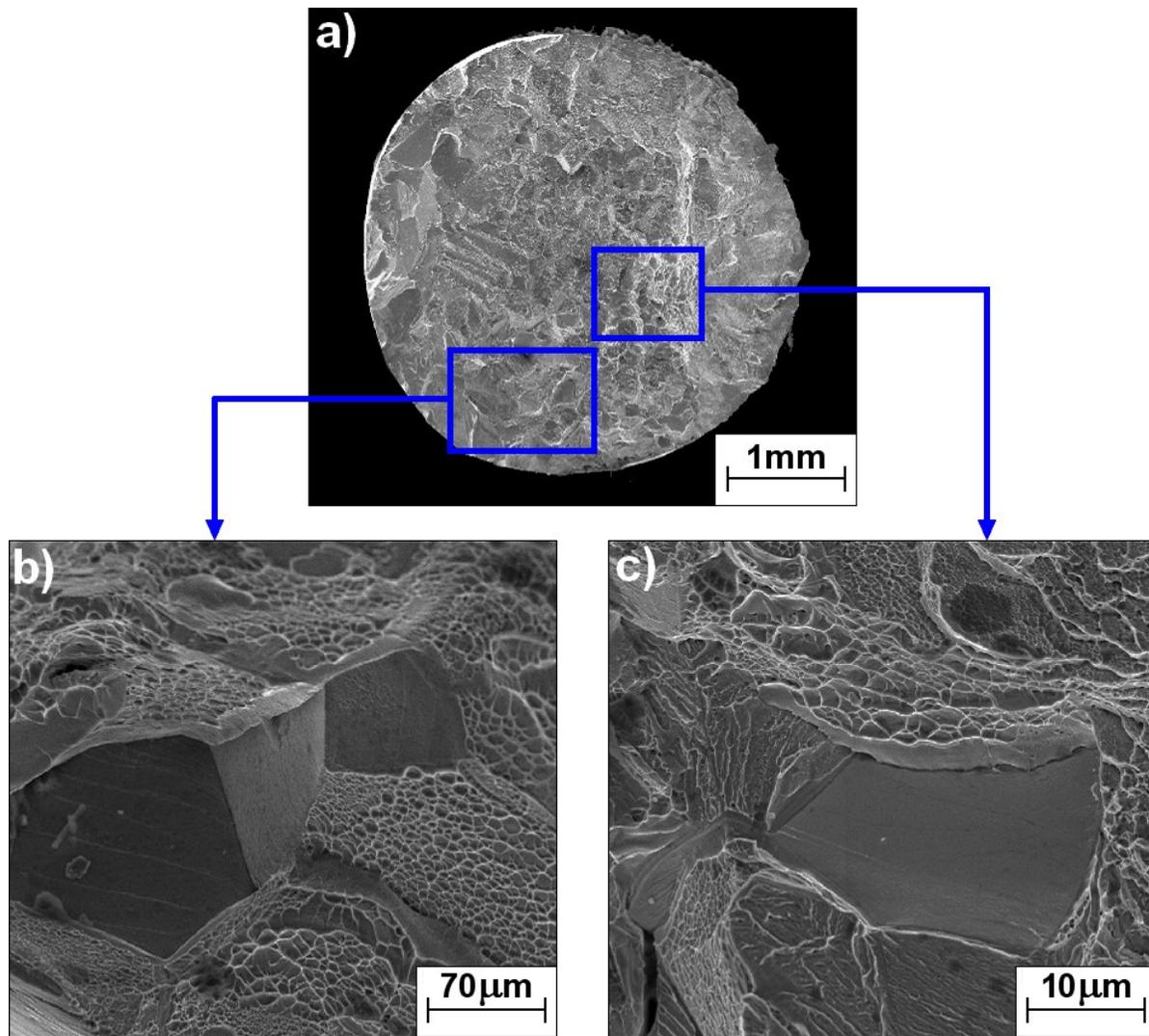


Figura 4.65. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 8 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

As curvas da figura 4.61(b) mostram o aumento dos limites de resistência à tração e ao escoamento, além do módulo de elasticidade atingindo valores acima de 950 MPa de resistência e 120 GPa de módulo de elasticidade, para uma faixa de dureza entre 375 – 400 HV.

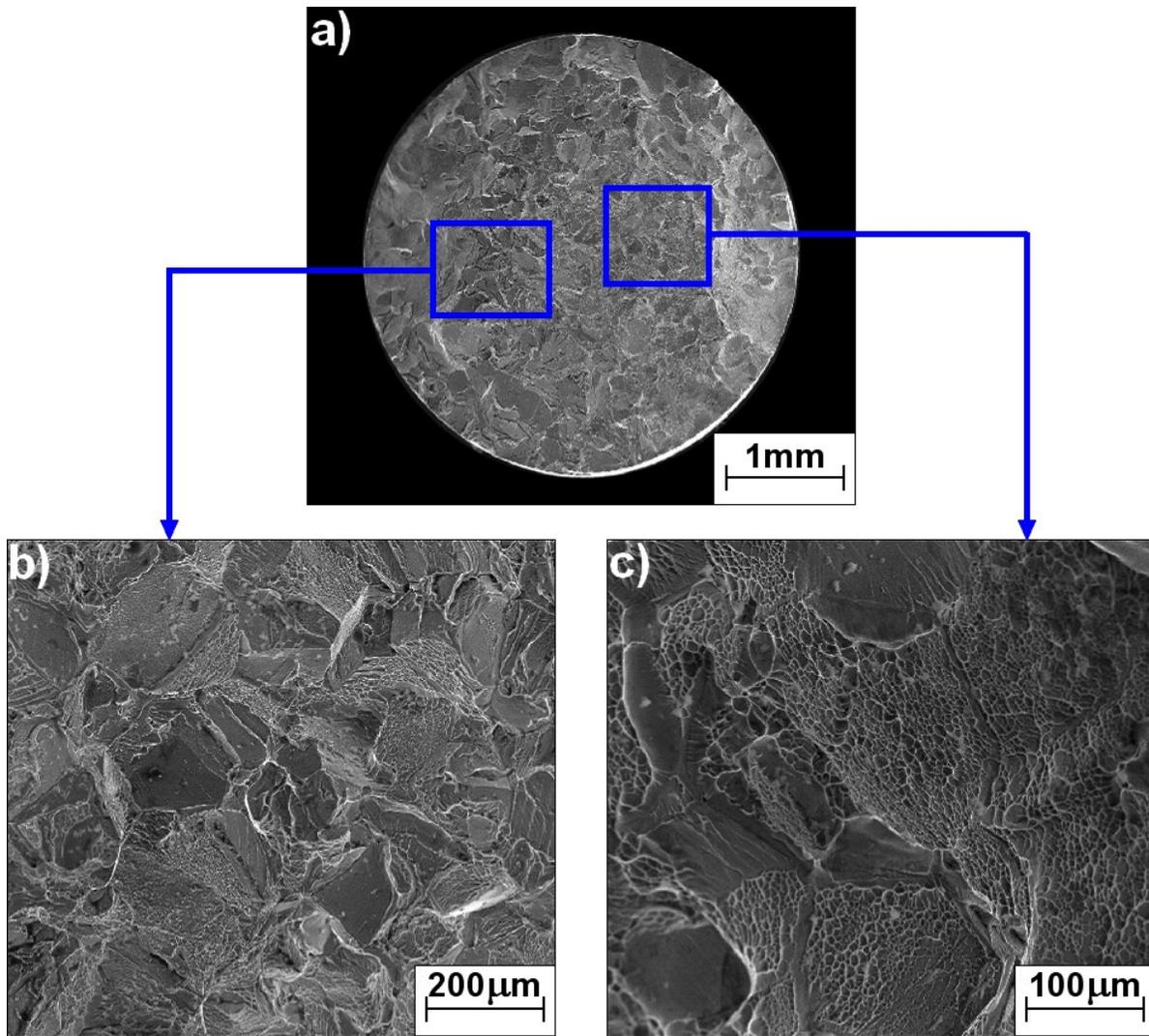
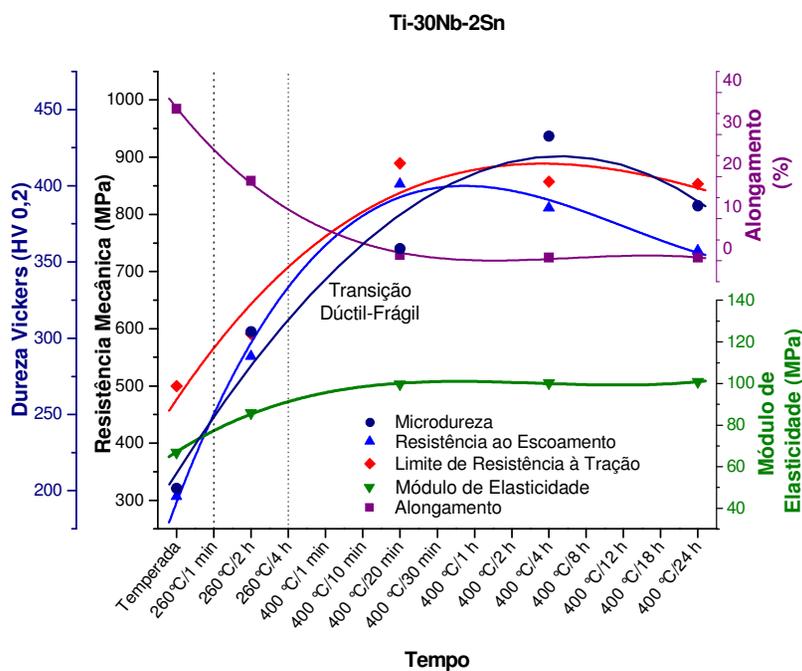


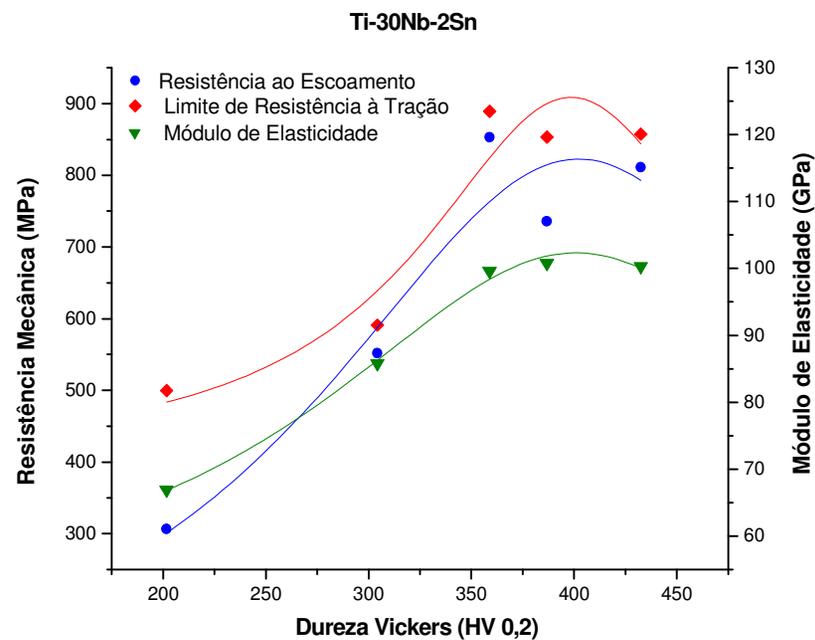
Figura 4.66. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb envelhecida a 400 °C por 24 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

Tabela 4.6. Propriedades mecânicas do ensaio de tração para a liga Ti-30Nb-2Sn.

Tratamento Térmico	$\sigma_{e(0,2\%)} \text{ (MPa)}$	$\sigma_t \text{ (MPa)}$	E (GPa)	$\Delta L \text{ (%)}$	Dureza Vickers (HV 0,2)
Tempera	$306,6 \pm 21,1$	$499,8 \pm 28,9$	$66,9 \pm 4,6$	$36,1 \pm 4,12$	$201,6 \pm 10,7$
260 °C – 2 h	$552,2 \pm 21,9$	$591,2 \pm 20,9$	$85,8 \pm 7,9$	$19,1 \pm 1,6$	$304,3 \pm 16,8$
400 °C – 20 min	$853,1 \pm 31,1$	$889,4 \pm 21,3$	$99,6 \pm 5,3$	$1,4 \pm 0,8$	$358,9 \pm 10,2$
400 °C – 4 h	$811,4 \pm 25,6$	$857,5 \pm 22,6$	$100,3 \pm 6,1$	$0,8 \pm 0,2$	$432,5 \pm 15,5$
400 °C – 24 h	$736,1 \pm 32,5$	$853,3 \pm 16,9$	$100,8 \pm 8,2$	$0,7 \pm 0,1$	$386,8 \pm 10,6$



(a)



(b)

Figura 4.67. Efeito do tratamento térmico na evolução das propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-2Sn. (a) Propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento e (b) propriedades mecânicas em função da dureza.

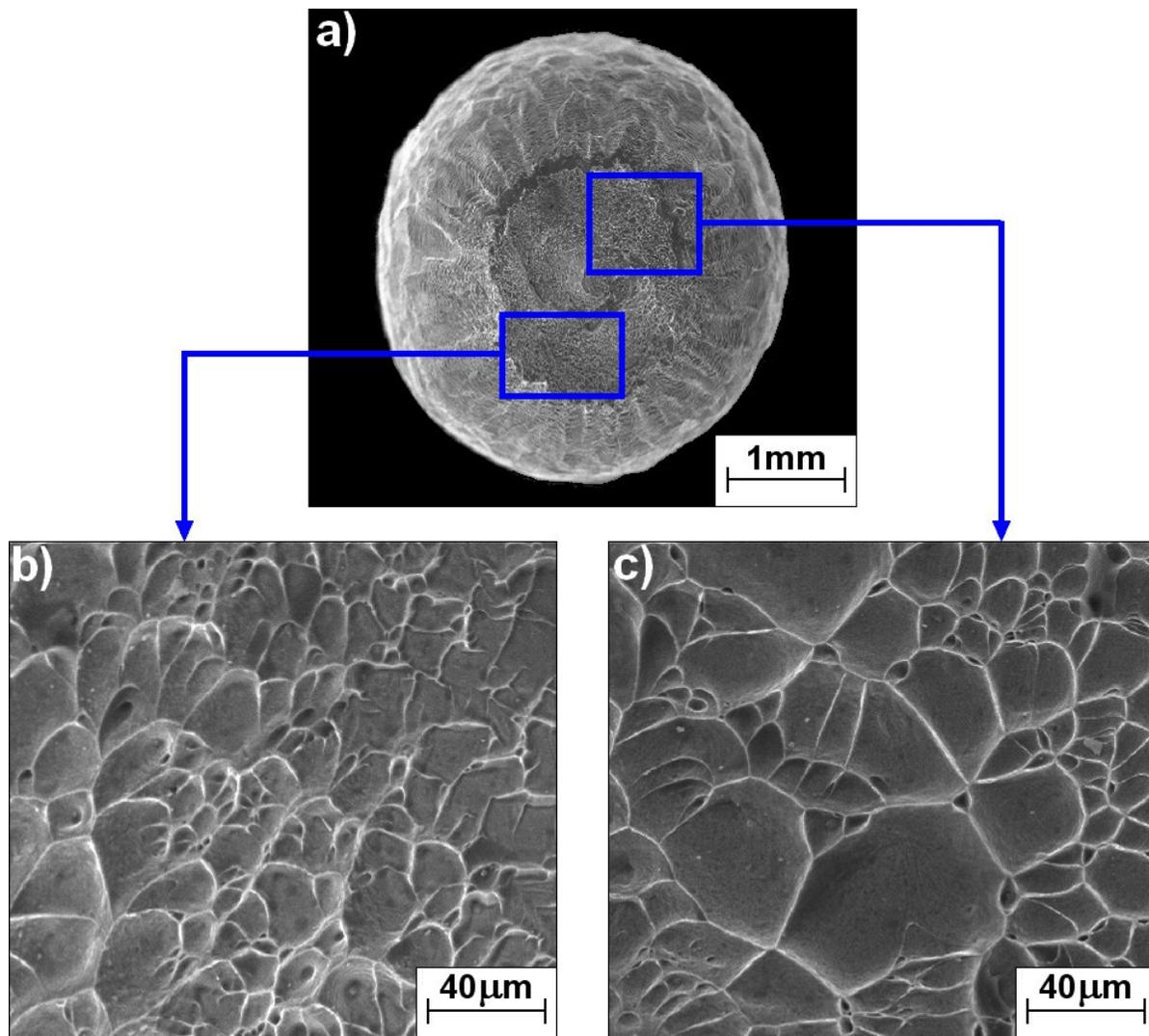


Figura 4.68. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn temperada em água e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples* com tamanhos distintos.

Para valores de dureza maiores, que só são atingidos pelo crescimento demasiado das partículas da fase ω que podem chegar a 300 nm e fragilizam o material, ocorre redução nesses valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade. Embora do ponto de vista estatístico sejam necessários mais pontos para alimentar a correlação propriedades mecânicas/dureza, é possível prever o comportamento dessa liga através de ensaios de dureza que apresentam custos relativamente baixos.

Liga Ti-30Nb-2Sn

Os corpos de prova envelhecidos a 260 °C por 2 h apresentaram pronunciado aumento da resistência mecânica, do módulo de elasticidade e da dureza, acompanhado de expressiva redução no alongamento.

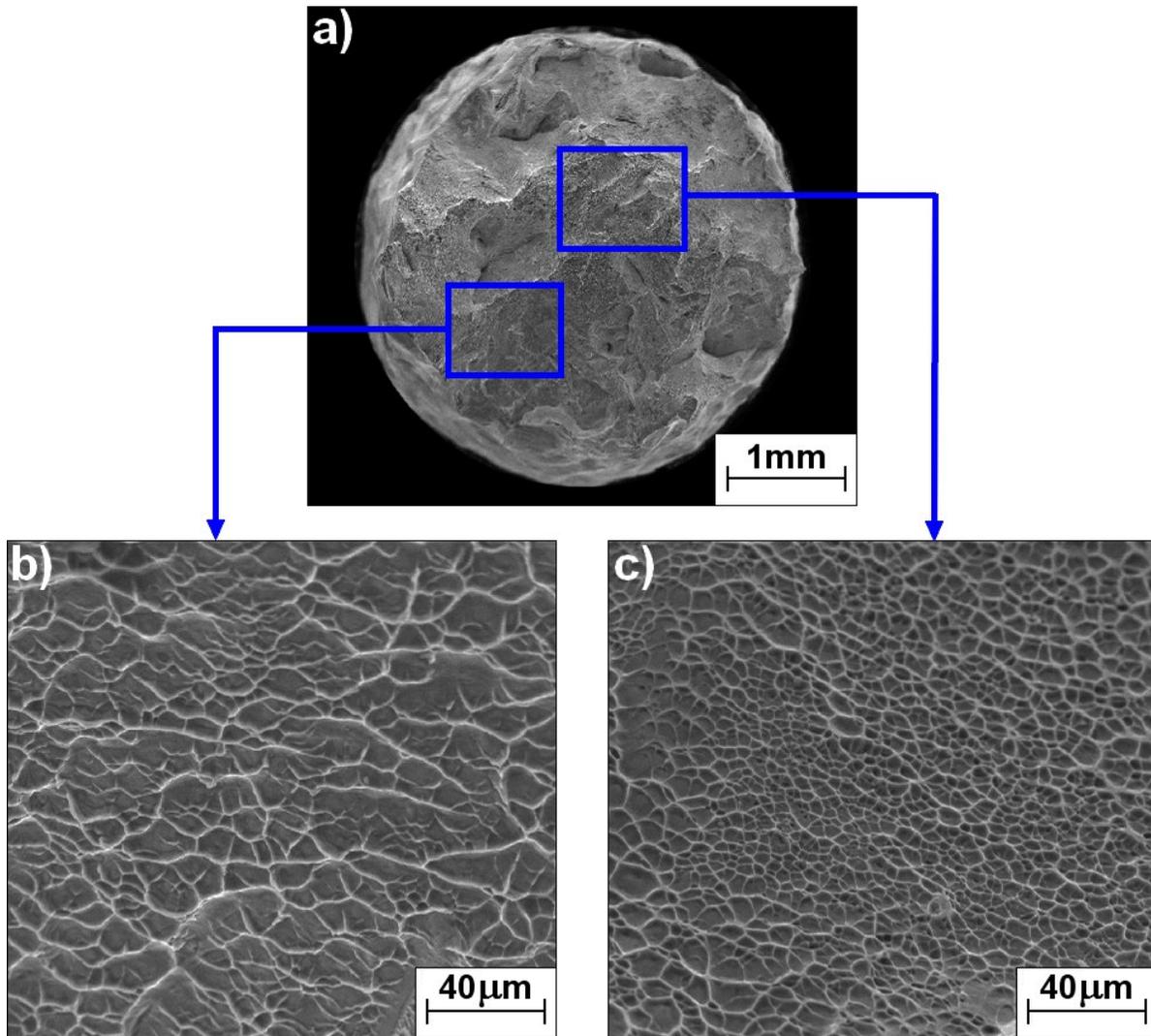


Figura 4.69. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 260 °C por 2 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples* com tamanhos distintos.

Quanto aos micromecanismos de fratura, os *dimples* apresentaram leve redução no tamanho

dos alvéolos quando comparado com a condição de tempera em água como pode ser observado na figura 4.69.

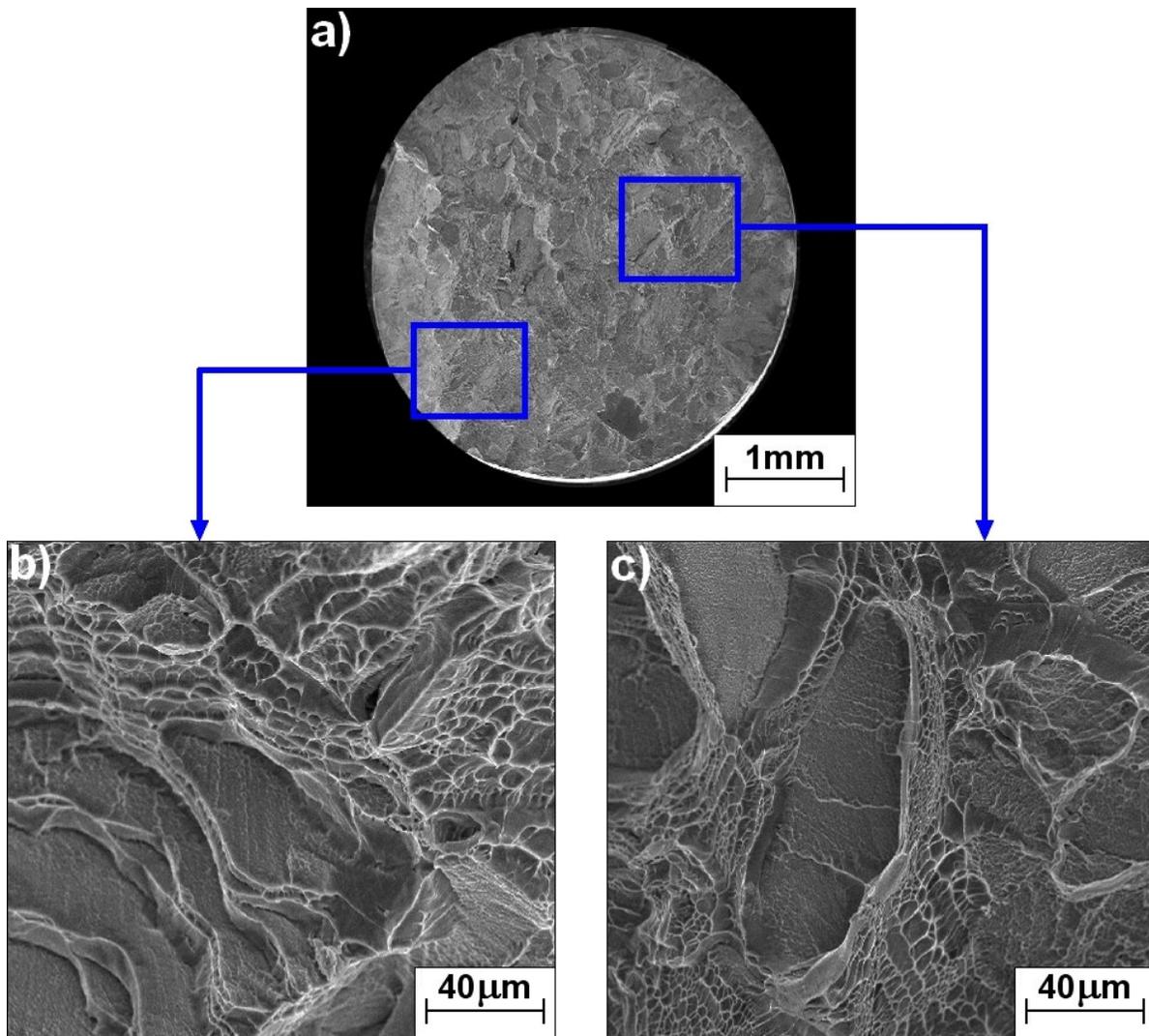


Figura 4.70. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 20 min e submetida a ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

Quando envelhecidos a 400 °C por 20 min, os corpos de prova atingiram o ponto máximo de limite de resistência à tração, de resistência ao escoamento e módulo de elasticidade para as condições estudadas. Entretanto, da mesma forma que a liga Ti-30Nb, a liga Ti-30Nb-2Sn

apresentou baixa ductilidade, o que é confirmado pelo alongamento no ensaio de tração, pela inexpressiva redução de área e pelas micrografias das superfícies de fratura.

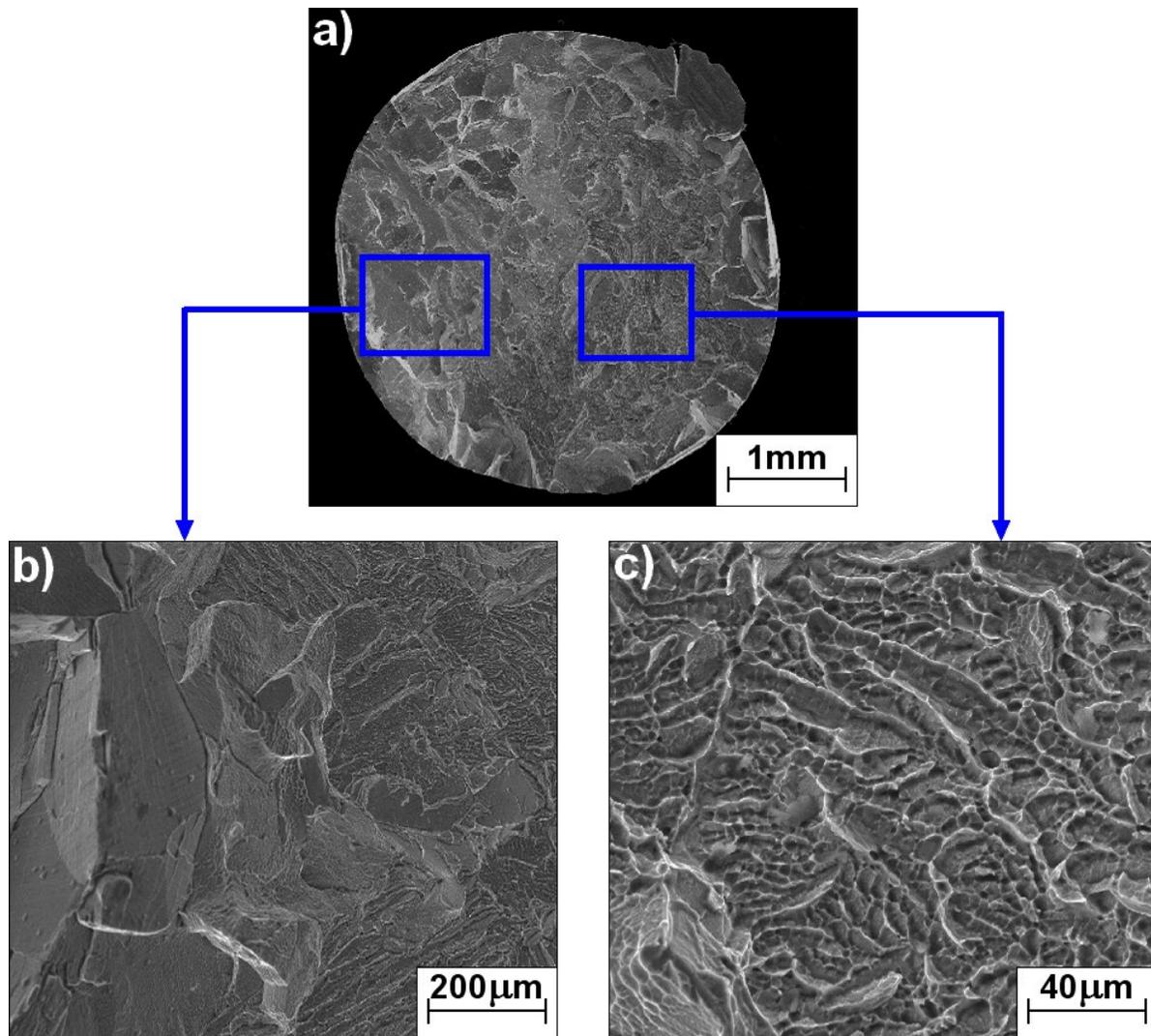


Figura 4.71. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 4 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

A figura 4.70(a) mostra fratura frágil do ponto de vista macroscópico, porém com aumentos maiores como os das figuras 4.70(b-c) é possível observar a combinação dos micromecanismo de fratura transgranular com *dimples*.

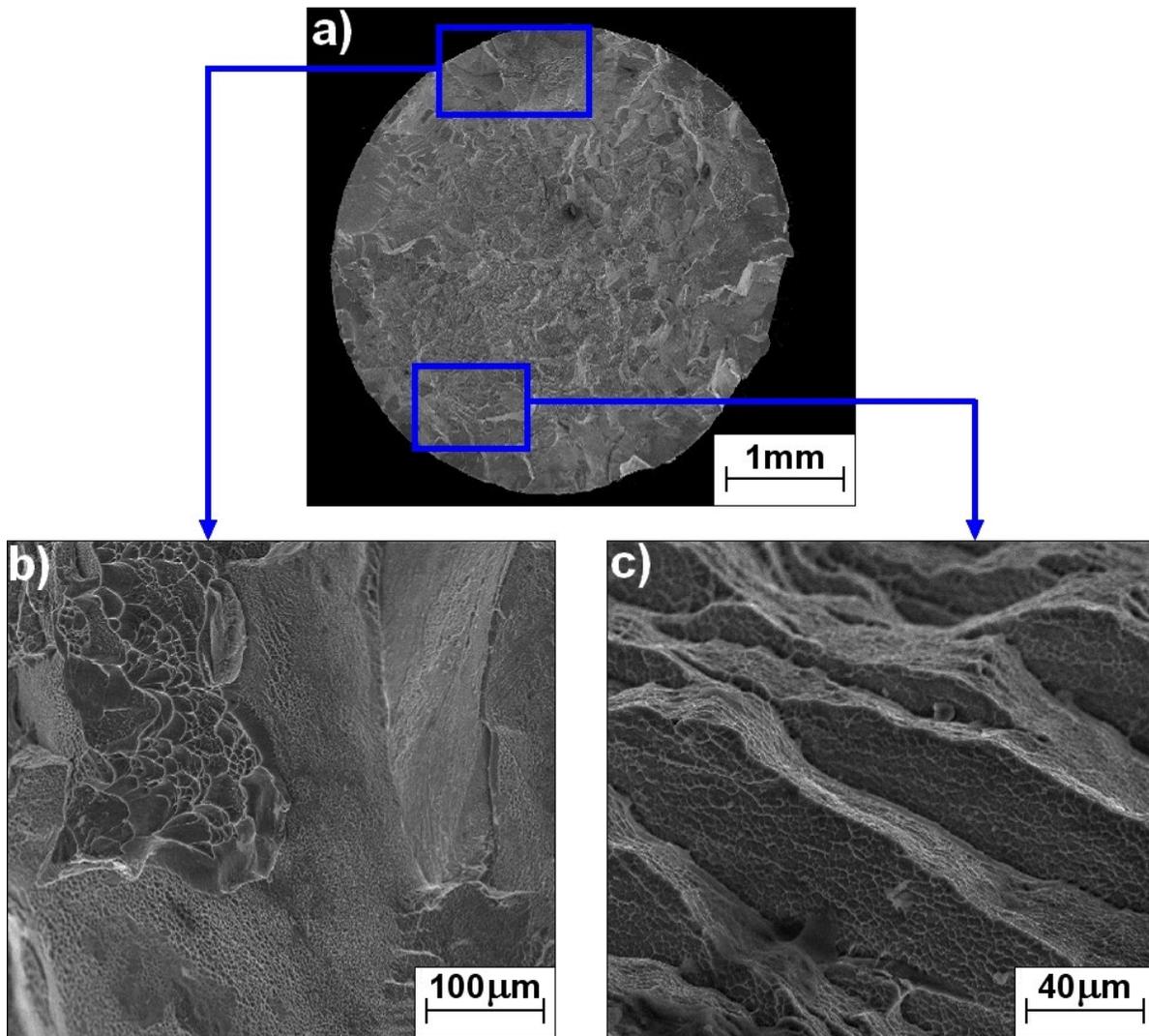


Figura 4.72. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

Tabela 4.7. Propriedades mecânicas do ensaio de tração para a liga Ti-30Nb-4Sn.

Tratamento Térmico	$\sigma_{e(0,2\%)} \text{ (MPa)}$	$\sigma_t \text{ (MPa)}$	E (GPa)	$\Delta L \text{ (%)}$	Dureza Vickers (HV 0,2)
Tempera	337,1 ± 4,5	531,7 ± 19,8	74,6 ± 2,5	21,6 ± 1,2	211,4 ± 7,4
400 °C – 1 min	869,8 ± 12,3	895,1 ± 12,1	91,5 ± 2,7	1,8 ± 0,4	342,9 ± 17,1
400 °C – 30 min	920,2 ± 19,8	937,3 ± 17,9	101,8 ± 4,3	1,2 ± 0,3	387,3 ± 11,4
400 °C – 8 h	-	946,8 ± 32,8	102,7 ± 6,8	0,8 ± 0,2	388,5 ± 16,9
400 °C – 24 h	929,6 ± 34,4	973,9 ± 11,4	109,2 ± 6,3	1,1 ± 0,2	377,7 ± 15,7

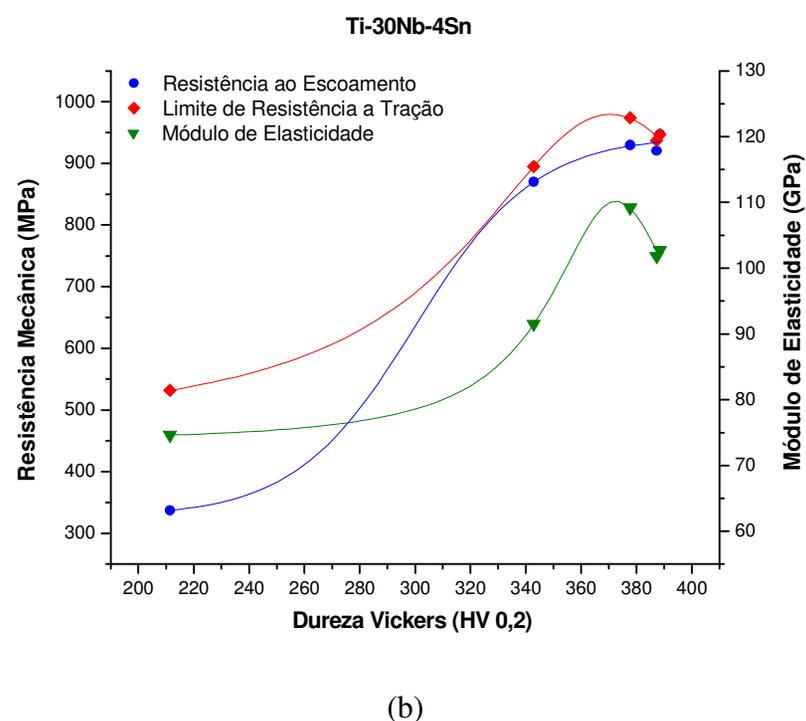
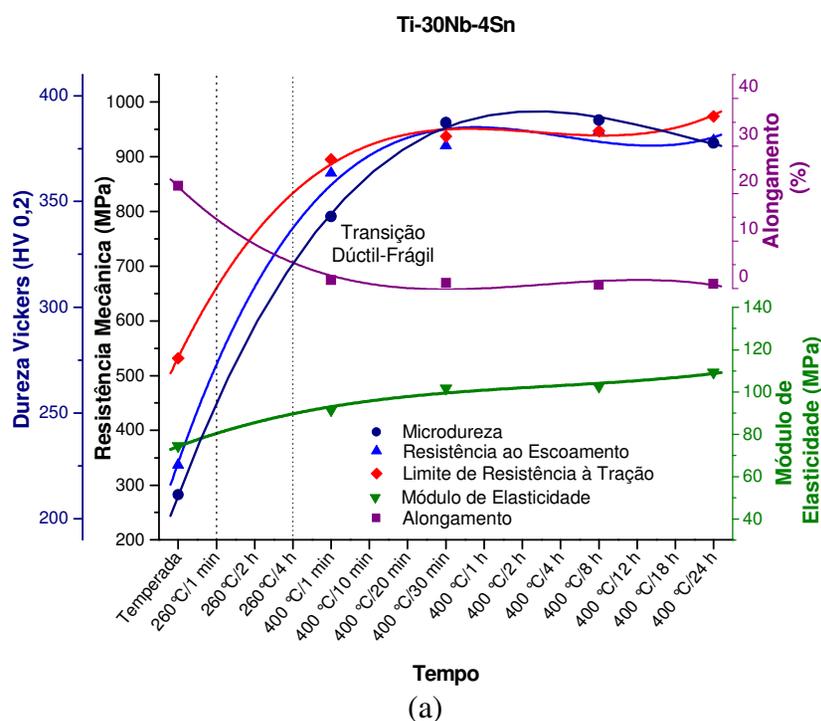


Figura 4.73. Efeito do tratamento térmico na evolução das propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-4Sn. (a) Propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento e (b) propriedades mecânicas em função da dureza.

Para os tratamentos térmicos de envelhecimento subsequentes no patamar de temperatura de 400 °C, no caso 4 h e 24 h, tendência de redução da resistência ao escoamento pode ser observada. As fractografias das figuras 4.71 e 7.72 mostram macrografias (a) com fratura frágil e (b-c) micrografias com a combinação dos micromecanismos de fratura transgranular e *dimples*.

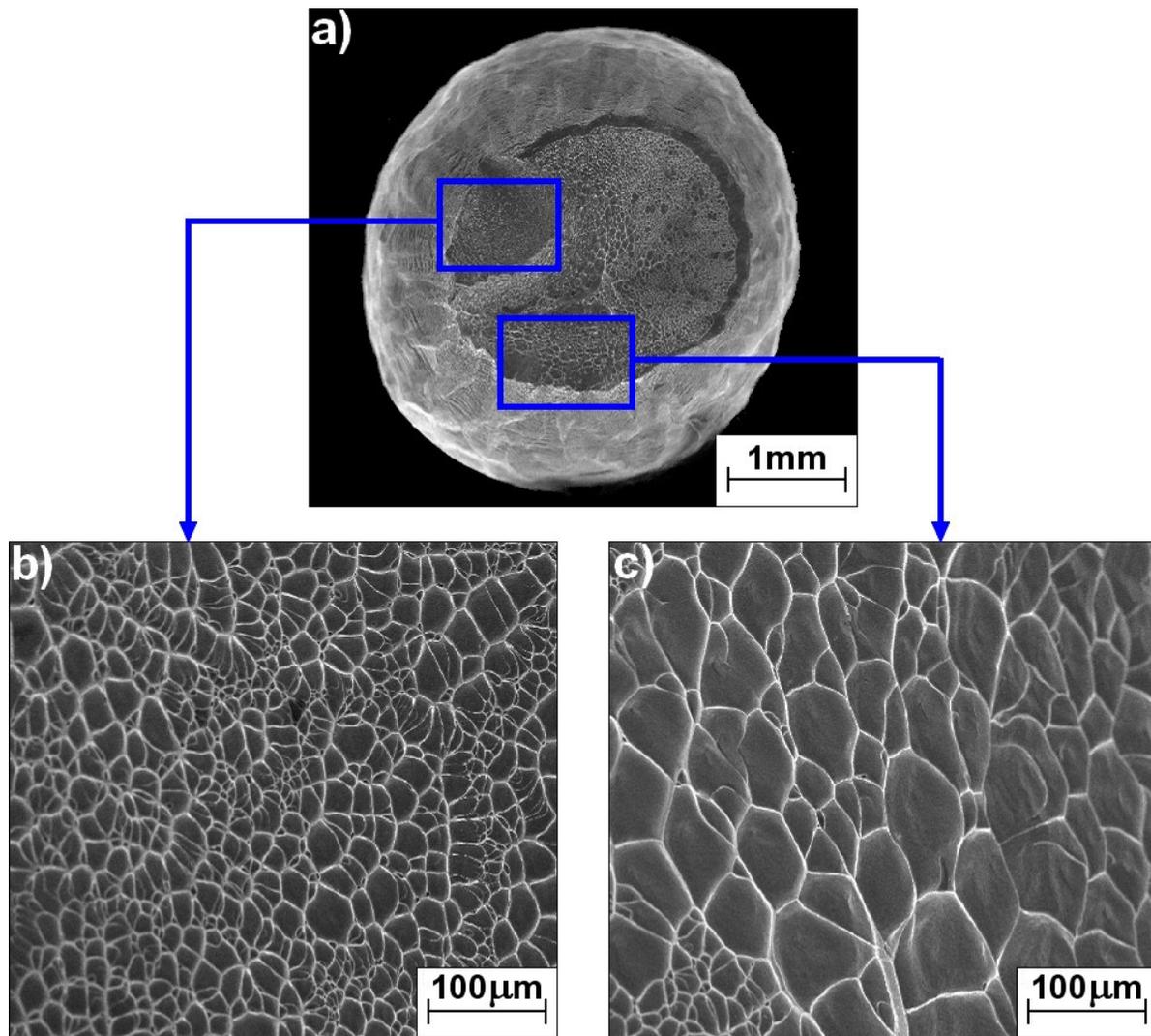


Figura 4.74. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn temperada em água e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples* com tamanhos distintos.

Os conjuntos de dados obtidos para a liga Ti-30Nb-2Sn são apresentados na figura 4.67(a)

que correlaciona as propriedades mecânicas estudadas com medidas de dureza, onde é possível observar, da mesma forma que na liga Ti-30Nb, que os tratamentos de envelhecimentos empregados proporcionam ganhos expressivos em resistência mecânica, com significativa queda na ductilidade. A figura 4.67(b) exibe a correlação de propriedades e dureza, onde é possível observar um patamar no comportamento das propriedades na faixa de dureza entre 350 – 450HV.

Liga Ti-30Nb-4Sn

Os corpos de prova da liga Ti-30Nb-4S foram envelhecidos a 400 °C por diversos períodos de tempo e como pode ser observado na tabela 4.7, apresentaram alto limite de resistência à tração e ao escoamento, aumento do módulo de elasticidade e na dureza e queda na ductilidade. Os micromecanismos de fratura que são mostrados na figura 4.75 evidenciam a combinação de *dimples* e fratura transgranular.

Para os tempos de envelhecimento de 30 min, 8 h e 24 h no patamar de temperatura de 400°C, os corpos de prova atingiram um patamar máximo nas propriedades estudadas. Altíssimo limite de resistência à tração e ao escoamento (> 950 MPa), elevado módulo de elasticidade e baixíssima ductilidade são as principais características que essas condições de tratamento térmico de envelhecimento proporcionam. Em relação as superfícies de fratura, pode ser observada nas figuras 4.76(a), 4.77(a) e 4.78(a) fratura frágil do ponto de vista macroscópico para as três condições estudadas.

Os micromecanismos de fratura apresentados nas 4.76(b-c) e 4.77(b-c) mostram fratura transgranular associadas com *dimples* para os tempos de envelhecimento de 30 min e 8 h.

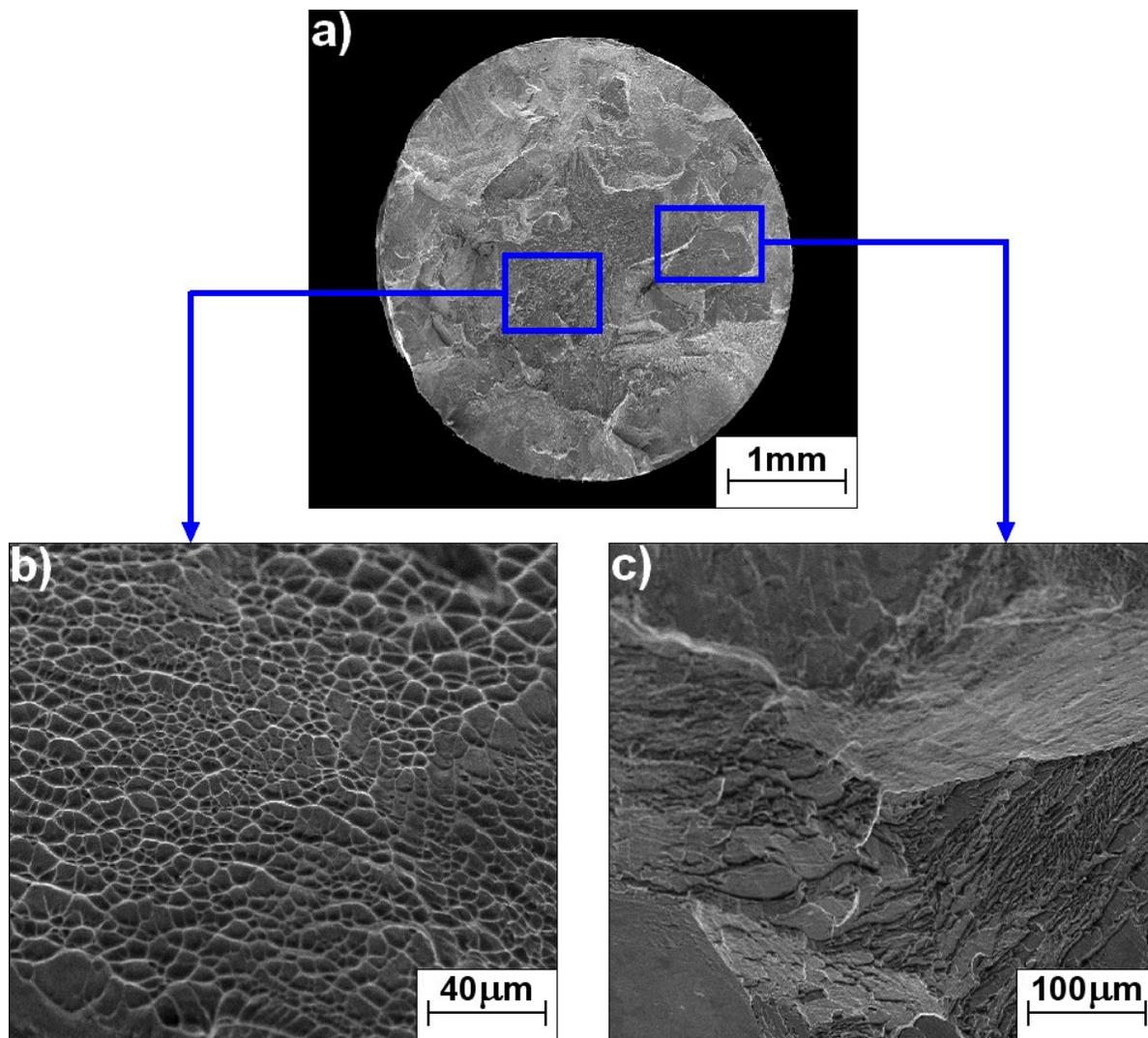


Figura 4.75. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 1 min e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

Para o corpo de prova envelhecido por 24 h à temperatura de 400 °C, além da fratura transgranular associada a *dimples*, podem ser observados planos semelhantes a planos de clivagem (*flutes*) que são encontrados em ligas de titânio (Niinomi, 2003) e em outros metais com estrutura cristalina hexagonal compacta, como pode se observado na figura 4.78(b) (ASM, 1990²).

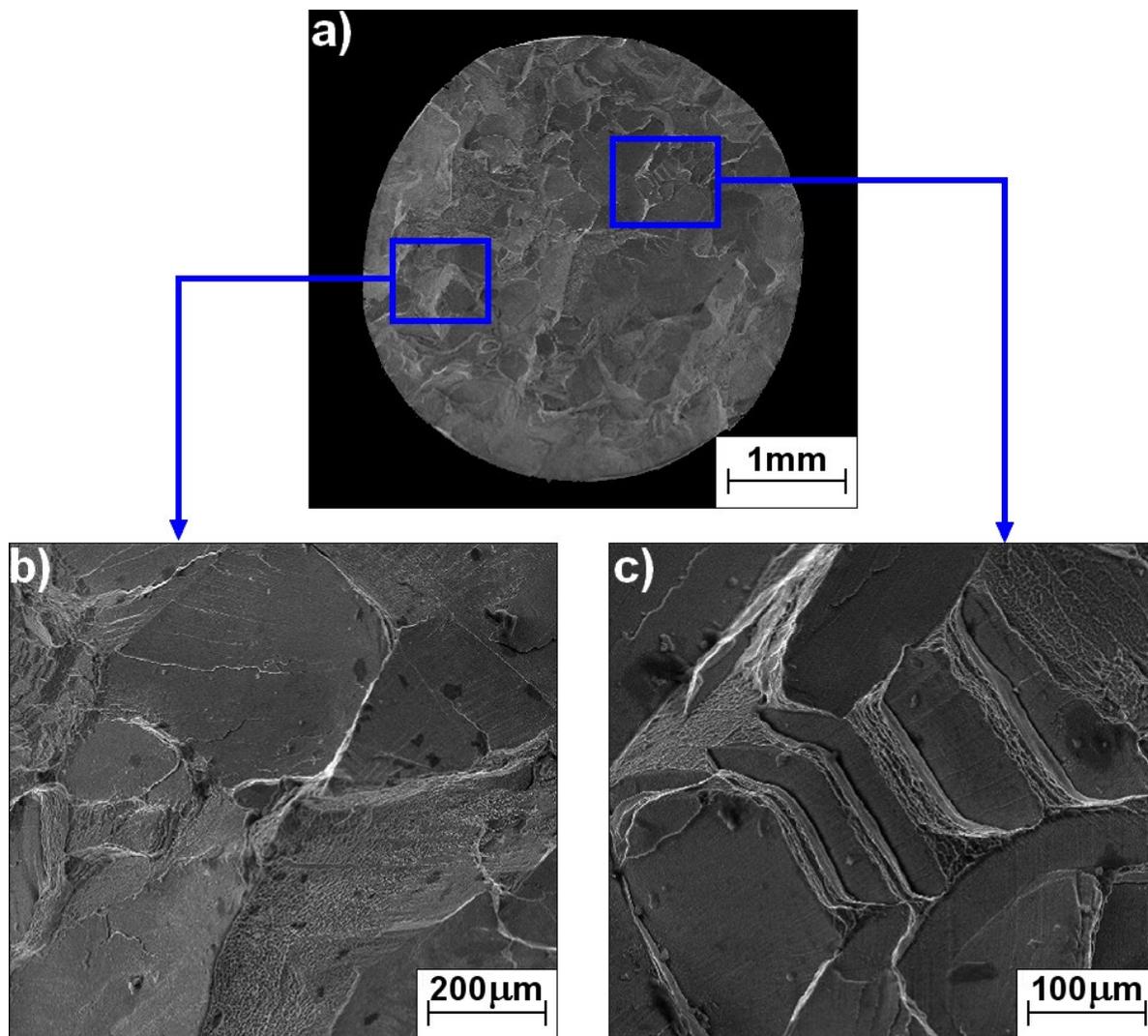


Figura 4.76. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 30 min e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

Nas figuras 4.73 são mostradas informações que correlacionam condições de tratamento térmico de envelhecimento (a) e dureza (b) com as propriedades mecânicas obtidas dos corpos de prova de tração. É possível observar na figura 4.73(a) que a partir de 30 min de envelhecimento à temperatura de 400 °C, o limite de resistência, o módulo de elasticidade e a dureza são estabilizados nos valores máximos, independentemente do tempo de tratamento empregado. A faixa de dureza entre 350 – 390 HV compreende os maiores valores de resistência à tração e ao escoamento (> 850 MPa), como mostra a figura 4.73(b). Contudo, os valores de ductilidade são

reduzidos, como nas outras composições, a valores inexpressivos no tocante a materiais estruturais de engenharia.

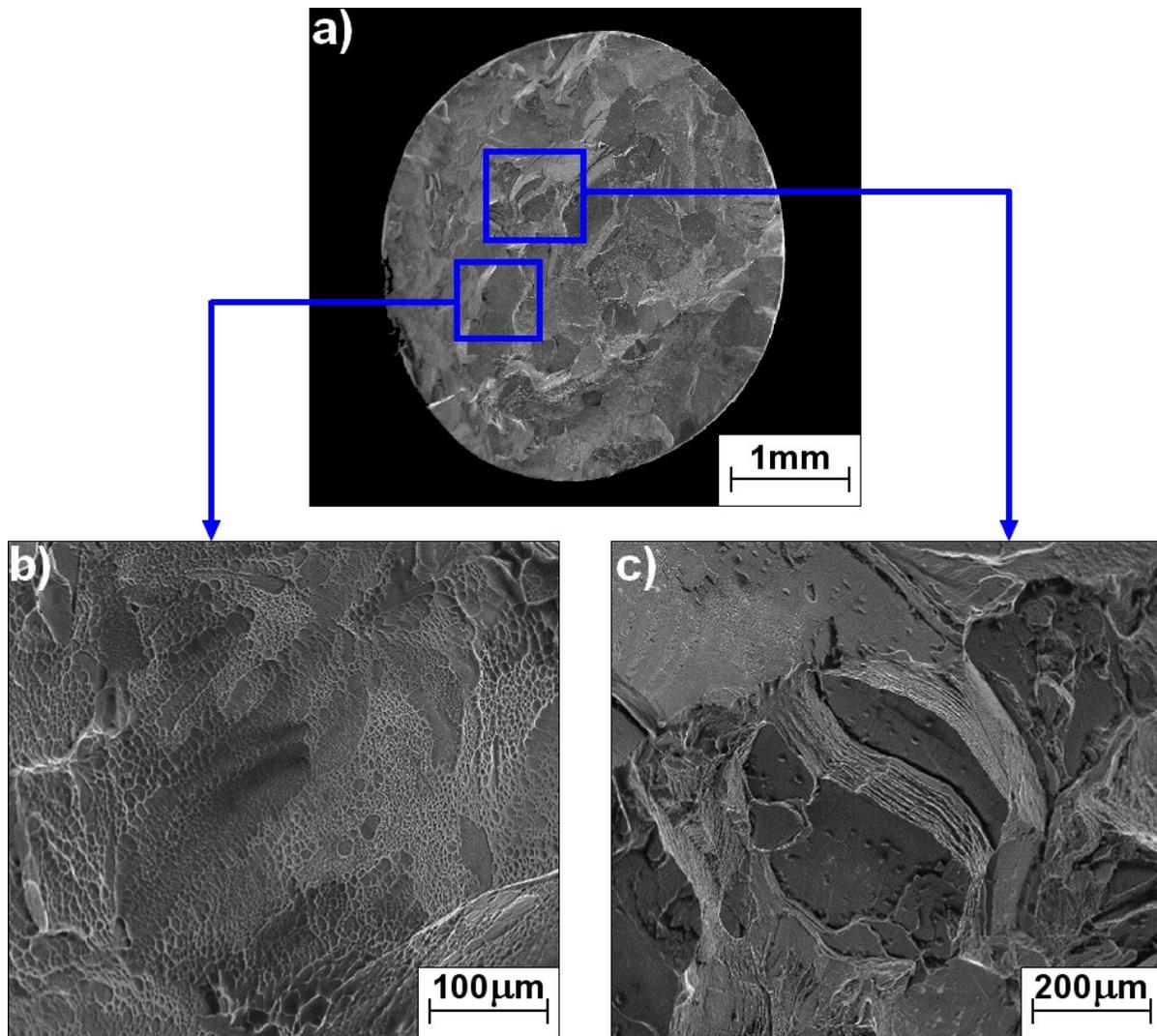


Figura 4.77. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 8 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

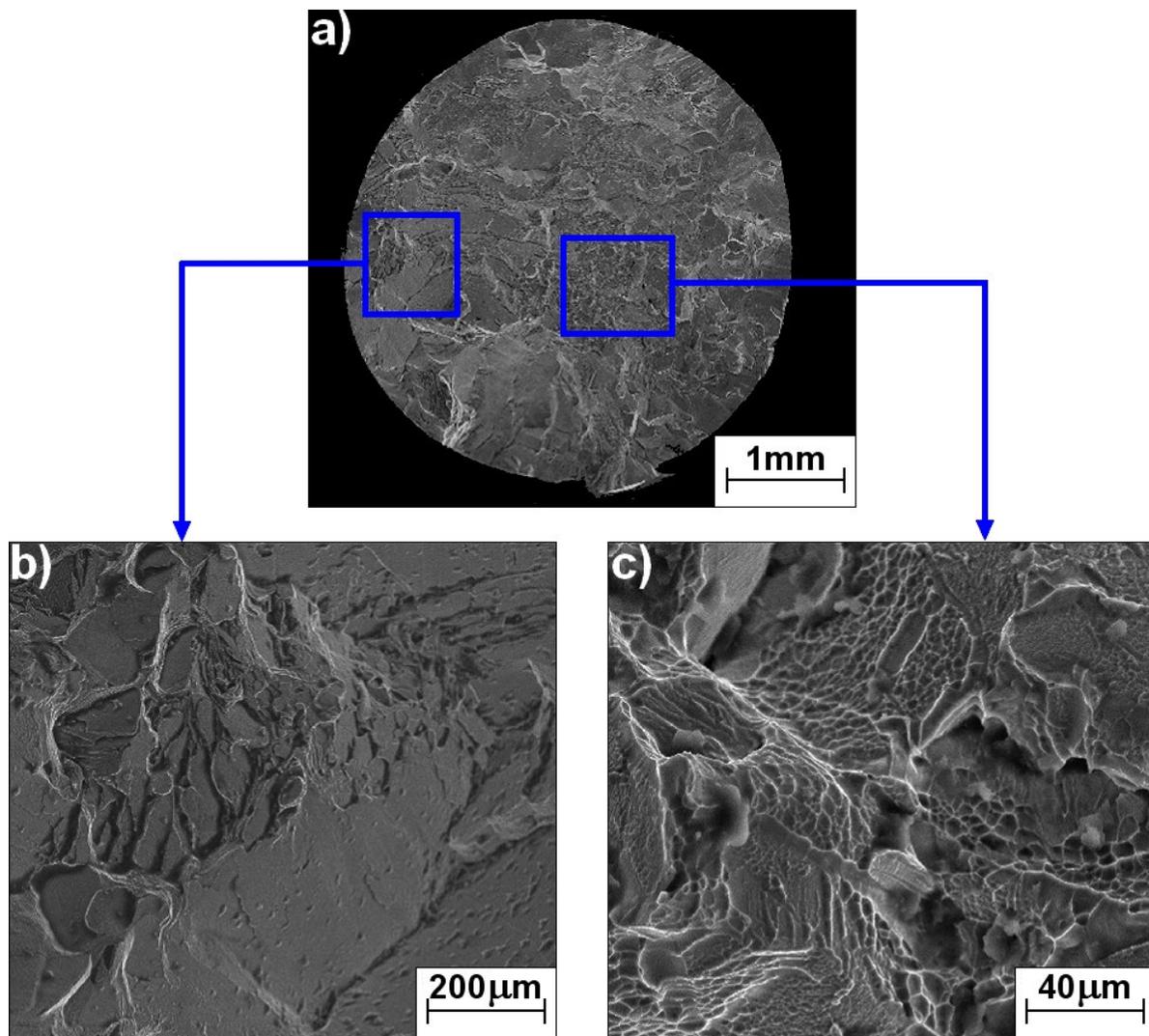


Figura 4.78. Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e submetida ao ensaio de tração: (a) Macrografia da superfície de fratura, (b-c) micrografia da superfície de fratura de duas regiões distintas. Micromecanismo de fratura mista com indícios de fratura transgranular e *dimples*.

4.5 Haste de prótese de quadril com propriedades dedicadas

Baseando-se nos resultados obtidos e aqui apresentados, o presente trabalho propõe a concepção de haste de prótese total de quadril obtida por processo de fabricação utilizando técnicas com custo e características mecânicas otimizadas.

Fabricação da haste por forjamento a frio

Para a fabricação de hastes de próteses de quadril com baixo custo foi utilizado o processo de conformação a frio em 2 etapas: dobramento da pré-forma e forjamento final da prótese. A figura 4.79 mostra a evolução da força de forjamento e o tempo de processo na primeira etapa de forjamento (dobramento da pré-forma), com um estágio inicial de subida da força, provavelmente devida ao dobramento da haste e depois, uma subida com taxa mais acentuada, provavelmente associada ao recalque da cabeça e da seção da haste. Após o ponto máximo, ocorre a queda da força devida ao descarregamento das matrizes (inversão do movimento da prensa).

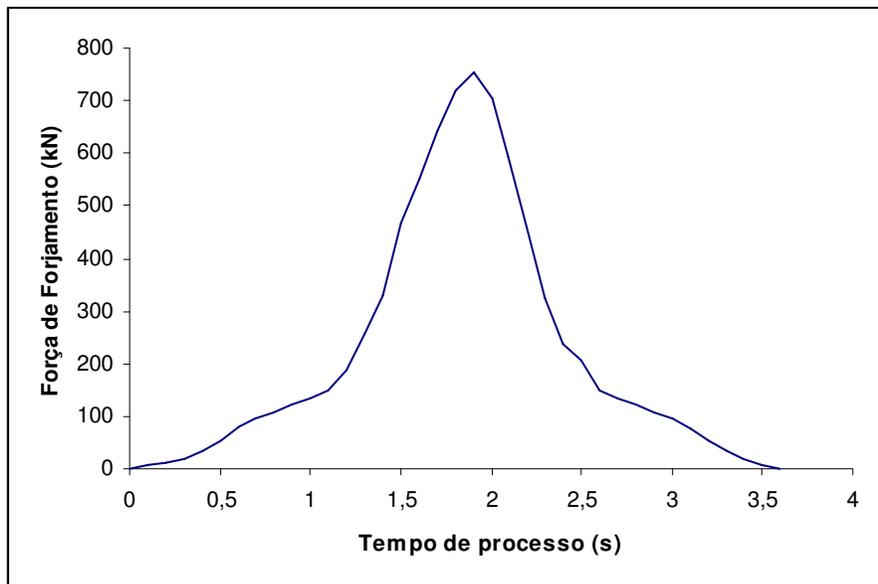


Figura 4.79. Curva característica para o dobramento da pré-forma da prótese de quadril. Força máxima de aproximadamente 753 kN (75 Toneladas).

A figura 4.80 mostra a evolução da força de forjamento com o tempo de processo na segunda etapa de forjamento da haste de prótese, com um único estágio de subida da força devido ao completo preenchimento das matrizes. Após atingirem o ponto máximo de força, as matrizes foram mantidas fechadas durante cerca 3,5 s (a queda de força deve-se a despressurização do sistema hidráulico por perdas em válvulas provavelmente), seguida da inversão do movimento da prensa e abertura das matrizes.

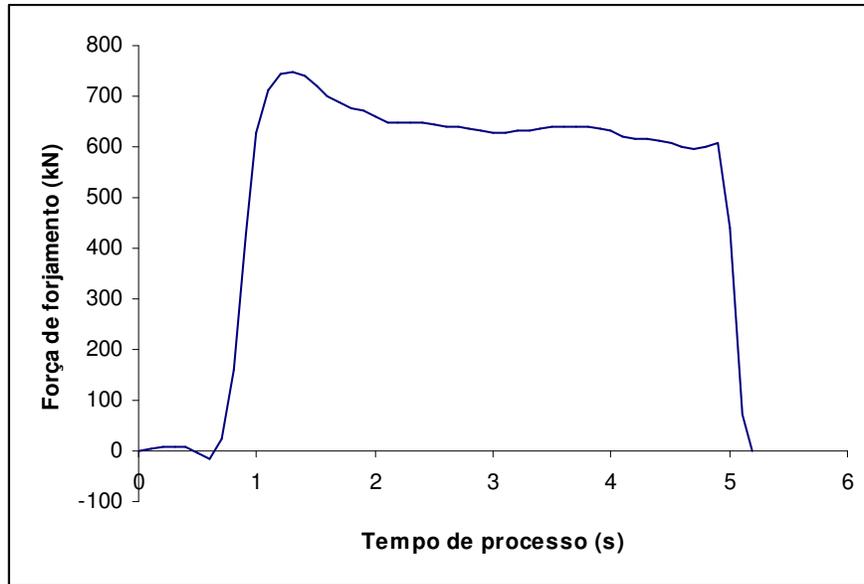


Figura 4.80. Curva característica para o forjamento final da prótese de quadril. Força máxima de aproximadamente 753 kN (75 Toneladas).

Otimização do comportamento mecânico por meio de tratamento térmico

Hastes de próteses de quadril com propriedades dedicadas podem ser assim chamadas em virtude da otimização das propriedades mecânicas e biológicas em função do tipo de solicitação mecânica exigida. Para que um material seja utilizado como implante são necessárias algumas características básicas como, resistência mecânica, biocompatibilidade, resistência à corrosão etc. Porém, para que ocorra um índice maior de sucesso em cirurgias de artroplastia de quadril, que envolvem a utilização de próteses, não basta que a matéria prima utilizada atenda a características normativas, onde são comumente necessárias medidas de melhorias no projeto e nos processos de fabricação. No que se refere ao projeto da prótese de quadril, muito se tem avançado em pesquisas que melhorem consideravelmente algumas características específicas. Um exemplo claro e já difundido no mercado é o tratamento superficial de recobrimento com hidroxiapatita em uma região específica da prótese para melhorar as propriedades de osseointegração. Entretanto, no que se refere as propriedades mecânicas em função do tipo de solicitação mecânica, poucas informações estão disponíveis na literatura. A figura 4.81 ilustra algumas características que uma haste de prótese de quadril tem que apresentar.

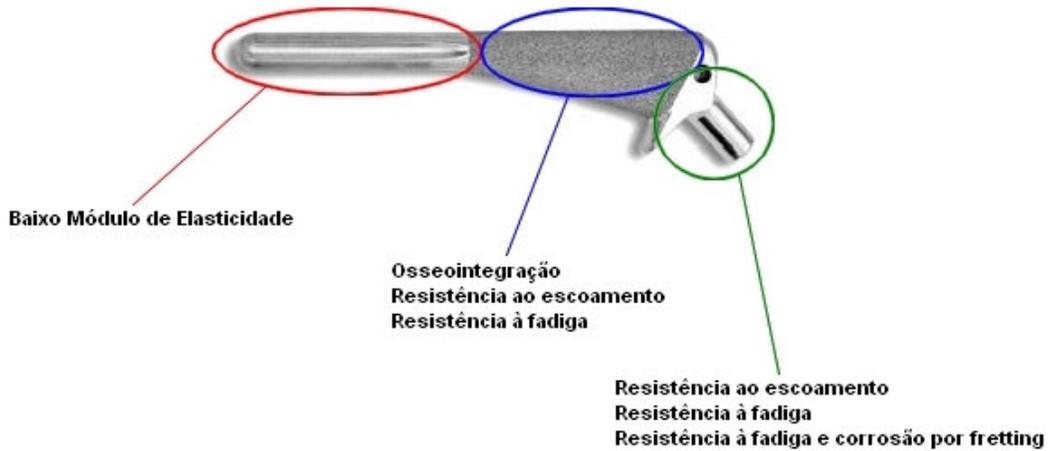


Figura 4.81. Principais características de uma prótese de quadril com propriedades dedicadas.

A região da haste de uma prótese é frequentemente motivo de problemas relacionado a reabsorção óssea, que nada mais é que um fenômeno de osteoporose localizado e que leva à soltura ou fratura do implante ou do tecido ósseo devido a incompatibilidade entre os módulos de elasticidades envolvidos. Assim, para a produção de próteses de quadril com baixo módulo de elasticidade na região da haste foram utilizados tratamentos térmicos específicos já mencionados no capítulo 2 do presente trabalho. As medidas de dureza foram realizadas a partir do ponto 0 conforme ilustra a figura 4.82.

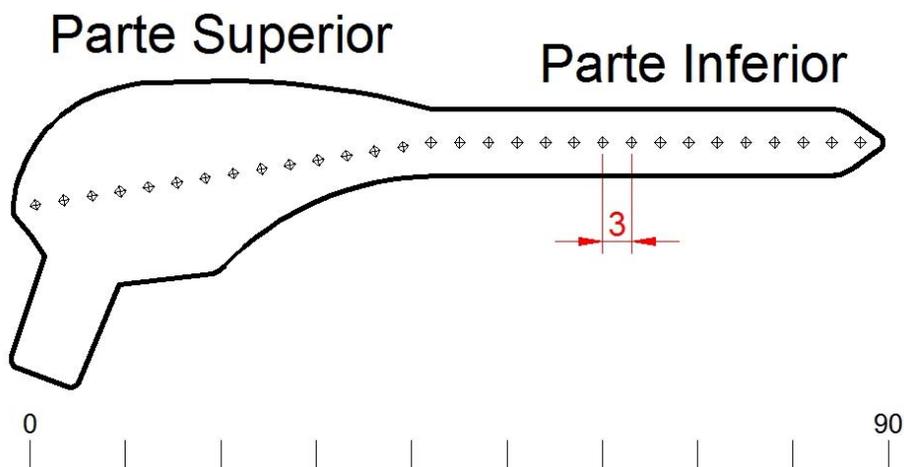


Figura 4.82 Secção longitudinal das próteses analisadas neste trabalho (dimensões em milímetros).

A figura 4.83 mostra os resultados dos tratamentos térmicos de envelhecimento e tempera realizados. A prótese fabricada com a liga Ti-30Nb mostra considerável diferença entre os valores de dureza nas regiões da cabeça e da haste, que apresentaram valores médios de 413,4 HV e 192,6 HV, respectivamente.

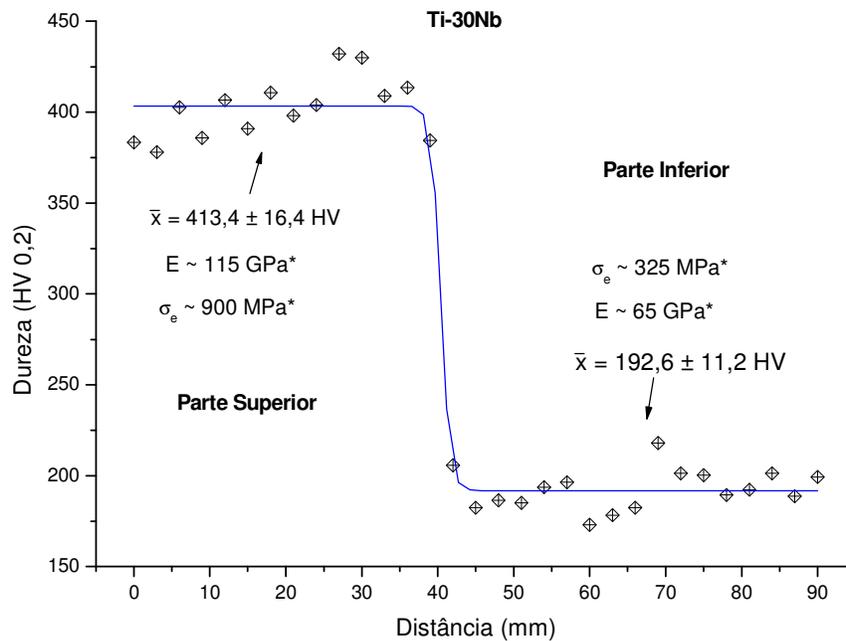


Figura 4.83. Perfil de dureza na direção longitudinal da haste da prótese fabricada com a liga Ti-30Nb. Os valores marcados com (*) foram baseados no diagrama de correlação entre dureza, módulos de elasticidade e da resistência ao escoamento da figura 4.61.

Baseando-se nesses resultados de dureza é possível estimar a resistência ao escoamento em aproximadamente 900 MPa e o módulo de elasticidade em 115 GPa contra 325 MPa e 65 GPa, respectivamente. O tratamento térmico também se mostrou eficaz para a prótese fabricada com a liga Ti-30Nb-2Sn, como pode ser observado na figura 4.84. Os valores de dureza atingiram os valores médios de 407,9 HV e 206,7 HV para a região da cabeça e da haste, respectivamente. Na estimativa para o limite de escoamento e para o módulo de elasticidade foram obtidos os valores de 800 MPa e 100 GPa para a região da cabeça e os valores aproximados de 300 MPa e 70 GPa para a região da haste.

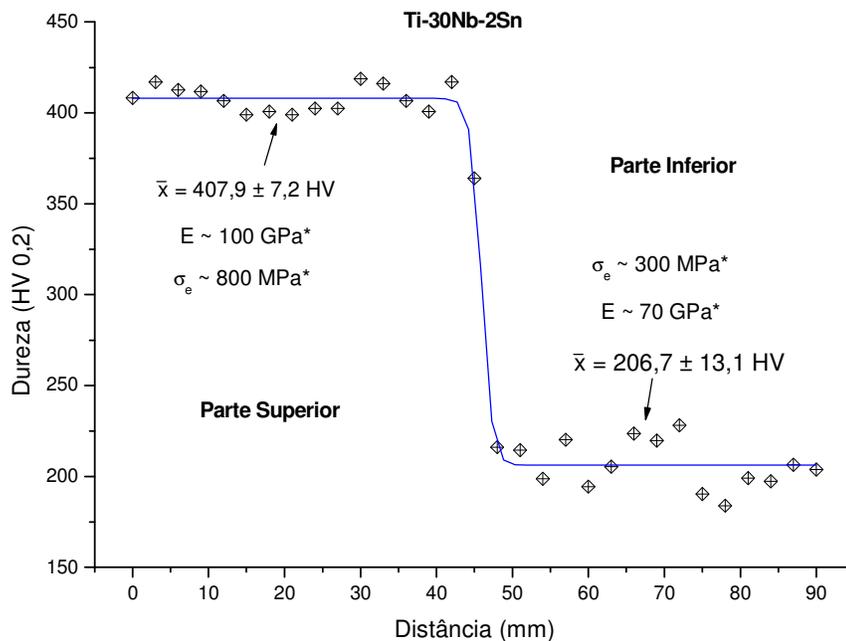


Figura 4.84. Perfil de dureza na direção longitudinal da haste da prótese fabricada com a liga Ti-30Nb-2Sn. Os valores marcados com (*) foram baseados no diagrama de correlação entre dureza, módulos de elasticidade e de resistência ao escoamento da figura 4.67.

Para a liga Ti-30Nb-4Sn, o tratamento não se mostrou tão eficaz em relação ao objetivo de obter alta resistência na região da cabeça da prótese. Como pode ser observado na figura 4.85, ambas regiões apresentaram alta dispersão nas medições de dureza. A região da cabeça da haste da prótese mostrou baixíssima dureza com valor médio de 244,5 HV, módulo de elasticidade e de resistência ao escoamento estimados em 80 GPa e 400 MPa, respectivamente. A região inferior da haste por sua vez apresentou valor de dureza dentro do esperado, com média de 193,9 HV. A estimativa do módulo de elasticidade e da resistência ao escoamento conferem os valores de 75 GPa e 350 MPa, respectivamente.

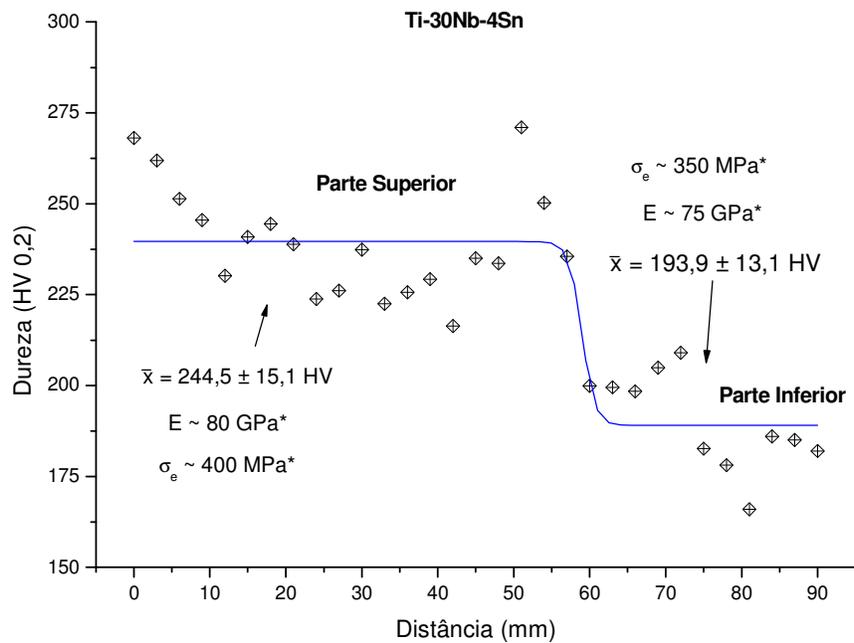


Figura 4.85. Perfil de dureza na direção longitudinal da haste da prótese fabricada com a liga Ti-30Nb-4Sn. Os valores marcados com (*) foram baseados no diagrama de correlação entre dureza, módulos de elasticidade e de resistência ao escoamento da figura 4.73.

A pouca eficiência do tratamento térmico no componente produzido com a liga Ti-30Nb-4Sn em obter uma região com alta resistência e outra com baixo módulo de elasticidade, é de causa desconhecida devendo ser conduzidos outros experimentos para uma melhor compreensão desses resultados.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos da preparação, do processamento e da caracterização microestrutural e mecânica das ligas T-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn permitem concluir que:

- a. A cinética de transformações de fase envolvida na decomposição da martensita ortorrômbica e precipitação de outras fases foi investigada por meio de difração de raios-X em alta temperatura e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Constatou-se que tais técnicas são eficazes na compreensão da decomposição martensítica. Por meio de difração de raios-X, confirmou-se que a fase α'' exibe transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$. Em seguida, a presença da fase β permite a nucleação da fase ω , que serve de substrato na nucleação heterogênea da fase α . A aplicação de DSC permitiu obter informações sobre a seqüência de eventos (decomposição da fase α'' , transformação reversa em fase β e precipitação da fase α) e principalmente, determinar de forma aproximada, as temperaturas de decomposição da fase α'' , de precipitação da fase α e a temperatura de transformação alotrópica β *transus*;
- b. A aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento a amostras do sistema Ti-Nb-Sn resfriadas rapidamente permitiu examinar o efeito das condições de tratamento térmico e do teor de Sn adicionado. Os resultados obtidos permitem afirmar que o elemento Sn, quando combinado com o Nb, atua como agente estabilizador da fase β , interfere negativamente na

cinética de formação da fase ω , o que resulta em alteração da morfologia dos precipitados da fase α , que passam de lamelas para precipitados finamente dispersos na matriz de fase β . Em adição, constatou-se que à medida que o tempo e a temperatura de tratamento térmico aumentam, a fase ω precipita-se com maior intensidade, o que propicia a precipitação da fase α . A dureza e o módulo de elasticidade elevam-se à medida que essas duas fases surgem na microestrutura. Períodos de tempo muito elevados podem conduzir à redução da dureza e do módulo de elasticidade, principalmente devido à diminuição da fração volumétrica da fase ω . A adição de Sn pode ser utilizada no controle e otimização da precipitação de ambas as fases;

- c. Os resultados obtidos do tratamento térmico de envelhecimento foram aplicados a corpos de prova de tração. Constatou-se que o corpo de prova de tração, por exibir volume e massa superior aos das amostras estudadas anteriormente, respondem de forma diferenciada. Assim, na proposição de um tratamento térmico envolvendo ligas do sistema Ti-Nb-Sn, a geometria do corpo de prova é fundamental e deve ser considerada com cuidado. Os resultados obtidos indicam que a liga Ti-30Nb exibe resistência à tração próxima de 500 MPa na condição solubilizada e temperada em água. Após tratamento térmico de envelhecimento, a resistência à tração aumentou atingindo valores acima de 900 MPa. Para a liga Ti-30Nb-2Sn, enquanto a resistência à tração na condição temperada manteve-se no mesmo patamar da liga isenta de Sn, após tratamento térmico tal valor ultrapassou 850 MPa. No caso da liga Ti-30Nb-4Sn, a resistência à tração na condição temperada foi similar aos valores anteriores e após tratamento térmico, foram obtidos valores acima de 900 MPa, possivelmente resultado da distribuição finamente dispersa da fase α na microestrutura. À medida que altos valores de resistência à tração foram obtidos, a ductilidade reduziu-se drasticamente, principalmente pela precipitação da fase α . Além disso, concluiu-se ser virtualmente impossível obter alta resistência mecânica sem aumento expressivo do módulo de elasticidade por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento;
- d. Os resultados obtidos permitiram viabilizar a fabricação de uma haste de prótese total de quadril por meio de forjamento a frio. Tal componente foi forjado a partir de amostras solubilizadas e temperadas. Os corpos de prova forjados não exibiram trincas ou outros defeitos que inviabilizassem o processo. A aplicação de condições específicas de tratamento

térmico de envelhecimento a haste permitiu otimizar o comportamento mecânico da mesma. Enquanto a parte superior desse componente é geralmente submetida a esforços mecânicos mais intensos e necessita ser mais resistente, a parte inferior da haste deve exibir comportamento compatível com deformações elástica dos ossos. Assim, duas condições diferentes de tratamento térmico foram aplicadas. Enquanto a parte inferior foi solubilizada e temperada em água, a parte superior foi também submetida a tratamento térmico de envelhecimento. Os resultados obtidos por meio de mapeamento de dureza permitem afirmar que tal configuração de tratamento térmico é factível. Tais resultados permitem afirmar que é possível direcionar o comportamento mecânico em função da natureza da solicitação mecânica da região da haste.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho permitem sugerir a continuação do mesmo através das seguintes investigações:

- a. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades de fadiga, fadiga-corrosão e tenacidade à fratura de ligas do sistema Ti-Nb-Sn;
- b. Avaliação do fenômeno de transformação martensítica após o envelhecimento por 4 h a 400 °C em ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-2Sn;
- c. Avaliação dos efeitos dos processos de conformação plástica a frio: laminação, cross-rolling e ECAP no controle do tamanho dos precipitados e na morfologia da fase α em ligas do sistema Ti-Nb-Sn submetidas a tratamento térmico de envelhecimento.

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.

Aeby-Gautier, E.; Bruneseaux, F; Teixeira, J. C.; Appolaire, B.; Geandier, G.; Denis, S. Microstructural formation in Ti alloys: In-situ characterization of phase transformation kinetics, *JOM*, v. 59, pp. 54-58, 2007.

Afonso¹, C. R. M.; Aleixo, G. T.; Ramirez, A. J.; Caram, R., Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C*, v. 27, pp. 908-913, 2007.

Afonso², C.R.M.; Ferrandini, P. L.; Ramirez, A. J.; Caram, R. HRTEM characterization of phase separation in β Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy, *Acta microscopica*, v. 16, n. 2, pp.106-108, 2007.

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. *Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006, 85p. Dissertação (Mestrado).

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

ASM¹. *Metals Handbook*. 10ed. Edition Metals Handbook, v.2, 1990, 3470p.

ASM². *Metals Handbook*. 10ed. Edition Metals Handbook, v.12, 1990, 857p.

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 E92, 2003. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E92; *Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*. 2003.

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 F138, 2008. American Society for Testing Materials, Philadelphia. F138; *Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants*. 2008.

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

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

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

Bruneseaux, F.; Aeby-Gautier, E. ; Geandier, G. ; Teixeira, J. C. ; Appolaire, B. ; Weisbecker, P. ; Mauro, A. In situ characterization of phase transformation kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering A*, v. 476, pp. 60-86, 2008.

Callister, W. D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*. 7 ed, John Wiley & Sons, 975p, 2007.

Collings, E. W. *Fundamentals: alloy superconductors: their metallurgical, physical, and magnetic-mixed-state properties*. Springer, 808p, 1986.

Dieter, G. E. *Mechanical Metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 529p, 1988.

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

Fray, D. Novel methods for the production of titanium. *International Materials Reviews*, v.53, n.6, pp.317-325, 2008.

Gabriel, S. B. *Correlação microestrutura – propriedades mecânicas das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb para uso biomédico*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 208, 98p. Dissertação (Mestrado).

Geetha, M.; Singh, A. K.; Asokamani, R.; Gogia, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, v. 54, pp. 397-425, 2009.

Geetha, M.; Singh, A. K.; Gogia, A. K.; Asokamani, R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys, *Journal of alloys and compounds*, v. 384, pp. 131-144, 2004.

Gloriant, T.; Texier, G.; Sun, F.; Thibon, I.; Prima, F.; Souberyroux, J. L. Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. *Scripta Materialia*, v. 58, pp. 271-274, 2008.

Hao, Y.L.; Li, S.J.; Sun, S.Y.; Yang, R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 441, pp. 112-118, 2006.

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.

Huang, Z. W. Ordered ω phases in a 4Zr-4Nb-containing TiAl-based alloy. *Acta Materialia*, v. 56, pp. 1689-1700, 2008.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <http://old.iupac.org/reports/periodic_table/IUPAC_Periodic_Table-22Jun07b.pdf>. Acesso em: 04 fevereiro de 2009.

- Ivasishin, O. M.; Markovsky, P. E.; Matviychuk, Y. V.; Semiatin, S. L.; Ward, C. H.; Fox, S. A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 457, pp. 296-309, 2008.
- 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.
- Kobayashi, S.; Matsuzaki, A.; Nakai, K.; Okazaki, Y. Decomposition processes of β phase in a Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy. *Materials Transactions*, v. 45, pp. 1624-1628, 2004.
- Kubo, H.; Farjami, S. Nucleation of athermal omega phase in Cu-Zn system. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 181-185, 2006.
- Laccoud, L.; Aquino, L.; Soria, A.; El-Moor, P. *Envelhecimento e Dependência: Desafios para a Organização Social da Proteção Social*. Brasília: Instituto de Pesquisa e Econômica Aplicada, 6p, 2008.
- 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, D.; Lee, S.; Lee, Y. Effect of precipitates capacity and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 486, pp. 19-26, 2008.
- 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.

- 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.
- Malinov, S.; Sha, W.; Guo, Z.; Tang, C. C.; Long, A. E. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. *Materials Characterization*, v. 48, pp. 279-295, 2002.
- Mantani, Y.; Tajima, M. Phase transformation of quenched α' martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, 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.
- Nag, S. *Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys*. Ohio: The Ohio State University, 2008, 282p. Tese (Doutorado).

- 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. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material*, v. 1, pp. 30-42, 2008.
- Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, pp. 445-454, 2003.
- Ohmori, Y.; Ogo, T.; Nakai, K.; Kobayashi, S., Effects of ω -Phase Precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy, *Materials Science and Engineering A*, v. 312, pp. 182-188, 2001.
- 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.
- Ploeg, H.; Bürgi, M.; Wyss, U. P. Hip stem fatigue test prediction. *International Journal of Fatigue*, v. 31, pp. 894-905, 2009.
- Prima, F.; Vermaut, P.; Texier, G.; Ansel, D.; Gloriant, T., Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 645-648, 2006.
- Rack, H. J.; Qazi, J. I. Titanium Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.
- Raghunathan, S. L.; Stapleton, A. M.; Dashwood, R. J.; Jackson, M.; Dye, D. Micromechanics of Ti-10V-2Fe-3Al: In situ synchrotron characterization and modeling. *Acta Materialia*, v. 55, pp. 6861-6872, 2007.

- Saito, T.; Furuta, T.; Hwang, J.H.; Kuramoto, S.; Nishino, K.; Suzuki, N.; Chen, R.; Yamada, A.; Ito, K.; Seno, Y.; Nonaka, T.; Ikehata, H.; Nagasako, N.; Iwamoto, C.; Ikuhara, Y.; Sakuma, T. Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism, *Science*, v. 300, pp. 464-467, 2003.
- Schweitzer, A., P. *Metallic Materials – Physical, Mechanical and Corrosion Properties*. New York: Marcel Dekker, 702p, 2003.
- Silva, A. L.V. C.; Mei, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 646p, 2006.
- Stølen, S.; Grand, Tor. *Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects*. Nottingham: John Wiley & Sons, 396p, 2004.
- Stolyarov, V. V.; Zhu, Y. T.; Alexandrov, I. V.; Lowe, T. C.; Valiev, R. Z. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling. *Materials Science and Engineering A*, v. 343, pp. 43-50, 2003.
- 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.
- Tarín, P.; Alonso, I.; Simón, A. G.; Badía, J. M.; Piris, N. M. Characterization of $\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation in a Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (wt.%) alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, pp. 559-561, 2008.
- 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 titanium alloy. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v. 14, pp. 335-340, 2007.
- Yang, G.; Zhang, T.; Phase transformation and mechanical properties of the $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{30}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 392, pp. 291-294, 2005.
- 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.